

만경강 및 금강 하구 지역 패류의 중금속 함량

유일수 · 이종섭 · 소진탁* · 김재진**

원광대학교 의과대학 예방의학교실, *기생충학과, **배재대학교 생물학과

= Abstract =

Heavy Metals in Water, Sediments and Molluscs along Coast Line Close to the Estuaries of Gum-Gang(River) and Mangyeong-Gang

Yoo, I.S., Lee, C.S., Soh, C.T. and Kim, J.J.*

Wonkwang University College of Medicine

*Department of Biology, Paichai University

Heavy metals, Cd, Pb, Cu, Mn, Zn in water, sediments and molluscs along coast line of Hwang-hae(Yellow Sea) were examined. The collection sites were close to estuaries of Kum-Gang and Mankyeong-Gang, where industries have been rapidly developed along the rivers in recent years.

Cadmium and lead in water were 0.32 ppb and 4.12 ppb respectively on Kun-san, but not on Jang-hang. In general, Cd, Pb, Mn and Zn were detected in the regions of mouth part of rivers, whereas none or far less amounts were detected from Puan, a control site: 20 km apart from estuary of Mangyeong-Gang.

Cd and Pb in sediments of Kunsan were 0.46 ppm and 9.31 ppm respectively and 0.36 ppm and 0.41 ppm in Shim-po, but far less amounts in Byeon-san.

Heavy metals in shellfish were: Cd 0.78 ppm and Pb 0.42 ppm in Kun-san, 0.74 ppm and 0.74 ppm in Shim-po, and showed higher values compare to other sites.

In general, heavy metal contamination of sediments and molluscs in each area were correlated with grade of the water pollution due to heavy metals.

서 론

산업의 급속한 발달과 도시의 인구 집중화에 따라서 오염물질의 배출량은 매년 증가하고 있으며 이들을 처리하지 않은 상태에서 방류하면 해양지역 생태계에 많

은 피해를 줄 것임은 이미 많은 보고들이 있다. Pritchard 및 Bourguin(1985)은 특히 중금속이 먹이 연쇄과정을 거침으로써 생물체에 농축됨에 따라서 궁극적으로는 인체에 축적되어 병변을 일으키는 것으로 보고한 바 있다(Freachem, 1975). 즉 Pb는 조혈 기능 장애, 신경계, 소화기계에 장애가 있으며, Cd는 폐기증, 신장장애, 근육통 등이 있는 것으로 보고되고 있다(Michael and David, 1980; 김, 1974; 이, 1974). 이들 중금속은 다른 생물체보다 패류에 고농축되어 있는 것으로 보고되어 있어 식품의 안정성에 문

Received December 29, 1991

*본 연구는 한국과학재단 연구보조비(1989~1991)로 된 것임.

제가 제기되고 있다(Michael and David, 1980).

본 조사 지역은 전주, 이리와 연결된 만경강, 그리고 대전, 청주 등과 연결된 금강의 하구 및 이에 근접한 황해 연안으로서 각종 공장에서 흘러 내려온 중금속들이 수질, 저질토 내에 얼마나 오염되어 있는지를 조사하였고, 하구 또는 해안 지대에 서식하는 패류에 어느 정도로 중금속이 축적되어 있는가를 조사하였다.

재료 및 방법

1. 조사 지역 및 조사 대상

1989년 10월부터 1990년 1월까지 만경강 하구 및 하구 남북으로 황해 연안의 인근 유역을 5개 지역으로 구분하여(Fig. 1), 각 지역의 물, 저질토 및 패류 3종(피뿔고등, 개량조개 및 꿀)을 조사 대상으로 하였다.

