

## 울산지역 지하수중 비소의 산출 및 존재형태

윤 옥<sup>1\*</sup> · 조병욱<sup>1</sup> · 성규열<sup>2</sup>

<sup>1</sup>한국지질자원연구원, <sup>2</sup>고려대학교 지구환경과학과

## Occurrence and Species of Arsenic in the Groundwater of Ulsan Area

Uk Yun<sup>1\*</sup>, Byong-Wook Cho<sup>1</sup> and Kyu-Youl Sung<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

<sup>2</sup>Department of Earth and Environmental Sciences, Korea University, Seoul 136-701, Korea

Arsenic was detected in the 29 water samples out of the 46 groundwaters located in the Ulsan metropolitan area and its concentration ranges from <0.1 to 72 µg/L. Among them the arsenic concentrations of three samples are over domestic drinking-water requirements (50 µg/L), and those of 10 samples are more than WHO MCLs, 10 µg/L. High arsenic groundwater were recognized in the two region; one was near the tectonic line, especially Ulsan iron mine at Dalcheonri and the other was around Hyomundong distributed Jeongja conglomerate. It is estimated that the former is originated from pyrite oxydation type, oxygenated redox, whilst the latter is resulted from oxidation of reduced FeOOH. The species of arsenic in groundwater is in pentavalent arsenic, H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HAsO<sub>4</sub><sup>-2</sup> near tectonic line, and trivalent arsenic, H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> around Hyomundong.

**Key words :** Ulsan, arsenic, groundwater, WHO

울산광역시 46개 지하수 시료 중 29개 시료에서 비소가 검출되었고, 그 농도는 <0.1-72 µg/L의 범위를 나타낸다. 그 중 3개의 지하수에서 국내음용수 기준치(50 µg/L)를 초과하였고, 10개 시료에서는 세계보건기구 기준치인 10 µg/L를 초과하고 있음이 이번 연구에서 밝혀졌다. 비소의 농도가 높은 곳은 지질구조선 부근 특히 과거 울산철광 부근인 달천리 일대와 정자역암이 분포하는 효문동 일대이다. 울산철광 부근은 주로 황철석이 산화된 형태로 산화환경을 보이나, 효문동 일대는 환원상태의 FeOOH의 산화에서 야기되는 것으로 해석된다. pH-Eh 도표에 따른 연구지역 지하수중 비소의 존재형태는 달천리 일대에서는 As(V)로 H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HAsO<sub>4</sub><sup>-2</sup>로 존재한다. 효문리 등 구조선일대는 As(III)로 H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> 형태로 존재한다.

**주요어 :** 울산, 비소, 지하수, 세계보건기구

### 1. 서 론

지하수내 비소는 자연적 및 인위적 기원에 유래하며, 자연에서 비소성분은 무기 및 유기화합물의 상태로 존재한다. 비소는 자연에서 4가지 산화종인 -3, 0, +3, +5의 원자가로 존재한다. 무기화합물로 존재하는 비소는 As(III)의 아비산염과 As(V)의 비산염으로 구성되며, As(III)는 As(V)보다 독성이 40-60배 강한 것으로 알려져 있다. As(III)는 지하수에서 As(OH)<sub>3</sub>로

존재하며, As(V)보다 광물표면에 흡착되는 능력이 약하기 때문에 유동이 용이하다. 지하수에서 가장 우세하게 존재하는 종은 아비산염인 As(III)로 존재하는 H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>, 비산염인 As(V)로 존재하는 H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HAsO<sub>4</sub><sup>-2</sup>이다. 이러한 비소 종들은 주로 pH와 redox potential에 의해 규제 받는 것으로 알려져 왔다. 미국환경보호청(US EPA)에 따르면 비소는 지속적으로 생체에 축적되는 독성물질(PBT)이고, 수은보다 독성이 4배나 강하며, 인간에 대한 치사량이 125 mg/L인 독성물질이

\*Corresponding author: yunuk@kigam.re.kr

다. 미국 국립산업안전보건연구소(NIOSH)는 비소를 발암성물질로 분류하였으며, 미국 독성물질 및 질병등록청(ATSDR)은 가장 독성이 큰 20개 물질중 하나로 규정하고 있다. 세계보건기구(WHO, 1993)의 먹은물 비소 기준치는 10 µg/L로 정하고 있으며, 미국환경보호청은 2001년에 50 µg/L에서 10 µg/L로 낮추었으나, 국내 기준치는 아직도 50 µg/L이다.

연구지역 중 달천동 일대는 1906년부터 2002년 9월 까지 96년간에 걸쳐 철광석과 사문석을 채취해온 곳으로서, 2003년에는 이 지역 지하수에서 비소 오염 문제가 제기되어 주민사이에 이미 논란이 된 바 있다. 이러한 관점에서 본 연구에서는 연구지역 지하수의 비소 농도 및 분포를 확인하고, 음용수 기준치 이상의 농도가 검출되는 지역에서 지하수의 수리화학적 및 지화학적 검토를 통하여 비소 성분의 거동을 파악하고 기원을 규명하려고 하였다.

## 2. 지질 및 지질구조

연구지역 지질은 경상누층군 하양층군에 속하는 백악기 울산층과, 이를 관입 또는 분출한 유천층군의 안산암 및 백악기말 내지 제3기 초의 불국사 화강암류가 분포되어 있으며, 제3기의 단사리 안산암과 정자역암이 후기에 관입 피복하고 있다. 그 외에 캄브리아기의 결정질 석회암층이 연구지역 북부 달천리 일대에 소규모로 분포하며, 신생대 제4기 충적층이 태화강을 중심으로 넓게 분포하고 있다(Fig. 1).

결정질 석회암층 일부는 화강암의 관입으로 사문암화 되었으며, 접촉교대 작용에 의한 울산 자철광을 배태하고 있다. 울산층은 주로 세일 및 사암으로 구성되며, 태화강을 중심으로 울산시 남부 및 동부 내륙 일원에 광범위하게 분포하나, 동부는 호은펠스화 되어 있다. 불국사 화강암류는 태화강 서부와 본역 북단 및

