

울산 석유화학공단 지역내 불포화대 토양층의 구간별 중금속성분 분포 연구

유훈선, 정상용, 강동환, 김철*, 문종익*
부경대학교 환경지질학과, *동의과학대학 동의분석센터
e-mail : yuhunsun@dit.ac.kr

요 약 문

본 연구는 울산 석유화학공단 지역을 중심으로 여천공단과 용연공단의 불포화 토양층에서 지표면하 1.0m 지점까지 3구간(GL- 0~0.2m, 0.2~0.5m, 0.5~1.0m)으로 나누어 토양을 채취하여 토양환경보전법에서 규제하는 중금속 성분을 실내분석 하였다. 연구지역의 토양내 pH는 모든 구간에서 평균 6.9~7.0으로 나타났으며, 대체적으로 7.5~8.5 사이의 약알칼리성을 가지며 공장이 밀집한 지역에서는 pH 4.1~4.5 정도의 강한 산성을 나타내었다.

연구지역의 토양내 중금속은 Cd, Cu, Pb, As, Hg, Ni, Cr⁶⁺ 및 Zn 성분이 분석되었다. Zn와 Cr⁶⁺ 성분을 제외하고는 시료채취 구간별 함량의 차이는 거의 나타나지 않았다. Cr⁶⁺과 Zn 성분은 0~0.2m 구간에서 높은 함량을 나타내었다.

key word : 울산석유화학공단, 불포화대 토양층, 중금속

1. 서 론

산업의 발전과 함께 환경오염문제가 사회적으로 대두되고 있으며, 따라서 수질오염, 대기오염, 토양오염 등에 관한 연구가 계속 진행되고 있다. 토양오염조사는 토양 측정망과 정기적인 소유자 부담의 검사로 이루어지고 있으며, 측정망과 소유자 부담의 검사로는 공단지역내의 중금속성분의 분포를 조사하기에는 부족한 점이 많다.

산업발전예 따라 대량으로 배출되는 오염물질은 일부 토양에 허용한계이상으로 누적되어 토양의 기능을 상실시키고 있다(박용하 외, 1996). 토양 내에서 미량원소의 함량이 높게 나타나는 경우 일반적으로 생각해 볼 수 있는 원인들로는 모암이 광채이거나 2차 분산에 의한 농축의 경우로 동식물의 건강에 유해한 수준까지 이르게 되며, 건물의 건설과 파괴, 교통량의 증가, 제조업 및 산업폐기물의 처리 등 도시화 및 산업화에 따른 여러 요소들에 의한 경우가 있다(전효택 외, 1991). 산성비는 토양의 산성화를 촉진시킴으로써 토양에 오염되어 있는 중금속 원소들이 화학적 반응을 통해 다시 용해되어 지표수 및 지하수를 오염시켜 수질을 악화시키는 주요 요인이 되고 있다. 또한 토양에 흡착된 미량원소들은 토양입자들과 수반된 금속의 화학적 존재상태 및 수계의 물리·화학적 환경의 변화를 통해 탈착 혹은 용해되어 다시 수계에 순환되기 때문에 오염된 퇴적물은 지표수 및 지하수의 2차적인 오염원이 된다(이평구 외, 1999).

본 연구는 국내 최대 산업공단을 조성하고 있는 울산석유화학공단 일대를 대상으로 불포화대 토양층의 지표면하 수직구간별 중금속 성분의 분포를 조사하였다. 본 연구지역은 석유화학공업계열을

중심으로 기계, 전기전자, 비금속, 전력, 조립, 중화학공업, 자동차, 조선 등의 기업이 입주해 있다.

지질은 울산층이 주를 이루고 있으며, 본 연구지역의 서부 지역에 넓게 분포되어 있다. 이 층은 주로 세립과 세립질 사암으로 구성되어 있으며, 일부 화성암체와의 접촉부에서는 저변성작용을 받은 호온펠스도 관찰된다(박양대 외, 1968).

