

장항제련소 지역 토양과 분진중의 Cu, Pb, Zn 및 Cd의 지구화학적 분산과 산출상태

김주용* · 전효택*

Geochemical Dispersion of Cu, Pb, Zn, and Cd and Their Mode of Occurrences in Soils and Dusts in Changhang Smelter Area

Ju-Yong Kim* and Hyo-Taek Chon*

ABSTRACT: Soils and dusts collected from Changhang smelter area were analyzed for Cu, Pb, Zn, and Cd in order to determine their dispersion pattern and mode of occurrences, and to investigate the pollution level of heavy metals such as Cu, Pb, Zn, and Cd by smelting activity. The soil pH of Changhang area is in the range of 3.7~8.8, and increased with increasing distance from the smelter site. The particles containing heavy metals are several tens of μm in diameter, and have well crystal form. Samples collected near the smelter show similar particle properties in size, shape, and composition, which means that they could be originated from the same contamination source.

Element couples of Cu, Pb, Zn, and Cd indicate high correlation with each other, which means that Cu, Pb, Zn, and Cd could be originated from the same point source of smelter. Heavy metal contents were decayed to background levels from 2.5 kilometer away from the smelter.

서 론

제련활동이나 광산활동과 같은 산업활동에 의해 다양한 형태의 중금속들이 분진이나 폐수등을 통해 배출되며, 이들은 주변토양으로 유입되어 농작물과 가축에 독성을 끼쳐 결국 인간에게 피해를 입힌다 (Thornton, 1990).

이서래·송기준 (1986), 유순호 (1985), 전효택·최완주 (1992) 등의 국내 연구사례에서 제련활동이나 광산활동지역 주변토양의 중금속 오염현상을 확인할 수 있으며, 외국의 경우에서도 광산활동이나 제련활동이 있었거나 진행중인 지역일수록 혈액중 Pb함량이 높게 나타난다고 보고된 바 있다 (Davies et al., 1990).

본 연구에서는 1936년부터 50여년 동안 제련활동이 있었던 장항제련소 지역에서 토양과 분진을 채취하여 Cu, Pb, Zn, Cd 등의 중금속 원소들의 함량을 측정하고, 중금속을 함유한 입자의 존재형태를 규명하며, 이들 원소들간의 상관성 및 분포패턴 조사를 통해 원소들의 분산 특성과 오염 양상을 규명하고자 하였다.

대상지역 지질 및 특성

이 지역의 지질은 장항각력암층과 성주동편암으로 대별되며, 대부분이 신생대 제4기 충적층으로 덮여있다. 장항제련소 굴뚝이 세워진 장소는 장항각력암층으로 이루어져 있고, 각력들은 편마암, 화강암, 편암, 규암 등으로 구성되어 있다 (김봉균 등, 1963) (Fig. 1).

장항제련소는 1936년에 창건되어 주로 납과 전기동을 생산해오다가 1979년 굴뚝의 균열로 120 m 높이 (해발 210 m)의 새로운 굴뚝이 건립되었으며, 1990년까지 제련 활동을 하였고, 현재는 동판가공산업을 하고 있다.

장항은 소규모의 읍소재지로 제련소 주위는 대부분이 경작지이며, 제련소의 동쪽방향으로 작은 시가지가 형성되어 있다. 이 시가지에는 과거 장항역에서 제련소로 광석을 운반하던 철로가 존재하며, 비료공장과 제지공장이 위치하고 있다.

시료채취 및 처리

시료채취

이 지역은 제련소라는 하나의 점오염원으로부터 굴뚝을

* 서울대학교 공과대학 자원공학과 (Department of Mineral and Petroleum Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea)

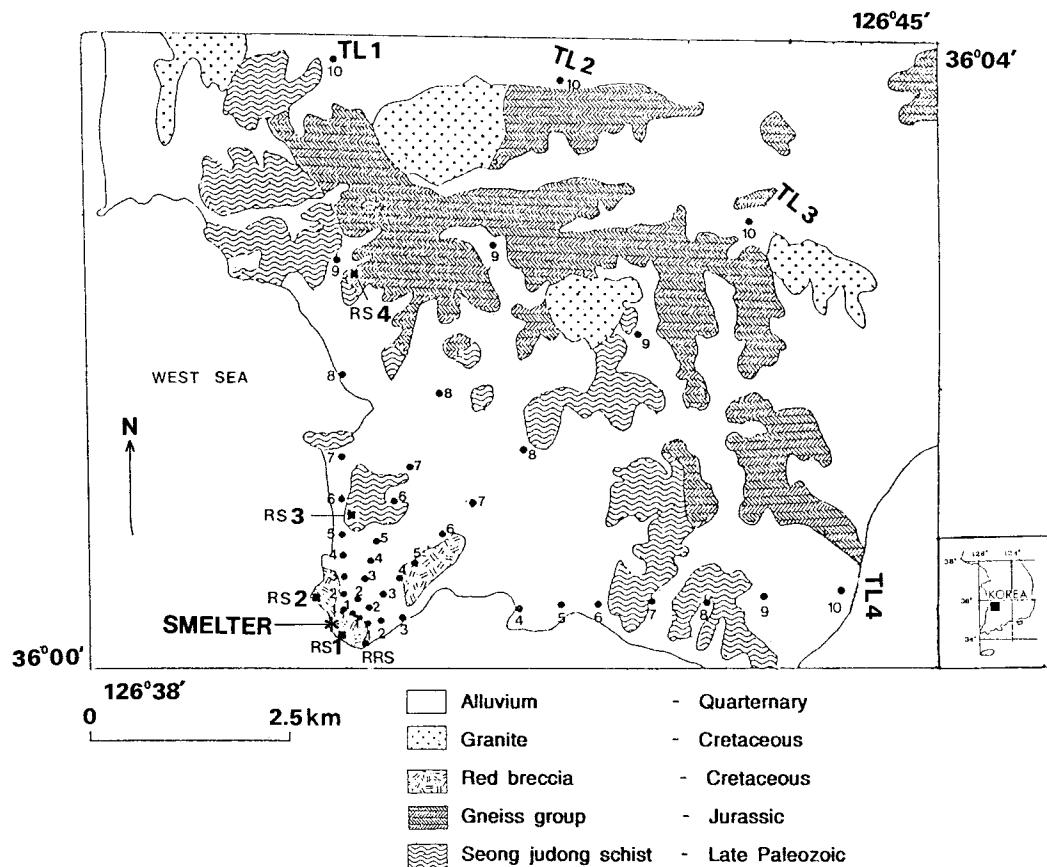


Fig. 1. Geologic map and location of sampling sites in Changhang area. TL; Traverse line, RS; Residual soil, and RRS; Rail road soil in the smelter.

통해 중금속을 함유한 입자들이 배출되며, 배출된 입자들은 바람에 의해 이동되다가 토양에 퇴적되는데 이때 주된 풍향이 중금속 원소들의 분산에 가장 크게 영향을 미치는 요소가 된다. 장항제련소가 위치한 지역은 남쪽과 서쪽이 바다로 둘러싸여 있고 해풍이 주된 바람이므로 제련소로부터 북쪽방향에서 동쪽방향까지 4개의 시료채취선을 선정하였다 (Fig. 1). 시료채취선 TL1은 제련소로부터 북쪽방향을 향하며, 시료채취선 TL2는 북북동방향, 시료채취선 TL3은 동북동방향, 시료채취선 TL4는 동쪽방향을 향한다.

