

## 울산광산 주변지역 수계에서 유기 및 무기 비소 종 분포

김연태<sup>1,2</sup> · 우남칠<sup>1\*</sup> · 윤혜운<sup>2</sup> · 윤철호<sup>2</sup>

<sup>1</sup>연세대학교 지구시스템과학과, <sup>2</sup>한국기초과학지원연구원 유해물질분석팀

### Distribution of Organic and Inorganic Arsenic Species in Groundwater and Surface Water Around the Ulsan Mine

Youn-Tae Kim<sup>1,2</sup>, Nam-Chil Woo<sup>1\*</sup>, Hyeon Yoon<sup>2</sup> and Cheolho Yoon<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Earth System Sciences, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

<sup>2</sup>Hazardous Substance Research Team, Korea Basic Science Institute, Seoul 136-701, Korea

Distribution and speciation of arsenic in water resources was investigated in the Ulsan mine area. In 62% of groundwater samples from the mine area, total As concentrations exceeded 0.05 mg/l, the Korean Drinking Water Standard. As(V) was the major type in groundwater with minor As(III). Arsenic species appeared to be in transition stages following redox changes after exposure to the air through the monitoring wells. In areas around the mine, the mine and Cheongog spring appeared to be the sources of arsenic contamination of water resources. The spring showed 0.345 mg/l-As, as much as seven times of the Korean standard. Groundwater and stream samples showed As-concentrations greater than 0.05 mg/l in 30% and 33% samples, respectively, and 60 and 67% of samples exceeded 0.01 mg/l of WHO guideline, respectively. Again, As(V) was a dominant species, however, several samples had As(III) in appreciable levels. In one stream sample, organic species including DMA and AsB were detected in low levels, probably resulted from transformation or related biogeochemical processes.

**Key words :** arsenic speciation, arsenic species distribution, Ulsan mine, organic arsenic species

비소 오염이 심각한 것으로 알려진 울산광산과 인근지역의 수환경에 대한 비소 오염도와 종 분포 특성을 조사하였다. 채취한 광산 내 지하수 시료의 62%에서 우리나라 먹는 물 수질 기준인 0.05 mg/l을 초과하는 비소 농도가 검출되었다. 비소는 모두 무기종으로, As(V)가 우세하고 일부 지점에서 As(III)이 검출되었다. 지하수 내 비소는 관측정을 통한 산화-환원환경의 변화로 인해 새로운 평형으로 이동하는 과정 중으로 유추된다. 주변수계는 울산광산과 천곡약수가 비소의 주 오염원으로 파악되며, 지하수와 하천수 시료의 30~33%가 총 비소농도 0.05 mg/l, 60~67% 시료가 0.01 mg/l를 초과하였다. 특히 천곡약수는 0.345 mg/l의 비소 농도를 보여 먹는 물 수질기준의 7배에 달하는 오염도를 보인다. 지하수와 천곡약수에서 비소는 모두 As(V) 형태로 존재하였으나, 농도가 높은 일부 지점에서는 As(III)이 검출되었다. 한 지점에서는 DMA, AsB와 같은 유기비소가 소량 검출되어, 비소의 종 변이 또는 유기적 기작의 관련성을 제시한다.

**주요어 :** 비소 종 분류, 비소 종 분포, 울산광산, 유기비소

### 1. 서 론

비소는 예로부터 잘 알려진 독성물질로서, 방글라데시, 인도, 아르헨티나, 칠레, 가나, 미국 등 여러 지역에서 비소 오염이 보고되면서 전 세계의 이목이 집중

되고 있다(Mandal and Suzuki, 2002; Hossain, 2006). 미국 환경청의 종합 위험성 정보 시스템(Integrated Risk Information System; IRIS)은 무기 비소를 발암 물질인 A 등급으로 분류하고 있으며(USEPA, accessed in Jun 2006), 국제보건기구(World Health Organization; WHO)는 1993년부터 먹는 물의 비소 농도를

\*Corresponding author: ncwoo@yonsei.ac.kr

0.01 mg/l 이하로 제안하고 있다(WHO, 1993). 우리나라의 비소 농도 0.05 mg/l를 먹는 물 수질기준으로 채택하고 있다(MOE, 2006).

비소는 자연 상태에서 산화-환원 조건 및 pH에 따라 다양한 형태로 존재할 수 있다. 지하수와 지표수에는 무기 비소가 가장 우세하며, 산화수에 따라 +3가와 +5가로 존재한다(Smedley and Kinniburgh, 2002; Hung *et al.*, 2004; Sracek *et al.*, 2004). 무기비소는 methylation에 의해 monomethylarsonic acid (MMA), dimethylarsinic acid (DMA), trimethylarsine oxide (TMAO)와 같은 유기비소로 변이될 수도 있다. 현재까지 알려진 유기 비소는 20여종에 달하며, 하천수에서는 DMA가 종종 발견되고 바다생물에서는 arsenobetain (AsB)가 가장 우세한 종으로 알려져 있다(Francesconi and Kuehnelt, 2002; Schaeffer *et al.*, 2006). 비소의 독성은 존재 형태에 따라 매우 다르다. 발암성이 있는 무기비소의 경우, +3가가 +5가보다 더욱 큰 독성을 가지며, 유기비소 종은 비소가 3가로 존재하는 경우를 제외하면 독성이 매우 약하거나 없는 것으로 알려졌다(Hughes, 2002; Aposhian *et al.*, 2003). 따라서 어떤 지역의 비소 오염 정도와 그에 의한 위해성을 적절히 평가하기 위해서는 비소의 총 농도뿐만 아니라 존재 형태에 대한 정보 역시 필수적이다.

국내에서는 심각한 비소 오염이 발생한 사례는 보고되지 않고 있으나, 변성퇴적암 등의 지질영향과 광화작용에 따른 국지적인 비소오염 발생 가능성이 제시된 바 있다(Ahn *et al.*, 2005). 이러한 관점에서, 주로 광산 폐기물을 대상으로 비소 오염도가 조사되었으며(Kim<sup>a</sup> *et al.*, 2002; Kim<sup>b</sup> *et al.*, 2002; Ko *et al.*, 2003), 일부 지하수를 대상으로 한 연구가 보고되고 있다(Woo and Choi, 2001; Yun *et al.*, 2004). 특히, 울산 광산은 예로부터 비소 함량이 높은 것으로 알려져 있으며, 비소는 주로 유비철석(arsenopyrite)의 형태로 존재한다(Choi and Youm, 2000). 그러나 이 광산은 결정질 석회암 내에 광맥이 존재하는 스카른광산이므로, 강한 산성 배수를 만드는 다른 광산들과는 달리, 광산 내 일부 지점을 제외한 모든 수계에서 중성~약 알칼리성의 pH를 나타내었다. 따라서 주로 산성 광산 폐수를 대상으로 하던 기존의 연구와는 다른 비소의 거동 및 종 분포가 예상된다.

이 연구에서는 철광상에 수반되어 다량의 비소가 함유된 울산광산과 그 인근 지역의 비소 오염 범위 및 존재 형태를 알아보고, 독성 및 이동성이 서로 다른 비소 종의 특성을 고려한 위해성 평가의 기초를 마련

하고자 한다. 이를 위해서 지하수 및 지표수를 연구대상으로 하였으며, 총 비소 농도뿐만 아니라 자연 상태에 소량 존재하는 유기 비소 종까지 고려하여 비소의 종 분류를 시도하였다.

## 2. 연구방법

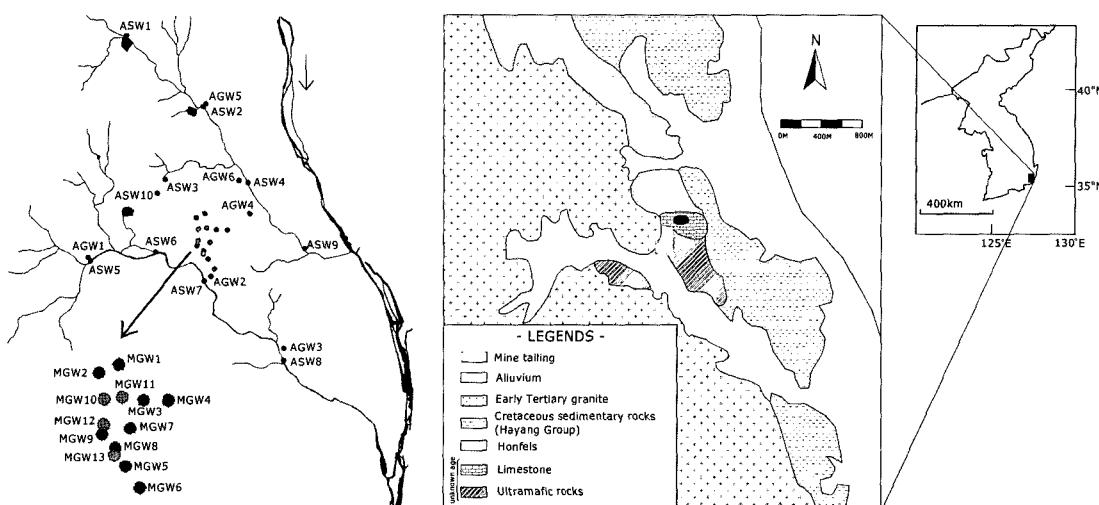
### 2.1. 연구지역

울산광산은 경상누층군 하양층군에 속하는 백악기 울산층에 유천층군의 관입이 일어나며 형성된 스카른광산으로, 결정질 석회암 안에 거의 수직에 가까운 모습으로 자질석 광맥이 형성되어 있으며 다량의 유비철석을 함유하고 있다(Park and Park, 1980; Choi and Youm, 2000; Fig. 1). 이 광산은 삼한시대부터 사용되었던 것으로 추정되고 있으며, 오랜 기간 동안 철을 생산한 역사 기록이 남아있다. 1906년부터 본격적인 개발이 시작되었으며, 주로 철을 생산하다가 1993년 철 생산을 종료했으며, 1996년부터 2002년까지 사문석광산이 운영되었다(Ko *et al.*, 2005).

### 2.2. 시료채취 및 분석

2004년 1월에 울산광산 부지 내에서 한국농촌공사에서 설치한 심도 21~50 m의 관정 13개에서 지하수 시료를 베일러를 이용해 채취하였다. 관정이 설치된 지점의 기반암은 석회암, 사문석, 화강암, 광미였다. 2004년 10월에는 울산광산 주변의 가정용 관정에서 지하수 시료 5개, 공동식수원 1개(AGW3), 경상분지와 관입암의 지질경계의 남서쪽에 위치한 상안천에서 4개, 북동쪽의 천곡천에서 5개 시료를 채취하였으며, 비소성분이 우리나라의 먹는 물 수질기준(0.05 mg/l)을 초과하여 폐쇄 조치된 천곡약수(ASW10)를 채취하였다. 시료채취 지점은 Fig. 1에 나타내었다.

현장에서 휴대용 수질측정기(Orion 635)를 이용하여 pH, 전기전도도(electric conductivity; EC), 수온, 산화환원전위(Eh)를 측정하였다. 음이온과 알칼리도 분석을 위한 시료는 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 뒤 폴리에틸렌(polyethylene; PE) 병에 공기가 들어가지 않도록 가득 채워 냉장보관 하였으며, 알칼리도는 2일 이내, 음이온은 2주 이내에 연세대학교에서 0.01N HCl 적정법과 이온크로마토그래피(DX-80, Dionex)를 이용하여 분석하였다. 양이온 및 금속은 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 뒤 질산처리 하였으며, 한국기초과학지원연구원 연구원의 inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer (ICP-AES; Ultima 2C, Jobin



**Fig. 1.** Sampling points and the geological map of the study site.  
(The map of sampling points illustrates the same area to the geological map.)

Yvon)로 분석하였다.

비소 분석을 위한 시료는 지화학적 특성을 고려한 방법으로 채취하였다. 지하수 시료는 시료채취와 보존 처리 과정 중에 공기에 노출되면서 산화-환원 환경의 변화, 용해도의 변화, 흡착 기작 등으로 침전 등의 용존성분의 변화가 발생할 가능성이 있다. 따라서 이 연구에서는 두 가지 방법으로 시료를 채취하여 그 결과를 비교하였다. 먼저, **Method 1**은 일반적으로 양이온과 중금속 분석을 위한 시료채취 방법으로서, 0.45 µm membrane filter로 여과한 뒤 질산 처리하여 pH 2 이하로 보존하는 방법이다. 두 번째 **Method 2**는, 시료를 먼저 인산으로 처리 후 0.45 µm membrane syringe filter로 여과하는 방법(Daus *et al.*, 2002)으로, 미립자, 특히 철 성분을 함유한 점토질 미립자가 많은 지하수의 경우 시료를 채취한 후 여과하는데 상당한 시간이 소요되며 결과적으로 이 시간 동안에 발생할 수 있는 용존 비소의 미립자에 대한 흡착 등의 기작을 통한 침전을 방지하기 위해 시료채취 직후 보존처리를 하는 방법이다. 시료채취 시에는 10 ml의 시료만을 syringe filter로 빠른 시간 내에 여과하여 공기와의 접촉 및 반응시간을 단축하였다. 주변 수계 시료는 실험실로 운반하는 동안의 변화를 막기 위하여, 0.45 µm membrane syringe filter로 여과한 후 인산처리 하였다.

총 비소 농도는 ICP-AES로 193.759 nm에서 분석하였으며, 주변 수계에서 채취한 시료는 비소 농도가 낮으므로 hydride generation 방법을 이용하여 검출한 계를 낮추었다. arsine gas의 발생을 위해, 1.0%

**Table 1.** Instrumental conditions in the analysis of arsenic species.

sampling position	mine sites	nearby sites
column	Hamilton	PRP X-100
eluant	phosphate buffer 30 mM, pH 6.0	phosphate buffer 10 mM, pH 9.0
flow rate	1 ml/min	1 ml/min
sample volume	20 µl	20 µl

$\text{NaBH}_4 + 0.1\% \text{ NaOH} : 6\text{M HCl}$ : 시료가 2:1:1의 비율로 혼합 용기에 들어가도록 하였다. 비소 종 분류를 위한 시료는 PE재질의 용기에 공기가 들어가지 않도록 가득 채운 뒤 차광, 냉장보관 하여 48시간 이내에 분석하였다. Hamilton PRP X-100 컬럼에 phosphate buffer를 사용하여 종을 분류하였고, high-performance liquid chromatography (HPLC)-ICP-mass spectrometry (MS) (Elan 6100, Perkin Elmer)로 분석하였다. 분석 시 기기 조건은 Table 1에 제시하였다. 광산에서 채취한 시료의 경우, 컬럼 내 침전물이 형성되는 경우를 방지하기 위하여 고농도의 이동상을 사용하였다. As(III), As(V), MMA, DMA를 포함한 표준용액의 펴크검출 시간과 검정곡선은 Table 2와 같다.

As(V)은 atomic absorption spectrophotometry (AAS)용 비소 표준용액(1000 mg/l, Merck)을 이용하였고, As(III)은  $\text{As}_2\text{O}_3$  ( $\geq 99.5\%$ (RT), Fluka)를 0.3% NaOH 용액에 녹여 1000 mg-As(III)/l 용액을 제조하였다. monomethylarsonic acid(MMA)과 dimethylarsinic acid (DMA)은  $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2\text{O}$ (99%, