

경북지역 토양의 중금속 분석

도현승* · 김성덕** · 이승주***

*청주대학교 토목환경공학과 · **중앙대학교 토목환경공학과 · ***청주대학교 바이오정보통계학과

Analysis for Soil Pollution by Heavy Metals in the Area of Kyongbuk

Hyon-Seung Dho* · Sung-Duk Kim** · Seung-Joo Lee***

*Department of Civil & Environmental Engineering, Cheongju University

**Department of Civil & Environmental Engineering, Chung-Ang University

***Department of Bioinformatics & Statistics, Cheongju University

Abstract

The investigation was initiated with data from 27 abandoned mines along with 12 locations in Kyongbuk abandoned mines. The analyses for soil pollution by heavy metal pollutants were conducted by using correlation analysis, cluster analysis, and principal component analysis. The correlation analysis indicated that Ni and pH were highly correlated compared to those of other heavy metal ions. The principal component analyses showed that the heavy metal ions might be classified into two categories, such as antropogenic and lithogenic components. The cluster analysis was also clearly divided by two groups. The respective two groups might be Pb-Zn-Cd-Cu and As-Hg-Ni.

Keywords : Heavy Metal ions, Correlation Analysis, Cluster analysis, Principal Component Analysis

1. 서론

토양은 농경지, 도심지 또는 산업지를 포함하며, 토양의 사용 환경에 따라서 인간은 다양한 관리 방안을 모색해 왔다. 경제발전이 따른 산업개발, 해안 개발, 또는 광산 개발로 인한 토양 오염은 심각한 문제들을 야기한다. 전국에 산재한 휴폐광산은 주요한 중금속의 오염원이 되고 있으며 오랜 기간 동안 토양 속에서 지속적으로 축적된 다양한 형태의 중금속은 환경기준을 초과하며 이따이따이병 등과 같은 심각한 질병에 노출되어 있다. 특히, 휴·폐 금속광산주변에서의 토양 오염은 수계 및 농작물까지 오염시켜 주민들의 건강에 심각하게 영향을 미친다. 최근까지 진행되어 온 광해방지 노력은 차단형매립방식과 같은 단순 형태의 복구기술을 적용하였기 때문에 바람이나 폭우 등에 의한 지반 침하 및 비산 등의 안전재해로 인한 광산폐기물의 유실과 오염물질의 누수 등의 오염사고에 대한 발생빈도

가 계속 증가하고 있다. 광산 폐기물은 주로 폐석 및 광미 등이며 주요 광물을 선광하고 남은 잔류물 및 품위미달로 인하여 폐기되어진 저품위 광석을 일컫는다.

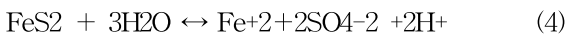
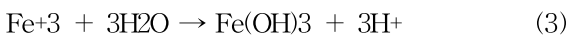
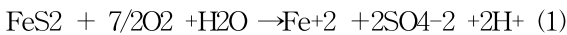
과거에는 이러한 광산 폐기물을 광산주변의 계곡이나 산허리에 무단으로 투기하였고 아직까지 방치되어 있는 곳이 많이 있다. 이로인해 주변지역의 토양과 농경지를 오염시키고 지하수와 주변하천까지 큰 영향을 준다. 따라서 종합적이고 체계적인 광해방지 및 복원대책이 필요하다[1]. 국내의 폐 금속광산 폐기물은 황화광물이 주종이며 광물의 특성상 일반적으로 산성을 띠고 있다. 광미에 함유된 주요광물은 황철석(FeS), 철아연석(FeZnS), 방연석(PbS), 황동석(CuFeS₂), 유비철석(FeAsS) 등이며[2], 이들 중금속들은 환원환경 하에서는 안정하다. 그러나 오랜 기간 산소 또는 용액과 접촉하여 산화반응이 일어나 많은 산화물이 발생되고 있고 이러한 산화반응에서는 산성광산배수등을 생성하여 농경지와 수질오염의 주 원인으로 부각되고 있다. 또한

