한국산업위생학회지 제14권 제3호(2004년 12월)
J Korean Soc Occup Environ Hyg 2004;14(3):290-300

납 사업장내 토양오염에 관한 연구

이익진 · 안규동‡ · 조광성 · 김남수 · 이성수 · 이병국

순천향대학교 산업의학연구소

A Study on the Soil Pollution in Lead Industry

Ik-Jin Lee · Kyu-Dong Ahn‡ · Kwang-Sung Cho · Nam-Su Kim · Sung-Su Lee · Byung-Kook Lee

Institute of Industrial Medicine, Soonchunhyang University

This study is to find out which the elements could cause the pollution in the soil, and to what the degree of the pollution has been progressed so far, with samples of the soils from such work places as 6 lead storage battery factories, a primary lead smelting factory, and a litharge factory, and finally from the area that is considered not to have been polluted by any industrial activities. The study variables are the number of employees, the date of foundation of workplace, the amount of use of lead, the size of the land, the size of facilities, and the capacity of dust collector. We inspected the accuracy and the precision of the portable X-ray Fluorescence which has been rarely used in this nation. Followings are the details of our inspection.

1. For the verification of the accuracy and the precision, we prepared three different concentrations. For the accuracy, we had 219.6 % collection rate from low concentration, 97.8 % from middle concentration, and 101.4% form high concentration. We found the variation modules by concentration, for the precision, to be 23.1 % from low concentration, 1.91 % from middle concentration, and 0.66 % from high concentration, the result of which shows us that the portable X-ray fluorescence's accuracy and precision are somewhat low with low concentration, and high with middle or high concentration.

2. The lowest level of pollution in workplace caused by lead was that of D company's with its average concentration was 182±2.512mg/kg the highest, C company's with 72,069 ±2.548mg/kg.

3. We studied the association the date of foundation of workplace, the amount of use of lead, the size of the land, the rate of the building occupation of the land, lead amount in the soil, the capacity of the dust collector and devided the capacity of the dust collector by the size of the building to find out the relation between the dust collector's affection per unit area and the rate of lead in the soil.

From this study, which indicate the older the date of foundation of workplace, the smaller using lead, occupation of the land, the building occupation of the land, the capacity of the dust collector, the rate of the dust collector's affection per unit area.

4. We made a comparitive study of only the groups of the storage battery company in the same way as above. From this study, we had almost the same result as we did from the study on the whole lead-related workplaces; the only different results we got from the variation of the amount the number of employees, which indicates the bigger the number of employees, the less soil pollution. it shows and the result is statistically worthy of attention($p<0.05$).

Is judged that use about utilization because it analytical accuracy and precision are high and have a lot of advantages about free medical care pretreatment and sample ore that analysis is difficult with galena specially in concentration more than constant level to inflect portable XRF in measurement about lead concentration among soil in place of business and estimation.

Key Words : Portable X-ray Fluorescence, Pollution in the soil

접수일 : 2004년 11월 1일, 채택일 : 2004년 12월 22일
‡ 교신저자 : 안규동 (충남 아산시 신창면 읍내리 646번지 순천향대학교 산업의학연구소
Tel : 041-530-1761, E-mail : akdong@sch.ac.kr)

Ⅰ. 서 론

토양은 물, 공기와 더불어 인간을 포함한 모든 동식물의 생존 기반이며, 오염물질을 분해 또는 완충시키는 역할을 하는 자정능력이 있다. 그러나 급속한 산업발전과 함께 배출되는 오염물질은 허용한계 이상으로 누적되어 토양의 유익한 기능을 파괴하고 있다. 토양 오염은 수질, 대기, 폐기물 등에 함유된 오염 물질이나 유해 화학물질로 인하여 토양 본래의 기능을 상실하며 다른 오염 형태와는 달리 그 영향이 서서히 나타나는 특징이 있다.

토양오염물질이란 토양 중에서 분해되지 않고 잔류성이 강한 물질로, 농작물의 생육과 사람의 건강에 악영향을 미치는 물질을 말한다. 현재 환경보전법에서 토양오염물질로 관리되고 있는 물질은 납, 카드뮴, 구리, 비소, 수은, 6가 크롬 및 그 화합물 등 중금속 6종, 석유류(유류누출지표물질), 유기인화합물(농약 성분), 폴리클로리네이티드비페닐(PCB), 페놀류, 시안화합물 등 독성 물질 2종, 기타 환경부장관이 인정하는 물질이 있다(환경부, 2001).

이러한 유해물질 중 납은 기원전부터 중독을 야기하는 물질로서 그 취급 및 사용에 따른 유해성이 일반적인 금속 중에서도 가장 많이 알려져 오고 있다(Zenz, 1994). 그러나 납은 이러한 유해성에도 불구하고 그 유연성과 할로겐 물질과의 반응성, 산화물의 이용 가능성 때문에 산업장에서 원료로서 가치를 상실하지 않고 오히려 그 사용이 많아지고 있다. 이와 같은 납사용의 증가는 인간의 생활에 도움도 주었지만 한편으로 납을 취급하는 근로자들에서 납 폭로로 인한 납중독이 발생되어 사회문제가 되고 있는데(Pirkle 등, 1994), 우리나라에서 납중독이 처음 발견된 것은 1960년대 말 모 납 제련 공장이었다(정규철, 1968). 그 후 1972년도에 모축전지 제조업체에서 집단으로 납중독이 발생하였으며 1983년도의 반월 납 중독 사건과 1986년도의 모 축전지 제조업체의 납 중독 사건을 거치면서 이를 예방하기 위한 많은 노력으로 최근에는 납 중독의 발생이 현저히 감소하였으나(이병국, 1992), 아직도 2차 제련업종과 같은 작업장은 리사지(Litharge; lead oxide)와 광명단 공정도 함께 운영하여 작업장의 납 폭로 위험성이 더 높아 납 중독의 상당부분이 발생되고 있다(조인숙 등, 1999).