1992년 4월과 6월 두차례에 걸쳐 각 시료채취선마다 제련소의 인접부에서부터 제련소의 영향이 거의 없을 것이라고 예상되는 최고 7 km (시료채취선 TL4의 경우는 6 km) 떨어진 위치까지 10개의 지역에서 토양시료를 채취하였고 (총 40개), 기반암의 영향을 고려하기 위해 이 지역의 대표적인 4개의 기반암의 잔류토양 (RS1, 2, 3, 4)을 채취하였다. 또한 제련에 이용되는 광석에서의 중금속 원

소의 함량을 고려하기 위해 제련소내의 광석을 운반하는 철로 옆의 토양시료 (RRS) 1개를 채취하였다. 그리고 토양시료를 채취한 지역의 인접부에 위치한 가정에서 총 17개의 분진시료를 채취하였다.

토양시료는 모종삽과 오거를 이용하여 경작지 토양의 상부 10 cm 깊이까지 채취하였고, 2 m 간격의 16개의 부분시료를 하나의 완전시료로 하였다. 또한 시가지가 형성된 시료채취선 TL4의 중앙부에서는 도로주변의 토양을 동일한 방법으로 채취하였다.

분진시료는 봉과 쓰레받기를 이용해 2 m 간격의 16개의 부분시료를 하나의 완전시료로 하였다.

시료처리

토양시료는 공기중에서 자연건조하여 막자와 유발을 이용해 뭉쳐진 부분을 분리시킨 후 pH 측정을 위해 -10 mesh의 입도로 체질하였다. 분진시료는 80°C에서 24시간

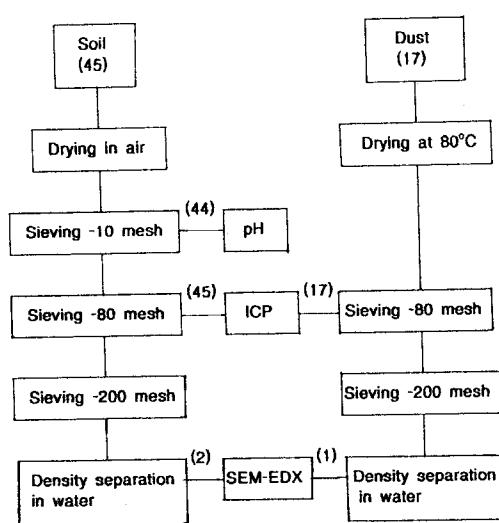


Fig. 2. Flowsheet showing the procedure of sample preparation and chemical analyses. Figures in parenthesis denote the number of samples analyzed.

동안 전조시킨 후 막자와 유발을 이용해 분리시켰다.

-10 mesh의 입도로 체질된 토양시료와 분리된 분진시료를 화학분석을 위해 -80 mesh의 입도로 체질하였으며, 다시 SEM 및 EDX분석을 위해 -200 mesh의 입도로 체질하였다.

시료의 처리과정과 분석절차에 대한 흐름도는 Fig. 2와 같다.

토양의 pH 측정

pH는 용액상태의 지구화학적 매체에서 특히 중요한 개념으로서, 화학원소들은 특정한 pH 범위에서 안정한 광물상으로 존재하거나 반응성이 활발한 이온상태로 존재하게 된다. 특히 대부분의 중금속 원소들은 강한 산성·산화환경에서는 이동성이 활발한 반면, 강한 알칼리성·환원환경에서는 이동성이 급격히 제한되어 광물상태로 침전되거나 음이온들과 착물을 형성하여 침전된다 (Forte- scue, 1980). 또한 pH는 중금속원소들이 철이나 망간 산화물에 흡착되는 능력에 영향을 미치며, 중금속 원소들의 용해도와 이동도에도 영향을 미쳐 식물이 이를 중금속 원소들을 흡수하는 능력에도 영향을 미치게 된다 (Xingfu, 1986). 따라서 토양중의 pH의 측정은 중금속 원소들의 존재형태 및 거동에 대한 예측을 가능하게 하는 좋은 지침이 된다.

본 실험에서는 Rump and Krist (1988)가 제시한 방법에 따라 -10 mesh 입도의 토양시료 10 g과 25 ml의 중류순

수를 섞어 1시간동안 혼탕시킨 후 10분간 방치한 다음 pH 4, 7, 10의 값을 갖는 완충용액에 보정한 pH meter로 측정하였다.

44개의 토양을 대상으로 pH를 측정한 결과를 Table 1에 나타내었다. 대부분의 pH 값이 4에서 6사이의 산성의 영역에 나타나며, 시가지가 형성된 지역에서는 pH 6에서 8사이의 중성 및 약알칼리성을 나타내고 있다. 제련소 주위에서의 pH의 변화를 살펴보면 제련소에서 멀어질수록 pH값이 증가하는 경향을 볼 수 있으며 (Fig. 3A), 이러한 경향은 제련소 이외의 다른 오염원들 (제지공장, 비료공장, 자동차활동 등)의 존재로 불규칙한 pH 변화를 보이는 시료채취선 4를 제외한 나머지 세 시료채취선에서의 pH 값의 평균을 도시한 그림 (Fig. 3B)에서 보다 잘 나타난다. 이는 외국의 제련소지역에서의 연구사례에서 나타나는 pH의 경향 (Jennett et al., 1989)과 유사하다. 제련소 인접부에서 pH값이 낮게 나타나는 것은 중금속과 함께 배출된 황화합물에 의한 산성화때문이다.

화학분석 및 결과

토양과 분진시료의 처리 및 화학분석을 실시하였다. -80 mesh 입도의 토양과 분진시료 0.25 g에 4 ml의 HNO₃ 용액과 1 ml의 HClO₄ 용액을 넣어 분해시킨 후 시약이 모두 증발하도록 24시간 (50°C에서 3시간, 150°C에서 3시간, 180°C에서 18시간)동안 전조하였다. 여기에 5 M HCl 용액 (2 ml)을 넣어 용탈시킨 후 증류순수 8 ml를 가해 총 10 ml로 정량화시켰다. 이 최종용액에서 유도분극 플

Table 1. pH values of Changhang soil.

Sample number	measured value	sample number	measured value	sample number	measure value
TL1-1	4.0	TL2-6	5.3	TS4-1	4.2
TL1-2	4.4	TS2-7	5.7	TL4-1	6.1
TL1-3	4.5	TS2-8	5.9	TL4-3	6.2
TL1-4	4.1	TL2-9	5.9	TS4-4	6.3
TL1-5	4.8	TL2-10	5.7	TL4-5	7.6
TL1-6	5.5	TL3-1	4.6	TL4-6	8.8
TL1-7	5.6	TL3-2	5.4	TL4-7	8.8
TL1-8	5.1	TS3-3	5.3	TS4-8	6.8
TL1-9	6.7	TL3-4	5.6	TL4-9	5.4
TL1-10	6.6	TS3-5	4.7	TS4-10	5.2
TL2-1	4.3	TS3-6	6.1	RS1	5.2
TL2-2	4.7	TL3-7	6.5	RS2	3.7
TL2-3	6.2	TL3-8	6.6	RS3	5.1
TL2-4	5.6	TL3-9	5.9	RS4	6.1
TS2-5	5.9	TS3-10	5.6	DIW	5.8

Range: 3.7~8.8, *DIW: Deionized water

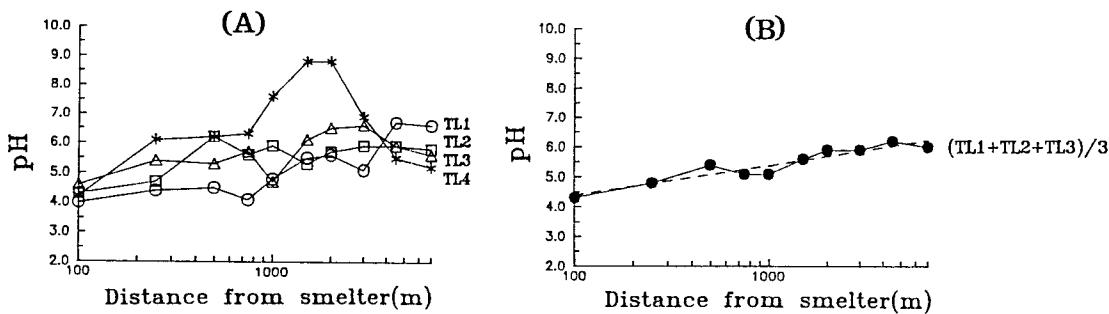


Fig. 3. Variations of pH values with distance in TL1, TL2, TL3, and TL4 (Travcerse line: see Fig. 1).

