

비소 오염지역의 오염특성 비교조사

Comparative Investigation of the Contamination characteristics on As contaminated Sites

유 찬¹⁾, Chan Yu, 윤성욱²⁾, Sung-Wook Yun, 백승환³⁾, Seung-Hwan Baek, 박진철³⁾, Jin-Chul Park, 이정훈³⁾, Jung-Hoon Lee

1) 경상대학교 지역환경기반공학과 조교수, Assistant Professor, Dept. of Agricultural Engineering, Gyeongsang National University

2) 경상대학교농공학과대학원, Ph. D. course in Graduate School, Gyeongsang National University

3) 경상대학교농공학과대학원, M. S. course in Graduate School, Gyeongsang National University

SYNOPSIS : The characteristics of arsenic(As) contamination were investigated on soils of 3 abandoned metal mine sites in Gangwon-do, Korea. Total forty nine soils were sampled to conduct standard methods(extraction by 1HCl), sequential extraction and column leaching test. Concentration of As extracted by 1N HCl was ordered as follows: A mine > B mine > C mine, and the concentration of arsenic in the soils of A mine was significantly greater than that at any other cases and all samples of A mine were exceeded the national regulation of 6mg kg⁻¹. In the results of sequential extraction, the potential contamination risk for groundwater and plants was ordered as follows: C mine > B mine > A mine because the C mine showed the relatively greater mobility and bioavailability of fraction than any other mines. And, in colume test, concentration of As was ordered as follows: C mine > B mine > A mine, and it was expected that these results were connected with fraction characteristics of the mine sites. Therefore adequate leaching investigations should be used to simulate the effect of natural leaching conditions, and to predict both the potential mobility of metals to groundwater and their bioavailability to plants under natural conditions.

Key words : arsenic, heavy metal, mine, column test, sequential extraction

1. 서 론

환경부가 2006년 2월 전국에 산재된 폐금속광산 906개 중 정밀조사가 미 실시된 687개 광산을 대상으로 토양오염실태 개황조사를 실시한 결과에 따르면 토양오염기준을 초과한 광산 245개소 중 확인된 오염물질이 아연(166개소)>비소(165개소)>니켈(144개소)>카드뮴,납(93개소) 성분 순으로 검출된 것으로 나타나 비소가 폐금속광산 주변의 주요한 토양오염 성분인 사실을 확인할 수 있다(환경부, 2006.). 특히 폐광산 주변 오염토양의 대부분이 농경지로 이용되고 있는 것을 감안할 때, 오염된 농경지에 대한 적절한 대책이 시급한 실정이다.

중금속 오염토양에 대한 복원공법을 선정하기 위해서 우선 오염도조사를 수행하여 오염정도의 범위, 오염원의 특성, 오염원의 잠재 이동가능성 및 이동경로, 주변지역에 미치는 영향 등을 검토·종합한 후, 주변 지역에 대한 잠재적 위험요소를 제거 및 저감시키기 위한 적절한 복원공법을 선정한다. 우리나라의 경우는 환경오염공정시험법상 토양오염공정시험방법의 단일용출시험으로 분석한 오염농도를 기준으로 하여 오염 정도를 검토하는데, 토양오염공정시험방법의 단일용출시험은 강산을 이용하여 토양 내 오

염성분들을 용출시키기 때문에 실제 오염지역 내 오염원의 잠재 이동가능성, 오염정도 그리고 주변지역에 미치는 영향 등이 과대평가되거나 과소평가가 될 가능성이 커지는 문제점이 있을 것으로 예상된다. 오염도조사시 검토된 사항들이 실제 오염지역보다 과대평가가 될 경우 막대한 비용 및 노력 그리고 생태계 파괴 등과 같은 문제점을 감수해야 되는 복원공법의 선정이 불가피할 수가 있을 것으로 예상된다.