2. 본 론

2.1. 시료채취 및 분석

울산 석유화학공단 지역내 불포화대 토양층의 구간별 중금속성분 분포를 규명하기 위하여 석유화학공단을 중심으로 여천공단, 용연공단을 포함하여 연구하였다. 연구지역에 포함된 공단의 면적은 석유화학공단 7.2km²(3.0km×2.4km), 여천공단 20.8km²(5.2km×4km), 용연공단 23.52km²(4.2km×5.6km)에 해당한다. 연구지역내 토양시료채취를 위한 영역의 분할은 석유화학공단 500×400m, 여천공단 650×500m, 용연공단 700×700m 간격으로 분할하였다. 각 공단별로 분할된 영역 내에서 채취지점의 선정은 현장조사를 통해 영역의 대표성, 일반성을 잘 반영하는 지점으로 선정하였다. 각 공단별 토양시료채취지점은 각각 석유화학공단 27개 지점, 여천공단 25개 지점, 용연공단 26개 지점이며, 따라서 채취되어 분석된 토양시료의 개수는 234개이다.

토양시료는 Manual Sampler와 미국 EPA에서 토양시료채취장비로 추천되어 널리 사용되고 있는 Geoprobe System 540M을 사용하여 채취하였다. 이 장비는 타격식 침투기(Direct Push Tool, DPT)를 사용함으로써 공기와 물 등의 주입 없이도 시료의 심도별 채취가 가능하며, 또한 시료는 1회용 투명 Liner(PVC재질)에 채취되므로 시료의 손상이 적고 토양의 심도별 변화를 현장에서도 쉽게 파악할 수 있다.

채취된 토양시료의 전처리는 직사광선이 닿지 않는 곳에서 자연건조 시켜 눈금간격 2mm의 표준체로 체걸음(sieving)하여 0.1N HCl과 1N HCl을 사용하여 토양오염공정시험법에 의한 방법으로 중금속을 추출하여 원자흡광분광계(Varian Atomic Absorption Spectrometer 220FS)를 이용하여 Cd, Cu, Pb, As, Cr⁶⁺, Zn, Ni 성분의 함량을 분석하였으며, Hg은 NO₃을 사용하여 환류냉각장치에서 추출하여 토양오염공정시험법에 의한 방식으로 원자흡광분광계와 환원기화장치(Varian VGA-77)를 이용하여 분석하였다.

2.2. 중금속 성분별 분석결과

연구지역의 토양내 중금속 성분의 거동에 가장 크게 영향을 미치는 인자가 pH 이다. 따라서 본 연구에서는 채취된 토양시료의 pH값을 분석하였다. 연구지역의 토양내 pH값의 평균은 0.0~0.2m 구간에서는 6.9, 0.2~0.5m 구간에서는 7.0, 0.5~1.0m 구간에서는 6.9로 나타났다. 공장이 밀집한 지역에서는 pH 4.1~4.5 정도의 강한 산성을 나타내었다. 산성화의 원인은 공장에서 배출되어지는 황화물에 의한 것으로 판단되며, 이러한 지역에서는 강우시 토양내 중금속 성분의 용출이 다량 발생하여 오염의 가능성이 높을것으로 사료된다.

Cd은 일반적으로 Zn과 수반되어 나타나며, 주요 오염원은 광산폐수, 금속공장폐수, 자동차매연등이다. Cd의 함량은 여천공단 주변토양(윤연흥등, 2000)인 0.14ppm보다 높은 0.199ppm 나왔으며, 구간별로는 0~0.2m에서는 0.180ppm, 0.2~0.5m에서는 0.220ppm, 0.5~1.0m에서는 0.198ppm으로, 0.2~0.5m에서 가장 높은 값으로 나타났다(그림 1(상)).