Table 2. Content of Cu, Pb, Zn, and Cd in soils and dusts from Changhang area. Figures in parenthesis indicate the number of analyzed samples, and unit in ppm.

	Cu	Pb	Zn	Cd
S mean	309	563	175	3.8
C O median	110	298	70	3.2
H I minimum	14	94	27	1.6
A L maximum	6160	5072	3309	27.2
N (45)				
G H D mean	878	720	429	4.5
A U median	250	414	160	3.5
N S minimum	43	116	41	1.5
G T maximum	7856	5040	3651	24.3
(17)				

Table 3. Content of Cu, Pb, Zn, and Cd in residual (RS) and contaminated (RRS) soil in Changhang area. Unit in ppm.

	Cu	Pb	Zn	Cd
RS1	79	282	61	4.5
RS2	147	372	52	5.2
RS3	24	259	37	4.3
RS4	36	59	5	1.5
RRS	13754	10928	15602	63.5

라즈마 분광 광도계 (ICP)분석을 통해 Cu, Pb, Zn, 그리고 Cd의 함량을 측정하였다. 분석에 이용된 시료수는 토양 45개, 그리고, 분진 17개이며 이들의 측정값이 Table 2에 나타나 있다.

일반적으로 제련소 지역에서는 제련소의 굴뚝에 의한 중금속의 배출이 주오염원이며, 기차나 기타 운반매체를 이용한 광석의 운반과정에서 발생하는 분진의 퇴적이 또 다른 오염원이다.

기반암에 의한 영향을 고려하기 위해 채취한 이 지역의 대표적인 기반암의 잔류토양 (RS1, 2, 3, 4)에서의 분석

값과 광석에 함유된 중금속의 함량을 고려하기 위해 채취한 제련소내의 광석운반 철로의 토양 (RRS)에서의 분석값을 Table 3에 실었다. 잔류토양에서의 함량은 기반암으로부터의 중금속들의 분산을 고려하지 않아도 될만큼 낮다. RRS시료에서는 Pb, Zn, Cu의 함량이 모두 1% 이상으로 상당히 높고, Cd 역시 63.5 ppm으로 매우 높다. 따라서 이 지역 역시 제련활동이 중금속 배출의 주오염원임을 알 수 있다.

Cu

토양중의 Cu의 평균함량은 15 ppm (Rose et al., 1979)으로 보고되고 있으며, 우리나라의 경우 자연적인 토양의 평균함량은 16 ppm (서윤수 등, 1982)으로 보고되고 있다. Kloke (1979)에 의하면 토양중의 Cu의 함량 100 ppm이 FAO/WHO에서 지정하는 음식물중의 Cu 함량의 허용한도를 넘지 않는 문턱값 (threshold)이 되며, 따라서 토양중의 Cu 함량이 100 ppm 이상일 때 오염되었다고 할 수 있다.

장항토양에서의 Cu의 함량은 14~6160 ppm의 범위에 걸쳐 나타나며, 평균값은 309 ppm, 중앙값은 110 ppm이다. 평균값이 중앙값보다 약 3배 가량 높으며, 이는 일부지역의 극심한 오염을 간접적으로 반영한다. 시료채취선마다 약간의 차이는 있지만 제련소로부터 약 1 km 이내 지점에서 오염의 문턱값인 100 ppm보다 높은 값들이 발견되어, 제련소에서 3 km 이상 떨어진 곳에서는 50 ppm 이하의 낮은 값을 보인다. 시료채취선 TL4의 3번시료 (TL4-3)에서 가장높은 6160 ppm이 나타나는데 이 시료는 현재는 사용되지 않지만 과거 장항역까지 연결되어 광석을 운반하던 철로 주변에서 채취한 것으로 광석의 운반 과정중에 오염이 진행되었음을 시사한다.

장항분진의 경우 43~7856 ppm의 범위에 걸쳐 나타나

며, 평균값 (878 ppm)이 중앙값 (250 ppm)보다 3배이상 높다. 분진의 경우도 제련소 인접부에서 높게 나타난다. TL4-3 시료에서 가장 높은 값이 발견되는데 이는 상당히 오염된 상부토양이 바람에 날려 이동된 결과로 보인다.

Pb

토양에서의 평균함량이 17 ppm (Rose et al., 1979), 우리나라 토양중의 자연함유량은 20 ppm (서윤수 등, 1982)으로 보고되고 있으며, Kloke (1979)가 제시한 토양오염의 문턱값은 100 ppm이다.

장항토양에서의 Pb함량은 94~5072 ppm의 범위를 보이며, 평균값은 563 ppm, 중앙값은 298 ppm으로 평균값이 중앙값보다 2배 가량 높다. 중앙값이 Pb의 오염문턱값인 100 ppm보다 3배 가량 높고, 시료채취선 TL2의 제련소로부터 3 km 떨어진 8번시료 (TL2-8)를 제외한 모든 시료에서 Pb의 함량이 100 ppm보다 높아 Pb의 오염이 심각함을 알 수 있다.

장항분진의 경우 116~5040 ppm의 범위에 걸쳐 나타나며, 평균값이 720 ppm, 중앙값이 414 ppm이다. 분진 역시 모든시료가 100 ppm 이상이며, 특히 TL4-3 시료에서는 분진과 토양 모두 5000 ppm 이상으로 가장 높은 값을 보인다.

Zn

토양중의 평균함량은 36 ppm (Rose et al., 1979)이며, 우리나라 토양의 평균함량은 40 ppm (서윤수 등, 1982)으로 보고되었다. Kloke (1979)에 의한 토양중의 Zn 오염에 대한 문턱값은 300 ppm이다.

장항토양에서의 Zn 함량은 27~3309 ppm의 범위를 보이며, 평균값은 175 ppm, 중앙값은 70 ppm으로 평균값이 중앙값보다 2배이상 높다. 제련소 주위에서의 함량이 멀리 떨어진 곳보다 높기는 하지만 시료채취선 TL4의 제련소로부터 500 m 이내의 시료를 제외한 모든 시료에서 오염의 문턱값인 300 ppm보다 낮은 값을 보인다. 하지만 TL4-3 시료에서는 3309 ppm으로 여전히 높은 값을 보인다. 장항분진의 경우 41-3651 ppm의 범위에 걸쳐 나타나며, 평균값은 429 ppm, 중앙값은 160 ppm으로 평균값이 높다. TL4-3시료에서 가장 높은 3651 ppm을 보인다.

Cd

토양중의 Cd의 평균함량은 0.1~0.5 ppm (Rose et al.,

1979)이며, Kloke (1979)가 제시한 토양오염의 문턱값은 3 ppm이다.

장항토양에서의 Cd의 함량은 1.6~27.2 ppm의 범위를 보이며, 평균값은 3.8 ppm, 중앙값은 3.2 ppm으로 평균값과 중앙값의 차이가 작다. 대체적으로 제련소로 부터 약 1 km 이내의 지역에서 Cd의 오염문턱값인 3 ppm보다 높은 함량을 보이며, TL4-3시료에서 매우 높은 27.2 ppm의 값을 보인다.