2. 중금속 함량의 분석

해수 수질 내의 중금속 함량은 공해 공정시험법(일본 약학회, 1980; 환경청, 1983)에 의하여 채취한 시료 500 ml에 HNO_3 2 ml를 첨가하여 100°C 가열판에서 유기물을 분해시킨 후, MIBK 추출법으로 중금속을 atomic absorption spectrometer(Verian Speer SS-30)를 이용하여 분석하였다. 저질토의 중

금속은 채취한 저질토를 건조기에 넣어 105°C 8시간 건조시킨 후, 시료 5 g을 500 ml의 비이커에 넣고 $\text{C-H}_2\text{SO}_4$ 1 ml, C-HNO_3 5 ml, C-HClO_4 20 ml를 첨가하여 시계접시로 덮고 180~200°C 가열판에서 24시간동안 가열 분해하였다. 시료가 백색으로 되면 시계접시에 잔류해 있는 내용물을 HClO_4 로 씻어 비이커에 넣고 내용물이 시험상태로 될 때까지 가열 농축하였다. 다시 1 N HCl 30 ml를 가하고 70°C의 물 60 ml를 첨가하여 250°C 가열판에서 비등 직전까지 가열하였다. 이를 동양 여지(No. 5_b)로 여과하고 1 N HCl을 이용하여 수회 잔류물을 세척하여 200 ml가 되도록 하였다. 이 중 100 ml를 취하여 저질토 내의 중금속 함량을 측정하였다.

패류는 각 조사 정점을 기준으로 4 km 이내에서 채집한 것으로 각기 20개 채씩을 실험에 이용하였다. 연체부민을 분리하여 종류수로 세척하고 냉동 건조기에서 내용물이 향향으로 될 때까지 건조시킨 것을 시료로 이용하였다. 시료 5 g을 500 ml 킬달 플라스틱에 넣고 HNO_3 10 ml 및 $\text{C-H}_2\text{SO}_4$ 20 ml를 가한 후 120°C 가열판 위에서 갈색의 증기가 중지될 때까지 가열 분해하여 방냉한 다음 C-HNO_3 5 ml를 가한 후 가열을 계속하였다. 이와같이 유기물을 분해시킨 후 TDTC-MIBK 추출법에 의하여 중금속을 추출하여 atomic absorption spectrometer(Verian Speer SS-30)을 이용하여 중금속 함량을 분석하였다.

결과

1. 수질 내 중금속 함량

금강 하구인 군산에서만 카드뮴(Cd)이 0.32 ppb 검출되었으며 기타 지역에서는 카드뮴이 검출되지 않았다.

납(Pb) 함량은 금강 하구의 군산에서 4.12 ppb, 만경강 하구인 심포 및 옥구에서 0.82 ppb, 0.62 ppb로 나타났으며, 기타 지역에서는 검출되지 않았다(Table 1).

망간(Mn) 함량은 군산에서 29.31 ppb로 가장 높게 나타났으며, 장항, 심포 및 옥구에서 각각 5.99 ppb, 10.35 ppb, 11.65 ppb로 나타났으나, 변산에서는 검출되지 않았다.

구리(Cu) 함량 역시 군산에서 3.1 ppb로 가장 높았

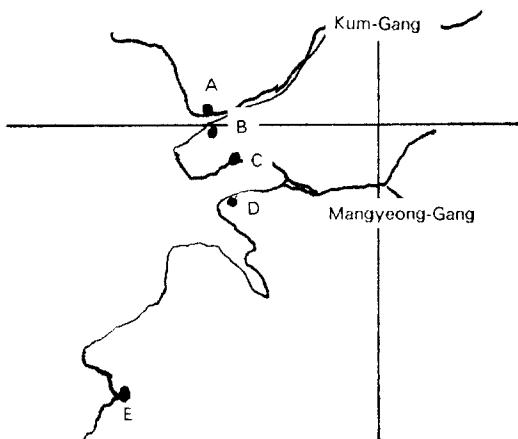


Fig. 1. Sampling sites of shellfish along coast line of Yellow Sea
A: Jang-hang B: Kun-san
C: Ok-ku D: Shim-po

E: Byeon-san

Table 1. Heavy metals collected from coastal area of Yellow Sea in conjunction with Mangyeong-Gang and Keum-Gang
unit: $\mu\text{g}/\text{l}$

