

溫山工團 주변토양의 重金屬 농도조사

李 瑞 來* · 宋 基 俊**

(1985년 9월 5일 접수)

A Survey on the Heavy Metal Concentration of Soil Samples around Onsan Industrial Complex

Su-Rae Lee* and Ki-Joon Song**

Abstract

In order to investigate the pollution potential of soils after the construction of Onsan Industrial Complex(non-ferrous metal refineries), concentrations of hazardous heavy metals were analyzed for soil samples collected from paddy, upland, orchard and forest soils around the Complex during the period of March 1978 to May 1979. The results are summarized as follows.

1) The concentrations of heavy metals (air-dry basis) for cultivated soil samples from 46 sites were obtained in the range of trace—9.3 ppm As, trace—0.6 ppm Cd, 4~22 ppm Cu, trace—0.37 ppm Hg, 6~43 ppm Pb and 27~93 ppm Zn, which were regarded as non-polluted when compared with the whole Korea data for non-polluted paddy soils.

2) When the heavy metal concentrations were compared with respect to paddy, upland and orchard soils, no significant difference was observed in As, Cd, Cu and Zn whereas significant difference was observed in Hg and Pb. When they were compared with respect to region surrounding the Complex, no significant difference was observed in As, Cd, Hg whereas significant difference was observed in Cu and Pb.

3) Soil samples from several sites near Korea Zinc Refinery were contaminated with Cd, Pb and Zn, due to the accidental emission during its testing operation. Any further contamination was not observed after regular operation of the Refinery.

서 론

溫山工業團地에는 각종 非鐵金屬공업을 비롯하여 木材공업, 精油공업등의 공장이 들어서고 있다. 이들 시

설에서 배출하게 될 粉塵, 煤煙과 廢水는 間接적으로 공단 주변의 土壤, 地上植物과 沿岸水質을 오염시키게 될 것이다. 특히 대단위 공업단지가 造成되던 그 주변의 환경오염이 가속화되어 公害紛爭의 큰 요인이 될 수 있다.^(1,2) 더욱이 非鐵金屬 공업은 유해한 重金屬의 배

*梨花女子大學校 食品營養學科 (Department of Food & Nutrition, Ewha Woman's University, Seoul 120)
**韓國人蔘煙草研究所 耕作試驗場 (Korea Ginseng & Tobacco Research Institute, Banwol, Kyonggi 170-31)

