

경남 고성 구리광산 지역의 중금속 분산특성과 오염기준: 빈도분석과 확률도의 적용성

나춘기 · 박현주

목포대학교 환경공학과

(2007년 8월 24일 접수; 2007년 12월 28일 채택)

Distribution Properties of Heavy Metals in Goseong Cu Mine Area, Kyungsangnam-do, Korea and Their Pollution Criteria: Applicability of Frequency Analysis and Probability Plot

Choonki Na and Hyunju Park

Department of Environmental Engineering, Mokpo National University, Jeonnam 534-729, Korea

(Manuscript received 24 August, 2007; accepted 28 December, 2007)

Abstract

The frequency analysis and the probability plot were applied to heavy metal contents of soils collected from the Goseong Cu mine area as a statistic method for the determination of the threshold value which was able to partition a population comprising largely dispersed heavy metal contents into the background and the anomalous populations. Almost all the heavy metal contents of soil showed a positively skewed distributions and their cumulative percentage frequencies plotted as a curved lines on logarithmic probability plot which represent a mixture of two or more overlapping populations. Total Cu, Pb and Cd data and extractable Cu and Pb data could be partitioned into background and anomalous populations by using the inflection in each curve. The others showed a normally distributed population or an largely overlapped populations. The threshold values obtained from replotted frequency distributions with the partitioned populations were Cu 400 mg/kg, Pb 450 mg/kg and Cd 3.5 mg/kg in total contents and Cu 40 mg/kg and Pb 12 mg/kg in extractable contents, respectively. The thresholds for total contents are much higher than the tolerable level of soil pollution proposed by Klocke(Cu 100 mg/kg, Pb 100 mg/kg, Cd 3 mg/kg), but those for extractable contents are not exceeded the worrying level of soil pollution proposed by Ministry of Environment(Cu 50 mg/kg, Pb 100 mg/kg). When the threshold values were used as the criteria of soil pollution in the study area, 9~19% of investigated soil population was in polluted level. The spatial distributions of heavy metal contents greater than threshold values showed that polluted soils with heavy metals are restricted within the mountain soils in the vicinity of abandoned mines.

Key Words : Goseong Cu mine, Soil, Heavy metal, Probability plot, Threshold value

1. 서론

산업의 발달과 더불어 생산과 소비가 대량화됨에 따라 환경 중에 배출되는 유해물질의 종류와 양이

크게 증가하고 있어 토양에 유입되는 오염물질이 날로 늘어나고 있다. 토양에 유입되는 대부분의 오염물질은 토양 내에서 생화학적으로 분해되어 정화되거나 물리화학적으로 수착되어 축적된다. 특히 중금속은 토양 내에서 분해되지 않고 축적되는 경향이 있어 식물의 생육을 저해하거나 생물체내에 축적될 수 있을 뿐만 아니라 토양환경의 변화에 따라 주변 환경에 이차적으로 확산될 우려가 있다. 중금속은 광산이나 제련소, 도금, 염색공장은 물론 쓰레기 처리과정 등 다양한 경로를 통해 토양에 유입된다. 이들 중 가장 심각한 중금속 오염원은 우리나라 전국에 산재되어 있는 폐금속 광산으로^{1,2)}, 대부분 적절한 환경보호조치 없이 그대로 방치되어 있어 주변 수계는 물론 토양 및 생태환경에 유해 중금속 농도를 증가시키고 있다. 최근 토양 및 수환경에서의 중금속 오염에 관한 일반인들의 인식이 매우 높아짐에 따라 이들 휴·폐광산에 방치된 광미, 폐광석 및 갱내폐수로부터 발생하는 중금속 오염물질이 주변수계 및 하부 농경지에 미치는 환경적 영향에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다¹⁻⁴⁾.

토양의 중금속 함량은 일반적으로 모암인 기반암, 풍화산물의 분배, 토양의 생성 조건 및 종류 등에 의해 좌우되기 때문에 그 범위가 매우 다양하다. 특히 특정 금속성분이 농축된 광화대가 존재하는 지역의 경우 그 광화대의 개발 여부에 관계없이 수반 중금속의 확산작용에 의해 토양내 중금속 함량이 상대적으로 증가하는 중금속 부화대가 형성되기도 한다. 따라서 토양의 중금속 오염 여부, 진행정도 및 범위 등을 판단하는데 있어 그 지역의 중금속 배경값에 대한 정보는 매우 중요하다. 그럼에도 불구하고 현재 대부분의 연구에서는 대상지역 토양의 중금속 배경함량 범위에 대한 고찰없이 단순히 환경부가 제시한 토양오염우려기준이나 토양오염대책기준과 비교하거나 Kloke 등⁵⁾이 제시한 토양의 중금속 허용농도를 이용한 오염지수, Bowen 등⁶⁾이 제시한 토양평균값 또는 지각 평균값과 대비한 부화지수 등의 산출을 통해 토양의 중금속 오염을 판단하고 있다.

확률도(probability plot)는 토양 내 중금속 분산특성을 바탕으로 배경집단(background population)과 이상집단(anomalous population)을 분리하는데 있어

유용한 방법으로 특정 중금속이 부화된 광상이나 인위적 오염에 의한 교란작용없이 기반암의 풍화와 함께 중금속이 분산되었다면 정규분포를 갖는다는 가정에 바탕을 두고 있다. 만일 중금속 오염원 등의 영향으로 두 개 이상의 중금속 분산집단이 혼합되어 있을 경우 그 도수분포는 정의 비대칭도(positive skewness)를 나타내게 되며, 그 누적도수%를 확률도에 도시하면 각 집단을 대표하는 직선이 특정점을 기준으로 서로 연결된 형태의 곡선을 이루게 되므로, 이를 이용하여 각 집단을 분리할 수 있다^{7,8)}. 이처럼 토양 중의 중금속 성분이 이상집단과 배경집단으로 분리될 경우 특정 오염원에 의해 토양오염이 진행되었거나 진행되고 있음을 나타낼 뿐만 아니라 그 경계가 되는 문턱값(threshold value)은 토양오염 범위를 판단하는데 유용한 기준이 될 수 있다.