As는 강한 독성이 있기 때문에 살균제, 제초제, 살충제, 살서제등과 같이 농약성분으로 사용되어 왔다. 토양 중 비소의 화학적 성질은 같은 질소족의 인산과 매우 유사하다. 인산화합물과 비소화

합물의 화학적 유사성으로 인해 토양 중 인산의 이동에 미치는 인자는 비소의 이동에도 영향을 미치게 된다. 따라서 Fe, Al, Ca 등은 토양 중 비소의 고정에도 대단히 중요하다. 인산과 같이 비소도 토양에 강하게 고정되기 때문에 토양 중 비소의 집적은 보통 0.1m에서 발견된다. 그러나 고정이나 결합성분이 없을 경우에는 더 깊은 심토층까지 용탈될 수 있다. 본 연구지역에서는 평균 0.148ppm으로 나타났으며, 0~0.2m 구간에서는 0.168ppm, 0.2~0.5m 구간에서는 0.127ppm, 0.5~1.0m 구간에서는 0.150ppm이 검출되었다(그림 1(상)).

Hg은 금속 중에서 유일하게 상온에서 액체 상태이며 기화하는 성질이 있다. 수은은 석탄과 석유가 연소할 때 공기 중에 방출되며, 수은이 함유된 암석이나 광물의 풍화에 의해 물속에서 용해되어 나온다. 토양 중에서 금속성 수은이 수은인산염, 수은탄산염, 수은황화물로 변형되면 이동이 억제된다. 그 외에는 토양유기물과 결합하여 고정되어지며, 기체상태로 증발되어 토양으로부터 소멸된다. 본 연구지역에서의 수은 함량은 평균 0.450ppm으로 나타났으며, 0~0.2m 구간에서는 0.435ppm, 0.2~0.5m 구간에서는 0.499ppm이 검출되었으며, 0.5~1.0m 구간에서는 0.417ppm이 검출되었다(그림 1(상)).

Cr⁺⁶은 토양, 자연수, 지질계, 생물계에서 이온전하, 용해성, 독성, 이동성이 상반되는 2개의 전자가(3가, 6가)로 존재한다. 토양 크롬의 함량은 보통 100~200ppm인데 사문암질 토양은 3,000ppm 정도이며, 많을 경우에는 46,000ppm 정도에 이르기도 한다. 하지만 대부분 독성이 없는 3가 크롬 또는 난용성염으로 존재하여 작물에 피해를 끼치는 일은 거의 없다. 본 연구지역의 6가 크롬 함량은 평균 0.629ppm으로 검출되었으며, 0~0.2m 구간에서 0.758ppm, 0.2~0.5m 구간에서 0.482ppm, 0.5~1.0m 구간에서는 0.647ppm으로 나타났다(그림 1(상)).

Cu는 토양내에서 주로 황화물의 형태로 존재한다. 일반토양에 포함된 Cu의 형태는 보통 유기물과의 결합, 규산염, Mn 산화물, Fe 산화물과 결합되어 있으며, 그 분포는 아래로 내려갈수록 유기형은 크게 줄어들고 규산염 또는 산화물과의 결합이 증가한다. 연구지역에서의 Cu 함량은 평균 4.072ppm으로 나타났으며, 0~0.2m 구간에서 4.121ppm으로 가장 높게 나타났으며, 0.2~0.5m 구간에서는 4.086ppm, 0.5~1.0m에서는 4.008ppm으로 나타났다. 지표채워심도가 깊어질수록 Cu의 농도가 감소함을 알 수 있었다. 이는 불포화 토양층에서 Cu의 수직적인 거동이 원활하지 못함을 보여주는 것이다(그림 1(하)).

Pb은 보통 상대적으로 낮은 이동을 보이며, Mn-Fe 산화물에 흡착되어 이동성이 저하되지만 용해성 유기화합물이나 음이온화합물의 형성에 의하여 이동성이 좋아지기도 한다. 일반적인 토양 중 Pb 함량은 낮은 편이다. 토양내 Pb 성분의 주 오염원은 축전지제조업, 조선공업, 도료업, 도자기업, 비산연(농약)등에 의한 것으로 알려져 있지만 휘발유의 안티노크제로 사용되는 경우 유기연(4메틸납, 4에틸납 등)이 가장 주요한 오염원이다. 여천공단 주변토양내 Pb 성분의 평균 함량은 3.9ppm으로 나타났으며, 본 연구지역에서는 평균 9.376ppm으로 여천공단보다 2배 이상의 함량을 나타내었다. 본 연구지역에서 구간별 Pb의 함량은 0~0.2m 구간에서는 10.149ppm으로 가장 높게 나타났으며, 0.2~0.5m 구간에서는 8.333ppm으로 가장 낮게 검출되었고, 0.5~1.0m 구간에서는 9.647ppm으로 검출되었다(그림 1(하)).