장항분진의 경우 1.5~24.3 ppm의 범위에 걸쳐 나타나며, 평균값은 4.5 ppm, 중앙값은 3.5 ppm으로 평균값과 중앙값 모두 오염문턱값인 3 ppm보다 높다. 역시 TL4-3 시료에서 가장높은 24.3 ppm을 보인다.

제련소 굴뚝으로부터의 정확한 배출량은 알 수 없지만 간접적으로 RRS시료에서의 함량 (Table 3)을 비교하면 Zn이 가장 많고, 다음으로 Cu, Pb순이다. 하지만 토양에서의 함량은 Pb가 가장 높고, Zn이 가장 낮다. 이는 Zn이 Cu나 Pb에 비해 산성환경에서의 이동도가 커서 수직하부로의 이동이 많고, 상대적으로 이동도가 낮은 Pb는 상부토양에서 부화되는 경향때문일 것으로 사료된다. 또한 네가지 중금속 모두 TL4-3시료에서 가장높은 값을 보이며, 이는 광석의 운반과정중 분진의 비산에 의한 오염이 상당함을 보여준다.

중금속 원소들의 존재상태

토양과 분진중에서 중금속을 함유한 입자의 확인 및 존재형태를 알아보기 위해 주사전자현미경 (SEM) 관찰을 통한 EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)분석을 실시하였다. 적어도 1% 이상의 양이 존재해야 EDX 분석을 통해 그 원소의 존재가 확인되므로 시료중 중금속들의 함량이 매우 높은 RRS시료 (Cu: 13754 ppm, Pb: 10928 ppm, Zn: 15602 ppm, Cd: 63.5 ppm), TL4-3의 토양시료 (Cu: 6160 ppm, Pb: 5072 ppm, Zn: 330 ppm, Cd: 27.3 ppm) 및 분진시료 (Cu: 7856 ppm, Pb: 5040 ppm, Zn: 3651 ppm, Cd: 24.3 ppm)를 대상으로 하였다. 토양중에서 중금속원소들이 세립의 유기물이나 점토질에 많이 흡착되는 경향을 보이므로 시료들을 체질하여 -200 mesh의 입도로 준비하였으며, 또한 중금속의 비교적 높은 원자량 때문에 중금속을 함유한 입자의 무게가 토양의 대부분을 구성하는 모래보다 무거우므로 비중분리를 하였고, 비중분리를 거친 시료에 대해 분석을 위해 gold coating을 하여 표면처리를 했다.

본 실험에서는 SEM을 통해 입자들을 확인하면서 중금속이 존재할 것으로 예상되는 금속조각 입자, 광물의

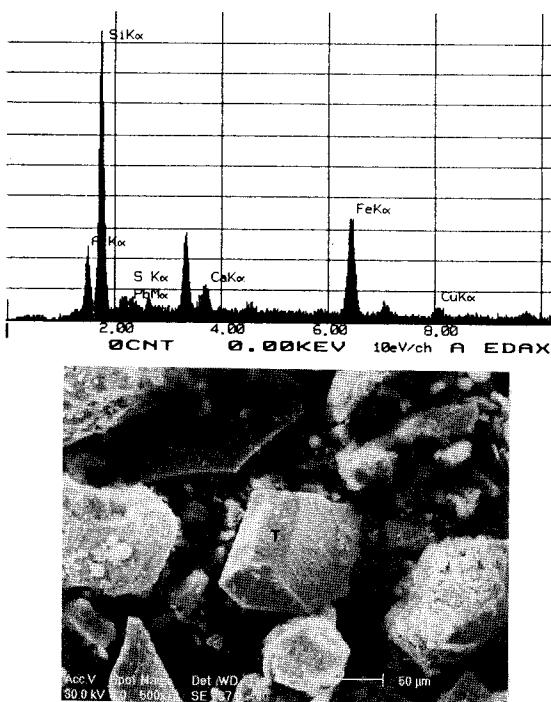


Fig. 4. Result of EDX analysis for soil sample (RRS) collected from Changhang area.

결정형을 갖는 입자, 비교적 큰 입자에 미세하게 흡착되어 있는 작은 입자들을 대상으로 EDX분석을 실시 하였으며, 그 결과를 Fig. 4~6에 나타내었다. 각 그림 상단의 peak들은 존재하는 원소들을 나타내주고 있으며, 중간의 사진은 대상으로 한 시료들을 SEM을 통해 찍은 것으로 ‘T’ 표시된 입자가 분석대상이 된 입자이다. 하단의 수치는 존재하는 원소들의 peak를 적분하여 상대적 함량으로 환산한 값이다.

Fig. 4는 장항제련소내의 철로에서 채취한 RRS시료의 분석결과이다. Cu와 Pb가 S와 함께 존재하는 것을 알 수 있으며, 이런 원소를 함유한 입자가 잘 발달된 면과 능을 가진 팔면체의 결정형을 갖추고 있는 반면, 주변의 모래 입자들은 입자의 능이 마모되어 둥근모양을 많이 보이고 있다. 중금속을 함유한 입자의 직경은 약 50 μm 정도이며, 주성분원소로 Si, Al, Ca, Fe가 존재한다.

Fig. 5는 TL4-3 토양시료의 분석결과를 보여주고 있다.

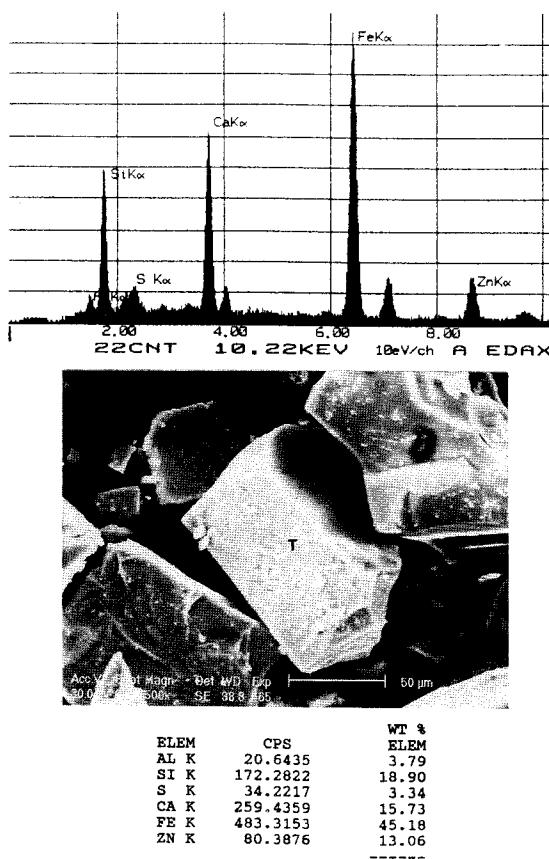


Fig. 5. Result of EDX analysis for soil sample (TL4-3) collected from Changhang area.

Zn과 Pb가 S와 함께 존재하며, 이들을 함유한 입자는 능이 약간 마모된 비교적 잘 발달된 결정형을 갖추고 있다. 입자의 직경은 약 50~60 μm 정도이며, 주성분원소는 Si, Al, Ca, Fe가 존재한다.

