J. Fd Hyg. Safety 17(4), 178–182 (2002)

폐광산지역 농산물, 토양 및 농경수의 중금속오염에 관한 연구

김미혜† · 소유섭 · 김은정 · 정소영 · 홍무기
식품의약품안전청 식품평가부

Studies on Heavy Metal Contamination of Agricultural Products, Soils and Irrigation Waters in Abandoned Mines

Meehye Kim†, You Sub Sho, Eun Joung Kim, So Young Chung, and Moo Ki Hong
Dept. of Food Evaluation, Korea Food and Drug Administration

ABSTRACT – This study was conducted to estimate the status of heavy metal contamination in agricultural products (n = 280), soils (n = 280), and irrigation waters (n = 48) in abandoned mines & normal farm lands (n = 8). The samples were digested with acids, then analyzed for the contents of lead (Pb), cadmium (Cd), copper (Cu), mercury (Hg), arsenic (As) and chrome (Cr) by an inductively coupled plasma spectrometer (ICP) and graphite-atomic absorption spectrophotometer (AAS). The contents of Hg were determined using a mercury analyzer. Abandoned mines had soils with higher contents of heavy metals except Cr and irrigation waters with higher heavy metals except Hg, compared to those of normal farmlands. The contents of heavy metals in agriculture products varied depending types of products. Agricultural products in abandoned mines generally showed with higher contents of heavy metals except Cu, compared to those of normal farmlands. There was no significant relationship in heavy metal contents between agricultural products and soils ($p > 0.05$). It is suggested that heavy metals of agricultural products and soils in abandoned mines should be continuously monitored.

Key words: Heavy metals, Agricultural products, Soils, Abandoned mines

지표환경에서 발생되는 중금속의 오염원은 광화작용을 받은 암석, 산업폐기물, 금속 또는 비금속의 채광, 선광 및 제련, 비료 및 살충제, 자동차 배기 물질 그리고 화석연료의 소각 등이 있다. 특히 금속 또는 비금속 광산의 채광, 선광 및 제련에 의한 토양의 중금속 오염은 심각한 국면에 처해 있다.[1,2] Nriagu와 Pacyna(1988)의 연구에 의하면, 전세계에서 1983년에 대기로 방출된 중금속의 50% 이상이 폐광산 및 가행광산에서 발생되었다고 알려져 있다.[3] 또한 국내외의 금속광산들은 개발 이후 적절한 환경처리를 실시하지 않아 주변의 토양과 하천을 오염시키고 있으며 주변에서 재배되고 있는 작물에서 중금속 농축이 나타나고 있다.

이들 중금속 중 납, 카드뮴, 수은 등은 생물체에 유해한 물질일 뿐만 아니라, 체내에서 대사되지 않고 축적되므로 주의를 기울여야 하며 국가별로 식품중 규제치를 설정하여 관리하고 있다.

환경보전법상의 토양오염물질은 카드뮴, 수은, 납 등 중금속, 석유류, 유기인화합물 등으로[4] 사람의 건강과 동 · 식물의 생육에 지장을 초래할 우려가 있어 토지의 이용중지 등 규제조치가 필요한 오염상태를 토양오염대책기준으로 설정하고, 대책기준의 약 40%정도 심화를 예방하기 위한 오염수준을 토양오염우려기준으로 구분하여 설정하고 있다. 특히, 토양내 잔류하고 있는 중금속에 의한 토양오염은 자연적인 현상에 의해서도 발생할 수 있다. 이런 경우는 그 영향을 거의 무시해도 될 정도로 미약하지만 오늘날 대량 생산, 소비체제에 의한 산업화로 인하여 발생된 엄청난 양의 폐기물 속에 포함된 중금속의 유입은 그 피해 정도가 날로 증가 일로에 있으며, 또한 금속광산 주변지역은 선광과정에서 발생한 폐석, 광미 등에 함유된 중금속 성분이 주변토양에 장기간 축적되었기 때문에 주변 농경지 뿐만아니라 일반 생활지역에까지 상당량의 농도로 오염을 초래하고 있는 실정이다.