Area\Metal	Cd	Pb	Cu	Mn	Zn
Jang-hang	ND	ND	0.39 ± 0.32	5.99 ± 1.35	2.10 ± 0.90
Kun-san	0.32 ± 0.27	4.12 ± 1.52	3.15 ± 1.19	29.31 ± 6.27	14.15 ± 5.52
Shim-po	ND	0.82 ± 0.27	1.25 ± 0.59	10.35 ± 2.17	3.36 ± 0.90
Ok-ku	ND	0.62 ± 0.17	1.02 ± 2.24	11.65 ± 1.27	2.98 ± 0.62
Byeon-san(control)	ND	ND	ND	ND	ND

ND: not detected

Mean ± SD

Byeon-san: about 20 km apart from estuary of Mangyeong-Gang

Table 2. Heavy metals in sediments collected from coastal area of Yellow Sea in conjunction with Mangyeong-Gang and Keum-Gang
unit: $\mu\text{g}/\text{l}$

Area\Metal	Cd	Pb	Cu	Mn	Zn
Jang-hang	0.28 ± 0.12	4.98 ± 0.98	1.99 ± 0.35	210.35 ± 121.51	17.52 ± 1.16
Kun-san	0.46 ± 0.15	9.31 ± 2.27	3.41 ± 1.13	259.12 ± 99.54	25.59 ± 1.15
Shim-po	0.41 ± 0.23	8.89 ± 2.91	2.94 ± 1.10	241.13 ± 93.15	21.11 ± 3.16
Ok-ku	0.39 ± 0.11	8.61 ± 1.98	3.09 ± 0.98	239.14 ± 112.19	20.14 ± 7.98
Byeon-san	0.20 ± 0.13	3.52 ± 1.14	1.16 ± 0.20	190.19 ± 91.43	15.77 ± 5.54

mean ± SD

고 심포 및 옥구에서는 각각 1.25 ppb, 1.02 ppb로 나타났다. 장항 및 변산에서는 검출되지 않았다.

아연(Zn)의 경우에도 군산에서 14.15 ppb로 가장 높게 나타났으며 변산을 제외한 다른 3개 지역에서는 2.10 ppb에서 3.36 ppb의 범위를 보였다(Table 1).

2. 저질토의 중금속 함량

군산, 심포 및 옥구에서 저질토 내의 카드뮴 함량은 0.46 ppm, 0.41 ppm 및 10.39 ppm으로 다른 지역에 비하여 높게 나타났으며, 변산에서는 0.20 ppm으로 만경강 하구 및 금강 하구 지역에 비해 상당히 감소되는 현상을 볼 수 있었다.

구리는 군산에서 3.41 ppm으로 가장 높게 나타났으며, 대조 지역인 변산에서는 1.16 ppm으로 가장 낮았다. 망간과 아연도 이와 유사한 경향을 보였다(Table 2).

3. 패류의 중금속 함량

1) 피뿔고둥

피뿔고둥(*Rapana thomasiiana*)의 카드뮴 함량은 금강 하구인 군산에서 1.10 ppm으로 가장 높게 나타났으며, 만경강 하구인 옥구 및 심포에서는 각각 0.97 ppm, 0.99 ppm으로 나타났다. 납의 함량은 옥구 및 심포에서 각각 0.49 ppm과 0.45 ppm으로 나타났으며, 변산에서는 0.26 ppm으로 현저히 낮게 나타났다. 구리는 5개 조사 지역 중 군산이 7.59 ppm으로 가장 높았고 변산에서 채집된 피뿔고둥에서 2.21 ppm으로 가장 낮았으며 나머지 3개 지역에서는 4.02 ppm에서 5.49 ppm의 범위를 보였다.