작업공정에서 배출되는 유해물질로서 납은 집진장치에 모여 대기중으로 배출되거나 사업장 내 사람이나 자동차의 이동, 제품 운반 시에 납 분진이 이동하여 토양중에 축적되어진다. 이런 납들은 토양-식물-인간에 이르는 생태학적인 경로에 유입될 경우, 궁극적으로 인체에 누적, 질병을 유발할 위험성을 안고 있다. 따라서 납의 오염양상은 깊이 있게 고려되어야 하며, 이를 위해 현재 오염 정도에 대한 연구가 필요한 실정이다.

이런 납의 농도를 측정하는 방법은 일반적으로 사용하는 원자흡광광도법, 흡광광도법(디티존법) 그리고 유도결합플라즈마 발광광도법이 있는데 본 연구에서는 현재까지 많이 사용되지는 않았지만 토양 중 납 농도에 대한 평가에 활용이 가능한 휴대용 XRF(portable X-ray fluorescence)를 이용하였다.

토양중의 납 농도를 평가하기 위해서는 지금까지는 복잡한 단계를 거쳐서 고가의 장비인 원자흡광광도계(AAS)나 유도결합플라즈마(ICP)를 이용하여야만 비로소 목적하는 결과를 얻을 수 있었다. 그러나 형광 X-선을 이용한 휴대용 XRF는 시료의 전처리 없이 다양한 종류의 중금속을 분석할 수 있고, 현장에서 바로 분석할 수 있고, 비용면에서도 효율성이 있다는 장점이 있으며 공기 중 중금속 측정, 낡은 건물의 페인트 납 성분 측정, 토양의 중금속 측정 등 활용 분야가 다양하다고 안규동 등(2001)에 의하여 보고 된 바 있다.

이 연구에서는 휴대용 XRF의 빠른 분석결과 산출과 편리한 전처리 등의 장점을 이용하여 토양중의 납을 분석하였다. 하지만 현재 우리나라에서는 이 분석기기를 많이 사용하지 않아 그 정확성이나 신뢰도 면에서 확실하게 나타나 있는 연구가 없는 실정이다.

따라서 본 연구는 8개의 납 사업장 토양을 대상으로 휴대용 XRF를 이용하여 토양 중 납 농도를 측정하여 토양 오염의 현황을 확인하고 사업장별 일반현황 및 특성에 따라 오염 특성을 평가하여 향후 납 사업장내에서 환경오염관리를 위한 기초 자료를 제공하려고 시도 하였다.

Ⅱ. 연구대상 및 방법

1. 연구대상 및 시기

본 연구대상은 납을 주로 사용하는 축전지 사업장 6개소, 금속제련 사업장과 화학제품제조 사업장 각 1개소의 사업장 내 토양을 사업장의 규모와 생산량에 따라 5-20개 지점을 선정하여 2003년 3월부터 12월까지 총 75개 지점에서 시료를 채취하였고, 해당 공장으로부터 오염의 우려가 없다고 판단되는 곳의 토양을 지역마다 4지점씩 총 28곳의 토양을 채취하였다. 각 사업장 별 내용은 표 1과 같다.

2. 시료채취 및 분석방법

1) 시료채취 및 준비

각 사업장별 채취지점을 정하여 시료를 채취하고 EPA Method 6200에 준하여 측정값을 얻었다.

EPA Method 6200을 살펴보면 시료채취는 채취지점에서 가로, 세로, 높이 10cm에 해당되는 토양을 골고루 섞어 시료를 채취하여 그 시료를 균질화 시키고, 균질화된 시료 20 50g을 2 4시간가량 150℃로 건조시켰다. 건조된 시료를 60mesh의 체를 이용하여 쳐서 준비한다. 자세한 내용은 그림 1과 같다.

준비된 시료를 시료컵에 담는 과정은 그림 2와 3과 같다. 그림 2와 같이 sample cup과 1/4 mil mylar film을 준비하여 가능하면 빠르게 위에 올린다. 그 후에 접관(이음고리, collar)을 이용하여 1/4 mil mylar film을 고정시킨다. 시료컵에 시료를 잘 다져서 넣고 그림 3과 같이 뚜껑을 닫고 잘 지워지지 않는 펜을 사용하여 시료컵에 식별 번호를 표기하여 시료를 준

Table 1. 사업장의 일반적인 현황

회사	근로자수 (명)	업종	회사설립연도 (년)	사용량 (ton/월)	토지면적 (㎡)	시설면적 (㎡)	집진기 용량 (㎥/min)
A	630	축전지제조	1975	3,250	92,423	43,836	20,000
B	110	화학제품제조	1995	3,119	33,058	11,570	5,841
C	64	축전지제조	1977	500	18,559	13,957	-
D	81	축전지제조	1997	913	62,810	18,512	10,720
E	360	축전지제조	1985	3,760	51,570	14,545	26,660
F	300	축전지제조	1988	2,000	46,358	28,384	13,680
G	87	축전지제조	1993	450	18,003	12,872	3,512
H	720	금속1차제련업	1988	19,000	648,939	243,425	98,299

비하였다. 시료의 번호, 장소, 날짜 다른 관련된 문구를 기록하여 두었다.

2) XRF 분석방법

분석기기는 납 금속만 분석이 가능한 ^{109}Cd 방사성원소를 사용하는 휴대용 X-ray Fluorescence (XL-309 lead analyser, NITON Corp, Bedford, Massachusetts)를 이용하였다. XRF기기의 분석 방법은 EPA의 공정시험법인 METHOD 6200에 준하여 각 시료 당 3번씩 분석하였다.