따라서 본 연구에서는 비소로 오염된 지역에 대한 복원공법을 선정하기 위해 수행하는 기존의 토양공정시험법에 의존한 오염도 조사의 문제점과 이를 보완할 수 있는 오염도조사의 필요성을 알아보기 위하여 폐금속광산 주변 비소로 오염된 농경지 3곳을 연구대상지역으로 선정하여 토양공정시험법, 토양 내 비소존재형태를 알아보기 위한 연속추출법 그리고 강우에 의한 비소용출가능성을 알아보기 위한 컬럼용출시험 등을 실시하여 연구대상지역의 오염특성을 비교하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 연구대상지역 및 토양시료채취

2.1.1 연구대상지역

본 연구에서는 강원도에 위치한 3개의 폐금속광산 주변 오염가능성이 높은 농경지를 선정하여 실험을 수행하였으며, 각 대상광산의 일반현황을 표 1에 제시하였다. 표 1에서 나타난 바와 같이 A광산의 경우 채광활동기간이 다른 대상광산보다 가장 길고 광물의 생산량도 가장 많은 것으로 나타났다.

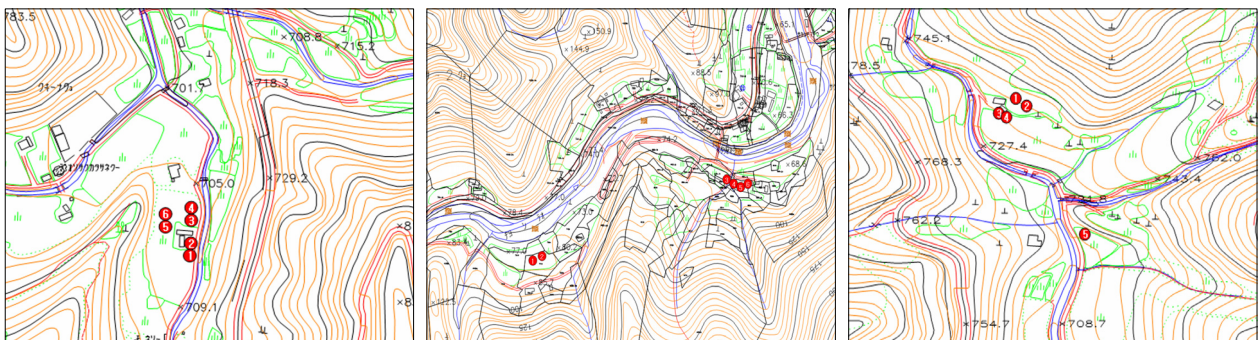
표 1. 대상광산의 일반현황

광산명	광종	생산량					수반광물
		1932년	1938년	1940년	1941년	1942년	
A광산	금	239,079g			10,561g	80,848g	황철광, 방연광, 황동광
B광산	금		19,745g	11,361g	10,664g	40,143g	연광
C광산	금				1,459g	5,397g	철, 아연, 동광

자료) 광물자원포털(www.mrpotal.net)

2.1.2 토양시료채취

오염토양시료는 대상광산 주변 오염가능성이 높을 것으로 예상되는 농경지를 중심으로 채취하였으며, 각 농경지 내 5~6개의 대표지점을 그림 1과 같이 선정하여, 표토, 50cm 그리고 100cm 깊이의 심도별로 총 49개의 토양시료를 채취하였다.