† 교신저자: 김성덕, 서울 동작구 흑석동 중앙대학교 토목환경공학과

M · P: 010-4235-9264, E-mail: tltk@wm.cau.ac.kr

2010년 4월 19일 접수; 2010년 5월 31일 수정본 접수; 2010년 6월 1일 게재확정

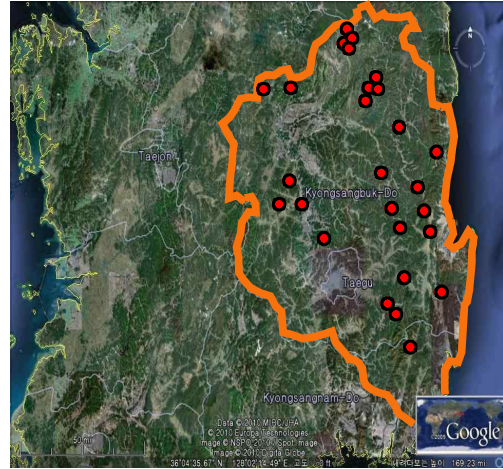
사용한 부선히약과 더불어 수은(Hg) 및 시안(CN)과 같은 유해시약들도 오염물질의 원인이 되고 있다. 자연에서 산출되는 황화광물은 화학조성, 결정, 전기화학적 성질에서 유사한 특성을 가지고 있다. 황화광물 중 가장 양이 많은 황철석의 조성은 FeS_2 , $Fe_{1-x}S$ 의 유화물로 존재하고 수용액과 광물표면에서 여러 종류의 반응이 진행된다. 반응은 pH에 크게 좌우되며 산성화로 인한 산성광산배수와 중금속의 유출이 촉진된다. 황철석의 분해과정 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다[3].



위의 식에서 보듯이 황철석이 산화되면서 pH가 감소할 때 *T. ferrooxidans* 또는 *T. thiooxidans* 등의 철 박테리아가 철의 산화작용을 촉진한다[4]. 산성배수 외에도 식 (3)에서 보듯이 $Fe(OH)_3$ 의 침전에 의해 하천 바닥이 붉게 변화하는 Yellow boys 현상이 발생한다. 최근에 많은 연구자들이 휴·폐광산 지역에서의 환경오염 평가에 관한 연구들을 수행하였다. 황철석의 산화를 저감하기 위하여 SAPS, Wetland, ALD (Anoxic Limestone Drainage)의 방법을 수행되었고[4] 중금속에 의한 오염 거동 및 분포 특성[4],[5] 및 인체의 생태 위해성 영향 외에 최근에는 통계분석법[6],[7],[8]을 이용하여 중금속의 위해성을 평가하는 연구가 진행되었다. 그러나 중금속의 종류가 다양하고 광산에 따라 중금속 이온들의 종류와 농도가 다를 뿐만 아니라, 동일한 광산의 자료에서도 중금속 농도에서도 농도의 차이가 심하여 정확한 분석과 평가가 쉽지 않고 이에 따른 대책수립이 부족할 수밖에 없다. 본 연구는 토양의 사용 환경에 따른 오염도 분석, 하천 오염 및 주변 지역의 오염에 원인이 되는 표토층의 오염도 분석 및 안전성 평가, 토양 오염의 주원인인 중금속에 관하여 분석을 하였다. 분석 기법으로는 우선 상관분석을 통해서 각 중금속 원소들 간의 상관성을 파악하며, pH와 이격거리에 따른 중금속과의 관계를 평가하였다. 주성분 분석을 통해서 중금속 원소들을 몇 개의 주성분으로 도출하고 군집분석을 실시하였다.