XRF를 이용하여 분석하기 위해서는 Test Platform(그림 4)에 만들어진 sample cup을 올려놓고 분석을 하였다.

3. 자료분석

자료의 분석은 SAS version 8.0(Statical Analysis System)을 이용하여 사업장별 토양 오염의 농도 기하평균치에 대한 ANOVA(Analysis of Variance) test를 실시하였고, 조금 더 세부적인 집단 간의 차이를 보기위해서 Duncan의 Multiple Comparison Test를 실시하였다.

또한 기기의 정확도는 회수율(% recovery rate) 및 |Bias|로 나타내었고 구하는 공식은 각각 다음 식 1 및 식 2와 같다 (NIOSH, 1995; Taylor, 1987).

$$\text{회수율}(\%) = \frac{\text{분석량}}{\text{첨가량}} \times 100$$

(식 1)

$$|Bias| = |[\frac{(\text{분석량} - \text{첨가량})}{\text{첨가량}}] \times 100|$$

(식 2)

정밀도는 각 농도별 변이계수(coefficient of variation, CV)와 전체 시료에 대한 변이계수인 통합변이계수(overall CV, CV_{pooled})로 표현하였다. CV 및 CV_{pooled} 구하는 공식은 각각 식 3 및 식 4와 같다(NIOSH, 1995; OSHA, 1990).

$$CV = \frac{\text{표준편차}(s)}{\text{평균}(\bar{x})}$$

(식 3)

$$CVpooled = [\frac{\sum_{i=1}^{n} f_i (CV_i)^2}{\sum_{i=1}^{n} f_i}]^{\frac{1}{2}}$$

(식 4)

I = n .가지에 대한 농도지표
CV_i = i 농도에 대한 변이계수
f_i = 자유도 (분석수 - 1)

Ⅲ. 연구결과

1. 휴대용 XRF의 정확도 및 정밀도

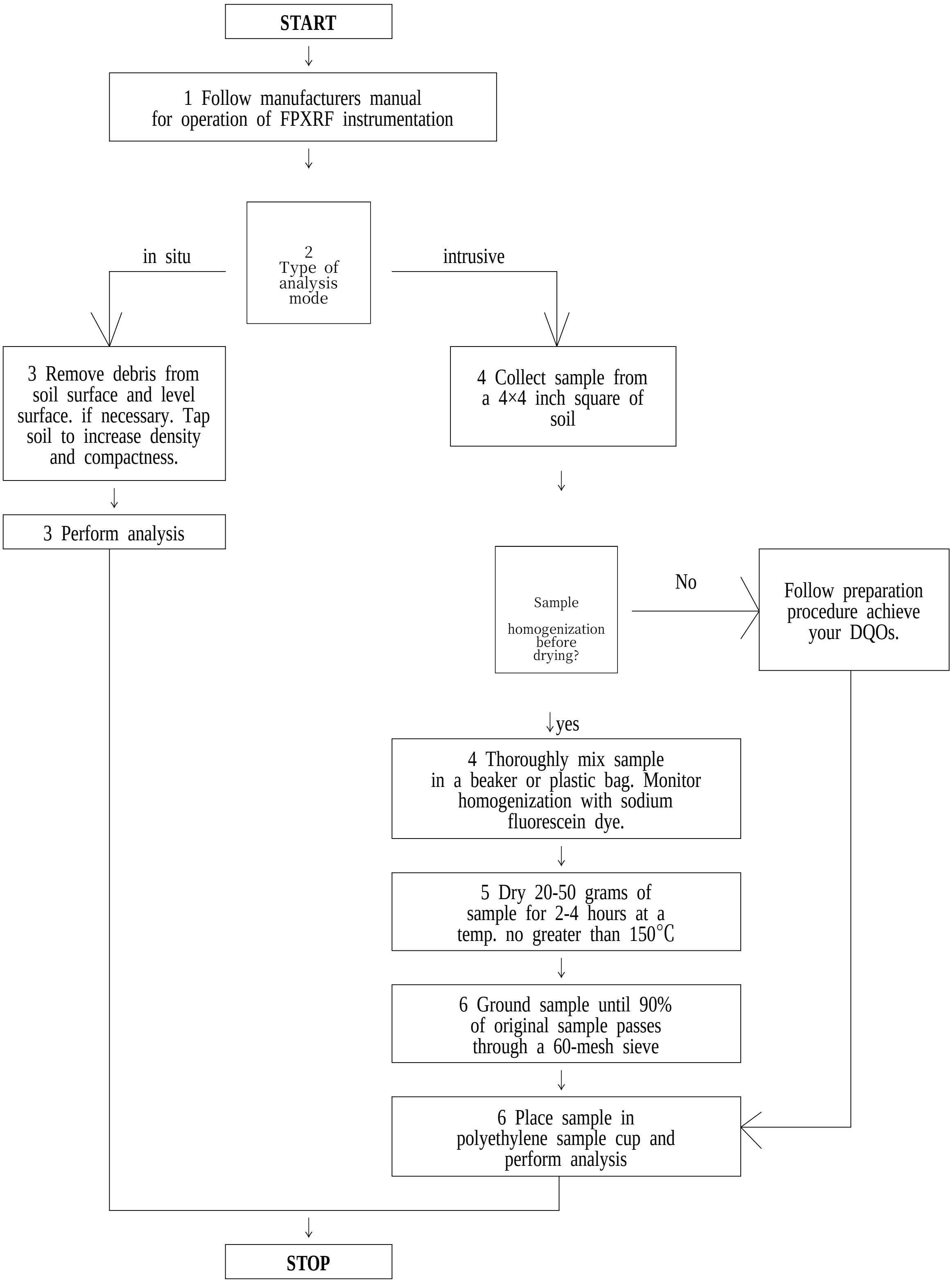
휴대용 XRF 기기의 정확도와 정밀도 평가를 위하여 표준시료를 대상으로 회수율 및 |Bias|, 변이계수(CV %)와 통합변이계수(CV_{pooled} %)를 계산하였다. 이를 위해 표준시료를 3개의 농도군{저농도(18.9mg/kg), 중간농도(1,162.0mg/kg), 고농도(5,532.0mg/kg)}으로 준비하였고, 휴대용 X-ray Fluorescence를 이용하여 반복 분석하였다. 그 분석한 결과는 표 2와 같다.