(a) A광산

(b) B광산

(c) C광산

그림 1. 토양시료채취지점

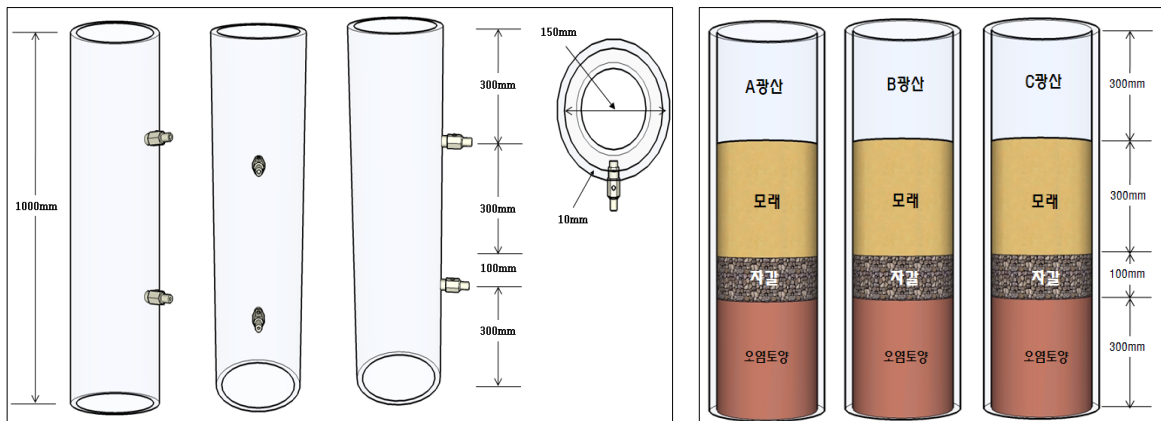
2.2 중금속분석방법

2.2.1 토양공정시험방법

채취한 토양시료에 대해서는 자연 건조 후 우리나라 토양환경보전법상의 토양공정시험법에 준하여 분석하였다. 분석방법으로는 토양시료를 10mesh(2mm)로 사분하여 1N HCl 용액으로 용출 후, 그 함량을 ICP(Inducible coupled plasma)를 이용하여 정량분석하였다.

2.2.2 컬럼용출시험

강우에 의한 대상광산주변 비소오염토양 내 비소의 용출가능성을 알아보기 위하여 컬럼용출시험을 실시하였다. 토양시료는 토양공정시험결과, 각 대상광산의 가장 높은 비소오염농도를 나타낸 토양시료를 사용하였다. 시험방법으로는 그림 2(a)에 나타난 것과 같이 직경(내경) 15cm, 높이 100cm, 두께 1cm의 컬럼을 아크릴을 이용하여 제작하였으며, 컬럼 상/하부 30cm지점에 배출밸브를 설치하여 유출수 및 침투수가 배출될 수 있도록 하였다. 각 오염토양시료는 그림 2(b)와 같이 컬럼 하부에 30cm두께로 채우고 그 상부에는 입경 10mm~25mm사이의 자갈을 10cm 두께로 채워 배수층을 형성시켰으며, 차단층 상부에 30cm두께로 모래를 채워 복토하였다.



(a) 컬럼 단면도

(b) 컬럼 내 오염토 처리 모식도

그림 2. 컬럼 단면도 및 컬럼 내 오염토 처리 모식도

이와 같은 방식으로 처리한 후, pH 6.4의 증류수를 정량펌프(KEMPION: AXI-21-FTC-Z)로 이용하여 2mm/h의 유속으로 컬럼 내 토양에 가하였으며(그림 3), 용출된 수용액은 1pore volume간격으로 총 20pore volume을 채취하였다. 그 후, 산성비에 의한 비소의 용출가능성도 함께 고려하기 위하여 증류수에 HCl을 이용하여 우리나라 평균 산성비 pH인 4.8로 조절한 산성비 모사액을 위와 동일한 방식으로 컬럼 내 비소오염토양에 가하여 침출수를 채취하였으며, 실험기간동안 채취한 침출수의 비소농도는 AAs(Atomic Absorption Spectrometer: Perkin Elmer(AAnalyst 400))를 이용하여 측정하였다.

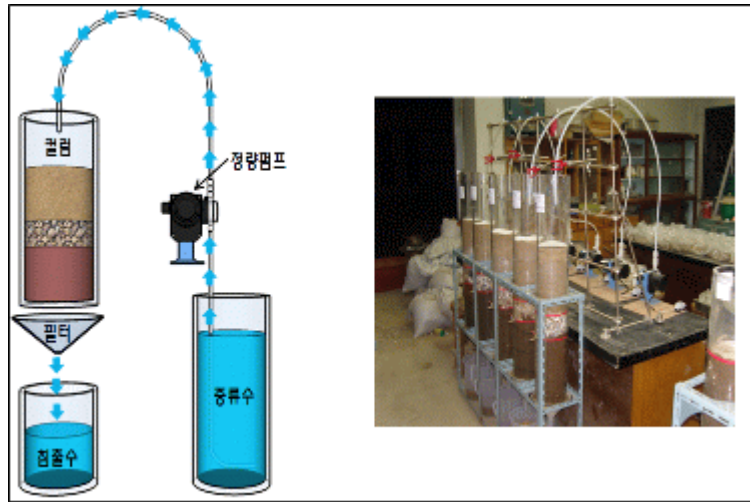


그림 3. 컬럼용출시험 개념도 및 전경

2.2.3 비소연속추출방법(Sequential Extraction)