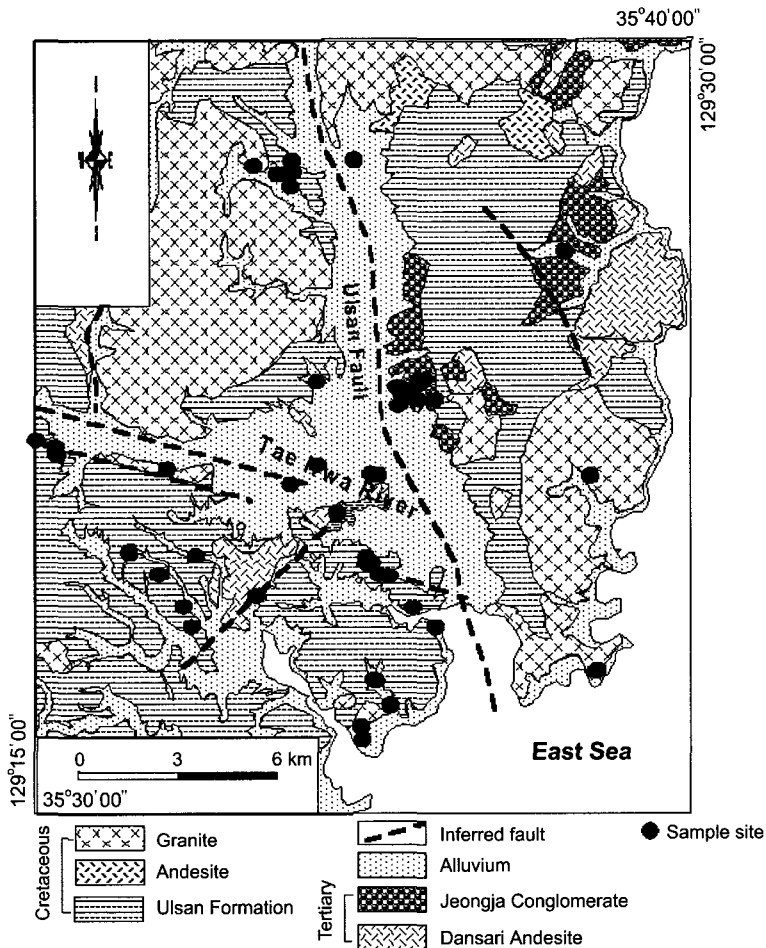


Fig. 1. Geological map and sample site of the study area.

동구 해안가 일원에 분포하며, 제3기층은 태화강 동부 일대와 동구 해안가에 일부 분포하고 있다. 단사리 안산암은 암회색 내지 녹회색을 띠며, 소립의 장석과 휘석의 반정을 가지는 안산암과 회색 내지 녹회색을 띠는 화산재 및 각력들로 구성되어 있다. 정자역암은 고결되지 않은 역암, 장석질 사암 및 세일로 구성되어, 이들이 호층으로 나타난다. 이들은 정자리 부근 및 효문리 일대에 분포하며, 하부 층준의 암회색 세일 사이에 2-3조의 박후의 갈탄층 내지 탄질 세일층이 협재된다(박양대와 윤형태, 1968).

연구지역의 주 지질구조는 태화강을 중심으로 북북서 남남동 방향의 울산단층대로서 최대 폭 약 10 km에 달하는 대 단층대로써, 우향의 전단운동을 주로 보이며, 백악기 말 이후 최근까지 활동이 있어, 울산광역시 지하수 발달과 유동에 상당한 영향을 미치는 것으로 고려된다(Ryoo, 1997). 그 외에 서북서 동남동 방향의 단층이 태화강을 중심으로 발달하고 있다.

### 3. 연구방법

#### 3.1. 시료채취 및 분석

**시료채취:** 2001년 5월-9월에 걸쳐 총 46개 지하수 관정(Fig. 1)으로부터 시료를 채취하였다. 시료는 수질 안정을 위해 10~20분 동안 양수공 체적의 약 3~5배를 양수한 후(Barcelona *et al.*, 1985) 채취하였다. 주요 양이온 및 음이온 분석용 시료들은 여과(0.45 µm) 후 각 1 L씩 채취하였으며, 양이온 시료의 경우는 농질산(65%)을 1 ml를 첨가하였다. 모든 시료는 분석 전까지 4°C로 보관하였다.

**현장측정:** 수온, pH, Eh, EC 값은 휴대용 측정기(SK1250MC, HM-12P TOA, CM-14P TOA)를 이용하여 현장에서 측정하였다. 알칼리도는 메틸오렌지과 메틸레오오드 지시약을 이용하여 0.05N의 염산으로 현장에서 적정하였다(Manahan, 1979; 송덕영 등, 1995).

**양이온 및 음이온 분석:** 수질분석은 12개의 주요 성분( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $SiO_2$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ , Fe, Mn, As)을 대상으로 수행되었다. 양이온중 Na, K, Fe, Mn은 원자흡수분광광도계(AAS)를 이용하여 분석하였으며, 기기분석한계는 0.005 ppm이며, Ca, Mg,  $SiO_2$ 는 유도결합플라즈마 원자방출분광광도계(ICP-AES)를 이용하였으며, 기기분석한계는 0.002, 0.002, 0.012 ppm이다. 음이온의 경우 이온크로마토그래피(Dionex 300)에 의해 분석되었으며, 기기분석한계는 0.05 ppm이다. 비소농도는 흑연고로 원자흡광 분석기

(AAS3100)로 측정하였으며, 기기분석한계는 0.1 ppb이다. 모든 분석은 한국지질자원연구원에서 수행되었다.

#### 3.2. 비소의 존재 형태

비소의 존재 형태를 파악하기 위하여 열역학 모델링 프로그램인 SOLVEQ(Reed, 1982)를 이용하였다. SOLVEQ는 수용액상만이 존재하는 다성분계의 평형 계산을 위하여 사용되며, 주어진 조건(온도, pH, 성분의 총합량 등)에서 기체 및 광물의 포화지수를 계산할 수 있다. 또한, 수용액 내에 존재하는 다양한 형태의 성분종(species)과 복합체(complex)의 농도(molality)와 활동도(activity)를 계산할 수 있다. 계산에 필요한 각 성분들의 평형상수는 SOLTHERM 데이터 파일에 수록되어 있으며, 계산에 이용되는 열역학 자료는 성분의 종류, 2차 생성물의 종류, 정해진 온도에서의 평형상수 값과 회귀계수(regression coefficient), 그리고 화학양론(stoichiometry)을 포함한다.

pH 변화에 따른 비소의 존재 형태 변화를 파악하기 위해, 시료 중 비소의 농도가 가장 높은 U42를 이용하여 열역학적 평형 모델링을 수행하였다. pH는 강산성인 1에서부터 강알칼리성 조건인 11까지 단계적으로 변화시켰으며, 계산결과는 pH 변화에 따른 성분종들의 농도 변화로 표시하였다.

### 4. 분석결과

채취된 46개 시료에 대한 현장 측정 및 수질 분석 자료는 Table 1에 수록하였다.

**현장측정 자료:** 46개 시료에 대한 pH 값은 6.2~8.4의 범위를 나타내며, 약산내지 약알칼리를 보이며, 평균값은 7.2이다. 전기전도도(EC)는 100~21,200 µS/cm(평균값: 1,541 µS/cm)의 큰 변화를 보이고 있으며, 이 중에서 7개 시료를 제외하면 모두 1,000 µS/cm 이하의 값을 나타내고 있다. Eh 값은 -129~261 mV(평균값: 121 mV)으로 큰 변화를 보이며, 전체 시료의 17.4%에 해당되는 9개의 시료는 음(-)의 값을 보인다. 용존산소(DO)의 경우는 0.3~10.6 mg/L(평균값: 5.1 mg/L)의 범위를 보인다. 지하수의 수온은 관정의 심도에 따라 영향을 받고 있으나, 평균 수온은 17°C이며, 9.4°C에서 23.8°C의 넓은 변화 폭을 보여주고 있다.

