

Risk assessment of arsenic using in-vitro digestion method compared with chemical extraction methods in the Myoungbong mine area

이상우^{1)*}, 이병태¹⁾, 김주용¹⁾, 김경웅¹⁾, 이진수²⁾,

1. 서론

국내 금속광산의 경우 경제성과 광물자원의 고갈에 의하여 대부분이 폐광되어졌으며 99년 말 현재 전국에는 906개의 폐광산이 존재하게 되었다. 이중 대부분은 적절한 조치 없이 방치된 폐석이나 광미에서 유출된 중금속이 주변 하천 및 지하수와 농경지를 오염시키고 있는 것으로 나타났으며 이중 158개의 폐광산은 환경오염 우려가 높은 것으로 파악되었다. 그러나 현재까지 국내 폐금속광산에 대한 조사는 중금속의 총량만을 조사하는 수준으로 이루어지고 있어 잠재적 오염도에 대한 파악이 어려워 향후 전개될 수 있는 오염문제에 대하여 평가할 수 있는 자료가 매우 빈약한 상태이다.

현재 국내의 경우, 폐광산지역에 대한 위험 및 잠재적 오염도를 예측을 위하여 적용되고 있는 방법으로는 USEPA에서 고안한 분석 방법인 주로 매립지의 위해성을 평가하기 위한 toxicity characteristic leaching procedure (TCLP)와 고형폐기물 내 유독성 무기 혹은 유기 오염물질들의 강우에 의한 이동도를 모사한 용출실험인 synthetic precipitation leaching procedure (SPLP)가 적용되어지고 있다. 그러나 이와 같은 방법은 분석 결과가 유해 원소별 기준치를 초과여부를 판단하여 오염도를 판단할 뿐 실제적으로 인근 주민에게 미칠 수 있는 위해영향을 정량화하기에는 매우 부족하다.

따라서 본 연구에서는 전남 보성에 위치한 명봉광산을 대상으로 총량분석과 TCLP를 이용한 개략적 오염도 및 위해성 조사를 실시하였다. 또한 PBET (physically based extraction test)과 SBET (simple bioavailability extraction test)를 적용하여 광미 및 농경지 토양내 비소에 의한 인체 위해성 평가를 실시하였으며 이를 비소의 경우 음이온 연속 추출법에 의한 결과와 비교하여 토양내 독성 중금속의 존재형태 조사를 통한 위해성 평가 가능성을 평가하여 보았다. 마지막으로 bioavailability extraction test (SBET)과 주변 하천수 및 지하수에 대한 조사를 통하여 지역 주민에 대한 비소에 노출된 주민들의 건강에 미치는 악영향(독성 및 발암성)을 정량적으로 산출하는 인체위해성 평가를 수행하였다.

.....
주요어: 폐광산, 비소, 중금속, 위해성 평가, PBET, SBET,

1) 광주과학기술원 환경공학과 (e-mail: kwkim@gist.ac.kr)
2) 서울대학교 공과대학 지구환경시스템공학부

2. 연구방법

2.1. 폐광산의 오염도 조사

폐광산 지역의 오염도 조사를 위하여 전남 보성에 위치한 명봉광산 지역을 선정하여 광미, 주변 농경지 토양, 하천수 및 지하수를 채취하였다. 먼저 EPA 3050b방법을 이용하여 광미 및 농경지 토양 내 비소 및 중금속 (Cu, Pb, Zn)의 총합량을 조사하였다. 또한 토양내 비소의 경우, 존재형태를 확인하기 위하여 음이온 연속추출법을 이용하여 실험을 수행하였으며 모든 결과는 인체 위해성 평가를 위한 PBET의 결과와 비교하여 총량 분석 및 연속 추출법에 의한 위해성 판단 가능성을 평가하여 보았다. 실험의 모든 시료의 경우 중금속 (Cu, Pb, Zn)은 FL-AAs, 비소는 HG-AAs를 이용하여 분석하였다.

2.2 잠재적 오염도 조사 및 인체 위해성 평가

명봉광산 지역 광미 및 농경지 토양에 대하여 TCLP, PBET 그리고 SBET 방법을 적용하여 잠재적 오염도 평가하여 보았다.

TCLP

토양의 pH를 측정하여 pH<5인 경우 용출용액은 5.7 ml의 glacial $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH}$ 를 500 ml 증류수에 넣고 64.3 ml의 1 N NaOH를 첨가한 후 1 L로 최종 희석 (pH 4.93 ± 0.05)하여 제조하였으며 pH>5인 경우, 5.7 ml의 glacial $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH}$ 를 1 L로 최종 희석 (pH 2.88 ± 0.05)하였다. 용출 실험시 2 g의 토양시료와 40 ml의 용출용액을 혼합하여 사용하였으며 30 rpm으로 18시간 동안 혼탕하였다.