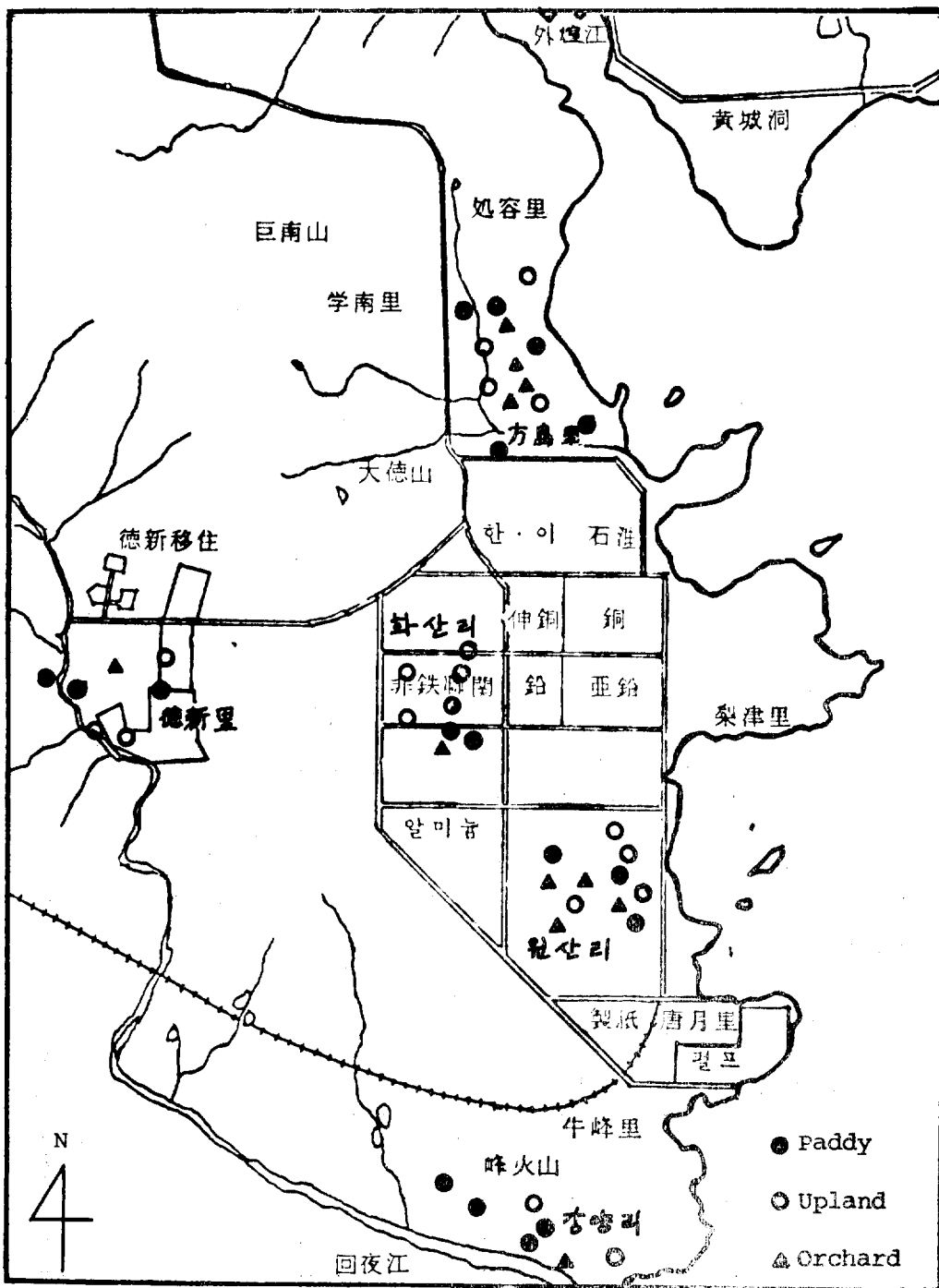


Fig. 1. Sampling sites of farm soils around Onsan Industrial Complex

출원으로 잘 알려져 있으므로 濶山工團의 오염은 자별한 주의를 요하고 있다.

따라서 본 조사는 濶山工團이 正常稼動되었을 때 발생될 수 있는 汚染상태를 觀察하는데 필요한 基礎資料를 제공하려는 목적으로 工團建設중인 1978~9 년도에 이미 착수되었다. (3) 최근에 들어와 濶山工團의 公害문제가 논의되고 있고 重金屬의 오염이 매우 우려되므로 環境시료인 土壤에 대한 조사결과를 정리하여 이에 보고하는 바이다.

조사시료 및 방법

1. 시료 채취지점 및 시기

경남 울주군 온산면 온산공업단지에 가까운 4개 부락을 단지 조성에 의한 오염 대상지역으로 가상하고 이곳에서 비교적 떨어져 있는 1개 부락을 對照 구역으로 설정하여 이들 구역내의 農耕地에서 시료 채취지점을 설정하였다. 시료 채취지점은 Fig. 1과 같이 방도리 지역에서 13개 지점, 덕신리 지역에서 7개 지점, 화산리 지역에서 8개 지점, 원산리 지역에서 11개 지점과 강양리 지역에서 7개 지점, 합계 46개 지점이며 1978년 3월, 9월과 12월 3회에 걸쳐 시료를 채취하였다. 1979년 3월과 5월에는 금속채련소 인접지역의 입야 및 농경지 17개 지점에서 Fig. 2와 같이 시료를 채취하였다.

2. 시료 채취방법

토양시료는 선정된 지점에서 30 m² 정도의 구역을 설정하고 지그재그형으로 20여개소에서 表土 15 cm 층을 취하여 혼합하였다. 채취한 시료는 風乾한 후 분쇄하여 2 mm 체를 통과시키고 이중 50 g 정도를 다시 agate mortar로 100메쉬 이하로 분쇄하여 중금속 분석에 제공하였다.