Fig. 6은 TL4-3 분진시료의 분석 결과이다. Zn과 Pb가 S와 함께 존재하고 있으며, 이들을 함유한 입자가 일부는 깨어져 나갔지만 잘 발달된 결정형을 보이고 있다. 입자의 직경은 50 μm 내외이며, 주성분 원소로 Si, Al, Ca, Fe가 존재한다. 토양에서의 분석결과와 비교해 볼 때 존재하는 중금속 원소 및 주성분원소가 그 함량에서 약간의 차이가 있을뿐 거의 같으며, 입자의 크기나 형태도 거의 비슷해 이 위치 (TL4-3)에서 채취한 분진시료는 상부토양이 바람에 날려 인근 건물에 퇴적된 것임을 알 수 있다. 또한 RRS 시료와 TL4-3 시료를 비교해 보면 구성원소, 입자의 크기 및 형태가 거의 비슷해 제련소 주위에서의 오염은 제련활동에 기인함을 다시 확인할 수 있다.

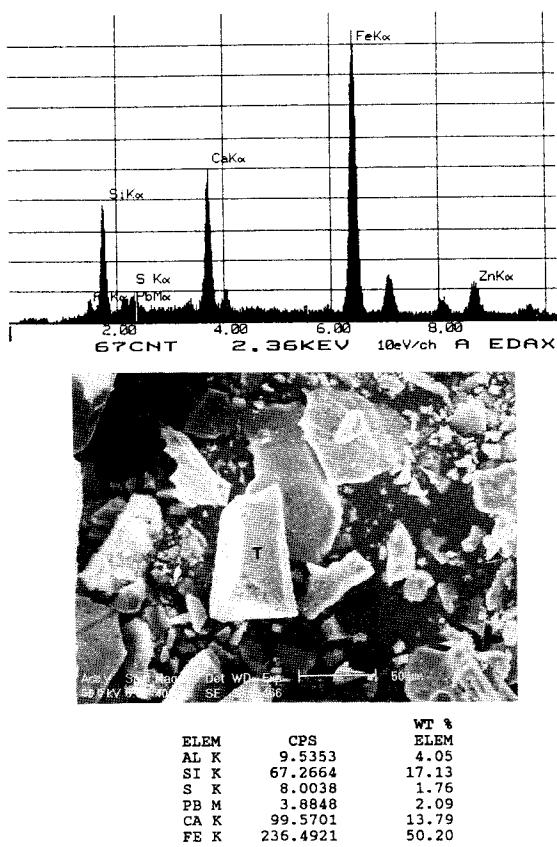


Fig. 6. Result of EDX analysis for dust sample (TL4-3) collected from Changhang area.

중금속 원소들의 분산특성 및 오염양상

중금속 원소들의 분산특성을 규명하기 위해 화학분석 자료에 대한 다변수분산분석 (MANOVA)과 원소들간의 상관성, 등합량곡선을 통한 원소별 분포특성을 조사하였으며, 오염지수의 도출을 통해 중금속 원소에 대한 오염 양상을 규명하였다.

시료간 분산특성

토양과 분진 시료간의 대표값의 차이를 검정하여 시료 종류에 따른 원소함량의 변화를 알기 위해 다변수분산분석을 실시하였으며 그 결과를 상자그림 (boxplot)으로 도시하였다 (Fig. 7).

Cu는 분진에서의 중앙값이 더 높으며, 변화폭이 크다. Zn도 분진에서 중앙값이 높고 변화폭이 크지만, 중앙값이 상자의 아래부분에 표시되는 것으로 보아 대부분의 분진

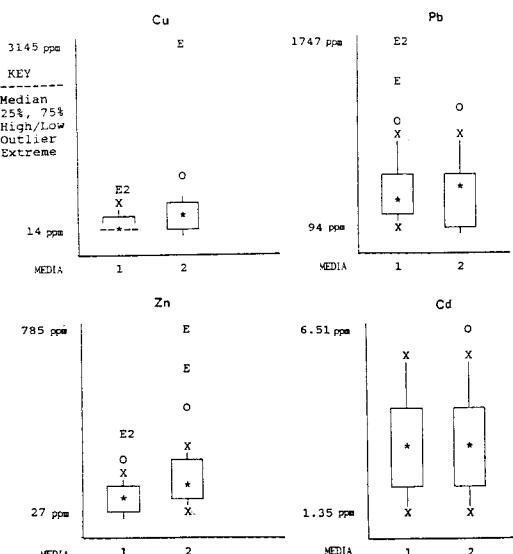


Fig. 7. Abundance of Cu, Pb, Zn, and Cd in soil and dust in Changhang area. MEDIA=1 (Soil) and 2 (Dust).

시료에서의 함량은 낮음을 알 수 있다. Pb의 경우 변화폭은 토양이 크지만, 중앙값은 분진에서 더 높으며, 중앙값이 상자의 윗 부분에 존재하는 것으로 보아 대부분의 분진 시료에서 Pb의 함량이 높음을 알 수 있다. Cd의 경우는 토양과 분진에서의 중앙값과 변화폭이 거의 유사하다.

영국의 광역조사 (Culbard et al., 1983) 결과에 의하면 점 오염원이 존재하는 지역에서는 정원토양에서의 함량이 분진에서보다 높다. 그러나 장항에서는 네가지 원소 모두 분진에서 중앙값이 높아 영국과 반대의 경향을 보이고 있다.

원소간의 분산특성

장항지역의 토양과 분진중의 중금속 원소들의 존재는 기반암으로부터의 분산보다는 인위적인 활동에 기인하기 때문에 원소들간의 상관성을 조사함으로써 원소들의 배출원에 대한 정보를 얻을 수 있다.

Cu, Pb, Zn, Cd 원소간의 scatter diagram^o Fig. 8에 나타나 있다. 토양시료에서는 원소들간의 상관성이 좋으나, 분진시료의 경우는 토양보다 산재되어 나타나며, 상관성이 좋지 않음을 알 수 있다. 토양시료에 대해 상관계수를 구한 값이 Table 4에 나타나 있다. 모든 원소간의 상관성이 0.9 이상으로 $P < 0.001$ 에서 아주 좋으며, 이는 Cu, Pb, Zn, Cd 원소들이 동일기원에서 배출된 것임을 시사한다. 따라서

장항지역에서는 제련활동과 관련된 오염이 지배적임을 확인할 수 있다.

원소별 분포특성

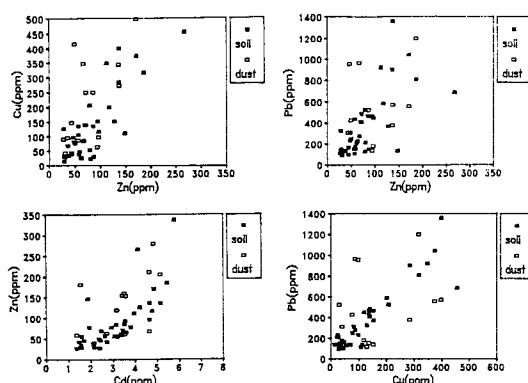


Fig. 8. Scatter diagram showing the relationship between element couples in Changhang area.

원소별 분포특성을 조사하기 위해 등합량 곡선을 작성하였으며, 제련소로부터의 거리에 따른 분포패턴을 아울러 조사하였다. 분진시료는 제련소로부터 3 km 이상 떨어진 지역에서는 채취하지 못하여 원소들의 분포패턴을 설명하기에는 부족함이 있어 토양시료의 화학분석 결과만을 이용해 각 원소의 분포특성을 조사하였다.

제련소로부터의 거리에 따른 원소들의 분포특성을 Fig. 9에 나타내었다. Cu와 Pb의 경우 제련소로부터 멀어질수록 함량이 감소하는 폭이 크며, Zn과 Cd는 제련소로부터 멀어질수록 감소하는 경향을 보이나 그 폭이 Cu와 Pb에

Table 4. Correlation between element couples in Changhang soil.