연구지역의 토양 내 Zn 함량은 대체로 10~30ppm 정도이나 현무암 풍화토에서는 300ppm까지 존재하기도 한다. Zn은 이온의 크기가 Fe²⁺와 Mg²⁺과 비슷하므로 광물구조에서 이들과 동형치환에 의하여 일부 대체되어지기도 한다. 본 연구지역에서는 Zn 함량이 17.065ppm으로서 여천공단 주변 토양에서의 Zn 함량(6.7ppm)에 비해 2배 이상 높게 나타났으며, 0~0.2m 구간에서는 19.755ppm, 0.2~0.5m 구간에서는 15.337ppm, 0.5~1.0m 구간에서는 16.103ppm이 검출되었다(그림 1(하)).

토양 중 Ni의 함량은 5~500ppm 정도이며, 사문석질 토양에서는 훨씬 많은 300~700ppm 이 함유되기도 한다. Ni은 2가의 양이온으로 토양에 존재하며 토양복합체에 잘 흡착된다. 또한 휘발유 에도 함유되어 있어 교통량이 많은 지역에서 높게 검출된다. 본 연구지역에서의 Ni 함량은 평균 6.559ppm으로 검출되었고, 0~0.2m 구간에서는 6.759ppm, 0.2~0.5m 구간에서는 6.676ppm, 0.5~1.0m 구간에서는 6.241ppm이 나타났다(그림 1(하)).