3. 중금속 분석방법

1) 비소(As)

日本公害分析指針(4)에 준하여 濕式분해(질산, 황산,

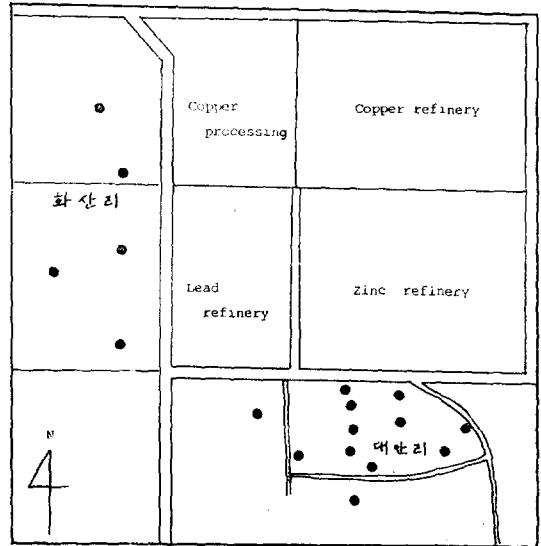


Fig. 2. Sampling sites of soils near metal refineries in Onsan Industrial Complex

과염소산 사용)를 시킨 후 AOAC 公定法(6)에 준하여 총 비소농도를 510 nm에서 比色定量하였다.

2) 수은(Hg)

日本公害分析指針(4)에 준하여 濕式분해(질산, 황산 사용)를 시킨 후 AOAC 公定法(6)에 의한 flameless atomic absorption method에 준하여 총 수은농도를 정량하였다. 원자흡광광도계는 Varian Techtron AA 175 모델로서 가동조건은 wavelength 253.7 nm, spectral band width 0.5 nm, lamp current 3 mA, air flow rate 2L/min이었다.

3) 기타 중금속(Cd, Cu, Pb, Zn)

土壤分析法(7,8)에 준하여 濕式분해(질산, 과염소산, 플루오르산 사용)를 시킨 후 APDC-MIBK 추출법을 거쳐 원자흡광분석법에 의하여 각종 중금속의 총 농도를 정량하였다. 원자흡광 광도계는 Varian Techtron AA 175 모델로서 가동조건은 다음과 같다.

Table 1. Operating conditions of atomic absorption spectrophotometer

Element	Lamp current	Fuel support	Wavelength (nm)	Spectral band width (nm)
Cd	3.5	Acetylene-air	228.8	0.5
Cu	3.5	Acetylene-air	324.8	0.5
Pb	5.0	Acetylene-air	217.0	0.5
Zn	5.0	Acetylene-air	213.9	0.5

조사결과 및 고찰

1. 조사지역의 개요

본 조사지역을 포함한 울산 및 영일만 일대는 제 3기 地層이 분포되어 있는 지역으로서 구성암석은 고화가 불충분한 砂岩, 粘板岩, 礫岩 등으로 되어 있다. 그러나 곳에 따라 熔岩類 岩床의 등반도 우세한 것으로 보고되고 있다.

국립지질조사소의 보고⁽⁹⁾에 의하면 방도리와 화산리는 그 母岩이 화강암인 대정리 角閃石으로 되어 있고 덕신리는 제 3기 新羅統의 礫岩층에 해당하는 회색점판암 등이 화강암 분출에 따른 열작용으로 접촉변성작용을 받아 hornfels 화한 礫岩층의 일부이다. 또한 원산리는 대정리 각섬석 화강암 지대를 貫入한 花崗鐵綠斑岩을 모암으로 하고 있으며 강양리는 안산반암을 모암으로 하고 있는 등 토양생성에 있어서 그 母岩을 달리하고 있다. 따라서 모암에 따른 중금속의 농도가 다를 것으로 예상된다.

토양의 肥沃度나 組成에 있어서 일반적으로 발토양은 母岩과의 관계가 밀접하나 논토양은 하천에 의한 퇴적으로 이루어진 河成沖積 토양임으로 밭에 비해 그 모암과의 관계가 적은 편이다. 방도리와 화산리 토양은 당월리, 덕신리의 토양에 비해 대체적으로 척박한 편이었다.