**양이온:**  $K^+$ 의 농도 범위는 0.6~118 mg/L(평균값: 11.0 mg/L),  $Na^+$ 은 55.2~3,160 mg/L(평균값: 211.9 mg/L)의 범위를 보여준다.  $Ca^{2+}$ 의 경우는 4.1~657 mg/L(평균값: 57.2 mg/L),  $Mg^{2+}$ 는 0.4~477 mg/L(평

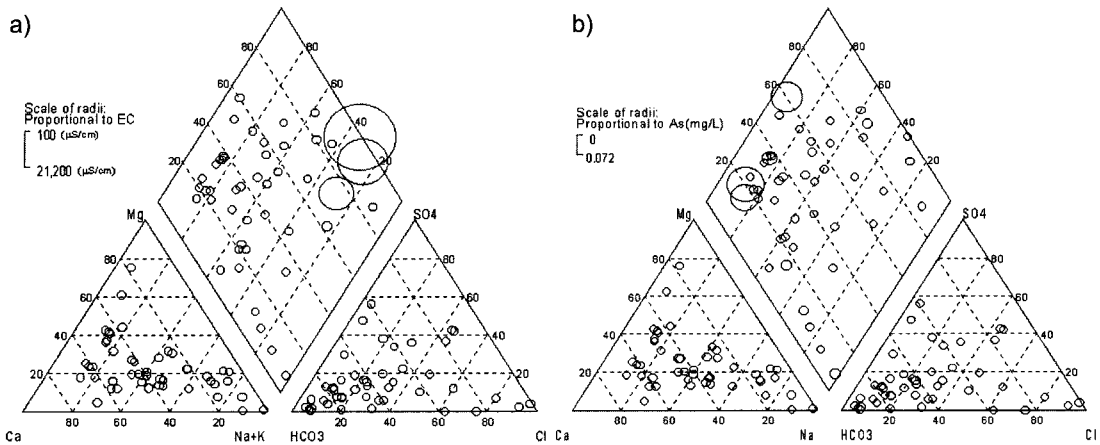
**Table 1.** Physical and chemical properties of groundwater samples from the Ulsan area.

Sample No.	X(tm)	Y(tm)	Well Depth (m)	Temp. (°C)	pH	EC (μS/cm)	Eh (mV)	DO (mg/L)
U01	230755	229936	80	19.6	6.5	874	227	5
U02	238176	226936	70	16.8	6.8	409	187	4.30
U03	238348	220731	120	17.1	7.7	746	193	8.00
U04	233392	222749	30	17.3	7.4	386	137	8.5
U05	232722	223734	120	17.9	7.1	664	144	5.2
U06	230793	227287	20	16.1	6.6	2,630	-111	2.8
U07	230065	226671	70	13.6	6.9	14,390	-9	4.00
U08	223801	227617	300	15.6	6.7	729	188	1.20
U09	232260	224192	80	16.3	7.1	724	188	6.30
U10	232180	224108	80	16.9	7.9	1102	184	5.9
U11	232124	224378	80	16.8	6.8	689	132	9.6
U12	231968	218917	80	17.2	7.9	536	169	5.1
U13	229167	223115	80	19.9	6.8	397	139	5.7
U14	226753	227176	80	16.2	7.2	261	207	3.6
U15	223231	228075	80	17.1	7.6	497	210	1.3
U16	223760	227883	80	19.6	6.9	1,286	124	1.7
U17	234004	222115	80	18	8.2	159	179	10.1
U18	232009	218518	80	18	6.8	740	163	6.1
U19	232299	220426	80	17.8	6.5	610	261	5.5
U20	232391	220413	80	18.7	7.9	353	222	7.1
U21	232771	219607	80	16.8	7.9	575	90	9.8
U22	232472	223775	80	18.7	7.4	575	90	9.8
U23	227416	222139	72	15.8	7.3	579	185	3.2
U24	227205	222795	80	14.8	7.1	607	202	2
U25	225753	224529	50	15.9	8.0	651	47	0.3
U26	226537	223785	100	16.7	7.3	471	74	4
U27	227525	224405	130	16.3	7.6	622	150	4.9
U28	231342	225771	100	16.0	7.2	399	199	2.2
U29	232246	226990	72	18.0	7.1	10,160	-110	2.1
U30	232447	226966	72	17.4	6.2	21,200	-65	3.7
U31	234002	229356	120	17.6	6.7	354	-25	3.69
U32	231806	237057	100	18.0	7.8	326	209	5.10
U33	233144	229720	60	16.4	7.2	451	-27	0.50
U34	230146	236680	100	16.3	8.4	115	158	5.10
U35	229713	236615	100	16.5	7.4	613	177	6.30
U36	229100	236863	12	14.8	7.5	459	155	6.70
U37	233704	230006	100	16.8	8.2	353	122	4.50
U38	233008	229191	60	16.6	7.4	416	-54	3.43
U39	233083	229538	50	22.8	6.9	109	98	4.03
U40	237496	234112	100	9.4	6.3	100	195	10.60
U41	230065	236217	9.75	14.1	6.9	518	236	5.70
U42	230122	237029	0	14.4	7.4	409	187	7.60
U43	229728	236610	4.3	13.6	7.4	728	197	7.80
U44	233547	229881	280	23.8	7.2	1,411	123	4.40
U45	232958	229784	80	17.9	6.5	386	-65	2.70
U46	233498	229371	80	20.7	7.2	136	-129	2.20

