

## 부산지역 토양중의 Cu, Pb, Zn, Cd, Mn의 지구화학적 분산

김진섭\* · 박맹언\*\* · 윤 일\*\*\*

### Geochemical Dispersion of Cu, Pb, Zn, Cd and Mn in Soils from the Pusan Area

Jin-Seop Kim\*, Maeng-Eon Park\*\* and Il Yun\*\*\*

**ABSTRACT** : Soils collected from pusan metropolitan city were analysed for Cu, Pb, Zn, Cd, Mn to determine their dispersion patterns, mode of occurrences and to investigate the pollution level of heavy metals by urbanization. Element couples of Zn-Cu and Pb-Cd showed good correlation respectively and pollution sources of Zn-Cu, and Pb-Cd were similar. Pb was highly enhanced in dense traffic areas. Soil chemistry around mineralized areas originating from basic host rocks are characterized by high content of Pb, Zn, Cu, Cd, Mn and As.

#### 서 론

지표환경에서 원소들의 재분포는 기반암의 물리화학적 풍화의 결과로 이루어진다. 토양은 암석의 풍화산물로서 토양중 미량원소들의 주요 출처는 그들이 유래된 모암이다. 지질환경 (암석, 토양, 지하수) 내에 존재하는 유해성 중금속 원소의 분포와 분산은 환경지구화학적 관점에서 관심의 대상이 되어왔다. 특히 광화대에서와 광산 폐수 등이 발생하는 지역에서의 토양은 중금속의 농집이 이루어지며 그 결과 토양내의 유독성 원소들의 분산은 지하수와 식물에 의해 이동되면서 인간의 건강에 큰 영향을 미치고 있음이 알려져 있다.

토양오염은 대기, 수질, 폐기물 등 다른 매체를 통해서 이루어지며 토양은 물, 대기와는 달리 그 조성이 매우 복잡하고 유해물질에 대한 반응도 다양하여 일단 오염되면 그 영향이 장기간 지속된다. 또한 대기오염이나 수질오염은 발생원으로부터 유해물질의 배출상황과 연계하여 배출현황을 개선하면 비교적 단기간에 오염이 치유되는 경우가 많은 반면 토양오염은 유해물질에 대한 정화 능력을

초과할 경우 유해물질의 부하상태를 개선해도 오염상태는 장기간 지속된다. 오염을 유발시키는 대표적인 중금속으로는 카드뮴, 구리, 납, 비소, 망간 등으로서 토양오염은 인간에게 직접적인 해를 끼치지 않지만, 농작물의 생육을 저해시킬 뿐만 아니라 오염된 농작물을 섭취하는 사람이나 오염된 지하수를 마시는 사람에게 치명적인 해를 입히는 간접오염이라는 점에서 대기오염이나 수질오염과는 성격을 달리한다.

박맹언과 김근수 (1997)는 부산지역 회동수원지 상류에 분포하는 납석 광산 일대의 토양오염 실태 연구를 통하여 Pb, Zn, Cu, Mn, Cd 등의 오염 특성을 보고한 바 있으나 토양의 유형과 지질 특성에 따른 분산 양상이 구체적으로 규명되어 있지 않은 실정이다.

본 연구는 부산시 일원 토양중의 인간의 건강에 잠재적인 영향을 미치는 필수미량원소 및 유독성원소에 속하는 중금속원소의 분석을 통하여 분산 특성을 유형별로 파악하고, 그 결과가 부산시 일대의 수질 및 대기오염 방지대책에 필요한 기초자료를 제공하는데 그 목적이 있다.

#### 지질 특성

부산지역의 지질은 주로 백악기 유천층군에 속하는 화산암 및 퇴적암과 불국사 관입암류인 화강암으로 크게 구분되며, 이들을 부정합으로 덮고 있는 제4기의 충적층이 분포하고 있다. 화산암류는 퇴적암층을 기반으로 하여, 이

\* 부산대학교 지질학과 (Department of Geology, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea)

\*\* 부경대학교 지구환경과학부 (Department of Applied Geology, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea)

\*\*\* 부산대학교 치의학과 (Department of Dentistry, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea)