본 연구에서는 경남 고성군 삼산면 병산리 일대의 폐광산 주변토양과 농경지 토양을 대상으로 중금속별 분산특성을 파악하고 기반지질을 반영한 중금속 배경집단과 폐광산으로부터 유래한 중금속 오염집단을 분할하기 위한 수단으로 확률도를 이용한 집단분리(partition of population)를 시도하여 보았다. 또한 그 결과를 바탕으로 조사지역 토양의 중금속 배경값에 대한 정보와 중금속 함량에 미친 폐광산의 영향정도 및 범위 등을 추정하여 보았다.

2. 지질 및 광산개요

경남 고성군 삼산면 병산리 일대는 삼산제일광산, 삼산제이광산 및 삼봉광산 등 폐광산이 산재되어 있다. 이들 광산의 등록 광종은 금, 은, 구리, 연 및 아연으로 주로 구리를 생산하였다. 광산 주변의 지질(Fig. 1(a))은 안산암질암과 퇴적암류로 구성되어 있으며 석영반암, 분암 등이 발달되어 있다^{9,10)}. 안산암질암은 회록색 내지 회백색을 띠고 있으며 구성광물은 사장석, 각섬석이 주를 이루고, 부성분 광물로는 소량의 석영, 녹염석 및 황철석 등이 산출되고 있다^{4,10)}. 특히 삼산제일광산의 갱도 아래에는 다량의 폐광석이 적치되어 있고 그 하부에 광미 적치장이 있다. 광미 적치장에 적치된 광미의 양은 약 28만톤으로 추정되며, 이는 주변 환경에 대한 가장 중요한 중금속 오염원이 되고 있다^{11,12)}.

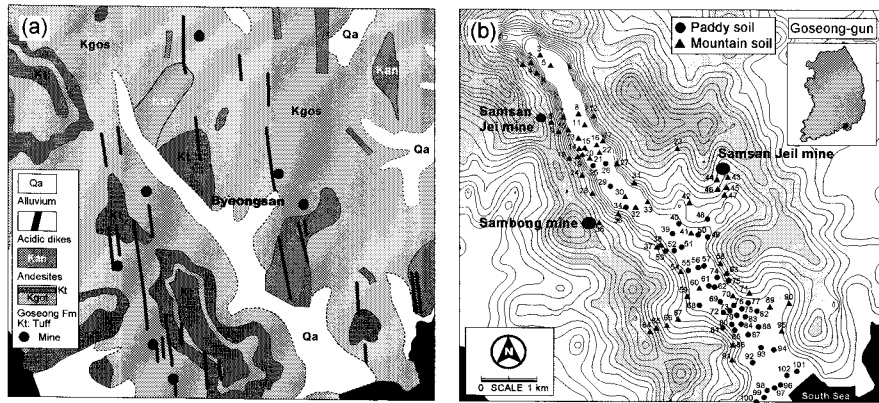


Fig. 1. Map showing geology of the Goseong Cu mine area(a) and sampling sites of mountain and paddy soils(b).

지맥은 동북에서 서남으로, 지세는 서북이 높고 동남이 낮은 편이며 높은 산은 없지만 비교적 경사가 가파르다. 산과 산의 골짜기(충적층)는 모두 농경지로 조성되어 있으며 주로 벼농사를 하고 있다.

3. 시료채취 및 실험방법

광산지역 토양의 전체적인 중금속 분포양상을 파악하기 위하여 Fig. 1(b)에 나타난 바와 같이 연구지역의 최북단부터 최남단까지 직선거리 약 3 km에 이르는 지역에서 57개의 산토양과 45개의 논토양을 채취하였다. 토양시료의 채취는 지표하 10~20 cm의 토양을 대상으로 각 채취점을 대표할 수 있도록 1 m² 정도의 면적에서 소량씩 채취하여 혼합한 것을 하나의 채취점 시료로 하였다. 채취된 토양은 실험실에서 약 1주간 자연건조 하고 전기건조기(100

±5℃)를 이용하여 완전건조한 후 체분리를 통해 10 mesh 이하만을 취한 다음 100 mesh 이하로 분쇄하여 화학 분석용 시료로 사용하였다. 토양시료는 혼합산(HNO₃+HF+HClO₄)에 의한 완전용해법과 0.1N 과 1N HCl 용액을 이용하는 토양오염공정시험법에 따라 전처리하였다. 전처리한 분석용액 중의 중금속 함량은 ICP-AES 및 ICP-MS를 이용하여 As, Cu, Cd 및 Pb에 대해 정량분석 하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 중금속 분산특성: 도수분포도

연구지역 토양 중의 중금속 전함량 분석결과를 Table 1에 나타내었다. 중금속 전함량은 As ND~606 mg/kg, Cd ND~22.4 mg/kg, Cu 10~11,467 mg/kg, Pb 10~2,075 mg/kg으로 매우 넓은 분포를 보였다. 각각의 산술평균과 표준편차는 As 37.05±59.96

Table 1. Total heavy metal contents in mountain and paddy soils collected from Goseong Cu mine area (mg/kg)

		As	Cd	Cu	Pb
All soils	min-max	ND-606.6	ND-22.37	10.00-11467	10.22-2075
	mean±std	37.05±59.96	2.64±3.45	362.7±1526	146.5±336.9
	geomean	13.94	1.77	74.22	78.77
Mountain soils	min-max	ND-606.6	ND-22.37	10.00-11467	10.22-2075
	mean±std	52.28±109.6	3.06±4.26	598.3±1797	205.0±412.6
	geomean	15.84	1.78	90.11	88.76
Paddy soils	min-max	1.00-107.1	0.60-8.78	26.48-213.2	20.90-202.9
	mean±std	17.74±15.93	2.10±1.65	64.42±36.33	72.37±27.50
	geomean	11.85	1.75	58.06	67.72