지금까지 식품의약품안전청에서 농산물의 중금속 함량에 대한 연구를 수행하였고,[5,6] 환경부등에서도 일부 폐광산 지역에서 생산되는 농산물, 토양, 농업용수 중 중금속함량에 대해 모니터링한바 있다.[7,8] 그러나 우리나라 주요 광산지역과 평야지역의 토양 및 농산물 중 중금속 함량에 대한 연구를 체계적이고 전국적인 규모로 종합적으로 분석, 평가한 자료는 거의 없다.

따라서, 본 연구에서는 전국 폐광지역 및 평야지역의 농산

†Author to whom correspondence should be addressed.

물 및 토양, 농경수 등의 중금속 함량을 조사하여 중금속 오염 실태를 파악하고자 하였다.

실험재료 및 방법

실험재료

조사 시료로는 전국 폐광지역(48) 및 평야지역(8)(Table 1)에서 농산물(쌀외 15종 280건), 토양(280건), 농경수(48건)를 채취하여 일정량을 시료로 사용하였다.

중금속 분석

중금속 분석에 사용된 시약은 분석용 특급시약을 사용하였으며, Hg 측정용 시약은 첨가제로서 무수 탄산나트륨(Nakari Chem. Ltd.)과 수산화칼슘(Nakari Chem. Ltd.)을 1 : 1(w/w)로 혼합한 것과 무수 산화알미늄(Nakari Chem. Ltd.)을 800 에서 2시간 가열처리한 후, 방냉하여 사용하였다. Pb, Cd, As, Cu, Cr 측정용 시약은 황산(Dong Woo Fine Chem. Co. Ltd.) 및 질산(Dong Woo Fine Chem. Co. Ltd.)을 사용하였다. 또한 표준용액은 각 중금속의 원자흡광분석용 표준원액(Wako Pure Chemical Industry Ltd.)을 사용하여 Hg는 0.001% L-시스테인용액으로, As는 0.2% 질산, Pb는 0.2% 질산, Cd, Cu, Cr은 3% 질산 용액으로 희석하여 사용하였다. 증류수는 재증류 후 이온을 제거시킨 탈이온수를 사용하였다.

Table 1. Sampling sites of agricultural products, soils and irrigation waters

Regions	Provinces	Numbers
Abandoned mines	Kyeonggi	4
	Kangwon	14
	Chungcheong	11
	Jeolla	6
	Kyeongsang	13
Total		48
Regions	Provinces	Numbers
Normal farmlands	Kyeonggi	2
	Chungcheong	2
	Jeolla	4
Total		8

수집한 농경수는 시료 그대로, 토양은 8 mash의 체로 걸러서, 농산물은 균질화한 후 가열기화금아말감법(Combustion gold amalgamation method)에 의거해[9] Mercury analyzer (SP-3D, Nippon Instrument Co., Japan)를 이용하여 수은함량을 측정하였다.

납, 비소 등 중금속 분석을 위해 농산물 및 농경수는 일정량의 시료를 담은 킬달플라스크를 가온하여 시료용액을 증발시켜 농축시킨 후에 질산, 황산을 넣어 습식분해하였으며, 토양은 토양오염공정시험법[10]에 의거하여 전처리하였다.

전처리된 시험용액은 Table 2의 조건에 따라 Cd, Cu, Cr은 inductively coupled plasma spectrometer(ICP; Model MX2, GBC Co., Australia)로, Pb은 graphite-atomic absorption spectrophotometer(AAS; Model 5100 ZL, Model FIAS 400, Perkin Elmer Co., USA)로 측정하였으며, As는 hydride-atomic absorption spectrophotometer(AAS)로 측정하였다.

결과 및 고찰

토양, 농경수중 중금속 함량

토양오염은 유해물질에 대한 정화능력이 초과할 경우 유해물질의 배출로 오염상태가 장기간 지속된다. 특히 폐광산 지역의 토양은 개발 이후 적절한 환경처리가 되어있지 않아 주변

Table 2. The operating conditions of ICP and AAS

ICP		AAS		
Classification	Condition	Element	Classification	Condition
Wavelength (nm)	Cd: 214.4 Cu: 324.8 Cr: 205.6	Pb[1]	Wavelength (nm)	283.3
			Low slit (nm)	0.7
			Temperature (°C)	
			Pyrolysis	900
			Atomization	1600
Sample gas flow(L/min)	0.5	As[2]	Wavelength (nm)	193.7
Plasma gas flow(L/min)	11.0		Cell temperature (°C)	900
Auxilary gas flow(L/min)	1.0		Carrier gas flow (L/min)	50

[1]Chemical modifier : 0.05 mg $NH_4H_2PO_4$ + 0.003 mg $Mg(NO_3)_2$
[2]Reductant : 0.4% $NaBH_4$ in 0.05% NaOH
Carrier solution : 10% (v/v) HCl

의 토양과 하천을 오염시켜 오고 있다. 따라서 계속 증대되는 토양오염은 사전예방 및 오염토양의 개선 등 종합적 관리를 위하여1995년 1월 토양환경보전법을 제정하고 그와 관련하여 토양오염 우려기준 및 대책기준을 Table 3와 같이 정하고 있다.