2. 연구 조사 지역 및 방법

본 연구는 경상북도 12개 지방자치단체에 산재되어 있는 27 곳의 폐금속 광산을 연구조사 대상영역으로 선정하였다[9]. 토양 오염 데이터는 각 광산별로 38~77개 시료를 표토 및 심토에서 채취하였으며, 시료는 hand auger와 부삽으로 채취되었으며, 표토는 0cm~10cm, 심토는 30cm~100cm 지점에서 채취되었다. 본 연구 대상



<그림 1> 연구대상 지역

지역의 총 조사지점은 1,473 지점이며, 이중 표토가 채취된 곳은 1,252 지점이고, 심토가 채취된 곳은 221 지점이다. <그림 1>은 본 연구의 대상지역을 나타낸다.

본 연구는 토양의 사용 환경에 따른 중금속의 오염도 분석에 대한 평가를 한다. 데이터 분석 방법에 대한 전통적인 접근방식은 1차원적 문제에 한정되었다. 본 연구는 보다 상세한 접근 방식인 2차원적 분석 방법을 채택하여 중금속에 의한 토양 오염도를 심도 있게 분석하고 추후의 환경복원 계획에 정보를 제공 하고자 한다.

3. 분석결과 및 고찰

3.1 상관분석

본 연구 대상 지역 주변 토양에 존재하는 중금속 원소들과 토양 속 pH 및 이격거리 사이의 상호 관련성을 조사하기 위하여 상관분석을 수행하였으며 <표 1>은 상관행렬을 나타낸다. 상관행렬에서 ‘*’ 표시는 5% 유의수준에서 유의한 상관관계를 나타내고, ‘**’ 표시는 1% 유의수준에서 유의한 상관관계를 나타낸다. 토양의 pH는 니켈(Ni)과 가장 관련성이 높은 것으로 나타났다.

그 외의 다른 중금속은 니켈(Ni)에 비하여 pH와의 관련성이 낮게 나타났다. 이격거리는 니켈(Ni)과는 양의 상관($p < 0.0001$)이 있으며 아연(Zn), 카드뮴(Cd), 납(Pb), 수은(Hg)과는 음의 상관이 있다고 할 수 있다.

따라서 이격거리가 멀어짐에 따라 니켈(Ni)의 양은 크게 줄어들지 않는 반면에, 아연(Zn), 카드뮴(Cd), 납(Pb), 수은(Hg)의 양은 감소할 것으로 기대된다. 이처럼 니켈(Ni)이 pH와 상관성이 높고, 이격거리가 멀어짐에도 그 양이 다소 균일하게 분포하는 이유는 조사대상인 경북지역 광산의 대부분이 지질 및 광상학적으로 초염기성 암석이 밀집하고 있고 금 광산이 많이 분포하고 있어서 니켈(Ni) 성분이 많이 검출되었기 때문이라고 판단된다. 따라서 <표 1>

의 결과와 토양오염분포도의 결과를 토대로 니켈(Ni)에 대한 복원 방법에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다. 이와 더불어 이격거리에 따라 토양오염에 영향을 주는 중금속원소들을 세밀하게 분석할 필요가 있다.

<표 2>는 토양 오염에 영향을 주는 중금속 원소들의 상관 행렬을 나타낸다. 비소(As)는 1% 유의수준에서 수은(Hg)($r^2 = 0.598$)과 유의한 양의 상관관계를 가지며 수은(Hg)을 제외한 모든 중금속 원소들과는 상관관계가 적다. 수은(Hg)과 비소(As)가 상관관계가 큰 이유는 대부분의 국내 합금광물은 다량의 비소(As)를 포함하고 있고, 과거 금을 선광시 아말감법(Hg)을 많이 사용하였기 때문이다. 미나마타병의 원인물질인 수은(Hg)과 살충제 또는 제초제등의 원료인 비소(As), 특히 As+3는 독성이 강하여 반드시 제거하여야 한다.