* ND: Not Detect

mg/kg, Cd 2.64±3.45 mg/kg, Cu 362.7±1526 mg/kg, Pb 146.5±336.9 mg/kg으로 평균값보다 표준편차가 더 클 정도로 심한 분산상을 보였다. 또한 산술평균이 기하평균에 비해 매우 큰 값을 나타낼 뿐만 아니라 각 중금속간 평균함량 비교에서도 산술평균값은 Cu>Pb>As>Cd 순인데 반해 기하평균값은 Pb>Cu>As>Cd 순으로 높아 평균 산출방법에 따라 그 순서가 다르게 나타났다. 토양별로는 산토양이 논토양에 비해 모든 중금속에서 높은 전함량과 분산도를 보였다. 특히 Cu의 경우 산토양의 산술평균 및 표준편차가 598±1797 mg/kg으로 논토양 64.4±36.3 mg/kg에 비해 매우 높고 넓은 범위를 보였다. 이는 연구지역이 구리광산지대임을 고려할 때 광산주변의 일부 토양 중에 혼재되어 있는 광미나 폐광석 풍화산물의 영향 때문으로 생각된다. 한편 Cu의 기하평균은 산토양이 90 mg/kg, 논토양이 58 mg/kg으로 산술평균에 비해 토양별 차이가 현저하게 작아졌다. 이러한 경향은 다른 중금속 원소에서도 공통적으로 나타났다. 특히 Cd는 산술평균을 취할 경우 산토양 3.06±4.26 mg/kg, 논토양 2.10±1.65 mg/kg으로 토양에 따라 유의한 차이를 보이지만 기하평균을 취할 경우 산토양 1.78 mg/kg, 논토양 1.75 mg/kg으로 차이가 없었다. 이는 일부 시료에서 나타나는 높은 중금속 함량에 의해 산술평균과 분산도가 크게 영향을 받고 있기 때문으로 생각된다.

토양오염공정시험법에 의거하여 0.1/1 N HCl에 의한 토양 중의 중금속 용출량 역시 Table 2에 나타낸 바와 같이 As ND~12.89 mg/kg, Cd 0.10~3.37 mg/kg, Cu 0.3~1,463 mg/kg, Pb 1.14~175.8 mg/kg

으로 매우 넓은 분포를 보일 뿐만 아니라 평균값에 비해 큰 표준편차를 가지며 산술평균값(Cu>Pb>As>Cd)과 기하평균값(Pb>Cu>Cd>As)이 크게 다른 특성을 나타냈다. 토양별 중금속 용출량 비교에서도 산술평균과 표준편차 모두 산토양이 논토양에 비해 훨씬 큰 값을 나타내 대부분의 분산이 산토양으로부터 유래된 것임을 시사하였다. 한편 기하평균을 취할 경우 As는 논토양>산토양, Cd과 Cu는 논토양≈산토양, Pb는 산토양>논토양으로 토양에 따라 중금속의 분산거동 및 용출특성이 서로 다름을 시사하였다.

Fig. 2는 연구지역 토양 중의 중금속 전함량과 용출량에 대한 도수분포도로, 모두 강한 정의 비대칭도를 나타내었다. 이는 전술한 바와 같이 중금속 함량이 매우 높은 일부 시료의 영향 때문으로 이를 최소화함으로써 가능한 자료집단들간의 등분산성을 확보하고 잔차의 분포가 가능한 정규분포에 가깝게 하기 위하여 자료변환이 필요하였다. 자료의 변환은 분산의 정도에 따라 역수, 제곱근, 대수변환 등이 사용되고 있다. 일반적으로 $\sigma \propto 1/y$ 일 때는 역수변환을, $\sigma \propto \sqrt{y}$ 일 때는 대수변환을, $\sigma \propto y^{1/2}$ 일 때는 제곱근변환을 실시할 경우 등분산성을 확보할 수 있는 것으로 알려져 있다¹³⁾. 연구지역 내 토양의 중금속 함량은 모두 $\sigma > \bar{y}$ 이므로, 분산을 최소화하기 위한 방법으로 대수변환을 실시해야 함을 알 수 있다. Fig. 3은 대수변환값을 모집단으로 하는 도수분포도로, 원자료에 비해 비대칭도가 현저히 완화되어 보다 정규분포에 가까운 분산상을 나타내고 있다. 각 원소별 자료변환 효과 및 분포형태를 살펴보

Table 2. 0.1N/1N HCl extracted heavy metal contents from mountain and paddy soils of Goseong Cu mine area (mg/kg)

		As	Cd	Cu	Pb
All soils	min-max	ND-12.89	0.10-3.37	0.33-1463	1.14-175.8
	mean±std	0.56±1.46	0.30±0.33	44.04±182.6	11.42±23.64
	geomean	0.16	0.25	5.50	6.35
Mountain soils	min-max	ND-12.89	0.10-3.37	0.33-1463	1.14-175.8
	mean±std	0.61±2.41	0.33±0.58	74.00±294.1	15.45±36.57
	geomean	0.10	0.26	5.75	6.78
Paddy soils	min-max	0.03-4.43	0.11-0.45	1.81-18.20	1.91-11.92
	mean±std	0.48±0.65	0.26±0.07	6.09±3.54	6.32±2.30
	geomean	0.31	0.25	5.20	5.84