PBET

PBET 실험을 위하여 1.25 g pepsin, 0.50 g sodium malate, 0.50 g sodium citrate, 420 μl lactic acid와 500 μl acetic acid 를 첨가하여 1 L로 희석한 후 농염산을 이용하여 용액의 pH를 2.5로 조절하여 용액을 제조하였다. 용출 실험은 100ml 제조된 용액에 1.0 g 토양 (<250 μm)을 혼합하여 37 $^\circ\text{C}$, 30 rmp에서 1시간 교반하였다.

SBET

SBET 실험은 인공위산을 제작을 위하여 glycine 60.06 g을 2 L 용량으로 만든 후 농염산을 이용하여 pH 1.5 ± 0.5 가 되도록 조절하였다. 제작된 인공위산 100 ml에 토양시료 1 g을 HDPE bottle 넣어 37 $^\circ\text{C}$, 30 rmp에서 1시간동안 교반하였다.

모든 시료는 원심분리와 필터링 (0.45 μm)을 통하여 분석을 실시하였다.

3. 본 론

3.1. 폐광산 지역의 중금속 및 비소의 오염도 조사

명봉광산 광미 및 토양 내 오염도 조사를 위하여 중금속 및 비소의 총합량을 분석한 결과 광미의 경우 1800 - 3000 mg/kg의 높은 비소 함량은 나타내었으며, 광미장 인근의 농경지의 경우 17.6 - 131 mg/kg의 비소 함량을 나타내었다. 중금속 (Cu, Pb, Zn)에 대한 분석 결과 광미와 주변 농경지 토양의 경우 비소에 비하여 상대적으로 낮은 함량을 나타내었으나 대부분 Bowen(1979)이 제시한 자연토양 내 평균함량 (6.0 As mg/kg, 30 Cu mg/kg, 35 Pb mg/kg, 90 Zn mg/kg)을 초과하는 것으로 나타났다. 이는 다량의 중금속과 비소가 함유된 광미들이 강우나 바람에 의해 하류로 유실됨으로써 주변 토양을 오염시키고 있는 것으로 판단되어진다. 또한 광미로부터 유출된 다량의 비소에 직접적으로 영향을 받았을 것으로 판단되는 하천수와 지하수를 조사한 결과 As이 지하수의 경우 4.0 - 7.6 $\mu\text{g/L}$, 지표수의 경우

18.3 - 101.1 $\mu\text{g/L}$ 로 수질환경보전법에 명시된 '광산갱수 및 침출수별 수질과 오염물질 배출허용기준('가'지역)'인 0.5 As mg/L)을 초과하지 않는 것으로 나타났다.

비소 및 중금속에 의한 위해도 평가를 위해 TCLP를 적용하여 명봉광산 지역에 대한 조사한 결과 광미의 경우 다른 중금속의 경우 기준치 이하의 값을 나타내었으나 비소의 경우 9.4 - 64.9 mg/L가 용출되어 기준치 (5.0 mg/L) 초과하는 값을 나타내었으며 이는 광미에 함유된 비소에 의한 위해성이 있는 것으로 판단된다.

3.2. 화학적 분석을 통한 인체 위해도 조사

명봉광산 지역의 비소오염이 인근주민의 건강에 미치는 영향을 조사하기 위하여 PBET (physically based extraction test)를 적용하여 광미 및 농경지 토양 내 인체 위해성을 나타낼 수 있는 비소 함량을 조사하였으며 총량분석 및 SBET의 결과 값과 비교하여 이들 방법이 인체 위해성 평가를 위한 자료로 이용될 수 있는가를 평가하였다 (Fig. 1).

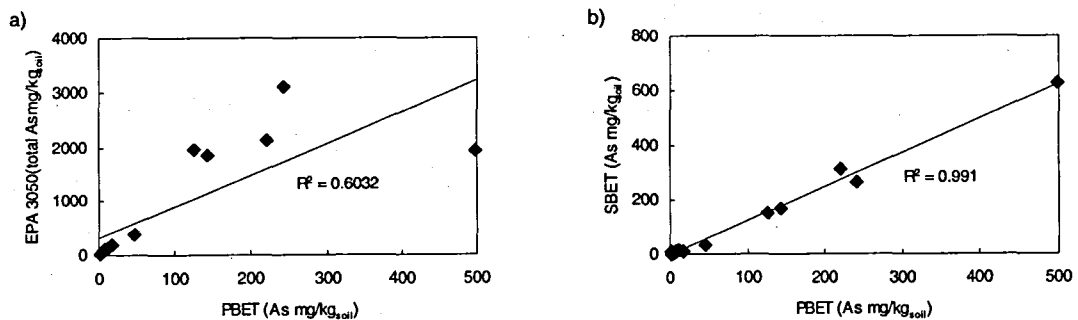


Fig. 1. Comparison of As concentration between a) PBET and total analysis and b) PBET and SBET