연속추출법은 토양 내 구성광물을 선택적으로 용출시켜 중금속 성분의 존재형태와 이동도 및 생체흡수도를 연구하는데 크게 활용되고 분석방법으로, 본 연구에서는 컬럼용출시험에 사용된 오염토양 내 비소의 결합형태별 함량분포를 알아보기 위해서 La Force et al.(2000)에 의해 제시된 연속추출방법을 이용하여 실험을 수행하였다. 실험방법으로는 100mesh로 사분한 토양시료에 1M MgCl₂를 가하여 수용성 및 교환성 비소(Water-soluble and exchangeable)를 침출한 다음, 원심분리기를 이용하여 토양시료와 침출액을 분리하고 0.2 μ m cellulose acetate membrane filter로 여과하여 그 침출액을 측정용기에 넣고 증류수로 남은 토양시료를 세척한 후, 다음 단계의 침출액을 가하는 방식으로 그림 4와 같은 절차로 토양 내 단계별 오염성분을 침출시킨 후, ICP(Inducible coupled plasma)를 이용하여 비소농도를 측정하였다.

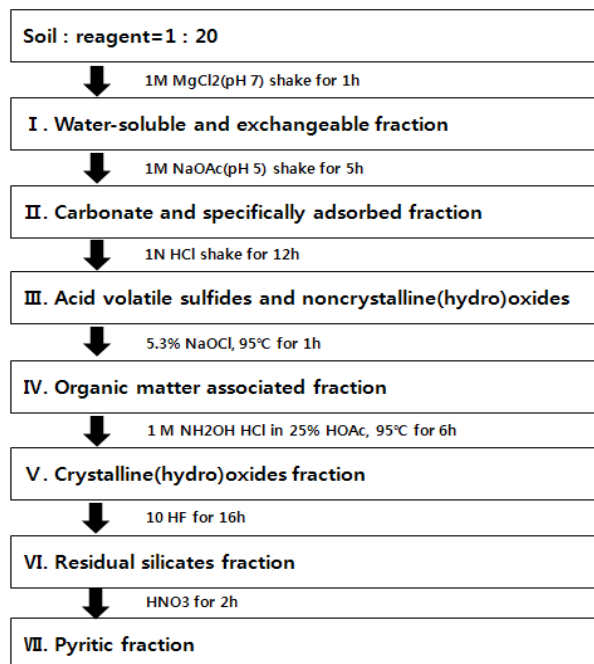


그림 4. 토양 내 중금속 연속분획 절차

3. 결과 및 고찰

3.1 토양공정시험 분석결과

토양공정시험법으로 분석한 토양시료의 비소농도를 표 2에 제시하였다. 토양 내 비소평균농도는 A > B > C 순으로 A광산이 다른 광산보다 비소의 평균농도가 상당히 높고, 토양오염우려기준(6mg/kg)을 5 배이상 초과하였으며, 18개의 토양시료 중 18개 모두 토양오염우려기준을 초과하였다. A광산 주변의 토양 내 비소농도가 다른 광산 주변 토양보다 높게 나타난 원인으로는 A광산의 채광활동이 가장 오랜 기간 동안 이루어 졌고 주광물의 생산량도 가장 많기 때문에 이와 비례하여 수반된 다른 광물의 양도 많은 것으로 예상되었다(표 1). 이에 반해 채광활동기간이 가장 짧고 광물의 생산량이 가장 낮았던 C광산은 13개의 토양시료 중 최대 비소농도가 8.5mg/kg으로 다른 광산의 최대 비소농도보다 상당히 낮았고 토양오염우려기준을 초과하는 시료도 2개로 다른 광산(A광산:18개, B광산:8개)보다 작은 것으로 나타났다.