*ND: Not Detect

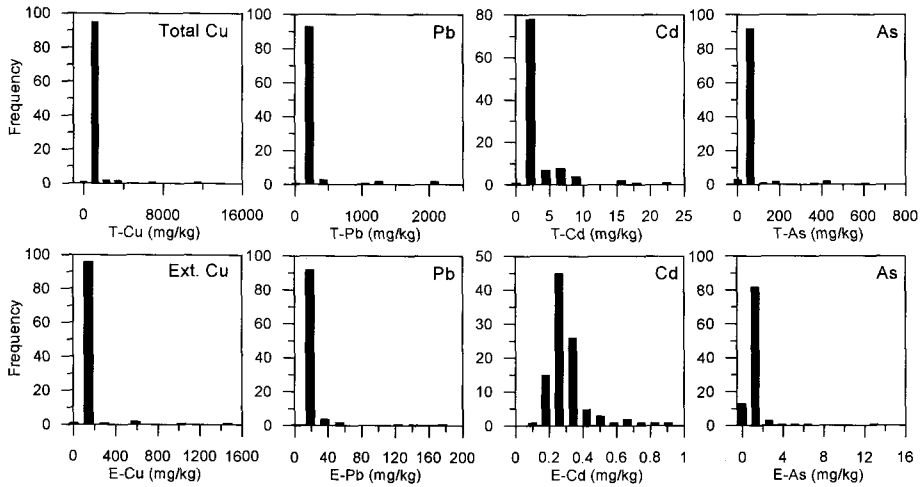


Fig. 2. Frequency distributions of total and extractable heavy metal contents.

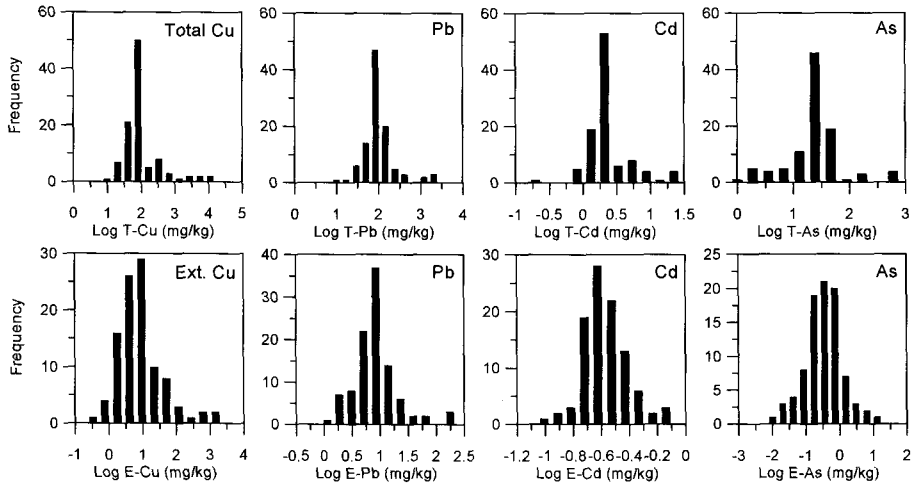


Fig. 3. Frequency distributions of log transformed total and extractable heavy metal contents.

면, 토양의 전처리 방법에 관계없이 As의 경우 자료 변환 후 대체로 정규분포에 가까운 분산거동을 보이는 반면 Cd, Cu, Pb는 자료변환 후에도 정의 비대칭도를 갖는 분산거동을 보였다. 한편 토양시료를 산토양과 논토양으로 나눌 경우 산토양은 부의 비대칭도(negative skewness)나 정규분포에 가까운 As를 제외하고 모두 정의 비대칭도가 우세한 반면 논토양의 경우 정규분포에 가까운 분산특성을 보이는 Cu를 제외하고는 모두 부의 비대칭도가 우세한 특성을 보였다. 이는 산토양과 논토양이 서로 다른 함량의 금속원소집단이 서로 중첩되어 있기 때문으로

생각된다.

이상의 결과를 바탕으로 본 연구에서는 모든 자료를 대수변환한 다음 집단분리를 위한 확률도를 적용하였다. 따라서 변환자료에서 얻은 평균의 역 변환값은 원 자료의 산술평균이 아닌 기하평균이 된다¹³⁾.

4.2. 확률도를 이용한 집단분리

연구지역 토양 중에 함유된 중금속 성분에 미친 폐광산의 영향을 추정하고 토양의 중금속 함량 중 기반지질의 중금속 함량을 반영한 자연적 분산작용

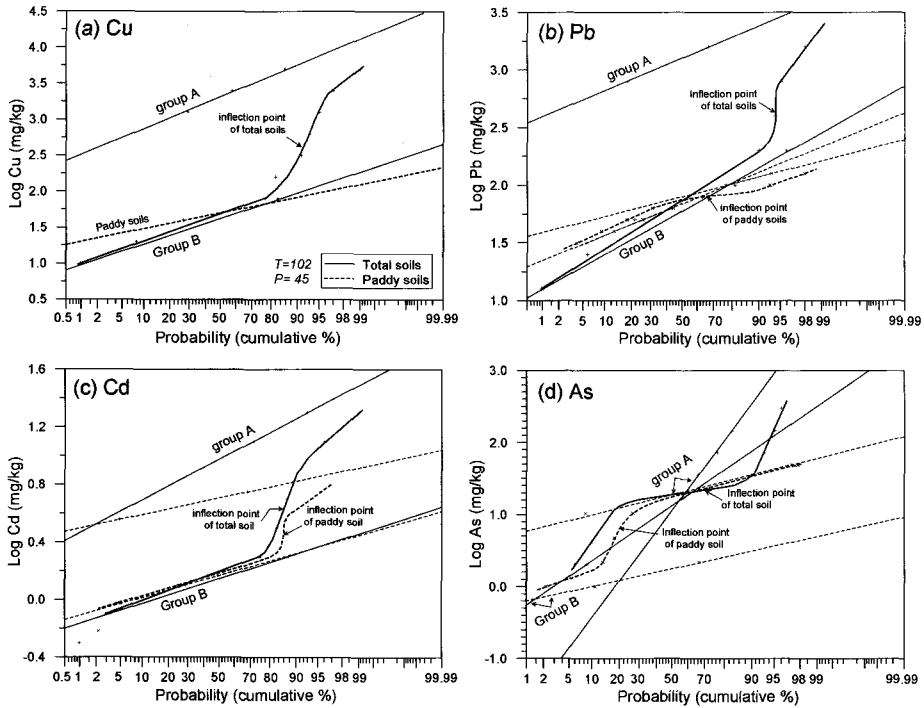


Fig. 4. Cumulative frequency distributions of total heavy metal contents in soil and its partition into two component populations A and B (T: total data, n=102, P: only paddy soil data, n=45).