아연(Zn)은 1% 유의수준에서 납(Pb)($r^2 = 0.574$), 카드뮴(Cd)($r^2 = 0.493$) Cu($r^2 = 0.405$)와 유의한 양의 상관관계를 가지는 것으로 나타났다. 따라서 아연(Zn), 납(Pb), 카드뮴(Cd), 구리(Cu) 등은 서로 상관관계가 있으며, 이 중금속 원소들은 동시에 검출될 가능성이 높고, 비소(As), 수은(Hg), 니켈(Ni) 등의 중금속 원소들과 동시에 검출될 가능성이 상당히 낮다고 할

수 있다. 즉, 광산 복원 또는 환경 복원 계획을 수립할 때, 중금속 성분을 크게 두 그룹으로 나눌 수 있다. 각 광산별 광종에 따라서 발생하는 중금속의 성분을 분석하여 상관관계가 있는 중금속별 처리를 하면 복원 과정이 쉽게 진행될 수 있을 것이다. 본 분석 결과를 토대로 토양의 성상 및 함량에 영향을 미치는인자에 대해 체계적이고 구체적인 분석이 필요함을 인지하였다.

<그림 2>는 이격거리에 따른 중금속 오염농도의 변이를 나타낸 결과이다. 비소(As), 구리(Cu), 납(Pb)은 500m 이내에서 대부분 검출되었고, 카드뮴(Cd)은 광산에서 비교적 먼 거리인 2,000m 지역에서도 많은 양이 검출되었다. 이는 토양중에 존재하는 카드뮴(Cd)은 높은 pH하에서도 이온화 된 상태로 존재하기 때문에 다른 중금속에 비해서 이동성이 크기 때문이다[10].

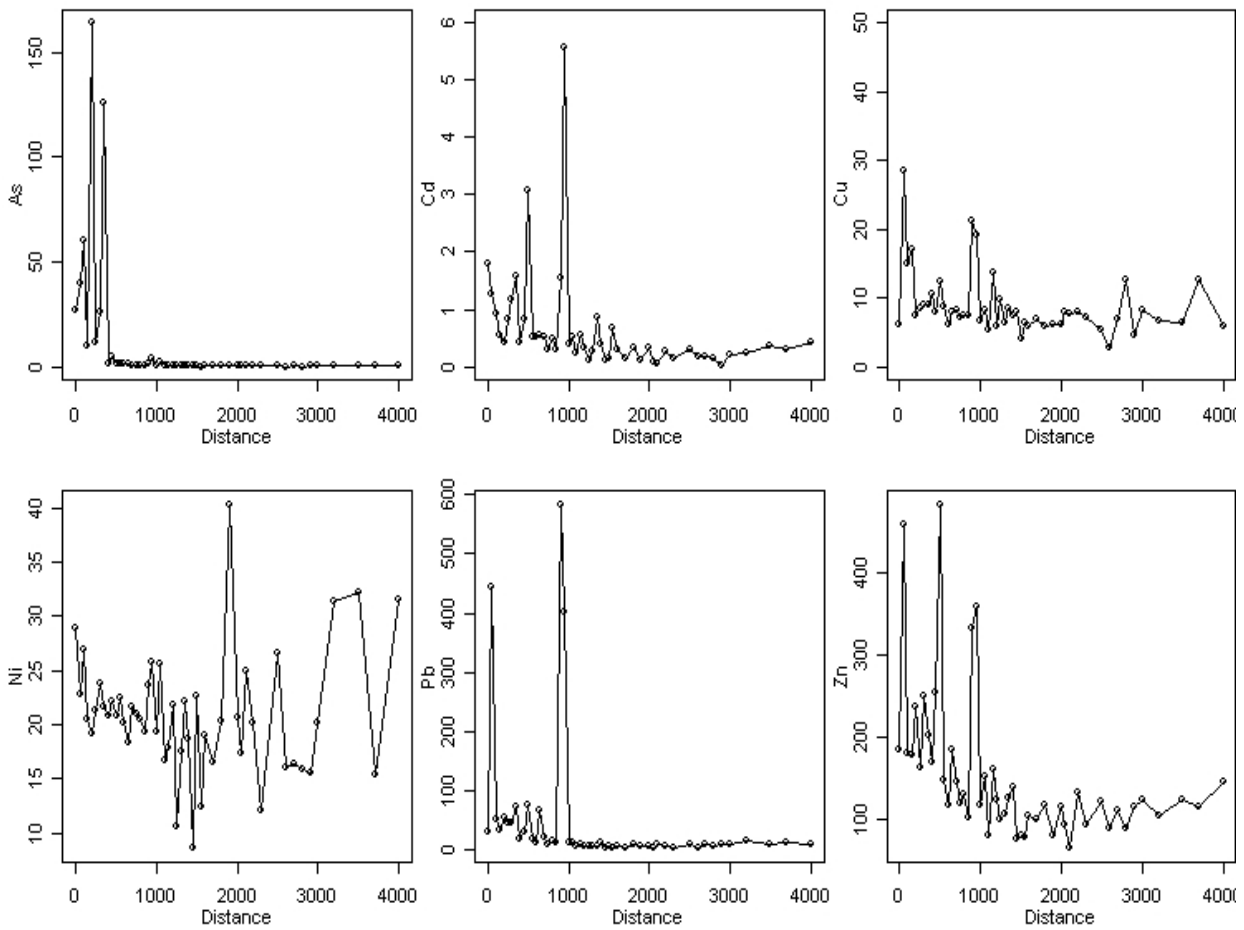
Zn(아연)도 2000m 이내 지역에서도 많이 검출되었으나, 500m 이내에서 대부분 검출되었다. 니켈(Ni)은 이동성외에 광상학적 특성으로 인하여 이격거리가 먼 지역에서도 많은 양이 검출되었다. 이는 상관분석에서도 나타났듯이 연구 대상지역의 지질 광상층이 초염기성 암석이 밀집하고 있고 니켈(Ni)이 유실된 양 보다도 지질층으로 인해 니켈(Ni)이 광범위하게 분포하기 때문이다.