**Table 2.** Chemical compositions of groundwater samples from the Ulsan area.

Sample No	K <sup>+</sup> (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	SiO <sub>2</sub> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	Fe (g/L)	Mn (g/L)	As (g/L)
U01	2.6	110	21.8	6	19.8	16.6	BLD	6.14	375.2	20	30	8
U02	3.3	46.2	16.9	10.2	29.7	39.5	19.5	62.0	73.2	40	BLD	BLD
U03	5.2	75.9	48.9	14.1	27.4	74.0	81.0	83.0	54.9	10	10	BLD
U04	4.1	36.3	36.1	7.7	17.3	50.0	63.0	63.0	24.4	20	10	BLD
U05	1.18	64.7	42.6	23.5	19	52.8	13.1	40.8	312	20	BLD	3
U06	51.2	512	52.4	61.3	18.9	720	BLD	0.05	754	6,450	280	9
U07	115.0	2,480.0	168.0	383.0	8.1	4,840.0	0.4	163.0	556.6	1,880	5,900	8
U08	2.2	35.9	72.9	29.0	21.0	40.9	BLD	29.4	385.8	10	130	1
U09	1.1	24.2	68.6	39.1	24.2	63.0	0.2	4.5	228.8	10	30	BLD
U10	6.5	34.0	157.0	25.2	21.4	27.0	3.9	168.0	463.6	20	20	BLD
U11	0.8	22.1	60.9	27.6	35.3	69.9	25.0	16.8	228.8	20	10	BLD
U12	1.7	33.7	42.0	16.3	38.9	101.0	9.5	27.5	82.4	20	10	BLD
U13	1.0	44.2	22.6	17.1	14.5	11.8	0.1	1.1	260.8	10	10	2
U14	2.2	15.6	19.0	7.3	24.2	13.5	16.5	38.8	56.4	10	60	BLD
U15	1.5	17.8	49.9	23.8	22.2	38.6	0.6	40.4	198.3	20	BLD	30
U16	3.5	280.0	19.1	13.8	14.7	32.4	0.2	8.4	826.6	10	40	7
U17	3.5	13.9	13.1	2.3	9.2	17.5	6.8	23.6	204	60	20	BLD
U18	1.5	130.0	12.9	0.4	15.9	189.0	0.4	21.3	54.9	20	10	2
U19	2.1	26.8	75.3	13.2	37.7	92.5	10.7	26.7	146.4	20	BLD	2
U20	1.8	25.8	31.3	8.0	43.4	36.2	11.9	36.0	122	30	BLD	2
U21	1.2	18.3	60.6	14.3	33.6	16.3	13.7	26.8	216.6	20	10	3
U22	0.7	25.5	46.0	32.7	23.1	33.2	5.9	22.0	268.4	20	BLD	BLD
U23	1.5	62.7	41.8	12.0	25.9	69.2	12.7	15.5	205.9	20	BLD	4
U24	1.3	18.8	71.0	16.8	33.4	34.2	45.6	31.5	160.1	BLD	BLD	8
U25	1.4	18.0	61.4	34.7	17.6	35.1	87.5	21.0	274.5	30	40	BLD
U26	1.2	78.7	15.7	9.6	13.9	8.2	0.1	16.1	282.1	10	BLD	17
U27	0.9	22.0	58.6	32.5	19.5	27.4	33.0	11.2	312.6	BLD	BLD	56
U28	1.4	23.4	51.3	2.1	31.4	23.8	BLD	43.8	68.6	10	30	3
U29	118.0	1,550.0	156.0	254.0	6.3	2,700.0	BLD	2.1	1537.0	770	1,440	11
U30	70.0	3,160.0	657.0	477.0	5.3	6,960.0	BLD	391.0	107.0	1,620	2,400	BLD
U31	2.4	37.2	26.1	6.0	31.0	13.4	0.5	21.8	167.8	330	120	4
U32	1.7	24.0	21.4	6.9	16.4	28.0	20.8	17.3	73.2	20	20	BLD
U33	8.5	53.6	22.2	6.1	4.9	49.8	0.1	25.4	140.3	310	490	3
U34	3.1	7.6	4.3	3.3	38.5	7.9	1.2	0.4	54.9	60	20	2
U35	1.1	9.1	25.8	64.3	28.0	10.8	4.2	201.0	180.0	10	BLD	63
U36	10.9	23.8	51.6	6.4	27.4	26.9	72.4	20.9	122.0	14	10	BLD
U37	2.7	40.9	26.4	6.0	27.8	12.9	BLD	10.2	187.6	30	60	19
U38	8.5	61.8	12.1	7.2	22.9	39.0	0.1	15.8	169.3	290	200	10
U39	2.2	5.2	10.9	1.9	8.9	5.0	5.5	8.0	35.1	20	BLD	BLD
U40	0.6	8.4	7.5	2.1	16.0	10.4	6.9	9.3	22.9	20	BLD	BLD
U41	33.7	37.9	19.5	12.1	25.2	53.0	68.5	69.5	29.0	20	BLD	18
U42	2.3	11.6	53.8	13.3	11.2	12.4	7.7	30.8	237.9	30	BLD	72
U43	7.4	13.7	48.5	60.4	21.4	15.2	27.4	191.0	244.0	20	BLD	BLD
U44	4.9	369.0	4.1	1.9	17.1	24.0	0.8	18.3	902.8	10	BLD	18
U45	3.0	7.0	13.1	1.7	8.7	12.8	5.6	23.7	132.7	20	BLD	3
U46	3.1	29.3	31.8	8.8	22.7	40.0	BLD	22.4	50.3	2,070	540	4

BLD : Below Detection Limit



**Fig. 2.** Piper Diagram for the 46 groundwater samples. a) Radii proportion to EC. b) Radii proportion to arsenic concentration.

균값: 39.6 mg/L), 그리고 SiO<sub>2</sub>는 4.9~43.4 mg/L(평균값: 21.8 mg/L)의 변화를 나타낸다.

**음이온:** Cl<sup>-</sup> 농도는 5.0~6,960 mg/L(평균값: 365.1 mg/L)의 큰 변화를 보이며, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>은 46개의 시료 중에서 약 41%에 해당되는 19개 시료에서 1 mg/L 이하의 농도가 검출되어, 전체적으로 0~87.5 mg/L(평균값: 14.9 mg/L)의 농도 범위를 보인다.

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도는 0.05~391 mg/L(평균값: 46.2 mg/L) 범위의 값을 나타내고 있으며, 전 시료를 통하여 검출되고 있다. HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 22.9~1,537 mg/L의 범위를 보이며 평균값은 252.0 mg/L이다.

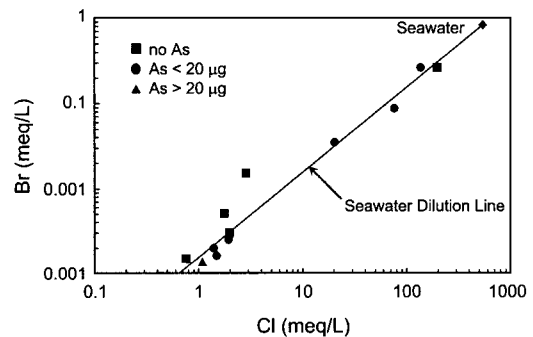
**비소:** 비소의 농도는 총비소로 분석되었으며, 46개 시료 중 29개 시료에서 검출되고 있다. 3개 시료의 비소 농도는 국내음용수 허용치인 50 μg/L을 초과하며, 최고 72 μg/L로 나타난다. 이는 세계보건기구 허용치인 10 μg/L의 7배를 초과하는 값이다. 평균 농도는 8.5 μg/L로 중간 값인 2.5 μg/L 보다 훨씬 높게 나타난다.

그 외 미량원소로서 Fe의 농도는 0~6.5 mg/L(평균값: 0.31 mg/L)으로 큰 변화를 보여준다. Mn의 경우는 0~5.9 mg/L(평균값: 0.26 mg/L)로 Fe와 비슷한 값을 보여준다.