비교분석 결과 토양의 PBET과 총량 분석에 의한 비소 오염도 조사는 낮은 상관성을 나타내었으며, 이는 총량분석을 통해서도 인체 위해성에 대해 정확히 평가하기 어려운 것으로 볼 수 있다. 반면 PBET과 SBET의 경우 $R^2 = 0.991$ 으로 높은 상관성을 내었을 뿐만 아니라 SBET의 경우 PBET의 경우보다 인체의 위해성을 유발할 수 있는 비소의 함량이 상대적으로 높게 나타났다. 이는 위해성 평가 시 SBET을 이용한 경우가 PBET의 경우보다 더 엄격한 결과를 나타낸다는 것을 의미한다. 또한 SBET과 비소의 대한 음이온 연속 추출법 결과를 비교하여 토양 내 독성 중금속의 존재형태 조사를 통한 위해성 평가 가능성을 평가하여 보았다. Fig. 2에 보여진 바와 같이 SBET을 통한 토양 내 인체로의 흡수가능성이 있는 비소의 양을 고려할 경우 강하게 토양 표면에 흡착된 비소뿐만 아니라 일부 토양의 경우 비결정질의 Fe 또는 Al과 결합된 형태의 비소 일부까지 인체에 대해 위해성을 미칠 수 있는 것으로 나타났다. 따라서 토양에 대한 연속추출법을 이용한 오염도 조사가 인체 위해성을 예측하는 매우 유용한 방법으로 사용되어 질 수 있을 것으로 판단되어진다.

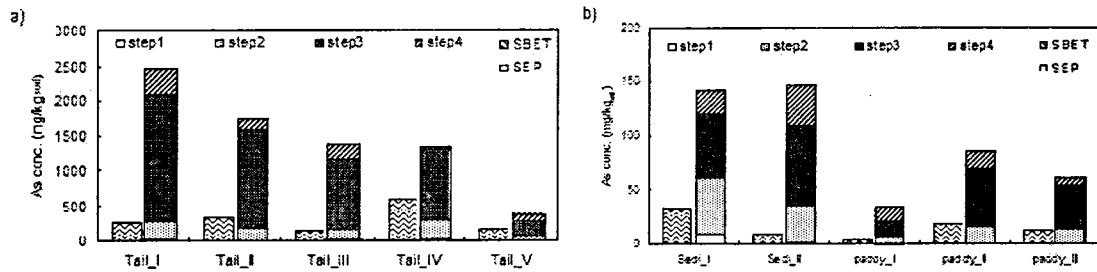


Fig. 2. Comparison of As concentration between SBET and sequential extraction procedure in a) tailings and b) sediments and paddy soils (Step1: Non-specifically sorbed phase, Step2: Specifically-sorbed phase, Step3: Amorphous and poorly-crystalline hydrous oxide Fe and Al phase, Step4: Well-crystalline hydrous oxide Fe and Al phase)

3.3. SBET을 이용한 인체 위해성 평가

SBET 방법은 위(stomach)에서 소화기작을 모사하여 인체 흡수비를 평가하는 방법으로 명봉광산 지역의 주변 농경토양에 대한 SBET 결과와 음용수를 분석한 결과를 이용하여 노출 경로에 따른 특정 오염물질에 대한 인체 노출량인 ADD (Average daily dose, unit: mg/kg-day)를 산정, 지역 주민의 비소에 대한 발암 위험도를 평가하여 보았다. 발암위해도의 경우 일반적인 허용위해도로서 무시해도 좋은 수준인 10^{-5} 의 위험도(*de minimis risk*)를 초과하면 유해오염물질에 의한 장기간의 인체노출의 결과 암이 발생할 수 있는 확률이 있는 것으로 판단되어 질 수 있다.

$$\text{Cancer risk} = \text{ADD (average daily dose)} \times \text{SF (slope factor)}$$

조사 결과 명봉광산의 경우 토양 섭취를 통한 비소의 발암위해도는 4.47×10^{-6} 으로 허용치 이하의 값을 나타내었으나 지하수의 섭취를 통한 As의 발암위해도가 4.87×10^{-6} 으로 허용 발암위해도를 초과하고 있으므로 이 지역 주민들이 As에 의해 오염된 지하수를 지속적으로 장기간 섭취하게 된다면 As의 발암성 확률은 크다고 판단된다.