<표 1> 중금속 원소들과 pH, 이격거리 사이의 상관 행렬

	As	Cd	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
pH	-0.036	-0.009	0.004	-0.023	0.102**	-0.012	-0.021
이격거리	-0.042	-0.118**	-0.051*	-0.021	0.116**	-0.109**	-0.160**

<표 2> 중금속 원소들 사이의 상관 행렬

	As	Cd	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
As	1.000						
Cd	0.022	1.000					
Cu	-0.004	0.144**	1.000				
Hg	0.598**	-0.016	-0.006**	1.000			
Ni	0.031	-0.046	-0.024	0.137**	1.000		
Pb	0.046	0.341**	0.324**	0.002	0.034	1.000	
Zn	0.008	0.493**	0.405**	-0.015	-0.055*	0.574**	1.000



<그림 2> 이격거리에 따른 중금속 오염 농도 변이

폐금속 광산 지역의 환경복원을 위해서는 폐금속 광산 지역의 주 중금속 오염원을 파악하고 오염원과 가까운 곳부터 복원작업을 시작해야 한다. 또한, 주변 지역의 수리 및 수문학적 특성(기상, 홍수, 지하수, 하천 지류)과 환경학적 오염 특성을 파악하여 주변 지역의 오염 확산 경로를 선정하여 복원작업을 해야 된다고 사료된다.

3.2 주성분분석

주성분분석(principal component analysis)의 목적은 자료를 축소하거나 해석하기 위한 분석방법으로 원변수들의 선형결합으로 자료의 공분산구조를 설명하는 방법이다. 주성분분석을 이용하면 공분산행렬에서는 발견할 수 없는 변수사이의 관계를 발견할 수 있으며 보다 높은 차원의 해석을 할 수 있다[11]. 환경과학 및 광산 자료에는 많은 중금속 오염 변수(원소)들로 구성된다. 따라서 본 연구에서는 중금속 원소들을 이용하여 소수 몇 개(2~3개)의 주성분이라 부르는 서로 상관되어 있지 않은 독립적인 인공변수를 도출하고자 한다.