**5. 수리화학적 특성**

**5.1. 수질특성 및 유형**

울산지역 46개 지하수 시료를 piper diagram에 도시하면 수질 유형은 Ca-Mg-HCO<sub>3</sub>, Ca-Na-HCO<sub>3</sub>, Mg-SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub>, Na-Ca-HCO<sub>3</sub>, Na-Cl형 등으로 나타나나, Fig. 2-a와 같이 EC값이 증가함에 따라 Ca-Na-HCO<sub>3</sub>



**Fig. 3.** Relationship between bromic and chlorine of the Ulsan.

→Na-Ca-HCO<sub>3</sub>→Na-Cl형으로 변화하는 양상을 보여준다. 이러한 양상은 해안가에 인접한 도시 지하수의 수질특성으로 오염 및 해수와와의 혼합 양상을 보여주는 것이다(Fig. 3). 도시지역 지하수에서 높은 EC 값은 오염의 영향을 반영하며, 울산지역에서 EC 값이 1,000 μS/cm 이상인 곳은 주로 해수의 영향이 큰 것으로 연구된 바 있다(성익환 등, 2003). Fig. 2-b는 비소 농도와 수질 특성과의 관계를 나타내는 piper 도표이다.

비소 농도가 가장 높은 지역의 수질 유형은 Ca-Mg-HCO<sub>3</sub> 및 Mg-SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub>형으로써 해수의 영향을 받은 지하수의 수질과 다른 양상을 보인다. 이는 울산 지역 지하수의 비소와 EC 값과의 관계가 지하수의 비소 농도가 오염 및 해수 기원이 아님을 지시해준다.

**5.2. 지하수 심도에 따른 As 농도의 변화**

울산지역에서 지하수공의 심도는 0~300m로써 심도에 따라 지하수의 비소 농도가 불규칙하나, 대개는

20 µg/L 이하의 값을 나타낸다(Fig. 4). 그러나 비소 농도가 음용수 기준치(국내: 50 µg/L) 보다 높은 3개의 시료는 120 m 보다 심도가 낮은 관정에서만 관찰되고 있다. 특히 비소 농도가 높은 관정의 심도가 0~120 m 사이에 있어서 단순히 관정의 심도가 깊다고 FeOOH가 환원되어 비소 오염이 되었을 것으로는 보이지 않는다.

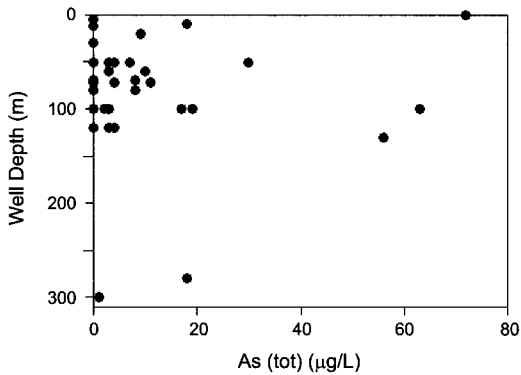


Fig. 4. Relationship between arsenic concentration in the groundwater and well depth.

### 5.3. 비소 오염실태

조사지역인 울산지역의 46개 관정 중에서 29개 관정의 지하수에서 비소 농도가 검출되고 있으며, 비소가 검출 되는 관정은 주로 단층 주변의 변질대 및 충적층이 두터운 퇴적암 지역에 위치하고 있다. 비소가 검출된 관정 중에 3개 관정에서는 세계보건기구 허용치를 7배를 초과하는 최고 72 µg/L가 검출되기도 한다. 비소가 비교적 높게 검출되는 지역은 주로 달천리, 효문동, 선암동, 충적층 등 4개 지역이다(Fig. 5).

비소 농도가 높게 검출되는 달천리는 울산철광이 소재하고 있으며, 김성수 등(1972)에 의하면 울산 철 광체는 유비철석이 침상으로 수반되며, 육안으로 비소가 관찰되는 광석의 분석 자료에 의하면 비소 농도가 1~2%로 보고 된 바 있다. 지하수의 수질특성에 의하면 비소가 검출되는 지하수는 용존산소 및 황산염의 농도와 Eh 값이 큰 호기성환경 특성을 보이고, 반면 pH 값이 낮으며, 질산염이 검출되는 특성을 나타내고 있다. U35, U41, U42의 3개 관정에서는 모두 비소가 높게 검출되고 있어 비소의 기원은 대수층의 유비철석

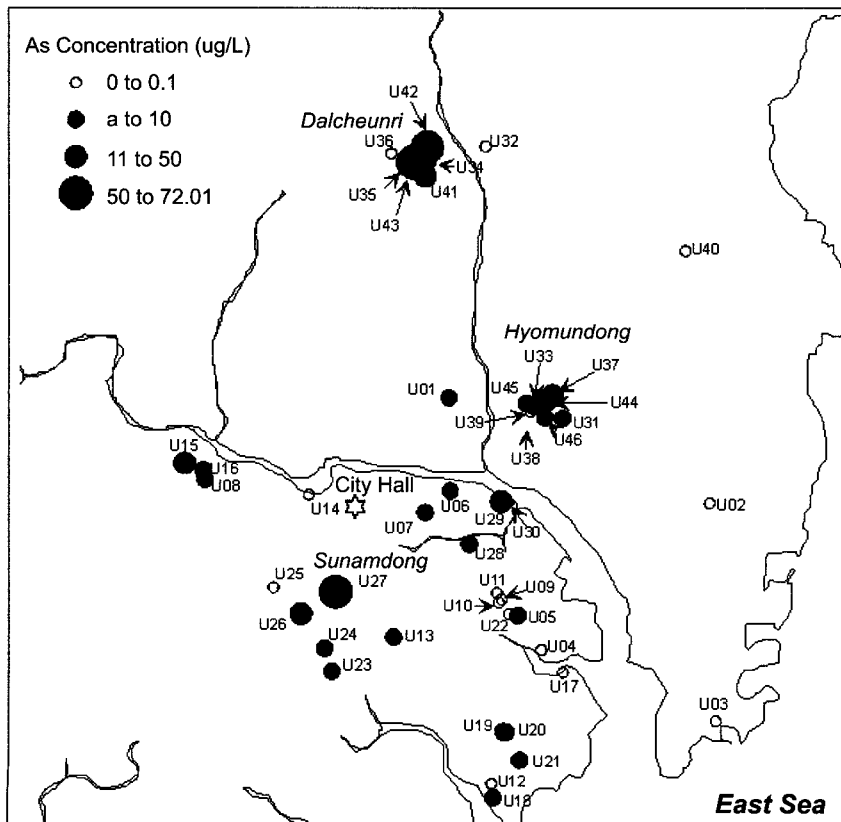


Fig. 5. Spatial distribution of arsenic in the Ulsan groundwater .

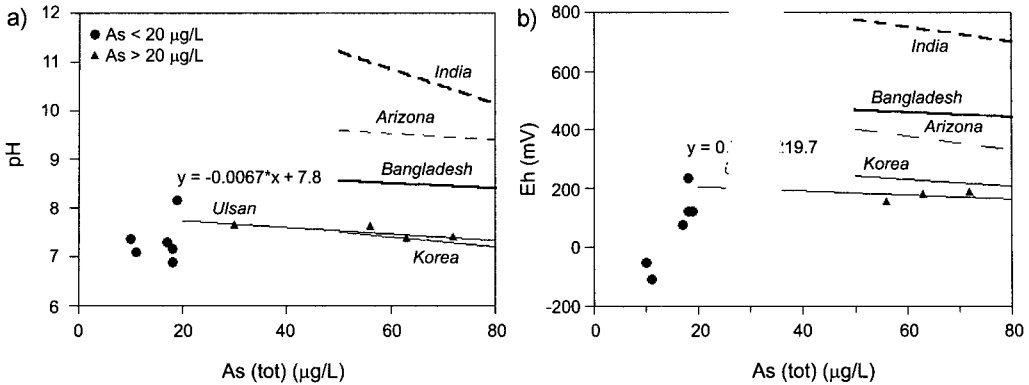


Fig. 6. Relationship between arsenic concentration and pH(a) and Eh(b) compared with the data of Korea, Arizona, Bangladesh and India.