에 의한 중금속 집단과 광산개발 및 폐광산에 의한 인위적 교란작용에 수반되어 이차적으로 혼입된 중금속 집단을 분할하기 위하여 각 중금속 함량의 대수변환값을 이용하여 작성한 도수분포를 바탕으로 그 계급값과 누적도수%를 확률도에 도시하였다 (Fig. 4).

Cu 전함량의 경우 [Fig. 4(a)] 누적도수 80%까지 직선적 거동을 보이다가 그 이상에서는 계급값이 급격히 상승한 후 누적도수 97%부터 다시 직선적인 거동을 갖는 특성을 보였다. 이는 함량범위가 다른 두 개의 집단이 서로 혼합되어 있음을 나타낸다. 계급값의 변화가 심한 구간 중 누적도수 94%인 점을 변곡점(inflection point)으로 하여 각 집단을 분리하여 본 결과, 대수변환값 기준 3.32 ± 0.34 의 평균값 (\bar{M})과 표준편차($\pm\sigma$)를 갖는 A 집단(anomalous population)과 1.64 ± 0.28 의 평균값과 표준편차를 갖는 B 집단(background population)으로 나누어졌다. 한편 농토양만을 대상으로 할 경우 전체토양(산토양+농토양)과는 달리 Fig. 4(a)에 점선으로 나타낸 바와 같

이 직선이 되었다. 이는 농토양내 Cu 전함량이 정규 분포를 이루고 있음을 의미하며 그 평균값과 표준편차는 1.76 ± 0.18 이었다. 각 집단이 전체 시료 중에서 차지하는 도수분율과 각 집단의 평균값 및 표준편차를 이용하여 작성한 도수분포도 [Fig. 5(a)]로부터 A와 B 집단의 문턱값은 400 mg/kg이며, 농토양(P)은 모두 B 집단에 속함을 알 수 있다. 따라서 조사대상 전체 토양 중 6%가 Cu 전함량이 400 mg/kg 이상의 이상값(anomalous value)을 가지며, 이상값을 갖는 토양은 모두 산토양임을 알 수 있다. Fig. 6(a)는 Cu 이상값을 갖는 토양이 모두 광산 주변의 산토양에 국한되어 있음을 보여주고 있다.

Pb 전함량의 경우 [Fig. 4(b)]도 Cu와 마찬가지로 누적도수 94%인 점을 변곡점으로 하여 3.10 ± 0.22 의 평균값과 표준편차를 갖는 A 집단과 1.77 ± 0.29 의 평균값과 표준편차를 갖는 B 집단으로 분할되었다. 농토양만을 대상으로 할 경우도 누적도수 70%인 점을 변곡점으로 1.84 ± 0.22 와 1.90 ± 0.14 의 평균값과 표준편차를 갖는 두 집단으로 나누어졌으나 두 집단

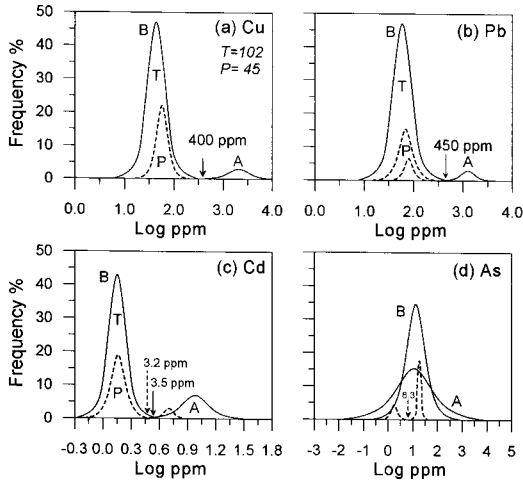


Fig. 5. Frequency distributions of mixed populations A and B from Fig. 4. Dot lines are of paddy soils.

의 Pb 전함량 범위가 서로 중복될 뿐만 아니라 전체 토양의 B 집단에 속하는 특성을 보였다. 각 집단의 도수분포도(Fig. 5(b))로부터 A와 B 집단의 문턱값

은 450 mg/kg이며, 이를 기준으로 Pb 전함량이 이상 값(≥ 450 mg/kg)으로 분류되는 토양은 전체의 6%로 모두 삼산제일광산과 삼봉광산 주변의 산토양이었다[Fig. 6(b)].

Cd의 경우[Fig. 4(c)] 전체 토양은 물론 논토양만을 대상으로 하는 경우 모두 누적도수 86%인 점을 변곡점으로 하는 두 개의 집단이 혼합되어 있는 거동을 보였다. 전체 토양의 경우 0.98 ± 0.22 의 평균값과 표준편차를 갖는 A 집단과 0.16 ± 0.14 의 평균값과 표준편차를 갖는 B 집단으로, 논토양만의 경우 0.70 ± 0.08 의 평균값과 표준편차를 갖는 A 집단과 0.16 ± 0.12 의 평균값과 표준편차를 갖는 B 집단으로 각각 분리되어, 거의 동일한 B 집단에 평균값이 서로 다른 A 집단이 혼합되어 있음을 나타내었다. 그러나 A 집단과 B 집단의 문턱값은 전체 토양의 경우 0.35 mg/kg, 논토양만의 경우 0.32 mg/kg으로 큰 차이가 없었다 [Fig. 5(c)]. 이는 Cd의 문턱값 경계를 나타낸 공간분포도(Fig. 6(c))에서 보여 지듯이 폐광산을 중심으로 분산되는 Cd이 주변 산토양을 거쳐 그 하부에 있는