정확도를 평가하기위한 대상 시료의 회수율은 저농도(18.9mg/kg)에서는 219.6%, 중간농도(1,162.0mg/kg)에서는 97.8%, 고농도(5,532.0mg/kg)에서는 101.4%이었고, 정밀도 평가를 위한 농도별 변이계수(CV %)값은 저농도(18.9mg/kg)에서는 23.1%, 중간농도(1,162mg/kg)에서는 1.91%, 고농도(5,532.0 mg/kg)에서는 0.66%를 보였다. 이는 휴대용 XRF의 정확도(회수율)와 정밀도(CV %)는 저농도 보다는 중간농도나

Table 2. 표준시료의 분석결과

(단위 : mg/kg)

	저농도(18.9mg/kg)	중간농도(1,162.0mg/kg)	고농도(5,532.0mg/kg)
1	26.4	1,100.0	5,560.0
2	29.0	1,110.0	5,560.0
3	34.3	1,120.0	5,580.0
4	38.0	1,130.0	5,580.0
5	41.0	1,140.0	5,600.0
6	45.1	1,140.0	5,620.0
7	46.0	1,141.0	5,630.0
8	46.4	1,150.0	5,640.0
9	53.9	1,160.0	5,650.0
10	54.4	1,170.0	5,660.0



METHOD 6200

Field portable X-ray Fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment

Fig 1. EPA method 6200

Fig 2. Sample cup with 1/4 mil mylar film

Fig 3. Sample cup with cap

① The NITON test Platform

↓

② Placing the NITON on the NITON Test Platform

↓

③ Firmly latching the NITON flat against the NITON Test Platform

Fig 4. NITON Test Platform 시료분석 과정

고농도에서 높은 것으로 나타났다(표 3).

2. 토양 중 납 농도에 관한 결과

회사나 공업 활동으로 인해 오염의 영향이 없을 것으로 판단되는 지역의 토양을 무작위로 시료채취 하여 토양 중 납 농도를 알아보았다. 그 결과를 표 4에서 보면 대부분의 지역이 납에 대한 우리나라 토양오염 우려기준인 100mg/kg을 초과하는 곳이 없었지만, 타 지역보다 약 20년 정도 먼저 공단이 조성된 A지역과 G지역은 각각 218±2.316mg/kg과 230±3.597 mg/kg으로 토양오염 우려기준인 100 mg/kg을 초과하는 것으로 나타났다.

사업장 별로 채취한 시료의 토양 중 납의 측정치에 대한 평균농도는 표 5와 같다. 평균 농도가 가장 낮은 회사는 D사로 182±2.512mg/kg으로 나타났고, C사가 72,069±2.548mg/kg으로 가장 높은 값을 보였다. 8개의 사업장중 1곳의 사업장 토양만 납의 토양오염 우려기준인 400 mg/kg미만으로 나타났고, 나머지 사업장은 납의 토양오염 대책기준인 1,000mg/kg를 상회하는 것으로 나타났다.

표 6은 사업장의 근로자수와 토양 중 납 농도와의 관계를 알아보았다. 근로자수가 100명 이하, 101명 이상 300명 이하와 301명 이상인 3개의 그룹으로 나누어 비교해 보았다. 그 결과 근로자수와 토양 중의 납 농도와의 관계는 통계적으로 차이가 없는 것으로 나타났다.

표 7은 사업장의 납 사용량과 토양 중 납 농도와의 관계를 알아보았다. 월 납 사용량이 500ton 이하, 501ton이상부터 2,000ton이하, 2,001ton이상부터 10,000ton 이하와 10,001ton 이상의 4개의 그룹으로 나누어 비교해 보았다. 그 결과 통계적으로 유의한 차이를 보이고 있다($p<0.05$).

표 8은 사업장의 전체 토지면적과 토양 중 납 농도와의 관계를 알아보았다. 사업장의 토지면적이 30,000m^2이하, 30,001m^2 이상부터 50,000m^2이하와 50,001m^2이상의 3개의 그룹으로 나누어 비교해 보았다. 그 결과 사업장의 토지면적과 토양 중 납 농도와의 관계는 통계적으로 관련이 있는

Table 3. XRF 기기의 정확도 및 정밀도

	평균 (M)	표준편차 (SD)	|Bias| (%)	회수율 (Rec %)	변이계수 (CV %)	통합변이계수 (CVpooled %)
저농도	41.5	9.58	119.7	219.6	23.08	
중간농도	1,136.1	21.73	2.2	97.8	1.91	13.3
고농도	5,608.0	37.06	1.4	101.4	0.66	

Table 4. 사업장이 소재한 지역의 토양 중 납 농도

(단위 : mg/kg)

소재지	시료수	기하평균 ± 기하표준편차	최소값	최대값
A	4	218 ± 2.316	59	495
B	4	83 ± 1.073	67	119
C	4	74 ± 1.197	49	106
D	4	69 ± 1.105	58	113
E	4	77 ± 1.419	49	118
F	4	57 ± 1.323	43	88
G	4	230 ± 3.597	73	1380

Table 5. 사업장별 토양 중 납 농도의 평균

(단위 : mg/kg)