Correlations	Cu	Pb	Zn	Cd
Cu	1.0000			
Pb	0.9381	1.0000		
Zn	0.9978	0.9226	1.0000	
Cd	0.9752	0.9494	0.9750	1.0000

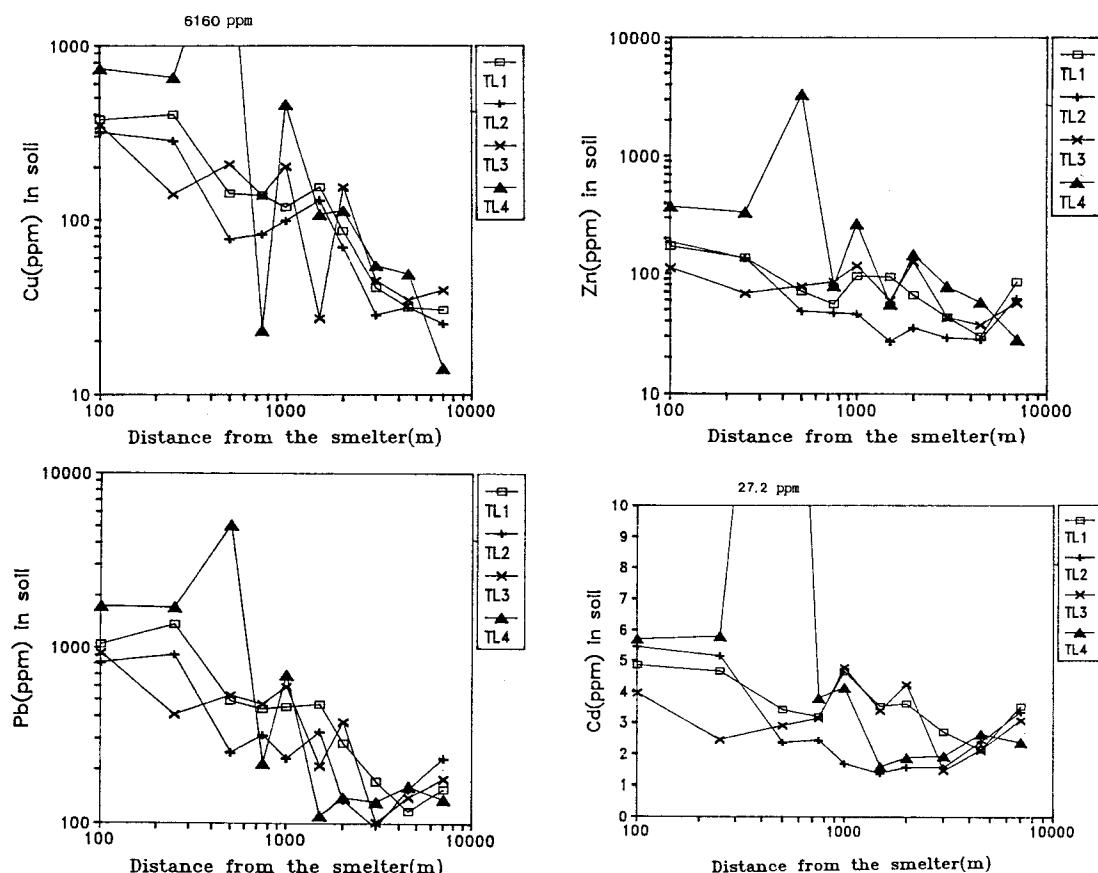


Fig. 9. Variations of Cu, Pb, Zn and Cd content in soil as a function of distance from the smelter.

비해 미비하다. 또한 제련소 동쪽의 시가지를 통과하는 시료채취선 4에서는 다른 시료채취선에 비해 불규칙한 경향을 보이며, 이는 시가지내의 공장과 자동차활동 등에 의한 영향으로 판단된다.

불규칙한 경향을 보이는 시료채취선 4 (TL4)를 제외한

나머지 세 시료채취선에 대해 제련소로부터 떨어진 거리가 같은 시료에서의 원소들의 평균함량 분포를 Fig. 10에 나타내었다. Cd의 경우 다른 세 원소들의 함량 범위에 맞추기 위해 50을 곱한 값을 사용하였다. 네가지 원소 모두

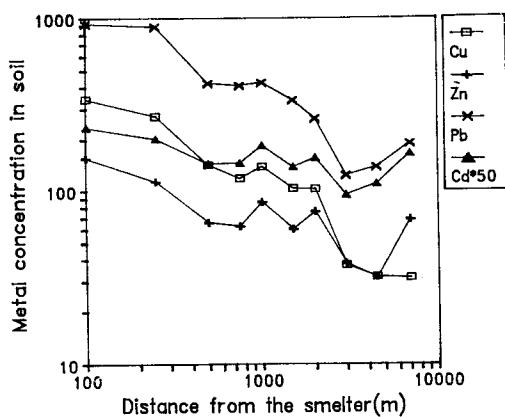


Fig. 10. Variation of average heavy metal content as a function of distance from the smelter.

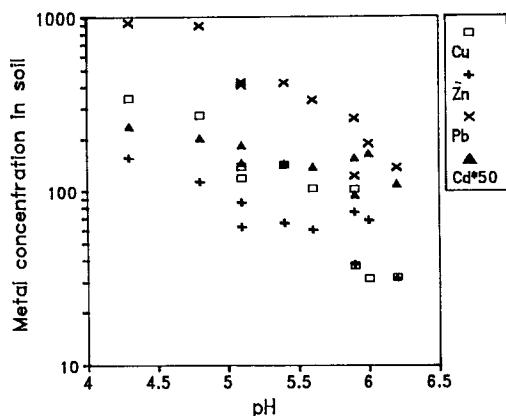


Fig. 11. Scatter diagram showing the relationship between average heavy metal content and pH values in Changhang area.

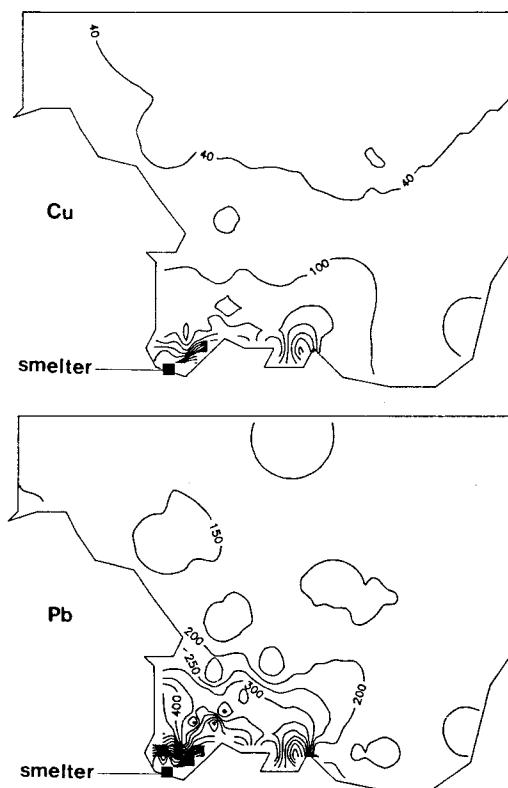


Fig. 12. Isograds of Cu, Pb, Zn, and Cd content in soil in Changhang area.

거리에 따라 감소하는 경향을 보인다.

앞에서 pH가 제련소로부터 멀어질수록 증가하는 경향을 보인 바 있어 세 시료채취선의 pH와 각 원소들의 평균함량 (Fig. 10에서 사용한 값과 동일)간의 상관성을 scatter diagram으로 표시하였다 (Fig. 11). Cu, Pb, Zn, Cd 모두 pH와 좋은 음의 상관성을 보이며, 이는 원소들의 분포와 pH 간에 관련성이 있음을 시사한다.