폐광산지역 및 평야지역의 수은, 납 등 중금속 함량은 Table 4에 나타나 있다. 폐광산지역이 평야지역에 비해 토양의 경우 크롬을 제외한 수은, 납, 카드뮴 등 중금속함량은 더 높았다. 그러나 환경부에서 정한 토양 중 중금속 우려기준을 초과하지는 않았다. 농경수에 있어서는 수은함량이 1 μg/kg 이하로 폐광산과 평야지역 모두에서 낮았다. 그러나 납, 카드뮴 등 다른 중금속함량은 평야지역에 비해 폐광산지역에서 채취한 농경수에서 더 높았다. 또한 환경부 한강환경관리청에서 시행한 연구에 따르면 폐광산지역의 농경지토양의 중금속함량이 우려기준을 초과하지 않는 것으로 나타났으며, Cd, Cr, Cu, Pb, Sn, Zn 모두 평야지역의 농경지 토양에 비해 높은 함량을 나타났다. 농경수의 경우 As, Cd, Cr, Hg, Pb, Zn 등은 검출되지 않거나 혹은 검출한계 이하의 낮은 함량으로 나타났다.[7)]

환경청 및 다른 연구자[8,11,12)]들의 보고에 따르면 광산인근 농경지가 광산활동에 의해 일부 오염되고 있으며, 광산을 기점으로 거리가 멀어질수록 중금속 함량이 낮게 나타나고 있음을 보고하였다.

농산물 중 중금속 함량

폐광산지역 및 평야지역에서 곡류(쌀), 서류(고구마, 감자), 향신식물(고추, 마늘), 엽경채류(배추, 상추, 시금치, 쑥갓, 파), 근채류(무, 열무) 등 농산물을 채취하여 분석한 중금속 함량은 Table 5, Table 6에 나타나 있다.

평야지역에 비해 폐광산지역의 엽채류중 평균 수은함량은 약 13 μg/kg로 더 높았으나 곡류는 3~4 μg/kg으로 거의 비슷하였고 다른 농산물은 오히려 평야지역이 다소 높았다.

폐광산지역의 향신식물, 엽경채류중 납 함량은 0.3 mg/kg, 0.4 mg/kg으로 평야지역 보다 더 높았으나, 그 외 농작물에서는 비슷한 함량을 나타냈으며, 근채류의 경우는 폐광산지역이 더 낮은 것으로 나타났다(Table 5).

카드뮴의 경우 채취된 폐광산지역의 곡류, 서류 등 모든 농산물은 평야지역의 농산물 비하여 높았다. 폐광산지역의 전체 농산물중 평균 카드뮴함량은 약 0.1 mg/kg으로 나타났으나 김등[13)]은 약 7 mg/kg으로 매우 높게 보고된 바 있다.

평야지역에 비해 폐광지역의 농산물 중 평균 비소함량은 향신식물, 엽경채류, 근채류에서 각각 0.2, 0.4, 0.1 mg/kg으로 더 높았으며 그외 다른 농산물은 별차이를 보이지 않았으며, 환경관리청에서 보고한 고추 0.6 mg/kg에 비해 낮게 나타났다.[7)]

크롬의 경우는 평야지역에 비해 폐광지역의 서류, 향신식물, 근채류에서 0.1~0.3 mg/kg로 높게 나타났다.

구리는 폐광지역과 평야지역 대부분 농산물간에 별차이가 없었으며 오히려 평야지역의 전체 농산물중 평균 구리함량은 약 0.9 mg/kg으로 폐광지역의 농산물 평균치 0.6 mg/kg보다 높았다.