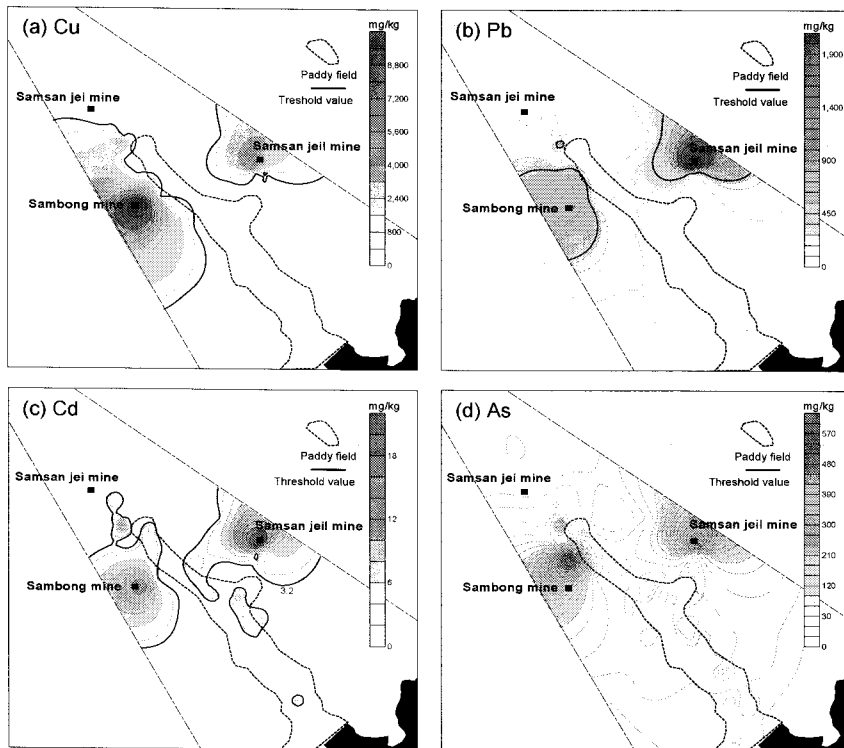


Fig. 6. Distribution of total Cu, Pb, Cd and Cd in soils of Goseong Cu mine area.

논토양까지 연속적으로 확산되었기 때문으로 생각된다.

한편 As의 경우 두 집단간의 함량범위가 서로 중복되는 역S자형 확률도를 나타내었다(Fig. 4(d)). 누적도수 70%인 점을 변곡점으로 분리한 A 집단과 B 집단의 평균값과 표준편차는 각각 1.05 ± 1.15 와 1.12 ± 0.59 로 서로 유사한 평균값을 가진 두 집단이 서로 다른 편차로 혼합되어 있음을 보였다(Fig. 5(d)). 반면 논토양만을 대상으로 확률도를 적용할 경우 누적도수 20%인 점을 변곡점으로 1.27 ± 0.11 의 평균값과 표준편차를 갖는 A 집단과 0.25 ± 0.20 의 평균값과 표준편차를 갖는 B 집단으로 분리되었으며, 각 집단의 도수분포도로부터 A와 B 집단의 문턱값이 6.3 mg/kg 임을 알 수 있었다(Fig. 5(d)). 이 문턱값은 논토양의 80%, 전체토양의 90%를 이상집단으로 분류해야 할 정도로 낮아 이를 배경값 기준이라고 단정하기는 어렵다. 그러나 As가 삼산제일광산과 삼봉광산을 중심으로 전지역에 걸쳐 광범위하게 확산되어 있다는 점을 고려할 때(Fig. 6(d)), 이들 광산에 의한 As 오염이 광범위하게 확산되었을 가능성에 대해 보다

세부적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

Fig. 7은 0.1/1.0N HCl에 의한 중금속 용출량을 이용하여 작성한 확률도이다. 중금속 용출량 역시 원 분석값을 이용할 경우 강한 정의 비대칭도를 갖는 도수분포를 보여 모두 대수변환값을 이용하였다.

Cu 용출량의 경우[Fig. 7(a)] 전체 토양에서는 누적도수 90%인 점을 변곡점으로 하여 2.26 ± 0.62 의 평균값과 표준편차를 갖는 A 집단과 0.57 ± 0.46 의 평균값과 표준편차를 갖는 B 집단으로 분리되었으며, 각 집단의 도수분포도로부터 A와 B 집단의 문턱값 40 mg/kg 을 얻을 수 있었다. 한편 논토양만을 대상으로 할 경우 전함량[Fig. 4(a)]과 마찬가지로 확률도에서 직선(점선)을 나타내, 논토양에서의 Cu 용출량이 정규분포를 이루고 있음을 알 수 있다. 논토양에서 얻어진 정규분포의 평균값과 표준편차는 0.70 ± 0.21 로 전체 토양에서의 B 집단과 중복되는 범위였다.