및 함·비소 황철석 산출과 밀접한 관계가 있는 것으로 사료된다.

효문동 일대는 2~3조의 갈탄층이 박층으로 협재하는 제 3기의 정자역암의 분포대로써 지하수는 Eh 값이 120~-129 mV로써 환원환경에 속하고, 이에 따라서 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도가 극미량 검출되고, Fe 및 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도가 비교적 높게 나타난다. 비소농도(18~19 µg/L)가 높게 나타나는 지하수의 수질(U37, U44)은 비교적 산화환경에 속하고 있다.

선암동 일대는 셰일과 사암으로 구성된 백악기 울산층군의 분포대이며, 지하수의 수질은 Eh 값이 47~202 mV로 대체로 산화환경에 속하고, 비소가 높게 검출되는 관정(U27)은 주로 화성암의 경계부나 단층 변질대에 위치하고 있다. 총적층 지역은 하천 주변부로서 대부분 지질구조에 영향을 받으며 다양한 redox 및 비소 농도를 보인다.

5.4. 비소의 화학적 거동

비소의 화학적 거동은 대수층의 수리화학적 특성, 산화/환원 환경에 따른 함 비소 화합물의 상변화, 비소가 부화된 광물의 존재 등에 규제된다. 비소가 부화된 대수층은 주로 환원반응에 의해 지하수내 Fe 및 중탄산염이 부화되는 특징을 보인다. 지하수내 비소는 H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub>, HAsO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>과 HAsO<sub>4</sub> 등 다양한 화합물로 존재한다. 혐기성 환경의 지하수에서는 비소가 +3인 아비산염이 우세하고, 호기성 지하수에는 +5인 비산염이 주로 존재한다

조사지역 지하수의 pH 값에 따른 비소 농도의 영향을 검토하기 위하여 비소 농도와 pH 값을 도시한 결과는 Fig. 6a와 같다. 비소농도가 20 µg/L 이하의 경

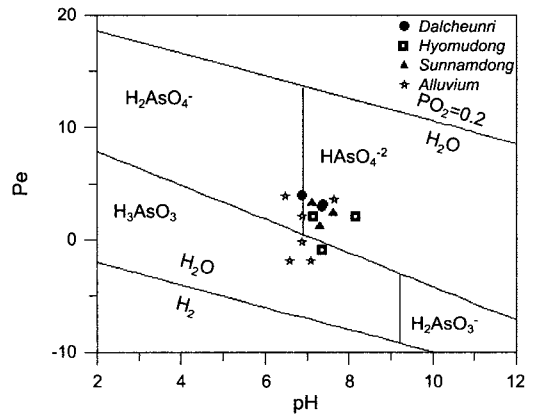


Fig. 7. Effect of Pe and pH on arsenic species of Ulsan groundwater samples containing over 5 µg/L concentration.

우는 두 변수 간에 상관성을 잘 나타내지 않으나, 20 µg/L 이상의 농도에서는 비소의 농도가 증가할수록 pH가 y=-0.0067\*x+7.8의 회귀직선을 따라 다소 감소하는 반비례 특성을 보인다.

Eh 값과의 관계는 Fig. 6b와 같이 지하수의 비소 농도가 20 µg/L 이하인 경우는 Eh가 증가함에 따라 비소 농도가 급격히 증가하나 20 µg/L 이상인 경우 비소 농도가 증가할수록 Eh 값이 y=-0.7\*x+219.7 식에 따라 다소 감소하는 경향을 나타낸다. Saxena 등 (2004)에 의하면 한국, 미국의 아리조나, 인도의 뿡갈, 방글라데시의 비소 농도가 50 µg/L 인 지하수에서 pH와 Eh 값에 의해 비소 농도가 규제된다고 보고한 바 있다. 울산 지역에서는, 비소 농도가 20 µg/L 이상 함유된 지하수들이 상기의 결과와 잘 일치하는 것으로 나타났다.

Fig. 7은 지하수 시료의 함·비소 화학종의 물리, 화



학적 안정영역을 나타낸 상평형 도표이다(Smedley and Kinniburgh, 2001). 조사지역내 비소 농도가 5 µg/L 이상인 15개 지하수 시료를 대상으로 대수층 지질 및 수리지화학적 환경에 따라 울산 철 광상에 영향을 받는 달천리의 지하수, 갈탄을 협재하는 정자역암이 분포하는 효분동의 지하수 그리고 동남부 지역의 선암동과 하천 인근의 충적층 등 4 종류로 분류하여 Eh-pH 도표에 도시한 결과는 Fig. 7과 같다. 울산지역에서 지하수중의 비소의 존재형태는  $H_2AsO_4^-$ ,  $HAsO_4^{2-}$ ,  $H_3AsO_3$ 의 3가지 종류로 나타나고 있다. 달천리 및 선암동 지역의 지하수에서는 비소가 주로  $HAsO_4^{2-}$ 로 존재하는 것을 알 수 있고, 효분동 지역의 지하수에서는 Pe 값의 변화에 따라서  $HAsO_4^{2-}$ 와  $H_3AsO_3$ 가 각각 우세하게 나타난다. 충적층내 지하수 경우는 pH 값과 산화-환원 환경 차이에 따라서  $HAsO_4^{2-}$ ,  $H_3AsO_3$ ,  $H_2AsO_4^-$  종이 각각 우세하게 존재한다.

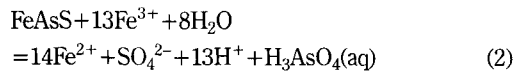
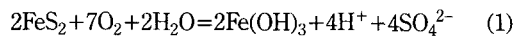
pH 변화에 따른 U42 시료의 성분종 변화에 대한 모델링 결과를 Fig. 8에 도시하였으며, 현장 조건 (pH=7.38)에서는  $HAsO_4^{2-}$ 가 가장 우세한 종류로 나

타났다. 산성환경에서는  $H_2AsO_4^-$ 가 가장 우세한 종류로 나타나나, pH=6.6 이후에는 가장 우세한 종이  $HAsO_4^{2-}$ 로 바뀐다. 모델링 결과에서 보여지는 대부분의 성분종들은 pH가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보여주나,  $HAsO_4^{2-}$ 와  $AsO_4^{3-}$ 는 pH 증가와 함께 농도가 증가하는 것으로 나타났다. 특히,  $AsO_4^{3-}$ 는 산성조건에서는 매우 적은 농도로 존재하나, pH가 증가함에 따라 그 농도가 증가하여, pH=9.2 이후에는 두 번째로 우세한 종류로 존재한다. 반면에,  $H_3AsO_3$ 는 산성조건에서는 두 번째로 우세한 종류로 존재하나, pH가 증가함에 따라 농도가 지속적으로 감소한다.