대책기준 및 우려기준을 초과하는 광산지역의 토양에서 재배된 농산물의 평균 중금속 함량은 평야지역 농산물보다 부분적으로 높았으나 토양과 농산물중 중금속함량간의 유의적인 상관관계는 관찰되지 않았다($p>0.05$).

그러나 폐광산지역의 쌀 등 중금속기준치가 초과되는 일부 농산물에 대해서는 국민계몽과 지도 등을 통해 섭취하지 않도록 해야할 것이며 식품의 안전성 확보 및 국민건강증진을 위해 중금속등 오염물질에 대한 모니터링사업도 지속적으로 수행해야할 것으로 사료된다.

Table 3. Warning and action levels of heavy metals in soils established by the Korean Ministry of Environment

(Unit:mg/kg)

	Hg	Pb	Cd	Cu	As	Cr
Warning level	4-10	100-300	1.5-4	50-125	6-15	4-10
Action level	10	300	4	125	15	10

Table. 4 Contents of heavy metals in soils and irrigation waters

(Unit:mg/kg)

Samples	Regions	No	Hg	Pb	Cd	Cu	As	Cr
Soils	Abandoned mines	280	*0.01-16.80 (0.63)	0.01-158.72 (9.83)	0.001-3.54 (0.44)	0.01-114.85 (7.47)	0.01-336.73 (8.28)	0.01-1.91 (0.36)
	Normal farmlands	85	0.01-2.05 (0.07)	0.01-33.61 (3.70)	0.01-2.28 (0.24)	0.01-94.95 (5.00)	0.01-45.63 (2.21)	0.02-3.82 (0.46)
Irrigation waters	Abandoned mines	48	<0.001	<0.001-0.33 (0.05)	<0.001-0.22 (0.03)	<0.001-20.86 (2.44)	<0.001-0.08 (0.004)	<0.001-0.18 (0.02)
	Normal farmlands	22	<0.001	<0.001-0.04 (0.01)	<0.001	0.001-0.07 (0.01)	<0.001	<0.001

*The values express min-max (mean).

Table 5. Contents of Hg, Pb and Cd in agricultural products

Regions	Agricultual products	No	Hg	Pb	Cd
			μg/kg	mg/kg	
Abandoned mines	Cereals	39	*0.20- 25.20 (4.19)	0.07-0.32 (0.20)	0.01 -2.45 (0.37)
	Potatoes	13	0.19- 0.62 (0.41)	0.01-0.05 (0.03)	0.06 -0.09 (0.08)
	Spicy vegetable	32	0.10- 5.64 (0.13)	0.01-4.39 (0.33)	0.01 -0.58 (0.13)
	Leafy vegetable	143	0.10-405.0 (12.83)	0.01-6.35 (0.41)	0.01 -1.49 (0.10)
	Root vegetable	53	0.18- 4.55 (1.08)	0.01-0.42 (0.04)	0.01 -0.53 (0.11)
	Total	280	0.10-405.0 (7.48)	0.01-6.35 (0.28)	0.01 -2.45 (0.14)
Normal farmlands	Cereals	20	1.32- 6.00 (3.11)	0.04-0.29 (0.17)	0.01 -0.23 (0.10)
	Potatoes	2	0.78- 0.80 (0.79)	0.03-0.07 (0.05)	0.001-0.002 (0.002)
	Spicy vegetable	11	0.06- 2.78 (0.64)	0.01-0.12 (0.05)	0.01 -0.10 (0.02)
	Leafy vegetable	43	0.01- 15.60 (1.07)	0.01-1.24 (0.12)	0.002-0.11 (0.01)
	Root vegetable	9	0.01- 2.71 (1.46)	0.01-0.90 (0.18)	0.001-0.16 (0.03)
	Total	85	0.01- 15.60 (1.53)	0.01-1.24 (0.13)	0.001-0.23 (0.03)

*The values express min-max (mean).