를 덮거나 혹은 관입·접촉하는 백악기 말에 형성된 중성 및 산성화산암류로 구성된다. 유천층군의 안산암질암은 황령산, 구덕산, 구봉산, 다대포 일원 및 용호동에 분포하며, 사장석, 휘석, 각섬석, 자철석 등의 반정광물과 석기는 반정광물과 같은 광물로 구성되어있고 미정질 내지 은미정질이다. 산성암류인 유문암질암은 영도 봉래산, 해운대 장산에 분포하고 있다. 부산지역 백양산, 금정산, 모라동 일대에 나타나는 화강암질암의 주요 조암광물은 석영, 정장석, 사장석이며 부수분 광물로 각섬석, 흑운모, 인회석, 백운모 등이 나타난다. 황령산 서부에 소규모로 관입 분포하는 반려암은 염기성암이다. 화산암의 유리질 성분은 변질되어 정장석, 크리스토파라이트, 제올라이트, 점토광물로 이루어져 있다. 고철질광물인 휘석, 사장석 등을 많이 함유하는 염기성암은 주로 무색광물로 이루어진 화강암류인 산성암보다 상대적으로 높은 중금속원소값을 보여준다 (Rose *et al.*, 1979).

## 자료채취 및 분석

### 자료채취

부산시 전반에 걸친 중금속들의 분포 양상을 살펴보기 위해 이들 예상오염원 지역뿐만 아니라 비교대상 지역을 포함하여 공단지역 7개 지점, 도로 주변지역 10개 지점, 농경지역 8개 지점, 산지지역 16개 지점에서 0~5 cm 깊이의 표층 토양을 매월 1회씩 12개월 (1993. 5~1994. 4)에 걸쳐 채취하였다. 시료의 대표성을 유지시키기 위해 모종삽으로 25개의 부분시료를 정방형 격자 (격자점간 간격 1 m)의 각 격자점에서 채취하여 총 1 kg 이상이 되는 하나의 복합시료를 이용하였다 (Fig. 1).

### 자료처리

채취한 토양을 잘 분쇄하여 혼합한 후 통풍상태가 좋고 직사광선이 닿지 않는 장소에서 풍건시켰다. 이때 시료는 균일한 두께로 통풍이 잘 되게 헤쳐 놓았으며 건조된 토양은 표준체 (눈금 간격 2 mm)를 통해 직경 2 mm 이상의 돌이나 식물 뿌리 등을 제거함으로써 풍건세토로 만들었다. 이를 사분법으로 혼합하고 100 g을 취하여 분석용 시료로 하였다. 항목별 중금속 분석을 위한 시료에 토양 입자가 크거나 비중 차이가 있는 입자가 혼입되어 시료의 오차가 발생할 우려가 있을 경우에는 100 g의 분석용 시료 모두를 마쇄유발을 이용하여 100 mesh 정도로 분쇄하였다.

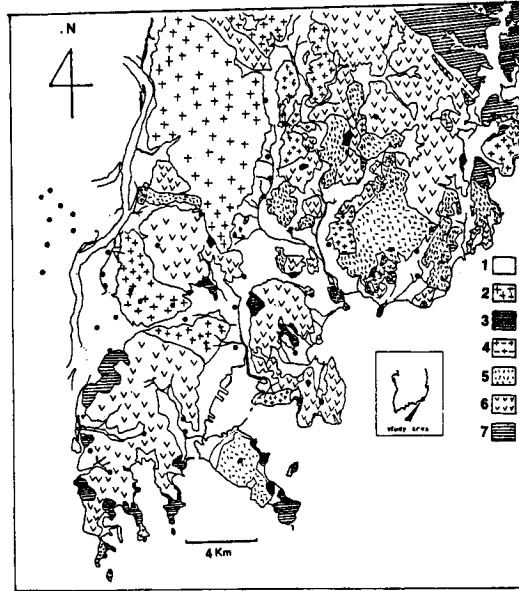


Fig. 1. Geological map of the studied area with sampling sites for measurement of soil contamination. 1; Alluvium, 2; Granitic rock, 3; Gabbro, 4; Granite porphyry, 5; Rhyolitic rock, 6; Andesitic rock, 7; Dadaepo formation.