6. 토 의

지하수 중에 3가지 주요 비소의 자연 오염경로는 1) 대수층내에 있는 함-비소 황철석의 산화작용(Mallick and Rajagopal 1996), 2) 대수층의 광물에 흡착된 비소의 음이온이 인산염과의 이온교환에 의한 치환작용(Acharyya *et al.*, 2000), 3) 혐기성환경 하에서 수산화철(Fe(OH)<sub>2</sub>)의 환원작용에 의해 흡착된 자연 발생 비소의 해리(Bhattacharya *et al.*, 1997; Nickson *et al.*, 1998, 2000) 등을 가정할 수 있다.

양수로 지하수면이 낮아지면 과거 혐기성 대수층에 산소가 공급됨으로써, 대수층의 함-비소 황철석 및 유비철석이 함유된 대수층에서는 각 (1)과 (2)의 산화반응에 의해 지하수내 비소를 해리시킨다.



이 두 식의 산화반응 결과 지하수의 pH는 감소하고,

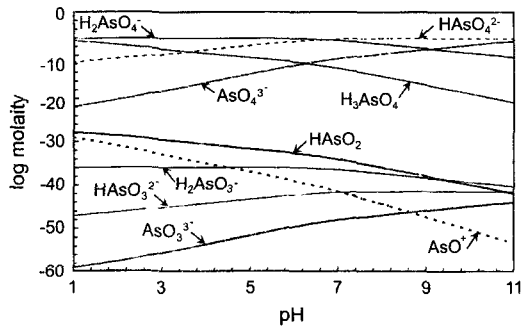


Fig. 8. Variation diagram of various arsenic species according to pH dependence.

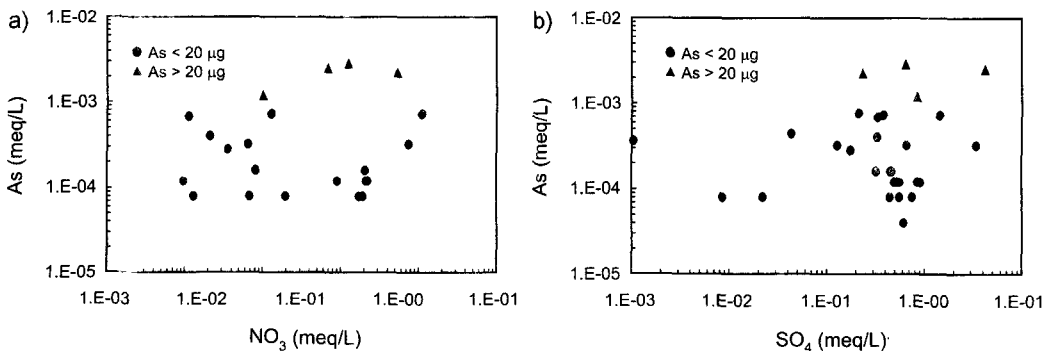
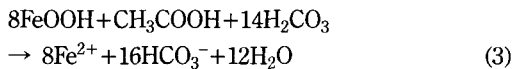


Fig. 9. Relationship between arsenic vs nitrate(9a) and sulfate(9b) of the Ulsan groundwater.

$Fe^{2+}$  및  $SO_4^{2-}$  농도가 증가 하게 된다. 달천리 지역은 함-비소 철광상이 위치하고 있으며, 이 지역 내에서도 비소농도가 높은 지하수의 수질특성은 앞에서 언급한 바와 같이 주로 용존산소, 황산염의 농도와 Eh 값이 크고, 질산염이 검출되는 호기성환경의 특성을 나타내고 있어 비소의 기원은 대수층의 유비철석 및 함-비소 황철석 산화작용과 밀접한 관계가 있는 것으로 판단된다. 황산염 이온 및 질산염 이온과 비소 이온 농도간의 상관관계를 보면, 뚜렷하지는 않으나 약한 정(+)의 상관관계를 보여주고 있어 이러한 사실을 뒷받침 해주고 있다(Fig. 9). 선암동 지역도 비소 농도가 높은 관정(U27)은 단층대 주변 변질 광염대에 소재하고 있고 함-비소 황철석 및 유비철석의 산출되고 있어 이들 지하수의 수질도 달천리 지하수와 유사한 양상을 보인다.

효문동 지역의 지하수는  $HCO_3^-$  농도(50.3~902.8 mg/L) 및 Fe 농도(20~2,070  $\mu$ g/L)가 높고,  $NO_3^-$  농도가 낮아 FeOOH가 환원되는 혐기성 환경의 특성을 보인다. 이는 대수층 중에 협재된 갈탄층의 유기물에 의한 영향으로 사료된다. FeOOH의 환원은 혐기성 지표수 및 지하수내 비소 농도의 생성 메카니즘으로 알려져 왔다(Cullen and Reimer, 1989; Korte and Fernando, 1991; Bhattacharya *et al.*, 1997; Nickson *et al.*, 1998, 2000). FeOOH의 환원작용은 유기물, 특히 Acetate의 미생물 신진대사에 의해 진행되며, 미생물에 의해 비산염에서 아비산염으로 환원 된다(Lovley, 1997). 반응식은 아래와 같다.



FeOOH에 흡착된 비소 성분은 환원됨으로써 As(V)가 As(III)로 지하수내 아비산염으로 해리된다. 실레로 방글라데쉬의 Samta 지역에서는 이 단층내 FeOOH의 환원작용에 의하여 지하수의 비소 및 철의 농도가 증가하며, 이는 지하수 중 비소의 공급원이 된다(Ravenscroft *et al.*, 2001). 그러나 조사지역내 환원환경을 나타내는 지하수에서는 Fig. 5와 같이 비소농도가 20  $\mu$ g/L 이하의 낮은 농도를 보여 상기의 결과와 상반된다. 이에 대한 원인을 규명하기 위하여 추후 모암 및 대수층의 정밀한 수리지화학적 연구가 요구된다. 충적층에 위치하는 관정의 지하수는 산화-환원 전위 차에 따라서 함-비소 황철석 및 유비철석의 산화작용 및 FeOOH의 환원작용의 특성을 모두 나타내고 있다.

## 7. 결 론

1. 연구지역 지하수의 비소농도는 총비소로 분석되었으며, 46개 시료 중 29개 시료에서 검출되고 평균 농도는 8.5  $\mu$ g/L로 높게 나타난다. 3개 시료의 비소 농도는 국내음용수 허용치를 초과하며, 최고 72  $\mu$ g/L로 나타난다. 비소가 비교적 높게 검출되는 지역은 주로 달천리, 효문동, 선암동, 충적층 등 4개 지역이다.