표 2. 토양시료의 비소농도분석결과(extraction by 1N HCl)

광산명	채취시료수	As(mg kg ⁻¹)				
		Mean	Median	SD	Min.	Max.
A	18	32.8	33.8	6.9	11.6	42.4
B	18	8.4	5.5	8.8	0.3	30.6
C	13	4.3	3.7	1.6	2.6	8.5

3.2 토양 내 비소분획특성

각 토양시료 내 비소의 존재형태를 알아보기 위해 실시한 연속추출법 결과(La Force et al., 2000)를 표 3에 나타내었다. 7단계 연속추출법(La Force et al., 2000)에 의해 용출된 A광산, B광산 그리고 C광산 주변 토양시료 내 비소의 총 함량은 각각 465.16mg · kg⁻¹, 134.9mg · kg⁻¹ 그리고 22.56mg · kg⁻¹로 토양공정시험결과와 동일하게 A > B > C광산 순으로 A광산이 높게 나타났다. 그러나 가용성 및 비교적 약산성환경에서 용출되기 쉬워 생물학적 이용 가능성(bioavailability) 및 이동성(mobility)이 높은 특성을 갖는 불안정한 결합형태인 2단계까지의 비소용출량은 각각 0.36mg · kg⁻¹ (0.1%), 1.7mg · kg⁻¹ (1.3%) 그리고 1.24mg · kg⁻¹ (5.5%)로 A광산이 가장 낮은 비소농도를 나타내었다. 그러나 비소 총 함량과 토양공정시험결과에서 가장 낮은 비소농도를 나타낸 C광산 주변 토양의 경우 2단계까지의 비소용출량이 A광산의 비소용출량보다 약 3배이상 높게 나타났으며 B광산 토양의 비소용출량과 거의 차이가 나지 않았다. 그리고 토양 내 비소 총 함량을 기준으로 2단계 까지의 비소용출비율을 감안할 때 C광산이 5.5%로 다른 광산지역의 토양보다 가장 높게 나타났다. 따라서 가용성 및 약산성환경에서 쉽게 용출되기 쉬운 비소성분을 많이 함유하고 있는 C광산 > B광산 > A광산 주변 토양의 순서로 식물 및 지하수에 대한 잠재적 오염 가능성이 가장 높을 것으로 예상되었다.

표 3. 대상토양시료의 비소연속추출 결과

Step(Fraction)	비소(As) 결합형태별 함량 (mg · kg ⁻¹)		
	A광산	B광산	C광산
I. Water-souble and exchangeable	0.34 (0.1%)	0.40 (0.3%)	0.14 (0.6%)
II. Carbonate and specifically adsorbed	0.02 (0.003%)	1.30 (1.0%)	1.10 (4.9%)
subtotal	0.36 (0.1%)	1.70 (1.3%)	1.24 (5.5%)
III. Acid volatile sulfides and noncrystalline (hydro)oxides	34.00 (7.3%)	29.0 (21.5%)	4.12 (18.2%)
IV. Organic matter associated	64.36 (13.8%)	32.9 (24.4%)	2.59 (11.5%)
V. Crystalline (hydro) oxides	215.92 (46.4%)	21.5 (15.9%)	8.54 (37.9%)
VI. Residual silicate	61.77 (13.3%)	45.3 (33.6%)	1.09 (4.8%)
VII. Pyrite	88.76 (19.1%)	4.5 (3.3%)	4.98 (4.8%)
Total	465.16	134.9	22.56

3.3 컬럼용출시험결과

컬럼 내 토양의 비소용출농도는 pH 6.4의 일반강우 모사액을 가한 20pore volume까지 C광산 > B광산 > A광산 순서로 C광산 주변 토양이 가장 높은 비소가 용출되는 것으로 나타났으며, 이러한 경향은 pH 4.8의 산성강우 모사액을 가한 21pore volume부터 뚜렷하게 나타났다(그림 5). 특히 21pore volume부터 C와 B광산의 비소용출농도가 급격하게 증가하였고, C광산 주변 토양은 비소용출농도가 수질배출허용기준인 50ug L⁻¹ 이상을 초과하였으며, 컬럼실험이 완료된 40pore volume까지 토양 내 비소용출농도가 50ug L⁻¹ 이상을 초과하는 것으로 나타났다(그림 5).