이곳의 지형은 뚜렷한 山系의 발달을 볼 수 없었고 서북부의 華壯山(해발 361 m)이 해발 200 m를 넘는 단 하나의 산이며 공단을 통과하는 河川의 발달도 별로 없었다. 다만 강양리 남쪽의 回夜江 주변에는 약간의 沖積地를 이루고 있을 뿐이다. 따라서 온산공단 주변의 농경지 토양은 해안 가까이 건설될 공장의 폐수에 의한 오염가능성은 매우 적고 공장에서 배출되는 粉塵 및 煤煙에 의한 오염이 우려된다.

2. 농경지 토양의 중금속 농도

1978년 3월, 9월과 12월 3차례 걸쳐 온산공업단지 주변의 田畝 및 과수원 토양 중 중금속의 농도를 분석한 결과는 Table 2와 같다. 조사기간이 끝날 무렵 亞鉛제련소만이 시운전에 들어갔으며 다른 공장들은 건설중이었다. 따라서 본 조사결과는 오염되지 않은 상태의 공단주변 농경지 토양의 중금속 농도를 말해주는 것이라 하겠다. 우리 나라 논토양의 중금속 自然含有量을 보면 Table 3과 같다.⁽¹⁰⁾

조사지역의 토양중 비소의 농도는 혼적~9.3 ppm 이었고 평균치는 3.5 ppm 이었다. 이러한 결과는 한국 논토양의 평균농도인 4.8 ppm 과 비슷하다고 볼 수 있

Table 2. Heavy metal concentration of farm surface soils around Onsan Industrial Complex

(Unit : ppm on air-dry basis)

Concentration	As	Cd	Cu	Hg	Pb	Zn
Minimum	<0.6	<0.1	3.6	<0.01	6.6	27.0
Maximum	9.3	0.6	22.4	0.37	43.4	93.0
Mean	3.5	0.1	11.1	0.05	26.2	56.6
Standard deviation	2.2	—	4.2	0.07	6.1	15.9

Soil samples were taken 3 times in March, September and December of 1978 from 46 different sites.

Table 3. Natural background concentration of heavy metals in Korean paddy soils⁽¹⁰⁾ (Unit : ppm on air-dry basis)

Metal	Whole Korea		Gyeongnam Province	
	Range	Mean	Range	Mean
As	0.5~49.2	4.8	1.1~5.5	2.7
Cd	0.01~1.1	0.14	0.07~0.24	0.09
Cu	2.4~47.0	15.7	7.8~31.5	15.5
Hg	0.004~0.42	0.09	0.02~0.42	0.06
Pb	5.1~78.8	17.3	5.1~20.7	19.2
Zn	12.2~91.6	40.4	14.5~49.5	49.6

다. 한편 일본에 있어서 경작지 토양의 概況조사에 의한 비소의 평균농도⁽¹¹⁾는 9.2 ppm 이며 비소제를 사용했거나 광산폐수가 流入되는 경우에는 비소가 축적되는 경우가 있다고 한다.

카드뮴의 평균농도는 0.1 ppm 이었고 최고농도는 0.6 ppm 이었다. 이 결과는 한국 논토양의 평균농도인 0.14 ppm 과 비교될 수 있다. 地殼중 카드뮴의 농도인 Clark 數는 0.15 ppm 이며 보통 토양은 1 ppm 이하라고 한다. 일본에 있어서 카드뮴 汚染지구의 토양중 농도⁽¹²⁾는 1~60 ppm 이었다고 한다. 한편 국내에 散在되어 있는 亞鉛광산 주변에서 중금속으로 오염되었다고 판단되는 논토양의 카드뮴 농도는 평균 6.6ppm(범위 0.5~52.8 ppm)이었다고 하므로⁽¹¹⁾ 瀝山지역의 토양은 이보다 훨씬 낮은 농도로써 카드뮴으로 전혀 오염되지 않은 상태이다.

카드뮴은 아연과 함께 產出되며 閃亞鉛鑛에는 보통 0.5% 정도 함유되어 있어 아연 製鍊時 그의 대부분이 부산물로 회수되지만 소량은 부득이 폐수나 배출가스에 배출되어 카드뮴公害의 원인이 될 수 있다. 또한 석

탄중에는 50 ppm, 原油중에는 0.01 ppm 정도의 카드뮴이 함유되어 있으므로 이들 연료의 연소시 카드뮴이 대기중에 배출될 수도 있다. 더우기 카드뮴은 일본에서 이따이이따이病을 발생시켰기 때문에 특별한 주의 를 요하는 중금속이다.