망간의 경우 군산, 심포 및 옥구에서는 3.78 ppm 이상으로 높은 반면 장항과 변산에서는 2.31 ppm 이하로 나타났다. 아연의 경우, 군산, 옥구 및 심포에서 40.15 ppm ~ 42.51 ppm으로 높게 나타났으나 장항과 변산에서는 각각 27.19 ppm과 18.36 ppm으로 비교

Table 3. Heavy metals in *Rapana thomsiana* collected from sea coast of Yellow Sea in conjunction with Mangyeong-Gang and Keum-Gang
unit: $\mu\text{g/l}$

Area\Metal	Cd	Pb	Cu	Mn	Zn
Jang-hang	0.74±0.45	0.40±0.27	4.02±2.35	2.31±1.19	27.19±12.24
Kun-san	1.19±0.52	0.52±0.54	7.59±4.98	4.30±2.32	40.15±6.96
Shim-po	0.99±0.90	0.45±0.29	5.49±2.22	3.92±1.17	40.55±16.24
Ok-ku	0.97±0.79	0.49±0.25	5.54±3.17	3.78±1.62	42.51±13.17
Byeon-san	0.35±0.14	0.26±0.17	2.21±2.13	1.32±0.99	18.36±7.72

mean±SD

Table 4. Heavy metals in *Macra chinensis* collected from sea coast of Yellow Sea in conjunction with Mangyeong-Gang and Keum-Gang
unit: $\mu\text{g/l}$

Area\Metal	Cd	Pb	Cu	Mn	Zn
Jang-hang	0.13±0.07	0.64±0.36	0.71±0.92	4.15±2.92	10.59±6.27
Kun-san	0.21±0.20	0.91±0.27	2.10±0.79	6.11±4.56	16.52±4.59
Shim-po	0.20±0.12	0.89±0.56	2.01±1.24	5.36±2.12	14.54±7.77
Ok-ku	0.19±0.09	0.80±0.44	1.90±0.98	5.54±3.17	16.11±8.17
Byeon-san	0.08±0.08	0.39±0.41	0.84±0.37	2.50±1.15	9.62±3.19

mean±SD

적 낮게 나타났다(Table 3).

2) 개량조개

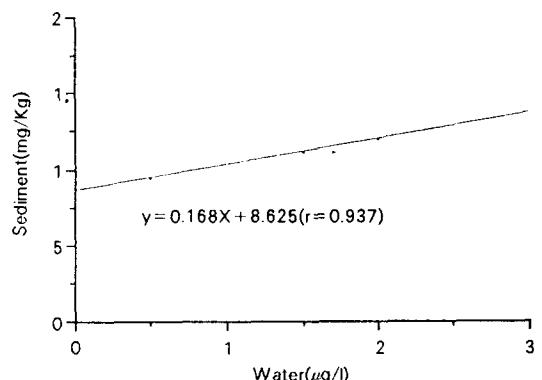
개량조개(*Macra chinensis*)의 중금속 함량은 저질토 내의 중금속 함량이 높은 군산, 옥구 및 심포에서 높게 나타났으며, 장항, 변산으로 갈수록 즉 만경강 하구에서 멀어질수록 감소하는 것을 볼 수 있었다 (Table 2).

3) 굴

굴(*Crassotrea gigas*)의 중금속 함량은 만경강 하구인 옥구 및 심포에서 카드뮴이 0.72 ppm, 0.74 ppm으로 나타났으며, 남이 0.39 ppm과 0.40 ppm, 망간이 7.94 ppm과 7.96 ppm으로 나타나 서로 비슷한 값을 보였으며, 이밖에 구리와 아연의 함량도 비슷하였다. 굴에 있어서도 군산에서 채집한 시료에서 측정한 5가지 중금속의 함량이 가장 높게 나타났고 변산에서 채집한 시료에서 가장 낮게 나타났다(Table 4).