다음으로 원소들의 등함량 곡선을 Fig. 12에 나타내었다. Cu의 경우 100 ppm 이상의 높은 함량들이 제련소 인접부와 시가지가 형성된 지역을 따라 비교적 먼 범위까지 분포한다. 시가지 지역에서 높은 함량이 나타나는 것은 제련소의 영향 뿐만 아니라 과거 철로를 이용한 광석의 운반에 의한 영향, 시가지 내의 제지공장 및 비료공장에 의한 영향 등이 복합적으로 작용한 때문으로 판단된다. 제련소로부터 약 3 km 이상 떨어진 지역에서는 낮은 함량을 보인다. Pb의 경우 전역에 걸쳐 100 ppm 이상의 값이 나타나며, 제련소부터 약 3 km 이내에서는 300 ppm 이상의 높은 값을 나타난다. Zn의 경우 분포특성이 Cu와 비슷하지만 300 ppm 이상의 높은 값은 제련소 인접부에 국한되어 나타난다. Cd의 경우 제련소 주위로부터 약 3 km 이내의 지역에서 3 ppm 이상의 높은 값이 나타나며, 특징적인 것은 제련소로부터 7 km 떨어진 지역에서도 3 ppm 이상의 값이 나타난다.

중금속 오염양상

중금속 원소들의 분포특성 결과가 각 원소별 오염양상은 설명해 주지만 Cu, Pb, Zn, Cd 중금속 원소들이 복합된 오염양상은 설명하기 힘들다. 따라서 네 가지 중금속 원소들을 결합시켜 복합된 오염양상을 설명할 수 있는 오염지수 (Pollution Index)의 도출이 필요하다. 오염지수의 계산에서 사용된 오염의 문턱값은 전술한 바 있듯이 Kloke (1979)가 계산을 통해 FAO/WHO에서 지정하는 음식물중의 중금속의 허용한도치를 넘지 않을 토양의 문턱값 (Cu: 100 ppm, Pb: 100 ppm, Zn: 300 ppm, Cd: 3 ppm)을 제시한 바 있어 이 값을 문턱값으로 택했다. 네 원소의 토양에서의 실제 함량을 각 원소의 오염문턱값으로 나눈 값을 합한 뒤 원소의 개수인 4로 나눈 값이 오염지수가 되며, 오염지수가 1 이상인 지역이 오염이 된 지역이다. 오염지수 (PI)를 구하는 방법을 식으로 표현하면 다음과 같다.

$$PI = \frac{(Cu \text{ 함량}/100 + Pb \text{ 함량}/100 + Zn \text{ 함량}/300 + Cd \text{ 함량}/3)}{4}$$

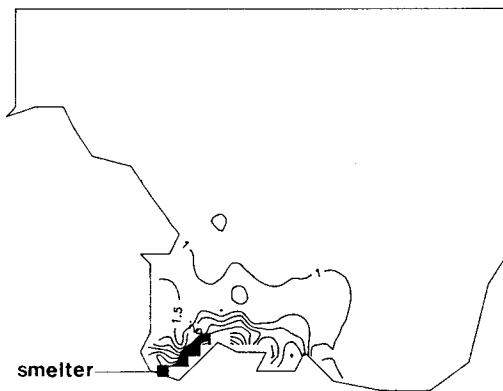


Fig. 13. Pollution index map of soil in Changhang area.

오염지수를 contouring하여 Fig. 13에 도시하였다. 제련소의 인접부에서 높은 값들이 보이며, 시가지가 형성된 곳에서는 보다 먼거리까지 높은 값을 보인다. 하지만 오염지수가 1 이상인 지역이 제련소로부터 약 2.5 km 이내로 한정되어 있으며, 따라서 제련활동에 의해 배출되는 중금속 원소들에 의한 토양오염은 제련소로부터 약 2.5 km 이내에서 나타난다.

결 론

산업화에 따른 중금속 원소들의 분산특성과 오염양상을 파악하고 중금속 원소들의 산출상태를 규명하기 위해 장항제련소지역을 대상으로 토양과 분진을 채취하여 토양의 pH를 측정하고, Cu, Pb, Zn, Cd 등 네 가지 중금속 원소의 함량을 측정하였으며, SEM 및 EDX 분석, 그리고 통계분석을 실시하였다.

그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 토양의 pH는 대부분이 4~6의 산성영역에서 나타나며, 제련소로부터 멀어질수록 pH가 증가하는 경향을 보인다.
2. SEM 및 EDX 분석결과에 의하면 중금속을 함유한 입자가 수십 μm 의 비교적 큰 직경을 가지며 잘 벌달된 결정형의 형태로 존재한다. 제련소 주위의 시료간의 비교에서 구성원소, 입자의 크기 및 형태가 거의 유사함을 알 수 있고, 따라서 제련소 주위의 중금속을 함유한 입자는 동일기원임을 알 수 있다.

3. 원소간의 상관성을 살펴본 결과 네 가지 원소들간의 상관성이 모두 좋아 이들이 동일기원임을 뒷받침해 준다.

4. 원소들의 분포특성 및 오염지수 조사결과 제련소로부터 멀어질수록 원소 함량이 감소하는 경향이 뚜렷하며, 제련소로부터 약 2.5 km 정도 떨어진 곳까지 오염되어

있다.