회사	시료수	기하평균 ± 기하표준편차	최소값	최대값
A	20	3,218 ± 2.649	1,080	43,233
B	8	1,598 ± 10.646	86	251,333
C	5	72,069 ± 2.548	23,400	186,000
D	8	182 ± 2.512	67	913
E	7	667 ± 2.622	281	3,296
F	8	18,932 ± 8.635	515	239,000
G	8	9,793 ± 8.660	2,103	665,333
H	11	5,685 ± 7.054	364	397,000

Table 6. 근로자수와 토양 중 납 농도와의 관계

근로자수 (명)	시료수	기하평균 ± 기하표준편차(mg/kg)
≤ 100	21	3,454 ± 17.845
101 - 300	16	5,500 ± 12.574
≥ 301	38	2,839 ± 4.434
p value		0.599

Table 7. 사업장의 납 사용량과 토양 중 납 농도와의 관계

납사용량(ton/월)	시료수	기하평균 ± 기하표준편차 (mg/kg)	Duncan grouping(r)
≤ 500	13	21,102 ± 7.448	a
501 - 2,000	16	1,858 ± 17.867	b
2,001 - 10,000	35	2,002 ± 4.465	b
≥ 10,001	11	5,685 ± 7.055	ab
F value			5.10
p value			0.003

(r) 동일한 문자간에는 0.05수준에서 유의한 평균차이가 없고, 상이한 문자간에는 유의한 평균차이가 있다.

Table 8. 사업장의 전체 토지면적과 토양 중 납 농도와의 관계

토지면적 (㎡)	시료수	기하평균 ± 기하표준편차(mg/kg)	Duncan grouping
≤ 30,000	13	21,102 ± 7.448	a
30,001 - 50,000	16	5,500 ± 12.574	b
≥ 50,001	46	1,761 ± 5.574	b
F value			8.53
p value			0.0005

Table 9. 사업장 건물면적과 토양 중 납 농도와의 관계

건물면적 (㎡)	시료수	기하평균 ± 기하표준편차(mg/kg)
≤ 15,000	28	4,257 ± 11.247
15,001 - 50,000	36	2,521 ± 7.676
≥ 50,000	11	5,685 ± 7.7.055
p value		0.457

것으로 나타났고($p<0.05$), 각 그룹 간에도 차이를 보면 사업장 전체 토지면적이 30,000㎡이하와 50,001㎡이상의 그룹간의 확연한 차이를 보이고 있음을 알 수 있다.

표 9는 사업장 건물면적과 토양 중 납 농도와의 관계를 알아보았다. 사업장의 건물면적이 15,000㎡이하, 15,001㎡이상부터 50,000㎡이하와 50,001㎡이상의 3개의 그룹으로 나누어 비교해 보았다. 그 결과 건물면적과 토양 중 납 농도와는 통계적으로 유의한 차이를 보이지 않았다.

표 10은 사업장 토지 중 건물이 차지하고 있는 비율(토지면적/건물면적)과 토양 중 납 농도와의 관계를 알아보았다. 비율이 2.00이하, 2.01이상 3.00이하와 3.01이상의 3개의 그룹으로 나누어 비교해 보았다. 그 결과 건물이 차지하고 있는 비율은 통계적으로 유의한 차이를 보이고 있다($p<0.05$). 각 그룹 간에도 유의한 차이를 보이고 있고 각각의 그룹간에도 확연한 차이가 있음을 알 수 있다. 사업장 전체 면적이 넓고 그 면적에서 건물이 차지하는 면적이 작은 곳의 토양 중 납 농도가 낮게 나타났다.

표 11은 사업장의 집진기 용량과 토양 중 납 농도와의 관계를 알아보았다. 집진기의 용량이 5,000㎥/min 이하, 5,001㎥/min이상부터 10,000㎥/min이하, 10,001㎥/min이상부터 20,000㎥/min이하와 20,001㎥/min이상의 4개의 그룹으로 나누어 비

Table 10. 사업장 건물면적당 토지면적과 토양 중 납 농도와의 관계

토지면적/건물면적(비율)	시료수	기하평균 ± 기하표준편차(mg/kg)	Duncan grouping
≤ 2.00	21	20,248 ± 7.479	a
2.01 - 3.00	39	3,273 ± 5.181	b
≥ 3.01	15	334 ± 3.088	c
F value			26.36
p value			0.0001

Table 11. 사업장의 집진기용량과 토양 중 납 농도와의 관계

집진기용량(㎥/min)	시료수	기하평균 ± 기하표준편차 (mg/kg)	Duncan grouping
≤ 5,000	13	21,102 ± 7.448	a
5,001 - 10,000	8	1,598 ± 10.647	b
10,001 - 20,000	36	2,521 ± 7.676	b
≥ 20,001	18	2,471 ± 6.894	b
F value			4.23
p value			0.0083

Table 12. 건물 면적당 집진기용량 비율과 토양 중 납 농도와의 관계

집진기용량/건물면적(비율)	시료수	기하평균 ± 기하표준편차(mg/kg)	Duncan grouping
≤ 0.30	13	21,102 ± 7.448	a
0.31 - 0.49	39	5,434 ± 5.343	b
≥ 0.50	23	576 ± 5.933	c
F value			19.92
p value			0.0001

교해 보았다. 그 결과 통계적으로 유의하게 나타났다($p<0.05$). 이는 집진기 용량이 크다면 토양 중의 납 농도는 비교적 낮게 나온다는 사실을 알 수 있었다.