구리의 농도는 4~22 ppm의 범위를 나타냈고 평균 11.1 ppm이었다. 국내에서 전국 농토양의 구리함량은 평균 16 ppm(범위 2~47 ppm)이었다.⁽¹⁰⁾ Krauskopf에 의하면⁽¹²⁾ 地殼중 구리의 농도는 55 ppm으로서 화강암은 10 ppm, 현무암은 100 ppm, 석회암은 4 ppm, 사암은 30 ppm, 전관암은 45 ppm이며 토양중에는 10~80 ppm 범위라고 한다. 한편 일본에서는 농약을 사용하지 않는 농경지 토양에서 10~150 ppm의 구리가 검출되었다고 한다. 이러한 자료와 비교해 볼 때 溫山지역의 구리농도는 오염의 징후가 없었다.

수은의 농도범위는 흔적~0.37 ppm이었고 평균치는 0.05 ppm이었다. 일본에 있어서 전국토양에 대하여 1973년에 조사한 수은의 평균농도는 0.33 ppm이었으며 국내에서 전국 농토양의 수은농도는 평균 0.09 ppm(범위 불검출~0.42 ppm)이었음에 비추어 볼 때 수은 오염의 징후는 전혀 찾아볼 수 없었다.

납의 농도범위는 7~43 ppm이었고 평균치는 26.2 ppm이었다. Talyer에 의하면 地殼중 납의 농도는 12.5 ppm이고 Swain에 의하면 보통 토양중에 2~200 ppm의 납이 함유되어 있다고 한다. 국내에 있어서 농 토양의 납함량은 평균 17 ppm(범위 5~79 ppm)이었고 아연광산 주변에서 오염된 토양의 납함량은 평균 116 ppm, 최고 450 ppm이었다. 따라서 온산지역은 납 오염의 징후가 없다고 볼 수 있다.

아연의 농도범위는 27~93 ppm이었고 평균치는 56.6 ppm이었다. 일반적으로 토양중 아연의 농도는 10~300 ppm으로 보고되고 있으며 일본에서 조사된 바에 의하면 非汚染지역은 0~200 ppm, 아연에 의한 汚染지역은 300~2,000 ppm이었다고 한다. 국내에 있어서 전국 농토양의 아연농도는 평균 40 ppm(범위 12~92ppm)

이었고,⁽¹⁰⁾ 아연광산 주변의 농토양은 평균 250 ppm, 최고 847 ppm이었다고 한다.⁽¹¹⁾ 온산공단에는 아연제련소가 있는만큼 아연에 의한 환경오염을 잘 감시해야 될 것이다.

본 논문에서 우리나라 농토양에 대한 중금속 분석결과⁽¹¹⁾에는 경남지역에 대한 수치가 나왔으나 합천군과의령군에 국한된 분석치이므로 오히려 전국시료에 대한 분석치와 비교하였다.

3. 土壤別 및 지역별 중금속 농도

온산지역 토양에 대한 분석결과를 논, 밭, 과수원의 세가지 토양별로 표현한 결과는 Table 4와 같다. 중금속중에서 As, Cu, Zn은 토양에 따라 有意差를 볼 수 없었으며 Cd는 定量數値가 매우 낮아 통계처리를 하지 못하였다. 한편 Hg와 Pb는 토양에 따라 有意的인 差異가 나타났다. 즉 Hg는 농토양이 밭토양이나 과수원 토양보다 높았으며 Pb는 농토양과 밭토양이 과수원 토양보다 약간 높았다. 일반적으로 과수원에는 많은 농약을 사용해 왔기 때문에 중금속 汚染을 걱정했으나 논, 밭토양과 비교할 때 별 차이가 없었다.