### 중금속 분석

시료 10 g을 정밀히 취하여 100 ml 용량의 광구병 또는 삼각플라스크에 넣은 후 0.1 N HCl 50 ml를 가하였다. 항은 수평진탕기를 이용하여 30°C를 유지시키면서 1시간 동안 진탕시킨 다음 여과지 5종 B를 통해 여과시켰다. 여액 중 중금속 함량이 2 mg/l 이상일 경우 0.1 N HCl로 2 mg/l 이하가 되도록 희석 조절하였다. 이와 같이 전처리된 시료를 AAS로 개개의 중금속을 정량하였다. 원자흡광광도법에 이용된 개개의 중금속 표준액은 표준방법 (Standard methods)에 따라 조제하였다. 매달 채취된 토양 시료 중 개개 중금속 정량은 이상과 같은 실험을 5회 시행하여 평균치를 취하였다. 토양시료 채취는 매월 1회씩 시행하되 12개월 간에 걸쳐 채취되었으므로 실험결과에 제시된 토양중 중금속 함량은 60회 측정치의 평균치가 된다.

### 화학분석 결과 및 고찰

부산지역의 도시화와 산업활동에 따른 토양중의 중금속 이동 및 분산 특성을 규명하기 위하여 공업단지 지역, 도로변, 농경지 및 산지 토양을 지질환경의 특성과 대비한 뒤 41개소에서 채취하여 Pb, Mn, Zn, Cd, Cu 및 As의 함유량을 분석하였다.

**Table 1.** Concentration of heavy metals in soils from the Pusan area (unit in mg/kg).

		Cu	Pb	Zn	Cd	Mn	As
Industrial	Range	5.88~46.35	2.23~168.75	66.71~71.27	0.38~1.40	53.76~71.06	0.88~1.15
	Mean	23.72	80.74	69.75	0.67	62.05	1.01
	STD	11.35	60.14	60.14	0.33	6.32	0.08
		12.26	64.96	64.96	0.36	6.83	0.09
Roadside	Range	4.48~43.55	5.89~80.29	45.70~74.90	0.21~0.81	43.28~69.73	0.40~0.82
	Mean	21.02	42.73	62.94	0.44	57.61	0.61
	STD	12.7	28.66	10.32	0.19	10.07	0.14
		11.98	27.02	9.73	0.18	9.49	0.13
Agricultural	Range	2.47~16.49	1.39~26.18	17.96~41.95	0.08~0.31	34.72~68.90	0.42~0.62
	Mean	7.08	10.61	25.37	0.16	51.48	0.5
	STD	4.41	8.1	9.23	0.08	9.58	0.07
		4.12	7.59	8.64	0.07	8.96	0.07
Mountain	Range	0.81~7.85	1.25~25.67	5.44~71.75	0.08~0.41	19.80~65.54	0.00~1.03
	Mean	0.39	7.9	40.74	0.26	46.44	0.52
	STD	5.99	6.91	23.48	0.1	14.46	0.33
		5.79	6.67	22.68	0.1	13.97	0.31

화학분석 결과의 시료별 통계량을 Table 1에 나타내었다.

#### 구리 (Cu)

채광 및 제련활동, 판금 및 제강 등의 금속산업활동, 가정쓰레기의 소각, 비료나 살균제의 살포 등에서 기인하는 Cu는 인체에 필수원소이나 결핍시 초식 가축들에 질병을 야기시키지만, 동물 기관 내에 축적 되어도 빈혈, 구토, 설사 등의 질병이 야기된다 (송정자, 1983).

토양중의 구리함량은 비교적 낮으나 초염기성암이나 안산암 토양 내의 함량은  $2 \times 10^{-2}\%$ 에 달하기도 한다. 연구 대상 지역에서는 산지토양의 Cu가 0.39 ppm인 반면, 공단지역의 Cu는 23.32 ppm으로 우리나라 토양중 Cu의 자연함유량인 15.71 ppm (서윤수 등, 1982)보다 높은 편이다.

#### 납 (Pb)

도시환경에서의 Pb배출원은 매우 다양하다. 전기산업에 이용하는 맵납, 건축산업에 사용하는 연관, 자동차의 옥탄가를 높이기 위한 첨가제, Pb산화물이 함유된 저장배터리, 페인트, 그리고 석탄연료의 연소 등이다. 납중독은 신경, 조혈, 소화기, 내분비계통 및 뼈, 심장, 대뇌에 병변을 일으킨다.

토양 중의 납의 함량 변화는 비교적 크며, 토양에서의 평균함량은 17 ppm (Rose *et al.*, 1979), 우리나라 토양중의 자연함유량은 20 ppm (서윤수, 1982)으로 보고되고 있다.

공단지역, 도로변, 농경지, 산지 토양중 Pb의 평균은 각각 80.74, 42.73, 10.61, 7.9 ppm으로 이는 교통량이 많은 도로변과 공단지역의 Pb함량이 예상대로 다른 지역에 비하여 상당히 높게 나타난다.