4. 상관관계

물과 저질토 내의 납 농축 량의 상관계수 $r=0.937$

**Fig. 2.** Correlation of concentration of lead in water and sediment.

($P<0.001$)로 매우 높은 상관성을 볼 수 있었으며, 저질토와 피뿔고등간의 납과 구리의 상관계수는 각각 0.916($P<0.01$), 0.891($P<0.01$)로 유의한 상관성이 있는 것으로 나타났다. 저질토와 개량조개간의 납 및

Table 5. Heavy metals in *Crassotrea gigas* collected from sea coast of Yellow Sea in conjunction with Mangyeong-Gang and Keum-Gang
unit: / $\mu\text{g}/\text{l}$

Area\Metal	Cd	Pb	Cu	Mn	Zn
Jang-hang	0.53±0.29	0.32±0.11	7.12±4.19	3.42±3.32	66.02±29.54
Kun-san	0.78±0.48	0.42±0.32	10.55±3.49	8.62±2.17	101.50±37.27
Shim-po	0.74±0.52	0.40±0.21	9.74±5.54	7.96±4.15	84.35±29.94
Ok-ku	0.72±0.33	0.39±0.17	9.92±2.81	7.94±3.19	81.13±14.98
Byeon-san	0.29±0.24	0.14±0.06	5.52±2.31	4.02±1.92	51.40±17.21

mean ± SD

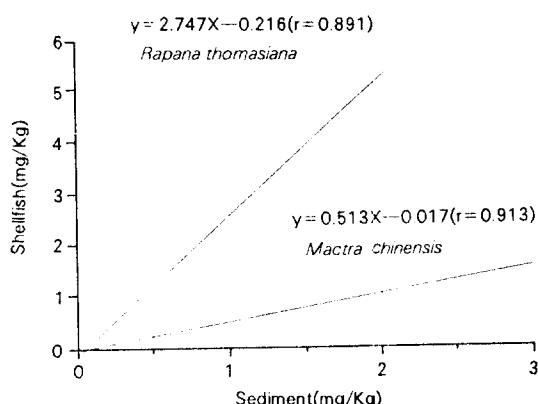


Fig. 3. Correlation of concentration of Cd in sediment and shellfish.

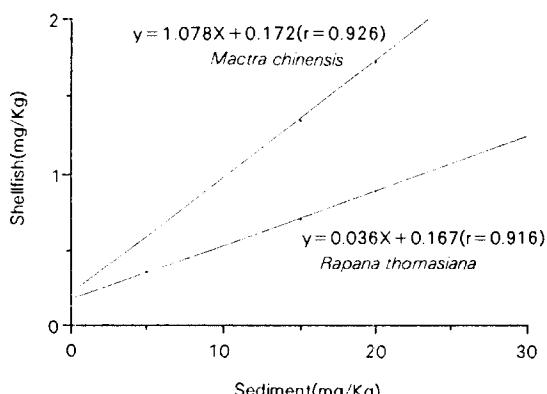


Fig. 4. Correlation of concentration of Pb in sediment and shellfish.

구리의 상관계수도 각각 0.926($P < 0.01$), 0.913($P < 0.01$)로 나타나 저질토와 패류 체내의 중금속의 함량은 매우 밀접한 상관성이 있음을 알 수 있었다(Fig. 2 ~ 4).

고 칠

수중에 노출된 중금속은 그 농도가 미량이라 할지라도 수중 생물에 축적되는데 그 중 운동성이 미약하거나 고착 생활을 하는 패류 체내에 농축 량이 많을 것이며, 이를 식용하는 주민의 건강에도 악영향을 줄 수 있음은 당연한 것으로 생각된다.

패류의 카드뮴 함량은 개량조개의 경우 만경강 하구인 옥구 및 심포에서 0.19 ppm, 0.20 ppm으로 나타났으며, 부안에서는 0.08 ppm으로 만경강 하구에 비해 현저하게 낮은 값을 보였는데 이는 바닷물의 희석 작용에 의하여 부안 지역 수중 및 저질토의 카드뮴 함량이 옥구 및 심포에 비하여 낮기 때문으로 생각된다.