<표 3>은 7개 중금속 원소들의 상관계수를 이용하여 구한 주성분 분석 결과로서 고유값(분산), 분산비, 총분산

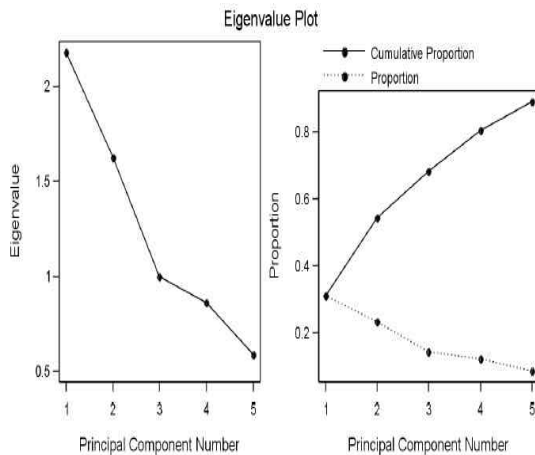
의 누적설명비와 성분적재행렬을 나타낸다. 첫 번째 주성분이 총표본 분산의 31.1%를 설명하며, 두 번째 주성분은 총표본 분산의 23.18%를 설명한다. 따라서 첫 번째와 두 번째 주성분은 총표본 분산의 54.28%를 설명한다.

주성분의 수를 결정하는 방법으로 Kaiser(1958)의 규칙[12]을 사용하여 고유값이 1 이상인 주성분(2개)만 선택하면 총표본 분산의 54.28%를 설명한다. 저차원 공간을 결정할 수 있는 차원의 축소는 시각적으로 알아볼 수 있는데 다음과 같은 <그림 3>의 산비탈그림(scree plot)을 이용하여 주성분의 수를 결정할 수 있다. <그림 3>에서 산비탈 그림의 가로축은 주성분의 수를 나타내고, 세로축은 고유값을 나타낸다. 또한, <그림 3>의 우측 그림은 총 분산의 누적설명비율을 나타낸 그림이다.

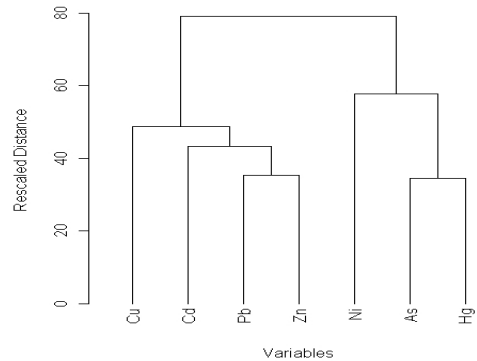
첫 번째 주성분은 계수의 크기에 의하면 카드뮴(Cd), 납(Pb), 아연(Zn), 구리(Cu), 니켈(Ni) 중금속 원소의 크기가 크므로 광산 활동과 관련이 있는 인위(인공)적 성분(antropogenic component)으로 정의할 수 있으며, 두 번째 주성분은 비소(As), 니켈(Ni) 원소의 값이 크므로 기반암 기원 성분(lithogenic component)으로 정의할 수 있다. 또한, 비소(As), 카드뮴(Cd), 구리(Cu), 납(Pb), 아연(Zn)은 모든 광산에서 검출되었음을 알 수 있다.

<표 3> 중금속 원소들에 대한 주성분의 계수

변수	성분행렬						
	1	2	3	4	5	6	7
As	0.0282	0.6850	-0.2208	0.0106	-0.0543	0.6193	-0.3077
Cd	0.4523	-0.0115	-0.1090	-0.6272	0.5261	0.1579	0.2973
Cu	0.4050	-0.0188	0.0725	0.7659	0.4437	0.1371	0.1673
Hg	-0.0050	0.7014	-0.0528	0.0331	0.0697	-0.6392	0.3013
Ni	-0.0379	0.1926	0.9554	-0.1263	0.1168	0.0893	-0.1053
Pb	0.5303	0.0296	0.1353	0.0003	-0.7080	0.1394	0.4230
Zn	0.5898	-0.0193	-0.0163	-0.0536	-0.0609	-0.3699	-0.7128
분산	2.1767	1.6227	0.9945	0.8579	0.5907	0.3976	0.3600
분산비	0.3110	0.2318	0.1421	0.1226	0.0844	0.0568	0.0514
총분산의 누적 설명비율	0.3110	0.5428	0.6848	0.8074	0.8918	0.9486	1.0000