표 12는 사업장의 집진기 용량을 건물의 면적으로 나누어 단위면적당 집진기가 영향을 주는 비율(집진기용량/건물면적)과 토양 중 납 농도와의 관계를 알아보았다. 비율이 0.30이하, 0.31이상부터 0.49이하와 0.50이상의 3개의 그룹으로 나누어 비교해 보았다. 그 결과 통계적으로 유의한 차이를 보이고 있다($p<0.05$). 각 그룹 간에도 유의한 차이를 보이고 있음을 알 수 있었다. 건물 면적이 1m²당 집진기의 용량이 클수록 토양 중 납 농도는 낮게 나타난다는 것을 알 수 있다. 이는 단순히 집진기의 용량이 토양 중 납 농도와 관련이 있기 보다는 실제 생산시설에 영향을 주는 집진기의 효율이 높을수록 토양 중 납 농도에 영향을 준다는 사실을 알 수 있다.

표 13은 사업장의 설립연도와 토양 중 납 농도와의 관계를 알아보았다. 설립연도가 1980년 이전, 1981년부터 1990년까지, 1991년부터 1995년까지와 1996년 이후의 4개의 그룹으로 나누어 비교해 보았다. 그 결과 사업장이 오래 될수록 계속되는 납의 축적으로 인해 토양 중 납 농도가 유의하게 높게 나타났다($p<0.05$).

좀 더 세분화해서 알아보기 위해 축전지 제조 사업장만을 대상으로 하여 위의 연구방법과 동일하게 그룹을 나누어 근로자수, 납 사용량, 설립연도, 토지면적, 건물면적과 집진기용량의 변수를 가지고 비교해 보았다. 그 결과 전체 납 사업장을 대상으로 연구한 것과 거의 같게 나왔고 다만 근로자수의 변수에서만 다른 결론을 보이고 있다. 표 14는 축전지 제조 사업장의 근로자수에 따른 토양 중 납 농도와의 관계를 알아보았다. 금로자수가 100명 이하, 101명 이상부터 300명 이하, 301명 이상의 3개의 그룹으로 나누어 비교해 보았다. 그 결과 통계적으로 유의한 나타났으며($p<0.05$), 각 그룹 간에도 확연한 차이를 보이고 있다.

Ⅳ. 고 찰

토양은 물, 공기와 함께 가장 기본적인 환경의 구성 요소이다. 이러한 토양은 생물존재의 기반으로서 그리고 물질순환의 매체로서 매우 중요하고 다양한 역할을 수행하고 있다. 토양이 물이나 공기와 크

Table 13. 사업장 설립연도와 토양 중 납 농도와의 관계

설립연도(년)	시료수	기하평균 ± 기하표준편차(mg/kg)	Duncan grouping
1980년 이전	25	5,992 ± 4.873	a
1981 ~ 1990년	26	4,624 ± 8.850	a
1991 ~ 1995년	16	3,956 ± 10.799	a
1996년 이후	8	182 ± 2.5192	b
F value			6.95
p value			0.0004

Table 14. 축전지 제조회사의 근로자 수와 토양 중 납 농도와의 관계

근로자수(명)	시료수	기하평균 ± 기하표준편차(mg/kg)	Duncan grouping
≤ 100	21	18,933 ± 1.058	b
101 - 300	8	3,454 ± 8.635	a
≥ 301	27	2,140 ± 3.267	b
F value			3.31
p value			0.0443

게 다른 점은 유동성이 거의 없다는 것이다. 토양 속으로 유입된 오염물질은 스스로 유동성을 가지지 않는 한 토양 공극내에 존재하는 토양수나 토양공기에 의하지 않고는 거의 움직일 수 없는 특징을 가진다. 그 결과 폐기물 등과 같은 오염물질이 토양 내에 묻히게 되면 쉽게 드러나지 않고 마치 청정한 환경인 것 같이 보이게 된다. 그러나 토양이 일단 유해물질에 의해 오염되면 생물 존재 기반으로서의 본래 기능이 훼손되고, 물질의 이동성이 나빠 장기간에 걸쳐 작물 오염 및 지하수 등의 수질오염을 유발시켜 생태계는 물론 사람의 건강 및 생활환경에 여러 가지 악영향을 끼치게 된다. 이와 같이 토양오염은 수질 및 대기 등 다른 환경오염과는 다른 특징을 가지고 있기 때문에 그 대책도 토양의 특성에 복합되는 접근 방법이 요구된다.

토양 중 납 농도를 측정한 연구중에서는 小林 등(1973)은 아연제련소 인근 토양을 분석한 결과 표토에서는 950mg/kg이었고 심토에서는 100mg/kg이 함유되어있다고 보고하였으며, 이진하 등(1997)은 토양오염의 비오염지라고 생각되는 공업단지로부터 3.5km 거리에 있는 지점에서 토양 중 중금속함량을 조사한 결과 토양 중에 납 농도가 11.32-43.94mg/kg을 나타내어 공업단지에서 배출되는 매연이나 분진에 함유 되어있는 중금속 오염물질의 영향을 받아 부분적으로 오염이 진행되었지만 아직은 오염을 우려할 수준에까지 미치지는 않았다고 말하고 있다.

일반 도시 환경에서의 납의 배출원은 다량의 납 산화물이 함유된 저장 베터리, 페인트 그리고 휘발유에 첨가되는 TEL(Tetra-ethyl lead), 건축 사업에서 이용되는 연관, 전기 사업에서 많이 이용되는 땜납, 그리고 석탄 연료의 연소 등 아주 다양하다. 토양 중의 납의 평균 함유량은 17mg/kg(Rose 등, 1979), 우리나라 토양중의 납의 자연 함유량은 20ppm(서윤수 등, 1982)이며 Kloke (1979)가 제시한 토양오염의 역치(thresholds)는 100mg/kg이다. 즉 100mg/kg 이상이면 오염이 되었다고 볼 수 있다. 변희옥 등(1996)의 연구에서는 화단의 토양에서 40-313mg/kg의 범위에 걸쳐 나타나며 평균값은 76mg/kg이다. 운동장 토양은 11-54mg/kg의 범위에 걸쳐 나타나며 평균값은 26mg/kg이다.