#### 비소 (As)

비소는 의학, 농업, 목축업, 임업 및 공업 분야에서 광범위하게 사용되며, 특히 방충, 제초제와 도자기, 야금, 제철산업의 첨가제로 사용되고 있다. 비소는 독성이 크고  $As^{3+}$ 이 단백질 물질 일부와 친화력이 크기 때문에 신진대사에 장애를 주어 신경계통에 이상을 주는 것으로 알려져 있다.

토양중의 비소는 산업 활동에 의한 오염과 암석의 풍화 산물로서 연구 지역의 비소함량은 최대치가 1.15 ppm으로 Levinson, Rose *et al.*, 및 Pendias가 제시한 토양중 평균함량인 1.5, 7.5 및 11.3 ppm보다 낮은 편이다. 이는 pH와 Eh가 비교적 높은 환경에서 쉽게 용해되어 이동도가 크기 때문이다.

#### 카드뮴 (Cd)

도시환경에서의 Cd 배출원은 자동차 타이어의 마모, 인산비료, 장식산업, 그리고 산업용, 가정용 쓰레기의 소각 등이며, 카드뮴의 축적은 간장에 심한 피해를 유발하며 Cd의 과잉 섭취시에는 위장장애, 단백뇨, 피곤, 그리고 혈액량의 감소를 일으키며, 심장과 혈액순환에 영향을 준다. 토양 중의 카드뮴은 토양의 성인과 화학 조성 및 광물 조

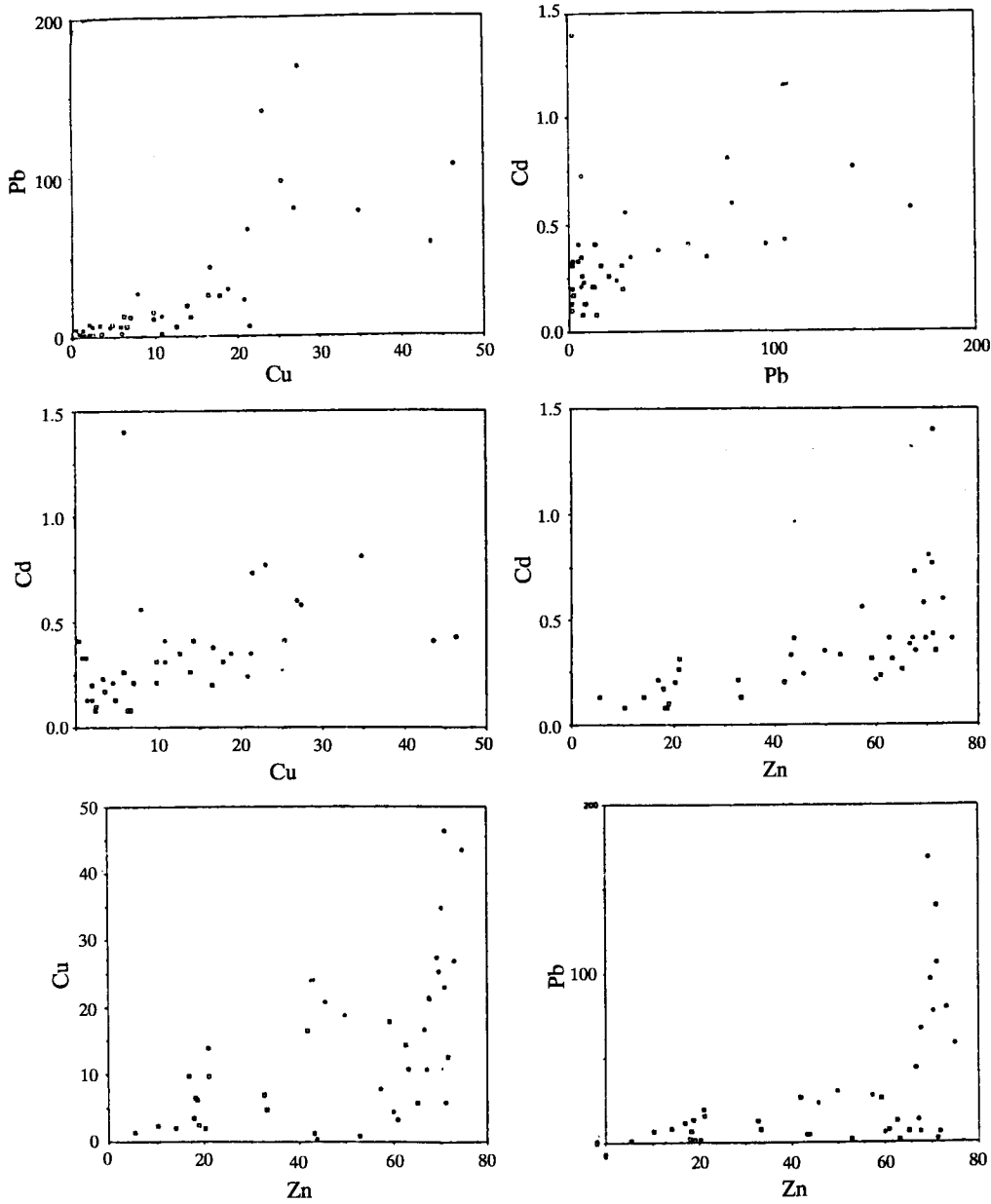
성 차이에 따라 다양하나 평균 함량은 0.5 ppm이며, 오염된 토양인 경우에는 수십ppm에 이른다.