분석결과를 조사대상의 里單位 지역에 따라 표현한 결과는 Table 5와 같다. 중금속중에서 As, Hg는 지역에 따라 有意差를 볼 수 없었으며 Cd는 定量數値가 매우 낮아 통계처리를 하지 못하였다. 한편 Cu, Pb, Zn은 지역에 따라 有意的인 차이가 나타났다. 그러나 이들 중금속에 의하여 汚染된 것으로 생각되는 지역은 찾아볼 수 없었다.

4. 금속제련소 인접토양의 중금속 농도

溫山공업단지내의 각종 非鐵金屬 제련소 및 가공공장의 가동에 따라 인접지역이 중금속에 의하여 오염되지 않을까 우려되어 해당공장에 인접한 지점에서 1979년 3월과 5월 2회에 걸쳐 토양시료를 채취한 다음 중금속 농도를 분석한 결과는 Table 6과 같다.

제련소 인접지역인 대안리와 화산리의 토양중 중금

Table 4. Heavy metal concentration of farm surface soils around Onsan Industrial Complex by soil uses (Unit : ppm on air-dry basis)

Soil use	Number of site	As	Cd	Cu	Hg	Pb	Zn
Paddy soil	18	2.8±2.0 ^{NS}	0.1	10.3±3.9 ^{NS}	0.11±0.10 ^b	28.1±5.8 ^a	52.1±11.2 ^{NS}
Upland soil	17	3.6±2.0 ^{NS}	0.1	11.0±3.9 ^{NS}	0.03±0.03 ^a	27.1±5.4 ^a	54.9±14.0 ^{NS}
Orchard soil	11	4.3±2.0 ^{NS}	0.1	12.7±4.2 ^{NS}	0.03±0.03 ^a	22.4±5.9 ^b	62.3±16.3 ^{NS}

*Values are mean±standard deviation.

Any two means followed by a common letter are not significantly different at 1% level by Scheffé's test, NS: not significantly different at 5% level by Scheffé's test.

Table 5. Heavy metal concentration of farm surface soils around Onsan Industrial Complex by region
(Unit : ppm on air-dry basis)

Region	Number of site	As	Cd	Cu	Hg	Pb	Zn
Bangdo-ri	13	3.7±2.3 ^{NS}	0.1	10.5±2.4 ^a	0.06±0.07 ^{NS}	24.1±6.6 ^a	46.8±12.2
Ducksin-ri	7	4.8±2.3 ^{NS}	0.1	14.8±3.4 ^b	0.05±0.08 ^{NS}	30.6±4.3 ^b	62.9±10.2 ^a
Hwasan-ri	8	1.9±1.1 ^{NS}	0.1	6.0±1.4 ^a	0.07±0.08 ^{NS}	29.0±6.8 ^b	57.4±10.0 ^c
Wonsan-ri	11	4.3±1.7 ^{NS}	0.1	12.0±3.7 ^{ac}	0.05±0.07 ^{NS}	24.8±4.3 ^a	60.8±15.1 ^{ab}
Gangyang-ri	7	2.5±1.1 ^{NS}	0.1	14.1±3.4 ^{bc}	0.04±0.04 ^{NS}	24.7±5.0 ^a	58.2±16.5 ^{bc}

*Values are mean±standard deviation.

Any means followed by a common letter are not significantly different at 1% level by Scheffé's test. NS: not significantly different at 5% level by Scheffé's test.

Table 6. Heavy metal concentration of surface soils near Korea Zinc Refinery in Onsan Industrial Complex
(Unit : ppm on air-dry basis)

Area	Concentration	As	Cd	Cu	Hg	Pb	Zn
Daean-ri (12 sites)	Minimum	<0.6	<0.1	4.6	0.01	19.4	56.0
	Maximum	6.0	2.3	14.2	0.17	35.6	580.0
	Mean	3.2	0.7	8.5	0.07	26.6	214.5
Hwasan-ri (5 sites)	Minimum	0.7	<0.1	2.5	0.01	21.8	51.0
	Maximum	7.0	0.2	6.1	0.17	135.0	340.0
	Mean	2.3	0.1	4.7	0.07	37.3	100.5
Onsan maximum concentration		9.3	0.6	22.4	0.37	43.4	93.0
Number of sites exceeding Onsan maximum		0	6	0	0	1	13
Maximum of whole Korea		49.2	1.1	47.0	0.42	78.8	91.6
Number of sites exceeding Korea maximum		0	3	0	0	1	13

*Samples were taken twice in March and May 1979, soon after regular operation of the Refinery.