Table 6. Contents of Cd, As and Cr in agricultural products

Regions	Agricultual products	No	Cu	As	Cr
				mg/kg	
Abandoned mines	Cereals	39	*0.01- 5.50 (2.00)	0.01 -0.27 (0.03)	0.002-0.73 (0.07)
	Potatoes	13	0.30- 0.62 (0.46)	0.002-0.004 (0.003)	0.05 -0.09 (0.07)
	Spicy vegetable	32	0.01- 0.91 (0.31)	0.01 -1.72 (0.23)	0.01 -0.81 (0.11)
	Leafy vegetable	143	0.01- 2.90 (0.37)	0.01 -9.13 (0.36)	0.01 -0.85 (0.16)
	Root vegetable	53	0.01- 1.94 (0.18)	0.01 -0.85 (0.05)	0.01 -8.03 (0.30)
	Total	280	0.01- 5.50 (0.56)	0.002-9.13 (0.22)	0.002-8.03 (0.16)
Normal farmlands	Cereals	20	0.73- 2.44 (1.55)	0.01 -0.18 (0.05)	0.01 -0.79 (0.18)
	Potatoes	2	1.81- 2.04 (1.92)	0.002-0.003 (0.002)	0.002-0.003 (0.003)
	Spicy vegetable	11	0.14- 0.75 (0.32)	0.001-0.010 (0.003)	0.01 -0.24 (0.06)
	leafy vegetable	43	0.01- 1.20 (0.42)	0.01 -0.30 (0.02)	0.01 -1.92 (0.16)
	Root vegetable	9	0.02-10.13 (1.73)	0.001-0.01 (0.005)	0.01 -0.42 (0.18)
	Total	85	0.01-10.13 (0.85)	0.001-0.30 (0.02)	0.002-1.92 (0.15)

*The values express min-max (mean).

국문요약

전국 폐광지역(48곳)과 평야지역(8곳)의 농산물(280건), 토양(280건), 농경수(48건)를 채취하여 수은 함량은 Mercury analyzer로, 납, 카드뮴, 비소 등 중금속은 습식분해후 ICP, AAS 등으로 분석하였다. 본연구결과, 평야지역에 비해 폐광산지역의 토양에 있어 크롬을 제외한 수은, 납 등 중금속 함량이 더 높았으며 농경수에 있어서는 수은을 제외한 다른 중금속함량이 더 높았다. 폐광산지역의 농산물중 납, 카드뮴 등 중금속 함량은 평야지역에 비해 대체로 높은 편이었으나 구리 함량은 평야지역의 농산물이 다소 높았다. 토양과 농산물중 납 등 중금속함량간의 유의적인 상관관계는 관찰되지 않았다($p>0.05$). 앞으로도 식품의 안전성 확보 및 국민건강증진차원에서 폐광산지역의 토양, 농산물중 중금속 함량에 대한 모니터링 사업이 지속적으로 수행되어야 할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. Adriano, D.C.: Trace elements in the terrestrial environment, Springer-Verlag, New York, pp 533 (1986).
2. Alloway, D.J.: Heavy metal in soils, 2nd ed., Glasgow, Chapman & Hall, pp. 368 (1995).
3. Nriagu, J. O., Pacyna, J. M.: Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals Nature, 333, pp. 134-139 (1988).
4. 이상복: 국내토양의 중금속 오염현황과 식물을 이용한 중금속 제거 기술 식물환경과 환경보전연구실 (2000).
5. 김미혜, 장문익, 정소영, 소유섭, 홍무기: 우리나라 곡류, 두류 및 서류중 중금속 함량 및 안전성 평가. *한국식품영양과학회지*, **29**, 364-368 (2000).
6. 정소영, 김미혜, 소유섭, 원경풍, 홍무기: 우리나라 채소류중 미량금속함량 및 안전성평가. *한국식품영양과학회지*, **30**, 32-36 (2001).
7. 한강환경관리청. 폐금속광산 오염실태 정밀조사 (1999).
8. 대구지방환경관리청. 폐금속광산 오염실태 정밀조사 (1999).
9. 식품의약품안전청. 식품공전. 제 7장 일반시험법. 별책 pp. 72 (2000)
10. 환경부. 토양오염공정시험방법 개정 1998. 2. 28. 환경부고시 (1998).
11. 조재영, 김은혁, 한강완: 옥천 동-아연 광산주변 토양중 중금속의 형태별 함량. *한국토양비료학회지*, **33**, 446-452 (2000).
12. 김영미, 고영수: 중금속에 대한 토양오염과 그 작물내 함량에 관한 연구. *한국보건위생학회지*, **1**, 50-56 (1986).
13. 김계훈, 박무언: 가학광산 주변 논토양의 카드뮴, 구리, 납 및 아연 함량 분포. *한국토양비료학회지*, **29**, 424-431 (1996).