Pb 용출량[Fig. 7(b)]은 전체 토양시료를 모집단으로 할 경우 2개의 변곡점을 갖는 확률도가 얻어져 누적도수 12%와 86%를 변곡점으로 평균값과 표준편차가 각각 0.22 ± 0.12 , 0.78 ± 0.17 및 1.48 ± 0.47 인 B

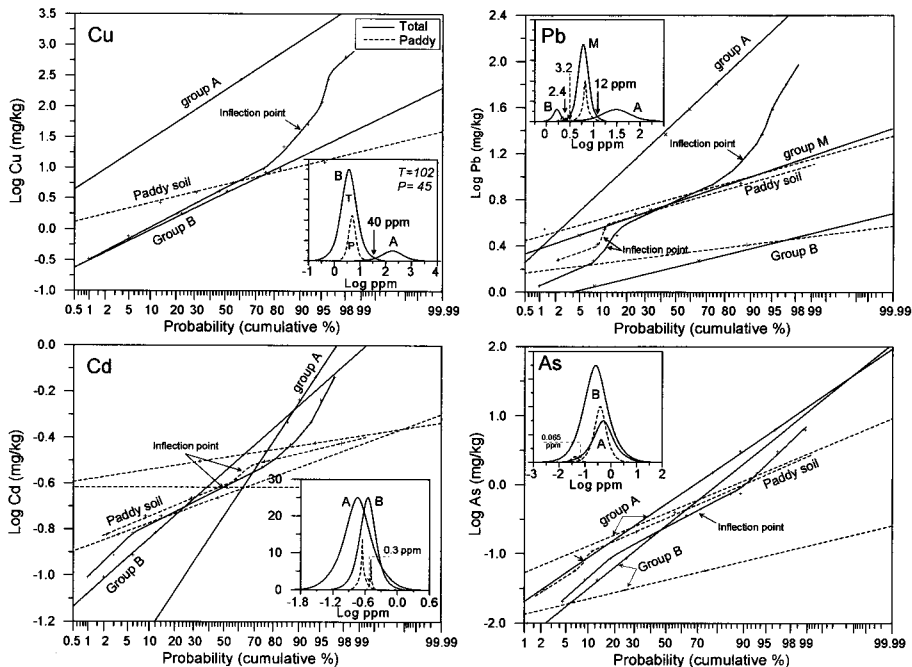


Fig. 7. Cumulative frequency distributions of 0.1 N HCl-extractable Cu, Pb, Cd and 1.0 N HCl-extractable As in soil and its partition into two or three component populations A, M and B.

집단, M 집단 및 A 집단으로 나누어지는 3개의 집단이 혼합되어있음을 나타냈다. 각 집단의 도수분포도로부터 B와 M집단, M과 A 집단간의 문턱값은 각각 2.4 mg/kg과 12 mg/kg임을 알 수 있다. 논토양만의 Pb 용출량은 0.82±0.15의 평균값과 표준편차를 갖는 A 집단과 0.36±0.09의 평균값과 표준편차를 갖는 B 집단이 서로 혼합되어있는 특성을 나타냈다. 그러나 A와 B 집단간의 문턱값은 3.2 mg/kg으로 논토양 시료 총 45개 중 4개를 제외하고 모두 Pb 용출량이 문턱값 이상인 A 집단으로 분류되었으며, 이 A 집단은 전체 토양시료에서의 M 집단과 중복되는 특성을 보였다.

Cd과 As 용출량은 전체 토양시료를 모집단으로 할 경우 역S자형의 확률도를 보여 A와 B 집단이 서로 중복되는 범위를 갖고 있음을 나타냈다. 이에 반해 논토양 시료만을 모집단으로 이용할 경우 Cd는 누적도수 63%인 점을 변곡점으로 평균값과 표준편

차가 각각 -0.49 ± 0.04 와 -0.65 ± 0.10 인 A와 B집단으로, As는 누적도수 9%인 점을 변곡점으로 평균값과 표준편차가 각각 -0.41 ± 0.37 과 -1.38 ± 0.21 인 A와 B 집단으로 분리되었다. 이들 집단간의 문턱값은 각 집단의 도수분포도로부터 Cd이 0.3 mg/kg, As가 0.065 mg/kg이었다. 논토양의 Cd 문턱값 0.3 mg/kg을 초과하는 용출량을 보이는 토양은 전체 토양시료 중 27개 지점, 논토양 시료 중 12개 지점으로 약 27%의 비율을 차지하였다. As의 경우 전함량에서와 마찬가지로 논토양에서 얻은 문턱값 0.065 mg/kg을 배경값 기준으로 설정할 경우 그 용출량이 검출한계 이하인 13개 시료를 제외한 모든 시료가 이상 집단으로 분류되어 As의 오염기준으로 그 유효성을 인정하기 어려웠다.

Fig. 8은 중금속 용출량의 대한 공간적 분포특성과 확률도와 도수분포도를 이용하여 구한 문턱값을 보여주고 있다. Cu 용출량(a)의 경우 삼산제일광산

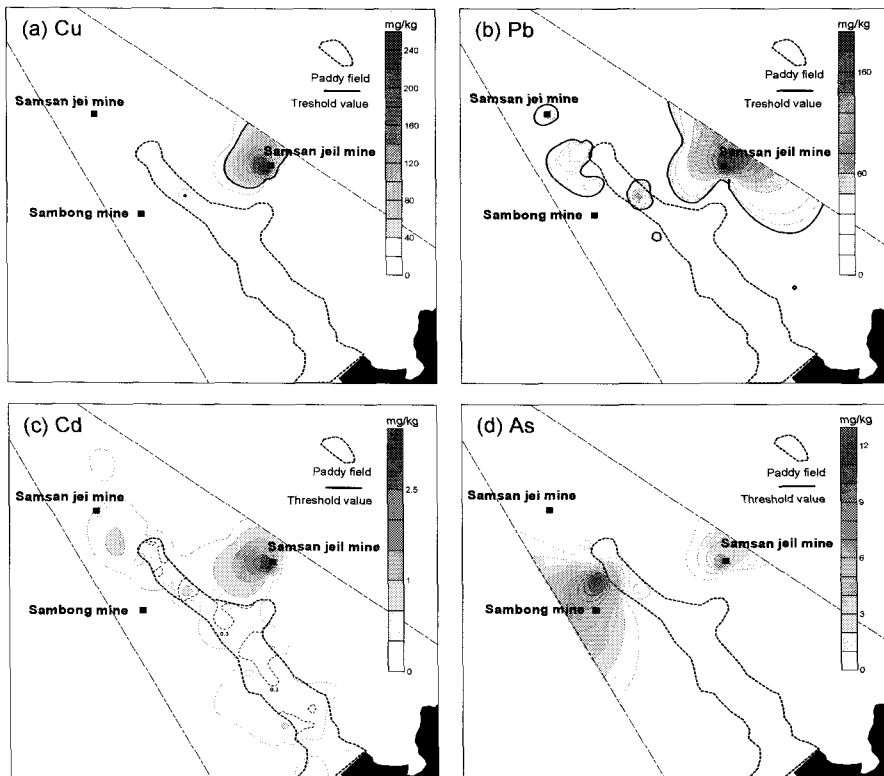


Fig. 8. Distribution of 0.1 N HCl-extractable Cu, Pb, Cd and 1.0 N HCl-extractable As in soils of Goseong Cu mine area.