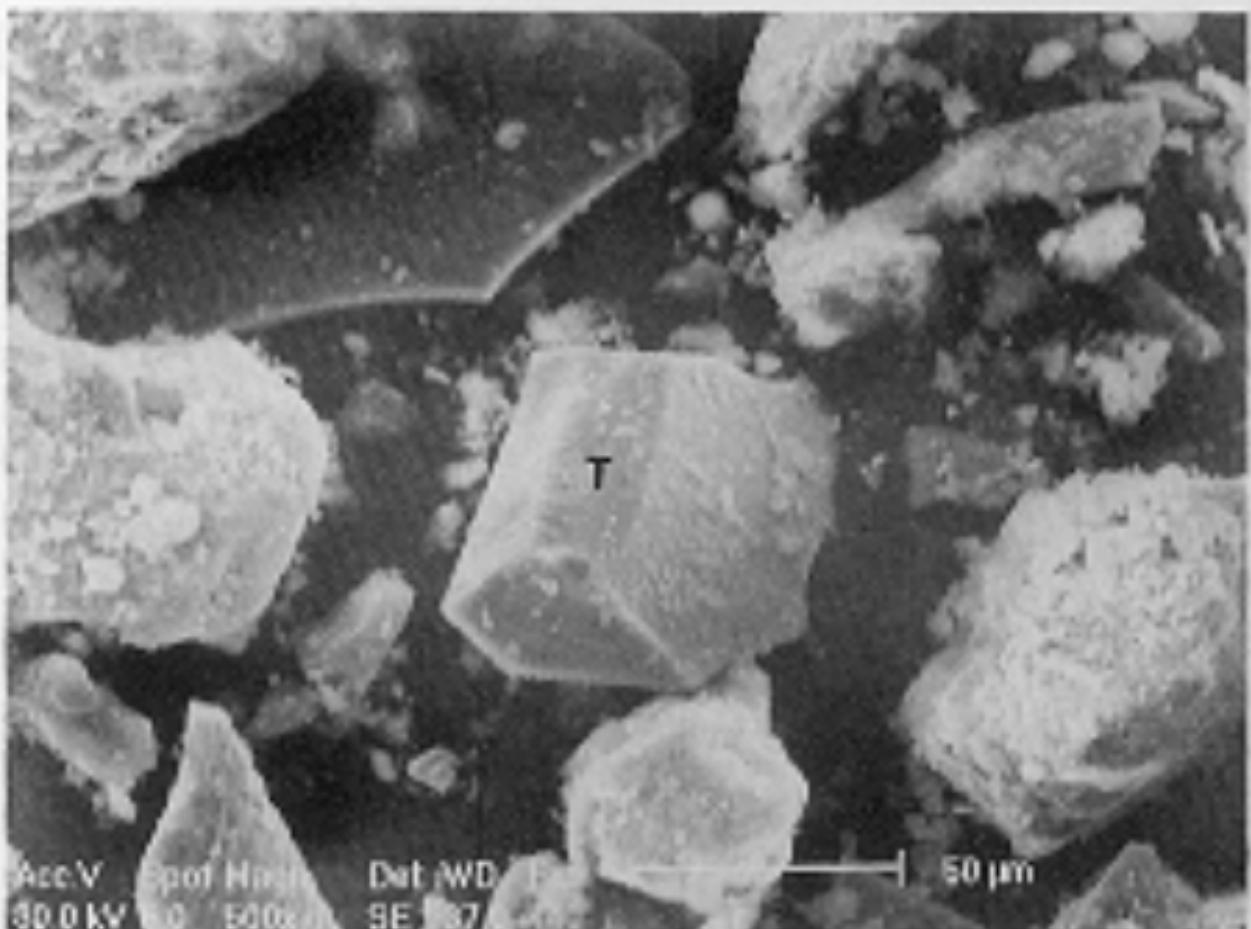
사 사

본 연구는 전략광물자원 연구센터의 연구비 보조로 이루어졌으며, 시료채취에 협조하여 준 서울대학교 자원공학과 조창호, 김상현께 감사드린다.

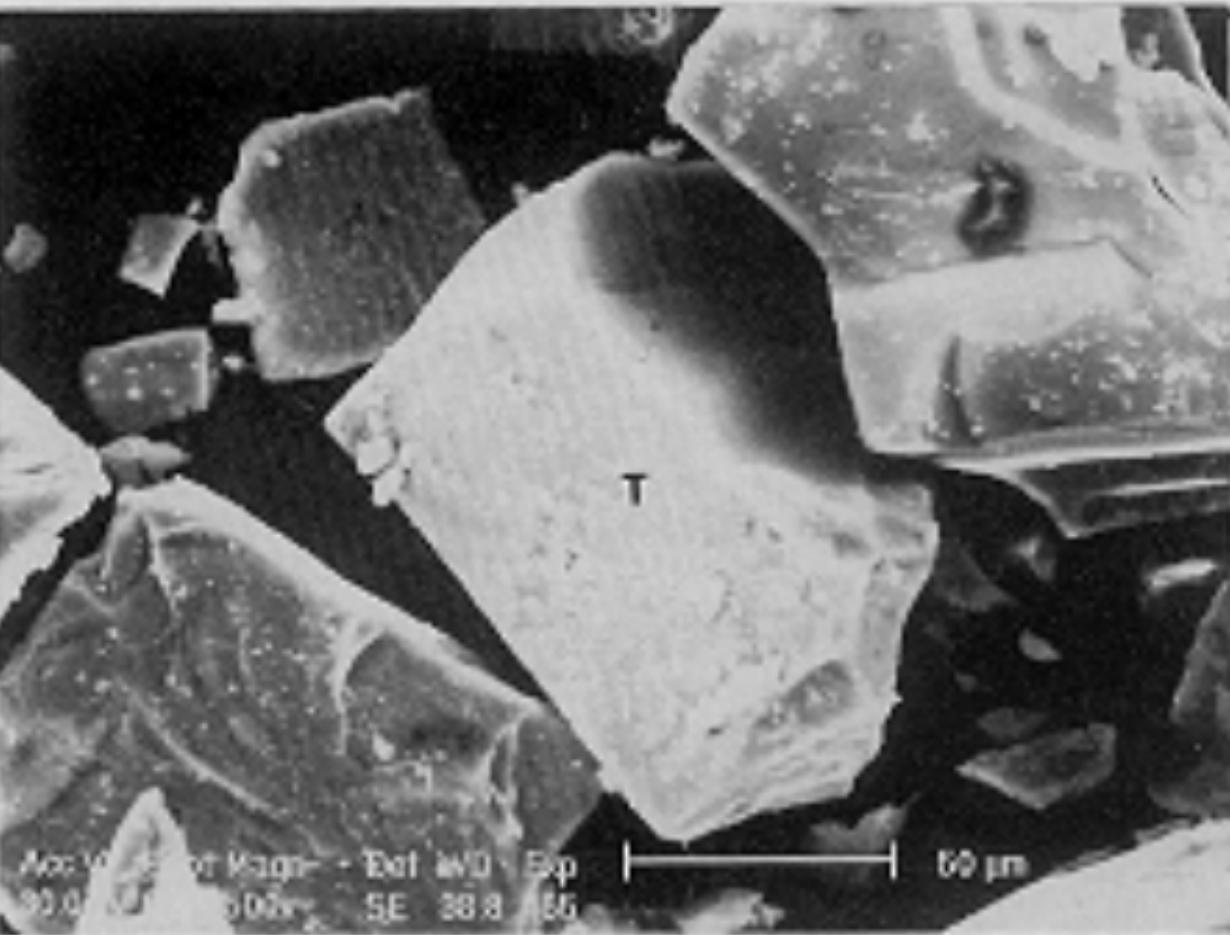
참고문헌

- 김봉균, 손석진 (1963) 지질도록 설명서-서천 1:50,000. 국립지질조사소.
- 서윤수, 문화희, 김인기, 김학협, 전성환, 지달현 (1982) 토양 중의 중금속 자연함유량에 관한 조사. 국립환경연구소보, 제4호, p. 189-198.
- 유순호, 김계훈, 현해남 (1985) 아연광산 주변 토양중 아연, 구리 및 연의 화학적 형태별 함량. 한국화학농학회지, 3권, p. 71-77.
- 이서래, 송기준 (1986) 온산공단 주변 농작물의 중금속 농도 조사. 한국환경농학회지, 5권, p. 43-47.
- 전효택, 최완주 (1992) 도시 및 산업환경 분진 및 토양중의 중금속 원소들의 분산에 관한 지구화학적 연구. 광산지질, 25권, p. 317-336.
- Culbard, E., Thornton, I., Watt, J., Moorcroft, S., Brooks, K. and Thompson, M. (1983) Metal contamination of dusts and soils in urban and rural households in the United Kingdom. Trace substances in environmental health, X VII. University of Missouri, Columbia. p. 236-241.
- Davies, D.J.A., Thornton, I., Watt, J.M., Culbard, E.B., Harvey, P.G. and Thomas, J.P.A. (1990) Lead intake and blood lead in two-year-old U.K. urban children. In: The science of the total environment, v. 90, p. 13-29.
- Fortescue, J.A.C.F. (1980) Environmental geochemistry. Springer-Verlag, p. 123-132.
- Jennett, J.C. (1989) Transport and distribution from mining, milling, and smelting operations in a forest ecosystem. Global pollution and health, p. 135-178.
- Kloke, A. (1979) Content of arsenic, cadmium, chromium, fluorine, lead, mercury, and nickel in plants grown on contaminated soil. Paper presented at United Nations-ECE Symp.
- Rose, A.W., Hawkes, H.E. and Webb, J.S. (1979) Geochemistry in mineral exploration. Academic Press, p. 549-581.
- Rump, H.H. and Krist, H. (1988) Laboratory manual for the examination of water, waste water, and soil. VCH Verlagsgesellschaft, 190p.
- Thornton, I. (1990) Soil contamination in urban areas, Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 82, p. 121-140.
- Xingfu Xian (1989) Effect of pH on chemical forms and plant availability of cadmium, zinc and lead in polluted soils. Water, air, and soil pollution, 45, p. 265-273.

1993년 2월 25일 원고접수



HT 3



WT 3