토양중에 존재하는 Cd의 평균값은 시료특성별로 구분하면 공단지역 0.67, 도로변 0.44, 농경지 0.16, 산지 0.26 ppm이고, Mn은 62.05, 57.61, 51.48, 46.44 ppm, Zn의 평균은 각각 69.59, 62.94, 25.37, 40.74 ppm이다. Rose *et al.* (1979)의 토양중 Cd, Mn, Zn의 평균은 각각 0.1~

0.5, 320, 36 ppm이다. Kloke (1979)가 제시한 Cu, Pb, Zn, Cd에 대한 토양오염의 문턱값이 각각 100, 100, 300, 3 ppm인 것과 비교하면, 공단지역의 일부분을 제외한 대부분의 지역이 오염기준치를 초과하지 않았다.

**중금속원소들의 분산특성 및 오염양상**

원소간의 scatter diagram이 Fig. 2에 나타나 있다.



**Fig. 2.** Scatter diagram showing the relationship between elements of Cu, Pb, Zn and Cd. open circle; industrial area, solid circle; roadside, open square; agricultural area, solid square; mountain area.

**Table 2.** Average concentration of heavy metals in soils from the Pusan area and other cities (unit in mg/kg).

	Pusan	Seoul	Bucheon	Changhang	Onsan	Taeback	Geumsan
Cu	12.2	64	151	110	159	28	23
Pb	27.8	219	112	298	41	44	34
Zn	47.1	231	369	70	358	118	153
Cd	0.4	3.0	2.0	3.2	1.5	0.4	0.3

**Table 3.** Average concentration of As, Cu, Pb, Zn, Cd and Mn element in igneous, sedimentary rocks and soil (Rose *et al.*, 1979).

	Ultramafic	Basalt	Granodiorite	Granite	Sandstone	Shale	Soil
As	1	2	2	1.5	1	15	7.5
Cu	10	100	30	10	-	50	15
Pb	0.1	5	15	20	7	20	17
Zn	50	100	60	40	16	100	36
Cd	-	0.2	0.2	0.2	-	0.2	0.1-0.5
Mn	1300	2200	1200	500	-	850	320

Cu-Cd와 Cu-Pb는 특히 도로변, 농경지, 산지 토양에서 매우 좋은 양의 상관관계를 보여준다. Zn-Cd은 지구화학적 환경에서 원소간 수반관계가 매우 좋은 것으로 알려져 있으며 양의 상관관계를 보이고 있다. Zn-Pb도 공단지역을 제외한 모든 토양에서 역시 양의 상관관계를 보인다. 다른 원소간의 수반관계 (Cu-Zn, Cd-Pb, Pb-Cu, Cd-Cu)도 전체적으로 모두 좋은 양의 상관관계를 보인다. Cu와 Zn의 배출원이 금속산업활동에 기인하고, Pb와 Cd는 자동차의 배기가스와 타이어의 마모에 의해 주로 배출됨을 알 수 있다.