또한 굴과 괴뿔고등의 경우에도 이와 비슷한 양상을 볼 수 있었으며, 이 값은 본 연구에서 조사한 금강 하구의 군산 및 장항과 만경강 하구의 옥구와 심포 간에는 다소 차이가 있었으나 거의 비슷한 값으로 나타났다. 원(1973)은 우리나라 패류 중의 카드뮴 함량을 0.02~0.78 ppm으로 보고하였는데 본 조사 지점과는 부분적으로 약간의 차이를 보이고 있다.

괴뿔고등의 납 함량은 만경강 하구인 옥구와 심포에서 0.49 ppm 및 0.45 ppm으로 나타났으며, 이 값은 금강 하구인 군산 0.52 ppm, 장항의 0.40 ppm과 큰 차이가 없었으나 만경강 하구로부터 약 20 km 떨어진 변산에서는 0.26 ppm으로 나타나 두 지역 간에 차이를

보이고 있었다.

개량조개의 납 함량은 만경강 하구인 옥구 및 심포에서 0.80 ppm 및 0.89 ppm으로 나타났으며, 다른 폐류들은 이 값 보다 약간 낮거나 비슷한 값으로 나타났다. WHO 기준에 의하면 식품을 통한 1일 납 섭취 허용량은 200~300 ug Pb/day이며 우리나라 음료 수질 기준은 0.1 mg/l로 정해져 있다(한국보건사회부, 1984).

구리는 해모글로빈 형성에 철(Fe)과 같이 필요한 원소이며 결핍시에는 빈혈 유발, 골격 이상, 보행실조증 등을 일으키며, 과잉 섭취하면 성장률 감소, 활달 등을 유발하는 것으로 보고되고 있다(Akagi *et al.*, 1977). 본 조사 지역내 폐류내의 구리 함량은 피뿔고둥과 개량조개 및 굴에서 각각 2.21~5.54 ppm, 0.84~2.10 ppm, 5.52~9.92 ppm의 범위를 나타나 고착 생활을 하는 굴의 구리 함량이 다른 폐류에 비해 높게 나타났으며 만경강 하구인 심포, 옥구와 금강 하구인 군산, 장항 간에는 커다란 차이가 없었다. 이같은 값은 식품에 500 ppm 이상일 때 중독 증상을 일으킬 수 있다는 보고(한국식품공업협회, 1983)에 의하면 비교적 안전한 값을 보이고 있다고 생각된다.

망간은 골격 구조, 생식 및 중추신경의 정산적인 기능에 필수적인 원소이며, 망간 결핍에 의한 연골의 점액다당류(mucopolysaccharide) 합성에 관여하는 glycosyltransferase를 활성화시킴에 따라 부작용을 초래한다고 보고하고 있다(백, 1974). 그러나 망간의 과잉 공급시에 성장장애, 식욕 감퇴 등을 일으키나 1,000~2,000 ppm을 공급하여도 성장에 큰 지장을 초래하지 않는다고 보고되어 있다(Komiya *et al.*, 1977). 본 조사에서 폐류내의 망간 함량은 만경강 하구인 옥구 및 심포에서 5.54 ppm, 5.36 ppm, 부안에서는 이 값보다 작은 2.50 ppm을 나타내었다.

아연은 인체의 필수 금속으로서 결핍시에 식욕 감퇴, 성장 저해, 각화증, 탈모증 등의 증상이 나타나게 된다. 그러나 다량으로 섭취하면 중독 증상을 일으킬 수 있다고 보고되어 있는데 돼지에 1,000 mg/kg를 투여하여도 중독이 없다는 보고도 있다. 피뿔고둥의 아연 함량은 만경강 하구인 옥구 및 심포에서 각각 40.15 ppm, 42.51 ppm으로 나타났고 부안에서는 18.36 ppm으로 가장 낮은 값을 보였다. 송(1975)은 멸치에서 아연 함량이 28.4~110.9 mg/kg, 오징어에

서 54.4~64.5 mg/kg 검출되었다고 하였으며, 전(1984)는 시판 폐류 중 아연 함량이 5.97~113.757 mg/kg으로 보고하였는데 본 조사 지점내의 폐류의 아연 함량은 이 범위내에 있었다.