속 농도를 보면 카드뮴, 납 그리고 아연에 있어서 1978년중에 측정된 溫山지역 최고치보다 높게 나타난 지점이 여러곳 나타났다. 이러한 현상은 전국 농토양의 최고농도와 비교하더라도 같은 경향을 보여주었다. 그러나 제련소와의 거리에 따른 상관관계는 찾아 볼 수 없었다.

온산공단의 亞鉛제련소는 연간 5만톤의 亞鉛塊 생산능력을 가지는 공장으로서 1978년 3월부터 시운전에 들어갔고 동년 11월 하순 준공될 때까지 여러 차례에 걸친 기계고장과 작업사고에 의하여 粉塵 또는 폐기물 排出의 돌발적인 사고가 발생한 것으로 기록되어 있다. 그러나 그 이후에는 正常가동으로 들어가 돌발적인 사고는 없었다고 한다.

요 약

溫山공업단지 造成에 따른 土壤의 汚染가능성을 조사하기 위하여 1978년 3월부터 1979년 5월까지 수차에 걸쳐 공업단지 주변의 田畠, 과수원 및 野山の 토양시료에 대하여 중금속 원소의 농도를 분석한 결과는 다음과 같다.

1) 농경지토양 46개지점의 중금속 농도(風乾物 기준)는 비소 혼적~9.3 ppm, 카드뮴 혼적~0.6 ppm, 구리 4~22 ppm, 수은 혼적~0.37 ppm, 납 6~43 ppm, 아연 27~93 ppm 으로서 全國 농토양의 분석치와 비교할 때 중금속의 오염은 전혀 인정할 수 없었다.

2) 중금속 함량을 논, 밭, 과수원의 토양별로 비교

한 결과 As, Cd, Cu, Zn 은 토양에 따라 有意差가 없었으나 Hg, Pb 는 有意差가 있었다. 工團內 里單位지역에 따른 중금속 함량을 비교한 결과 As, Cd, Hg 는 有意差가 없었으나 Cu, Pb, Zn 은 有意差가 있었다.

3) 금속제련소 인접지역에서는 亞鉛製鍊所의 試運轉 중 사고에 의하여 Cd, Pb, Zn 으로 汚染된 지점이 여러곳 관찰되었으나 正常稼動에 들어간 이후에는 오염이 더 이상 진행되지 않았다.

참 고 문 헌

1. 坂井 弘(編)(1974) : 農業公害ハンドブック 第3編, 地人書館, 348 pp.
2. 環境廳 土壤農藥課(編) (1973) : 土壤汚染, 白亞書房, 333 pp.
3. 盧在植, 李瑞來 외21명 (1979) : 溫山工業團地 環境調查, 한국원자력연구소 231년.
4. 日本分析化學會 關東支部(編) (1972) : 公害分析指針 5, 水·土壤編 2-b, 共立出版株式會社, p.84.
5. AOAC (1970) : *Official Methods of Analysis*, Association of official Analytical Chemists, 11th ed., Washington, D.C., p.402.
6. AOAC (1970) : *Official Methods of Analysis*, Association of Official Analytical Chemists, 11th ed., Washington, D.C., p.451.
7. Chapman, H. D. and Pratt, P. F.(1961): *Methods of Analysis for Soils, Plants and Waters*, Univ. California, pp.184 & 398.
8. Jackson, M. L.(1967) : *Soil Chemical Analysis*, Prentice Hall, p.302.
9. 국립지질조사소(1968) : 한국지질도 방어진 도록.
10. 徐胤洙, 文和會, 金仁基, 金學燁, 金盛煥, 池達顯 (1982) : 土壤中の 重金屬 自然含有量에 關한 調査, 국립환경연구소보, 4, 189.
11. 柳順昊, 朴武彦 (1985) : 玄米中 重金屬 含量豫測을 위한 土壤浸出液의 比較(I), 한국환경농학회지, 4, 25.
12. Krauskopf, K. B.(1972) : *Micronutrients in Agriculture*, Soil Science Society of America, p.7.