부산지역과 다른도시 즉, 대도시, 광산도시, 제련도시, 전원도시로 분류하여 연구된 지역 (전효택, 최원주, 1992) 간의 중금속 함량 비교값이 Table 2에, 지질환경, 특성에 따른 중금속의 평균함량을 Table 3에 도시하였다. 부산지역 중 농경지와 산지의 Pb함량이 우리나라 토양의 Pb 자연 함유량인 17.29 ppm을 초과하지 않았고 공단지역과 도로변의 Pb함량은 최고치 168.75 ppm으로 다소 높은 편이나 제련도시 장항의 평균치 298 ppm 보다는 낮은 값이다.

산업용 및 자동차 연료의 연소, 건축산업에서 이용되는 연관, 자동차 타이어 마모 및 금속산업활동 등과 같이 도시 환경에서 그 배출원이 다양하고 빈도가 큰 Pb, Zn, Cd, Cu, As, Mn 원소 등은 공업단지지역과 도로변에서 높게 나타났으며, 농경지와 산지토양 순으로 낮은 함량을 보이고 있다. 기반암의 잔류토양으로서 농경지 토양이 오염되지 않은 토양의 Cu, Zn 함량에 비해 약간 높은 값을 나타내는 것은 비료나 살균제의 살포와 각종 농기계 사용에 따른 결과로 해석된다. Zn 함량의 변화폭이 큰 것은 부산지역의 지질특성이 반영된 것으로서 토양의 근원암인 화강암

과 안산암의 화학조성과 그로 인한 점토광물의 구성비에 따른 중금속의 흡착정도 차이에 기인한 것으로 추정된다. 또한 천금속 광화대의 인근지역 산지토양은 모암의 지화학적 특성에 지배되어 높은 Zn 함량을 나타내기도 한다.

부산지역 토양의 중금속 오염정도가, 유사한 기원의 오염되지 않은 토양에서 연구된 평균함량과 대비할 때 공단지역 토양에서 Cu: 1.4배, Zn: 1.9배, Pb: 5.4배, Cd: 2.2배 높으며, 도로변 토양에서 Cu: 1.6배, Zn: 1.7배, Pb: 2.9배, Cd: 1.5배로서 공업단지지역 토양의 Pb가 특히 높게 나타났다. 또한 농경지와 산지토양은 평균함량과 유사하거나 약간 낮은 수치를 나타내며, Mn과 As의 함량은 특히 낮은 함량을 갖는다. 서울 및 수도권 위성도시에 대한 기존의 연구 결과와 대비할 때, 낮은 함량을 나타내며 이러한 결과는 해안에 위치한 도시이기 때문에 기상학적인 조건에 의해 오염원이 비산되어 희석된 것으로 해석된다.

## 사 사

이 논문은 전략광물자원 연구센터의 일부 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드린다. 이 논문의 심사를 통해 조언을 하여 주신 고려대학교 김동주 교수께 감사드립니다.

## 참고문헌

- 김주용, 전효택 (1993) 서울지역 토양과 분진중의 Cu, Pb, Zn, Cd의 지구화학적 분산. 한국자원공학회지 v. 30, p. 163-176.
- 박맹언, 김근수 (1997) 납석 광산에서 발생하는 토양 및 수질 오염 실태: 부산광역시 회동수원지 상류 지역. 환경과학회

- 지 (인쇄중).
- 서윤수, 문화회, 김인기, 김학엽, 전성환 (1992) 토양중의 중금속 자연함유량에 관한 조사. 국립환경연구소보, v. 4, p. 189-198.
- 환경처 (1993) 수질오염공정시험방법 (토양편). p. 311-325.
- Chon, H.T. and Choi, W.D. (1992) A geochemical study on dispersion of heavy metal elements in dusts and soils in urban and industrial environments. J. Korean Inst. Mining Geol., v. 25, p. 317-336.
- Chung In-Kyo, Hong Seong-Soo and Yun Il (1994) A survey of soil pollution in pusan city area. Yakhak Heiji, v. 38, p. 725-732.
- Levinson, A.A. (1974) Introduction to exploration geochemistry. 1st ed., Applied pub. Ltd., calgery, 163p.
- Pendias, A.K. (1984) Trace elements in soils and plants. 2nd ed., CRC Press, Roca Raton, 315p.
- Rose, A.W., Hawkes, H.E. and Webb, J.S. (1979) Geochemistry in mineral exploration. 1st ed., Academic Press, San Diego, p. 549-581.
- Thornton, I. (1990) Soil Contamination in urban areas. paleogeography, paleoclimatology and paleocology, v. 82, 121p.

---

1997년 4월 4일 원고접수