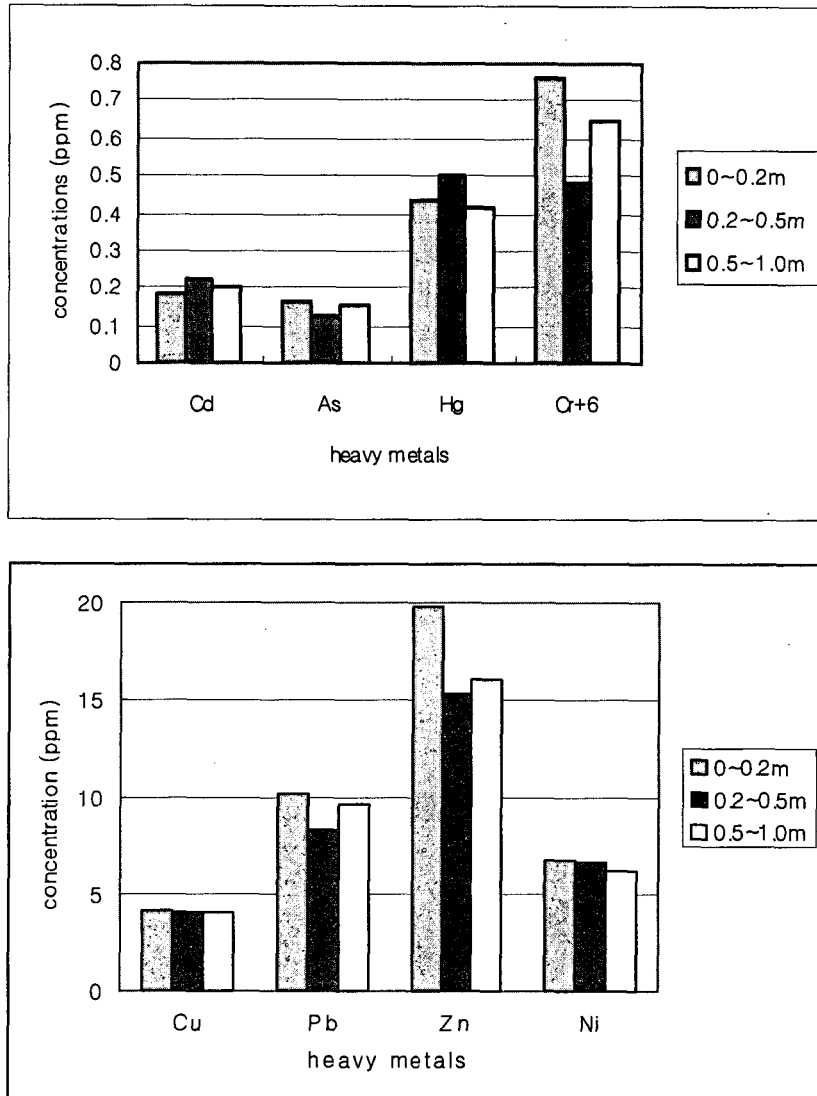


그림 1. 연구지역의 토양시료채취구간별 중금속 성분함량 히스토그램.

3. 결론

1. 연구지역의 토양내 pH는 모든 구간에서 평균 6.9~7.0으로 나타났으며, 대체적으로 7.5~8.5사이의 약알칼리성을 가지며 공장이 밀집한 지역에서는 pH 4.1~4.5 정도의 강한 산성을 나타내었다. 산성화의 원인은 공장에서 배출되어지는 황화물에 의한 것으로 판단되며, 이러한 지역에서는 강우시 중금속 성분이 다량 용출될 것으로 사료된다.

2. 연구지역내 토양의 중금속 성분 분석결과, Cd, Cu, Pb, As, Hg, Ni는 대체적으로 구간별 중금속성분 함량이 비슷한 경향을 보이고 있으며, Cr⁺⁶는 수직구간별로 차이를 나타내었다. Cr⁺⁶의 함

량은 0~0.2m 구간에서 0.758ppm, 0.2~0.5m 구간에서 0.482ppm, 0.5~1.0m 구간에서는 0.647ppm으로 나타났다. Zn은 0.2~0.5m와 0.5~1.0m 구간이 비슷한 값으로 나타났으며, 0~0.2m 구간에서는 19.755ppm으로서 다른 구간에 비해 높게 나타났다.

3. 연구지역의 토양내 중금속 성분의 시료채취 구간별 상대적인 함량값을 비교하여 분석한 결과, 0~0.2m 구간에서는 $Zn > Pb > Ni > Cu > Cr^{+6} > Hg > Cd > As$ 의 순으로 나타났으며, 0.2~0.5m 구간에서는 $Zn > Pb > Ni > Cu > Hg > Cr^{+6} > Cd > As$ 의 순으로 나타났다. 그리고, 0.5~1.0m 구간에서는 $Zn > Pb > Ni > Cu > Cr^{+6} > Hg > Cd > As$ 의 순으로 나타났다. Hg과 Cr^{+6} 을 제외하고는 상대적인 함량비의 변화는 나타나지 않았다.

4. 감사의 글

본 연구는 2002년 환경부 주관 한국환경기술진흥원 “차세대핵심환경기술개발사업 - 울산산업 지역의 토양/지하수 오염우심지역 Inventory 구축”의 일환으로 수행되었습니다.

5. 참고문헌

- 1) 박용하, 윤정호, 이승희, 김강석, 토양오염지표에 의한 국내 토양의 중금속과 비소 오염도 및 향후 전망, 한국토양환경학회지, 1(1), p.56-65, 1996.
- 2) 박양대, 윤형대, 울산도폭, 국립지질조사서, 20p, 1968.
- 3) 이평구, 이재호, 도로변 토양의 오염 특성과 Pb, Zn, Cd 및 Mn의 침출거동에 미치는 pH와 반응시간의 영향, 자원환경지질학회지, 32(1), p.53-62, 1999.
- 4) 윤연흥, 박돈희, 김용웅, 조완현, 박천영, 윤정한, 여천공단 주변 토양의 중금속함량에 관한 연구, 자원환경지질학회지, 33(5), p.379-389, 2000.
- 5) 전효택, 정명채, 함우라늄 흑색세일 분포지역에서의 유독성 원소들의 분산에 관한 지구화학적 연구, 광산지질학회지, 24(3), p.245-260, 1991.