<그림 3> 산비탈 그림과 설명비율



<그림 4> 중금속 원소들에 대하여 Ward의 방법으로 수행된 나무구조그림

3.3 군집 분석

군집분석은 어떤 개체나 대상들을 밀접한 유사성 또는 거리에 의하여 유사한 특징을 지닌 개체들을 몇 개의 군집으로 집단화하고 형성된 군집의 특성을 파악하여 군집들 사이의 관계를 분석하는 다변량 기법이다.

본 연구에서는 경상북도 휴·폐광산에 존재하는 중금속 원소들에 대해 거리 측도에 의해 군집분석을 하였다.

군집분석 방법은 계보적 군집방법, 연결방법은 Ward의 방법[13]을 사용하였으며 비상사성인 거리의 측도로는 유클리드 거리를 사용하였다. <그림 4>는 7개의 중금속 원소의 군집분석한 결과를 나무구조그림(dendrogram)으로 도식화한 것이다. 본 연구에서는 Pb-Zn-Cd-Cu의 군집 1과, As-Hg-Ni의 군집 2로 명확하게 군집화되는 것을 알 수 있었다. 이는 상관분석의 결과와 일치한다. 이 결과로부터 각 광산별 복원 계획 수립시 각 광산의 광종에 포함된 중금속의 군집화의 결과를 파악하여 해당 군집을 전처리 과정으로 처리할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구는 경상북도 지역 12개 지방자치단체에 산재되어 있는 27곳의 폐금속 광산의 오염을 정밀 조사한 데이터를 이용하여 2차원적 통계분석을 실시하였다. 2차원적 통계분석으로는 상관분석 및 이격거리에 따른 분석, 주성분분석, 군집분석을 통해서 각각의 중금속 오염 정도의 특성을 조사하였다.

pH 및 이격거리에 따른 상관분석을 수행한 결과 토양의 pH는 니켈(Ni)을 제외하고는 상관성이 미약하였으며, 니켈(Ni)이 많은 광산은 pH가 높게 나타났다. 이격거리가 멀어짐에 따라 니켈(Ni)의 양은 크게 줄어들지 않는 반면에, 아연(Zn), 카드뮴(Cd), 납(Pb), 수은(Hg)의 양은 감소하였다.

주성분 분석의 결과로서 첫 번째 주성분은 계수의 크기에 의하면 카드뮴(Cd), 납(Pb), 아연(Zn), 구리(Cu) 중금속 원소의 크기가 크므로 광산 활동과 관련이 있는 인위(인공)적 성분으로 정의할 수 있었고, 두 번째 주성분은 비소(As), 니켈(Ni) 원소의 계수 크기가 크므로 기반암 기원 성분으로 정의할 수 있었다. 또한, 비소(As), 카

드름(Cd), 구리(Cu), 납(Pb), 아연(Zn)은 모든 광산에서 검출되었음을 알 수 있었다. 군집분석의 결과에서도 상관 분석과 주성분 분석의 결과와도 일치한 결과를 나타냈다.

본 연구는 토양의 사용 환경에 따른 오염도 분석, 하천 오염 및 주변 지역의 오염에 원인이 되는 표토층의 오염도 분석 및 안전성 평가, 토양 오염의 주원인인 중금속에 관하여 분석을 하였다. 본 연구 결과는 광산개발로 인해 국민건강생활에 미치는 피해요소의 분석, 저계, 예방을 통해 지속가능한 녹색생활권의 보장 및 친환경적 광산개발에 관한 정보 및 광해요인을 제거하고 훼손된 자연환경을 보호하기 위한 폐금속 광산의 복원 계획 및 대책 수립에 중요한 정보를 제공할 것으로 기대된다.