주변 토양에서 문턱값 이상의 이상대가 형성되어 있는 반면, Pb 용출량(b)은 삼산제일광산은 물론 삼산제이광산과 삼봉광산 주변 및 하부토양에서도 문턱값 이상의 이상대가 형성되어있음을 보여주고 있다. Cd의 경우(c) 전체 토양을 모집단으로 할 경우 배경대와 이상대의 용출량 범위가 서로 중복되어 있지만 대체로 삼산제일광산과 삼산제이광산을 중심으로 분산되고 있음을 나타내었다. 논토양만을 대상으로 구한 문턱값 0.3 mg/kg을 초과하는 토양범위는 Fig. 8(c)에서 점선으로 나타난 바와 같이 광산 지역으로부터 확산되는 Cd이 논토양의 환경에 따라 국부적으로 농축되었음을 시사하고 있다. 반면 As의 경우(d) 삼봉광산과 삼산제일광산 주변 토양에서만 상대적으로 높은 용출량을 나타내는 분산특성을 보였다.

5. 결 론

경남 고성군 삼산면 병산리 일대의 폐구리 광산 주변 토양의 중금속 분산특성을 바탕으로 확률도를 이용하여 이상집단과 배경집단과 분리해 본 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 토양의 중금속 함량을 오염집단과 비오염집단으로 분리하고 그 문턱값을 산출하기 위한 방법으로 도수분포분석과 확률도를 적용하여 본 결과, 확률도는 토양의 중금속 오염여부에 대한 판단은 물론 지질학적 차이를 반영한 오염 기준치를 설정하는데 있어 유용하였다.

2) 조사지역 토양의 중금속 전함량을 확률도에 적용한 결과 Cu, Pb, Cd은 각각 400 mg/kg, 450 mg/kg, 3.5 mg/kg을 문턱값으로 배경집단과 이상집단이 분리되는 반면 As는 두 집단의 함량범위가 서로 중복되는 특성을 보였다. 한편 중금속 용출량의 경우 Cu와 Pb는 각각 40 mg/kg과 6.5 mg/kg을 문턱값으로 배경집단과 이상집단이 분리되는 반면 As와 Cd은 함량범위가 중복되는 특성을 보였다.

3) 상기의 문턱값을 조사지역 토양에 대한 중금속 오염기준으로 적용할 경우 이를 초과하는 토양 비율은 전함량에서 Cd 17%, Cu 10%, Pb 5%, 용출량

에서 Cu 9%, Pb 14%로 모두 폐광산 주변에 분포하는 산토양이었다.

참 고 문 헌

- 1) 안주성, 전효택, 손아정, 김경웅, 1999, 구봉 금은광산 주변지역의 비소 및 중금속에 의한 환경오염과 비작물의 흡수특성, 한국자원공학회지, 36(2), 159-169.
- 2) 김정대, 2005, 강원도 폐금속광산지역의 광미와 주변토양의 중금속 오염현황 및 오염도 평가, 대한환경공학회지, 27(6), 625-634.
- 3) 나춘기, 이무성, 정재일, 1997, 폐금속광산 하부농경지 토양의 중금속 오염과 그 복구방법으로 반전객토의 효율성, 자원환경지질학회지, 30(2), 123-135.
- 4) Kim S. H., Jang M. I., Moon G. I., Oh H. S., An K. A., Cho M. J., Kang S. M., Kim J. A., Yoo S. Y., Lee, K. Y., 2004, Studies on Heavy Metal Contamination of Agricultural Products, Soils, and Irrigation waters in Abandoned mins of Daegu · Kyungpook province, The Annual Report of KFDA, 8(1), 388-397.
- 5) Kloke A., 1979, Content of arsenic, cadmium, chromium, fluorine, lead, mercury, and nickel in plants grown of contaminated soil. paper presented soil, proceedings of the United Antion-ECE symposium.
- 6) Bowen H. J. M., 1979, Environmental Chemistry of the Elements, Academic Press, London.
- 7) Sinclair, A. J., 1974, Selection of threshold values in geochemical data using probability graphs, J. Geochem. Explor., 3, 129-149.
- 8) 김옥배, 1985, 지구화학탐사에서 자료집단의 THRESHOLD 결정을 위한 통계처리에 관한 연구. 대한광산학회지, 22(3), 207-214.
- 9) 대한광업진흥공사, 1984, 삼산 광산 매장량 조사 보고서, 1-8.
- 10) 최상훈, 소칠섭, 권순학, 최광준, 1994, 경상분지 내 삼산지역 열수동광산에 관한 지화학적 연구, 자원환경지질학회지, 27(2), 147-160.
- 11) 이평구, 강민주, 최상훈, 신성천, 2004, 광미 및 오염된 토양에서 중금속의 존재형태 및 잠재적인 이동도, 자원환경지질학회지, 37(1), 87-98.
- 12) 연구훈, 이평구, 엄승준, 최상훈, 2005, 삼산제일광산 광미 내 유해 미량원소의 오염 및 이동도, 자원환경지질학회지, 38(4), 451-462.
- 13) 전홍석, 이재준, 고광백, 1997, 환경통계학, 동화기술, 100pp.