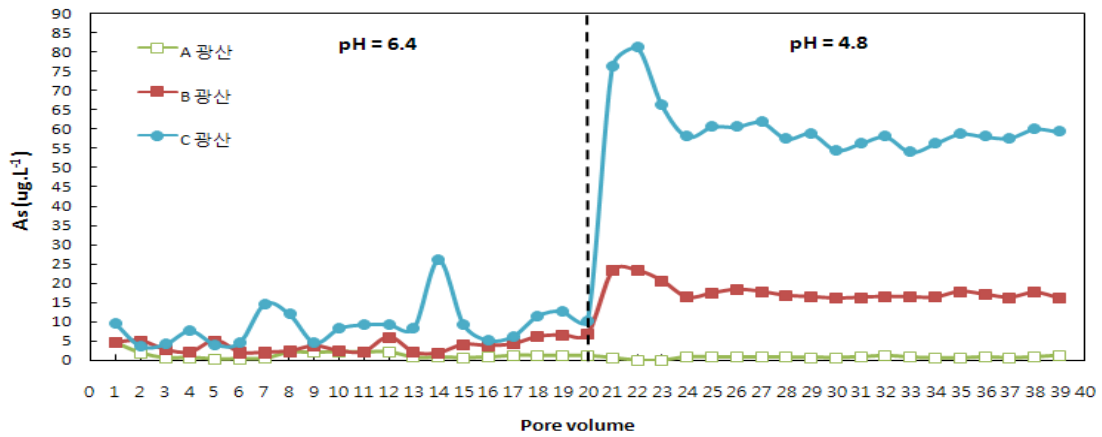


그림 5. 비소오염 토양의 비소용출농도

A광산, B광산 그리고 C광산 주변 토양 내 비소의 총 용출농도는 46.17ug L^{-1} , 428.99ug L^{-1} 그리고 1393.78ug L^{-1} 로 C광산이 가장 높게 나타났다(그림 6). 이러한 결과는 C광산 주변 토양이 다른 광산 주변 토양보다 비소의 총 함량은 낮았지만 상대적으로 생물학적 이용 가능성 및 이동성이 높은 비소성분을 많이 함유하고 있기 때문인 것으로 판단되었다(표 3).

따라서 컬럼용출시험의 결과를 고려해 볼 때 대상폐금속광산 중 C광산 주변의 비소오염토양이 강우에 의해 주변환경에 대한 잠재적인 오염가능성이 가장 큰 것으로 예상되었다.