5. 참고 문헌

- [1] 한국과학기술연구원, "폐광산 복원기술", 과학기술부, pp. 35, 1999.
- [2] Young Up Lee and Jaeil Chung, "Mode of Occurrences and Depositional Conditions of Arsenopyrite from the Yeonhwas 1 mine" J. Miner. Soc. Korea, Vol. 16, pp. 117, 2003.
- [3] R.P.L. Kleinmann and P.M. Erickson, "Full scale field trials of a bactericidal treatment to control Acid mine Drainage", Symposium on Surface Mining, hydrology, Sedimentology Reclamation, Lexington, K.Y., pp. 617~622, 1981.
- [4] B. Christensen, L. Morten, and T. Lien, "Treatment of Acid Mine Water by Sulfate Reducing bacteria: Results from a bench scale Experiment", Wat. Res., Vol. 30, no.7, pp. 1617-1624, 1966.
- [5] KA Hudson Edwards, MG Macklin, HE Janieson, P.A. Brewer, J.J. Coulthard, A.J. Howard, and J.N. Turner, "The impact of failings dam spills and clean up operations on sediment and water quality in river systems, Applied Geochem, Vol. 28(2), pp. 221-239, 2003.
- [6] A. Palo, "Chemical fractionation of trace metals in contaminated soils", J. Environ. Qual. Vol. 26, pp. 259-264, 1984.
- [7] R.A. Johnson and D.W. Wichem, "Applied Multivariate Analysis", 5th ed., Prentice Hall, 2002.
- [8] M Tahri, F. Benyaich, M Bounakhla, E. Bilal, J.J. Gruffat, J. Moutte, and D. Garcia, "Multivariate analysis of heavy metal contents in soils, sediments and water in the region of Meknes(central Morocco)", Environmental Monitoring and Assessment, 102, pp. 405-417, 2005.
- [9] 환경부, "폐금속광산 토양오염실태정밀조사", 2007.
- [10] W. Stumm, and J.J. Morgan, "Aquatic Chemistry", 2nd Ed., Wiley Interscience Publication, pp. 240-242, 1985.
- [11] I.T. Jolliffe, "Principal Component Analysis" Springer, 2nd ed. 2002.
- [12] H.F. Kaiser, "The Varimax criterion for analytic rotation in factor analysis", Psychometrika, Vol. 23, pp. 187 - 200, 1958.
- [13] J.H. Ward Jr, "Hierarchical Grouping to Optimize an Objective Function", Journal of the American Statistical Association, Vol. 58, pp. 236-244, 1963.

저자 소개

도현승



청주대학교에서 학사, Univ. of Minnesota의 Civil Eng. Dept.에서 MS와 Ph.D.를 취득하였고, 현재는 청주대학교 토목환경공학과 교수로 재직 중이다.

주소: 충북 청주시 상당구 내덕동 36 청주대학교 이공대학 토목환경공학과

김성덕



중앙대학교 토목공학과에서 학사, 석사, 박사학위를 취득하였고, 한국 해양연구원 연구원 및 중앙대학교 대학원 및 학부의 시간강사, 현재는 청주대학교 토목환경공학과 전임강사, 중앙대학교에 재직중. 관심분야로는 하천, 해안 건설 분야의 수리학적 모델링 및 안전성 검토 등이다.

주소: 서울시 동작구 흑석동 중앙대학교 토목환경공학과

이승주



청주대학교에서 학사 학위를 취득하였고, 동국대학교 통계학과에서 석사, 박사학위를 취득하였으며, 관심분야는 베이지안 통계학, 데이터마이닝 등이며 현재는 청주대학교 바이오정보통계학과 교수로 재직 중이다.

주소: 충북 청주시 상당구 내덕동 36 청주대학교 이공대학 바이오정보통계학과