2. 비소 농도가 가장 높은 지역의 수질 유형은 Ca-Mg- $HCO_3$  및 Mg- $SO_4$ - $HCO_3$ 형으로써 해수의 영향을 받은 지하수의 수질과 다른 양상을 보인다.

3. 달천리 및 선암동 지역의 지하수에서는 비소가 주로  $HAsO_4^{2-}$ 로 존재하고, 효문동 지역의 지하수에서는 Pe 값의 변화에 따라서  $HAsO_4^{2-}$ 와  $H_3AsO_3$ 가 각각 우세하게 나타난다. 충적층내 지하수 경우는 pH 값과 산화-환원 환경 차이에 따라서  $HAsO_4^{2-}$ ,  $H_3AsO_3$ ,  $H_2AsO_4^-$  종이 각각 우세하게 존재한다.

4. 울산지역에서 지하수공의 심도는 0~300m로써 심도에 따라 지하수의 비소 농도가 불규칙하나, 대개는 20  $\mu$ g/L 이하의 값이 나타나나, 비소 농도가 음용수 기준치 보다 높은 3개의 시료는 120 m 보다 심도가 낮은 관정에서만 관찰되고 있다.

5. pH 변화에 따른 U42 시료의 성분종 변화에 대한 모델링 결과, pH가 증가함에 따라 대부분의 성분종들이 감소하는 경향을 보여주나,  $HAsO_4^{2-}$ 와  $AsO_4^{3-}$ 는 pH 증가와 함께 농도가 증가하는 것으로 나타난다.

## 사 사

이연구는 한국지질자원연구원(과제명: 동위원소 분석 및 지하화시험, 과제번호 :5AA-2004-026)에 의해 수행되었습니다.

## 참고문헌

- 김성수, 진정주, 김기동, 안창건 (1972) 한국의 광상 제4호. 대한광업진흥공사, p. 140-141.  
 박양대, 윤형대 (1968) 한국지질도(1:50,000), 울산도폭 및 설명서. 국립지질조사소, 45p.  
 성익환, 조병욱, 김상연, 김석중, 김연기, 김통권, 김형찬, 류충렬, 상기성, 송경선, 송덕영, 윤 옥, 음철현, 이병대, 이병태, 이봉주, 이정화, 이중철, 이준호, 임현철, 전치완, 조민조, 지세정, 최병인, 심병완, 강래수, 류상민, 장우석 (2003) 도시지역 지하수오염 저감기술 연구. 한국지질자원연구원, KR-03-07, 289p.  
 송덕영, 박진태, 김상연 (1995) 현상수질분석 시스템개선 및 체계화연구. 과학기술처, KR-95(B)-14, 15p.

- Acharyya S. K., Lahiri S., Raymahashay B.C. and Bhowmik A. (2000) Arsenic toxicity of groundwater in parts of the Bengal Basin in India and Bangladesh: the role of Quaternary stratigraphy and Holocene sea-level fluctuation. *Environmental Geology*, v. 39, p. 1127-1137.
- Barcelona, M. J., Gibb, J. P., Helfrich, J.A. and Garske, E.E. (1985) Practical guide for groundwater sampling. SWS Contract Report 374, 94p.
- Bhattacharya P., Chatterjee D. and Jacks G. (1997) Occurrence of arsenic-contaminated groundwater in alluvial aquifers from the Delta Plain, Eastern India. options for a safe drinking water supply. *Water Res. Dev.*, 13, p. 79-92.
- Bhattacharya, P., Frisbie, S.H. Smith, E. Naidu, R. Jacks, G. and B. Sarkar (2002) Arsenic in the Environment: A Global Perspective. In: B. Sarkar (Ed.) *Handbook of Heavy Metals in the Environment*. New York: Marcel Dekker Inc. p. 147-215.
- Cullen, W. R. and Reimer, K. J. (1989) Arsenic speciation in the environment. *Chem. Rev.*, v. 89, p. 713-764.
- Korte, N. E. and Fernando, Q. (1991) A review of arsenic (III) in ground-water. *Crit. Rev. Environ. Control*, v. 21, p. 1-39.
- Lovley, D. R. (1997) Microbial Fe(III) reduction in subsurface environments. *FEMS Microbiology Reviews*, v. 30, p. 305-313.
- Mallick, S. and Rajagopal N. R. (1996) Groundwater development in the arsenic-affected alluvial belt of West Bengal-Some Questions. *Current Science*, v. 70, p. 956-958.
- Manahan, S. E. (1979) *Environmental Chemistry*. Willard Grand Press, p. 23-25.
- Nadiah Mohd Nordin, Groundwater Arsenic Contamination in Bangladesh. [http://www.civil.nwu.edu/ehe/courses/ce-367/Presentations/Groundwater\\_Arsenic.ppt](http://www.civil.nwu.edu/ehe/courses/ce-367/Presentations/Groundwater_Arsenic.ppt)
- Nickson, R. T., McArthur, J. M., Burgess, W. G., Ahmed, K. M., Ravenscroft, P. and Rahaman, M. (1998) Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater. *Nature*, 395, 338p.
- Nickson, R. T., McArthur, J. M., Ravenscroft, P., Burgess, W. G. and Asgmed, K. M. (2000) Mechanism of arsenic poisoning of groundwater in Bangladesh and West Bengal. *Appl. Geochem.*, v. 15, p. 403-413.
- National Institute for Occupational Safety and health, NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards. <http://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0038.html>
- Ravenscroft, P., McArthur, J. N. and Hoque, B. A. (2001) Geochemical and paleohydrological controls on pollution of groundwater by arsenic. In W. R. Chappell, C. O. Abernathy, and R. L. Calderon (Eds.) *Fourth International Conference on Arsenic Exposure and Health Effects*. Oxford. Elsevier Science Ltd. p. 53-77.
- Reed, M. H. (1982) Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and an aqueous phase. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 46, p. 513-528.
- Ryoo, C. R. (1997) Fault system in the southeastern Korea: 'Kyongju' horsetail structure as a new synthetic interpretation. In Lee, Y. I. and Kim, J. H., eds., 1997, *Tectonic Evolution of Eastern Asian Continent*. Geol. Soc. Korea 50th Anniv. Int'l Symp., p.22-27.
- Saxena, V. K., Kumar S. and Singh V. S. (2004) Occurrence, behaviour and speciation of arsenic in groundwater. *Current Science*, v. 86.
- Smedley, P. L. and Kinniburgh, D. G. (2001) A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, v. 17, p. 517-568.
- US Agency for Toxic Substances and Diseases Registry (2000) *Toxicological Profile Information Sheet*. <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts2.html>.
- US Environmental Protection Agency (2001) *Drinking Water Regulations for Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring. Implementation Guidance for the Arsenic Rule*.
- Welch, A. H., Lico, M. and Hughes, J. 1988. Arsenic in ground water of the western United States. *Ground water*, v. 26, 333-347.
- World Health Organization (1993) *Guidelines for drinking-water quality*, 2nd ed. Vol. 1. Recommendations, 41-42, 47.

2004년 10월 31일 원고접수, 2004년 11월 29일 게재승인.