전체적으로 볼 때 하구에 가까운 지역에 있어서 특히 카드뮴과 납이 바닷물에 희석되거나 저층에 가라앉게 되며 그 지점에 서식하는 폐류에 농축되어 있는 것으로 생각된다.

결 론

황해 연안 금강 및 만경강 하류 지역의 수중, 저질토 및 폐류의 중금속 함량을 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

조사 지역별로 금강 하구에 위치한 군산지역의 수중, 저질토 및 폐류 내에서의 중금속 함량이 다른 지역에 비하여 세밀 높게 나타났으며, 만경강 하구의 옥구 및 심포에서 대체적으로 높게 나타났고, 변산에서는 가장 낮은 값을 나타내었다.

조사한 폐류 별로는 피뿔고둥에서 카드뮴 함량이 조사지역 전부에서 세밀 높게 나타났고, 개량조개에서 납의 함량이 지역에 상관없이 높게 나타났으며, 굴의 경우 구리, 망간, 아연의 함량이 전 조사지역에서 비교적 높게 나타났다.

폐류내의 중금속 특히 카드뮴과 납 함량은 저질토의 함량과 상관성을 인정할 수 있었다.

참 고 문 현

- Akagi, H., Fugita, Y. and Takabatake, E. (1977) Photochemical transformation of mercuric sulfide into methylmercury in aqueous solution. *Photochemistry and Photobiology*, **26:** 363-370
- Cooke, M.D. (1976) Antibiotic resistance in coliform and fecal coliform bacteria from natural waters and effluents. *New Zealand Marine and Freshwater Res.*, **10:** 391
- Komiya, K., Koike, I., Kawauchi, S. and Sakurai, H. (1977) Studies on projective effect of mercurial toxicity by selenium. Relationship between projective effects of various selenium compounds on the toxicity of mercuric chloride and distributions of mercury and selenium

만경강 및 금강 하구 지역 폐류의 중금속 함량

- in rats tissues. *Eisei-Kagaka*, 23: 235-243
- Michael, D.T. and David, O.M. (1980) Methylmercury in population eating large quantities of marine fish. *Arch. Environ. Health.*, 35(6)
- Pritchard, P.P. and Bourquin, A.W. (1985) Microbial toxicity studies. *Fundermentals of Aquatic Toxicology*, pp. 178-210
- 권옥현, 엄석원 (1984) 폐류중의 중금속함량 조사. 서울특별시 보건환경연구소보, 20: 90-94
- 김정만, 이세훈, 이은영, 조영선 (1984) 연재련 작업장에서의 연폭로에 관련된 생물학적 지표들의 상관관계. 대한 산업의학회지, 23(1): 1-7
- 백남원 (1974) 망간중독. 대한 산업의학회지, 13(4): 13-15
- 송철 (1975) 수산식품중의 유해성 미량금속에 관한 연구. 보건장학회보, 4: 32
- 이광목 (1974) 카드뮴중독. 대한 산업의학회지, 13(4): 16-19
- 이병국 (1974) 연중독. 대한 산업의학회지, 13(4): 6-11
- 이세훈, 김형아, 박정일, 이병국, 이광목, 조규상 (1986) 원자흡광기를 이용한 건강한 한국인의 혈중 카드뮴 농도. 대한 산업의학회지, 25(4): 103-106
- 원종훈 (1973) 한국산 어폐류 중의 수은, 카드뮴, 납, 구리의 함량. 한수지 6(1)
- 차철환 (1974) 공해와 질병. 최신의학, 62
- 한국보건사회부 (1984) 음용수의 수질 기준에 관한 규정. 보건사회부령 제 744 호, 6-7
- 한국식품공업협회 (1983) 한국보건사회부 식품 등의 규격 및 기준. 25-91