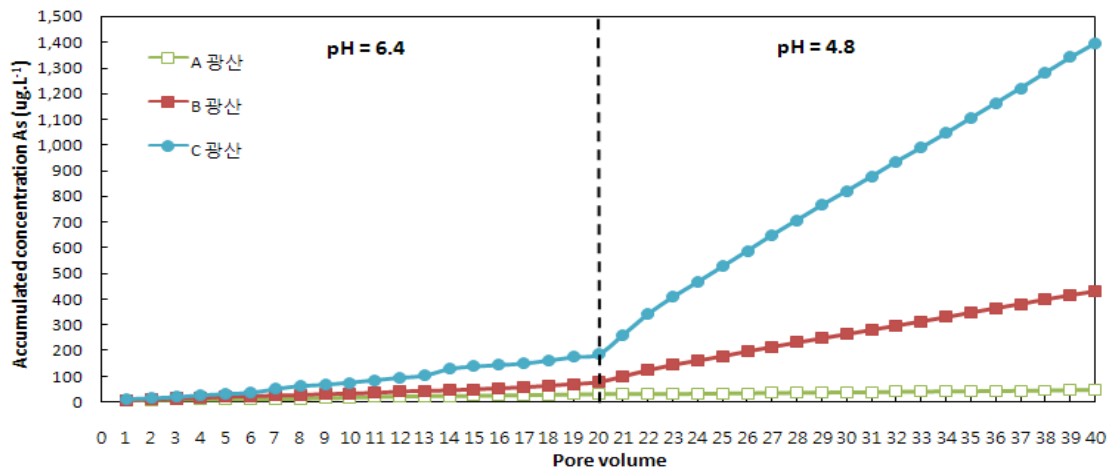


그림 6. 비소오염토양의 누적 비소용출농도

4. 결 론

폐금속 광산 주변 비소오염 토양의 중금속 오염특성을 조사하기 위하여 3개의 대상 폐금속광산 주변의 오염 가능성이 높은 토양을 채취한 후 실내에서 토양공정시험법, 장기간 용출시험 그리고 연속추출법 등을 실시하여 중금속 오염특성을 비교하였으며, 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 토양공정시험법에 준하여 1N HCl로 용출시험을 실시한 결과, A광산 > B광산 > C광산 순서로 채광 활동기간이 가장 길고 광물 생산량이 가장 많은 A광산 주변 토양의 비소오염도가 가장 높은 것으로

나타났다.

- 총 7단계의 비소연속추출결과, 대상광산 주변 토양 내 비소의 총 함량은 A광산 > B광산 > C광산 순서로 A광산의 토양이 가장 높게 나타났으나, 생물학적 이용 가능성(bioavailability) 및 이동성(mobility)이 높은 불안정한 결합형태인 2단계까지의 비소용출비율은 C광산 > B광산 > A광산 주변 토양 순서로 나타나 C광산 주변 비소오염토양이 지하수 및 식물에 대한 잠재적인 오염 가능성이 가장 높을 것으로 예상되었다.
- 컬럼용출시험을 실시한 결과, pH 6.4의 일반강우 모사액을 가하였을 때 비소용출농도는 C광산 > B광산 > A광산 순서로 높게 나타났으며, 이러한 경향은 pH 4.8의 산성강우 모사액을 가한 후부터 더 뚜렷하게 나타났다. 비소의 총 용출농도는 A광산 46.17ug L⁻¹, B광산 428.99ug L⁻¹ 그리고 C광산이 1393.78ug L⁻¹로 C광산 주변 토양이 가장 높게 나타났다. 이러한 원인은 C광산 주변 토양이 총 비소함량은 낮지만 다른 광산 주변 토양보다 상대적으로 생물학적 이용 가능성 및 이동성이 높은 비소성분을 많이 함유하고 있기 때문인 것으로 판단되었다. 따라서 대상폐금속광산 중 C광산 주변의 비소오염토양이 그 분획특성상 강우에 의해 주변환경에 대한 잠재적인 오염가능성이 가장 큰 것으로 예상되었다.

이상을 종합해 볼 때 비소로 오염된 토양에 대한 복원공법을 선정시 토양공정시험법과 같은 강산을 이용한 오염도 조사는 오염지역내 오염원의 잠재 이동가능성, 오염정도 그리고 주변지역에 미치는 영향 등이 과대평가 되거나 과소평가가 될 가능성이 있을 것으로 예상된다. 따라서 효과적인 복원공법 선정을 위해서는 토양공정시험법과 같은 단일용출시험 뿐만 아니라 대상지역의 현실적인 오염가능성을 반영할 수 있는 분석시험과 함께 이루어 져야 될 것으로 판단되었다.

참고문헌

1. 환경부(2005), “폐금속광산 토양오염 개황조사”
2. 환경부(2007), “토양오염공정시험방법”
3. Matthew J.Laforce, Colleen M(2000), "Arsenic Speciation, Seasonal Transformations, and Co-distribution with Iron in a Mine Waste-Influenced Palustrine Emergent Wetland", Environ. Sci. Technol., 34, 3937-3943.
4. Monique Bissen, Fritz H. Frimmel(2003), " Arsenic-a Review; Part 1 : "Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility", Acta hydrochim. hydrobiol. 31(2003) 1, 9-18.
5. Wei Luo, Yonglong Lu(2008), "Distribution and availability of arsenic in soils from the industrialized urban area of Beijing, China", Chemosphere 72, 797-802.
6. William Hartley, Robert Edwards(2004), "Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests", Environmental Pollution 131, 495-504