민달기와 장명배(2000)의 연구에서는 국가가 정기적으로 관리하는 토양 자동측정 전국망과 지자체가 관리하는 지역망의 자료를 이용하여 분석한 결과를 나타내었다. 이 연구에서는 사용되고 있는 용도별 토양에 대해서 각 중금속의 오염정도와 각 지역의 토양오염정도를 나타내고 있다. 그중에서 납의 공장지대 오염정도를 보면 1997년 4.741mg/kg, 1998년에는 8.906mg/kg정도를 보이고 있다. 또 지역별로 보면 경기가 5.482mg/kg, 경남이 7.146mg/kg, 경북이 5.177mg/kg, 울산이 7.461mg/kg으로 나타나있다. 본 연구에서 사업장이 위치한 지역의 토양이 57-230mg/kg으로 나타났고, 사업장내의 토양 중 납 농도는 182-72,069mg/kg으로 나타나 사업장의 토양은 사업장의 위치한 지역의 토양보다 토양 중 납 농도가 2.6 ~ 973.9배 정도로 일반 토양보다 심각한 오염정도를 보이고 있어 이후 사업장에 다른 시설이 들어설 경우 심각한 문제가 될 수 있어 사업장내 토양에 대한 관리가 필요하다고 사료된다.

사업장에서 토양 중 납 농도는 사업장의 설립연도, 생산시설 면적, 토지면적과 집진기용량 등의 영향과 사업장내에서 원료인 납의 보관방법과 집진시설의 관리에 많은 영향을 보이는 것으로 사료된다. 본 연구 결과에서 보듯이 사업장의 전체 토지 면적이 넓을수록, 토지 중 건물이 차지하고 있는 비율이 낮을수록 토양 중 납 농도는 낮게 나타나고 있는데 이는 제품을 사업장내서 납을 사용하는 공간보다 사용하지 않는 공간이 넓을수록 토양 중 납 농도에 많은 영향을 주는 것으로 나타나고 있다. 또 집진기 용량과 생산시설에 영향을 주는 집진기의 효율이 높을수록 토양 중 납 농도는 낮게 나타나는데 이는 사업장에 발생하는 납 분진이 대기 중으로 나와서 토양에 축적되는 것을 제어 할 수 있다면 토양 중 납 농도를 줄일 수 있을 것으로 보인다. 그리고 사업장의 설립연도에 따라서도 농도의 차이를 보이고 있는데 사업장이 오래 될수록 계속되는 납의 축적으로 인해 토양 중 납 농도가 높게 나타나는 것으로 사료된다. 결과 중 납 사용량 과 토양 중 납 농도는 납 사용량이 많을수록 일반적으로 토양 중 납 농도가 높게 나타나야 하지만 결과에서는 사용량이 많을 수 록 낮은 농도를 보이고 있어 납 사용량보다는 집진시설이나 회사의 설립연도 등에 영향을 받는 것으로 사료된다.

이 연구에서는 토양 중 납 농도가 다른 연구에서 보다 낮게 평가되어 나오고 있다. 이는 정부가 정한 자동측정 전국망이나 지역망 그리고 직접적인 납을 사용하는 공장이 아닌 곳에서 측정한 결과여서 이 연구와 비교하기에는 문제점이 있다. 또한 시료 채취 대상이 된 지역의 대부분의 바닥이 포장이 되어있어 사업장내 화단을 중심으로 시료를 채취한 것이므로 향후 더 세분화되고 구체적인 모니터링이 필요하며 사업장내에서의 토양 중 납 농도에 대한 측정 및 평가에 휴대용 XRF를 활용하는 것은 일정수준이상의 농도에서 분석의 정확도 및 정밀도가 높고 특히 방연석 등 시료 전처리 및 분석이 어려운 시료에 대해 많은 장점을 지니고 있어 이용분야에 대한 활용이 가능할 것으로 사료된다.

V. 결 론

납을 주로 사용하는 축전지제조사업장 6개소, 금속제련사업장과 화학제품제조사업장 각 1개소를 연구대상으로 하였으며, 공업 활동으로 인해 오염의 영향이 없을 것으로 판단되는 지역의 토양시료를 채취하여 납에 의한 오염 정도가 어느 정도인지를 휴대용 X-ray fluorescence(XRF)를 이용하여 측정하고, 어떤 요인에 의하여 영향을 받는지를 알아보기 위해 본 연구를 시도하였다. 조사된 변수는 근로자수, 사업장 설립연도, 납 사용량, 토지면적, 건물면적, 집진기용량 등이며, 휴대용 XRF의 정확도와 정밀도를 함께 검증해 보았으며 결과는 다음과 같다.

1. 휴대용 XRF의 정확도와 정밀도를 검증하기위해 납을 3개의 농도군으로 준비하여 회수율을 구하였다. 정확도를 평가하기위한 대상 시료의 회수율은 저농도(18.9mg/kg)에서는 219.6%, 중간농도(1,162.0mg/kg)에서는 97.8%, 고농도(5,532.0mg/kg)에서는 101.4%이었고, 정밀도 평가를 위한 농도별 변이계수(CV %) 값은 저농도(18.9mg/kg)에서는 23.1%, 중간농도(1,162.0 mg/kg)에서는 1.91%, 고농도(5,532.0mg/kg)에서는 0.66%로 정확도(회수율)와 정밀도(CV %)가 저농도보다는 중간농도나 고농도에서 높은 것으로 나타났다.

2. 납에 의한 토양오염수준이 가장 낮은 사업장은 D사로 평균 납 농도는 182±2.512mg/kg이었고, 가장 높은 사업장은 C사로 72,069±2.548mg/kg으로 나타났다.

3. 사업장의 설립연도, 납 사용량, 토지면적, 토지 면적 중 건물이 차지하고 있는 비율(토지면적/건물면적), 과 토양 중 납 농도와의 관계, 집진기 용량 그리고 집진기 용량을 건물의 면적으로 나누어 단위면적당 집진기가 영향을 주는 비율(집진기용량/건물면적)의 요인과 토양 중 납 농도와의 관계를 알아본 결과 설립연도가 오래될수록, 납 사용량이 적을수록, 토지면적이 좁을수록, 토지 면적 중 건물이 차지하고 있는 비율(토지면적/건물면적)이 작을수록, 집진기 용량이 작을수록 그리고 집진기 용량을 건물의 면적으로 나누어 단위면적당 집진기가 영향을 주는 비율(집진기용량/건물면적)이 작을수록 통계적으로 유의하게 높은 납 농도를 보였다($p<0.05$).

4. 축전지 제조 사업장만을 대상으로 하여 위의 연구방법과 동일하게 그룹을 나누어 비교해 본 결과 전체 납 사업장을 대상으로 분석한 결과와 거의 동일하게 나타났고 다만 근로자수의 변수에서만 근로자수가 많을수록 유의하게 낮은 농도를 보였다($p<0.05$).

사업장내에서의 토양 중 납 농도에 대한 측정 및 평가에 휴대용 XRF를 활용하는 것은 일정수준이상의 농도에서 분석의 정확도 및 정밀도가 높고 특히 방연석 등 시료 전처리 및 분석이 어려운 시료에 대해 많은 장점을 지니고 있어 이용분야에 대한 활용이 가능할 것으로 판단된다.

REFERENCES

김상현, 전효택. 삼보 연-아연-중정석 광산 주변 토양에서의 중금속 오염 연구. 한국자원공학학회지 1993; 30: 228-237

민달기, 장명배. 국내토양오염도의 통합적인 정량화 방법에 관한 연구. 환경관리학회지 2000; 6: 9-15

변희옥, 김규한, 전효택. 서울시 영등포구와 구로구에 소재한 중학교 운동장의 토양과 옥외 분진의 중금속 오염. 한국지구과학회지 1996; 17(2): 192-204

안규동, 김남수, 김진호, 이익진, 조광성, 이성수, 이병국. 휴대용 X-ray fluorescence와 high volume air sampler를 이용한 작업장 공기 중 납 농 도 비교 연구. 한국산업위생학회 2004; 4(1): 71-76

안규동, 이종천, 조광성, 김남수, 김진호, 등. 휴대용 X-Ray 형광기기(XRF)를 이용한 공기중 납 농도 평가. 한국산업위생학회 2001; 11(3): 235-240

이민효, 유홍일, 서윤수. 연·아연 금속광산 주변 농경지 토양 중 중금속의 수직 분포와 토양 특성과의 관계. 한국지하수토양환경학회지 1994; 1(2): 80-84

이병국. 연취급 사업장의 전담관리 현황과 유해인자별 전담관리의 필요성. 직업병 전문기관 합동회지 결과 보고서. 한국산업안전공단 산업보건연구원. 1992, p 9-12

이진하, 한강환, 조재영. 군산 공업단지 인근 논 토양 및 수도체 중금속 함량. 한국농화학학회지 1997; 40(4): 342-346

임헌복. 토양오염관리의 규제현황과 규제방향. 환경부, 2000

조인숙, 김용배, 리갑수, 김화성, 황규윤, 등. 우리나라 연 작업자들의 연 폭로수준에 관한 연구. 순천향산업의학 1999; 5(1): 49-65

환경부. 2002년도 토양측정망 및 실태조사 결과. 환경부. 2002

환경부. 토양환경보전법 시행령. 환경부. 2001

小林 純, 森井ふじ, 村本茂樹, 中烏 進, 涌上佳子, 西崎日佐夫. 群馬縣安中市の亞鉛製錬所を中心とする土壤中の Cd, Pb, Zn の 分布にいて. 日本土肥誌 1973; 44: 471-485

Bernard BP, Becker CE. Environmental lead exposure and kidney. J Clin Tocicol 1988; 26: 1-34

Clark S, Menrath W, Chen M, Roda S, Succop P. Use of a field portable X-ray fluorescence analyzer to determine the concentration of lead and other metals in soil sample. Ann Agric Environ Med 1999; 6: 27-32

EPA(Environmental Protection Agency). Analytical methods manual; Method No. 6200, 1998

Manahan SE. Fundamentals of environmental chemistry. Lewis Publisher, 1993, p. 756

Morley JC, Clark CS, Deddens JA, Ashely K, Roda S. Evaluation of portable x-ray fluorescence instrument for the determination of lead in workplace air samples. Applied Occupational and Environmental Hygiene 1999; 14: 306-314

NIOSH. A NIOSH technical report; Guidelines for air sampling and analytical method developmental evaluation. Cincinnati, OH: DHHS (NIOSH) Publication, 1995

NITON Corporation. User's Guide. Version 5.2. [Product Bulletin]. NITON Corporation, Bedford, MA. 1998

OSHA(Occupational Safety and Health Administration). Analytical methods manual. Method No. 121, 1990

Pirkle JL, Brody DJ, Gunter Ew, Kramer RA, Paschal DC, Flegal MM, Matte

TD. The decline in blood lead levels in the United States. JAMA 1994; 272(4): 284-291
Sterling DA, Lewis RD, Luke DA, Shadel BN. A portable X-ray fluorescence instrument for analyzing dust wipe samples for lead; Evaluation with field samples. Environmental Research Section A 2000; 83: 174-179
Taylor JK. Quality assurance of chemical measurement. ed., Chelsea MI, Lewis Publishers Inc., 1987
Zenz C. Occupational medicine. Year Book Medical Publishers Inc., Chicago, 1994, pp. 506-509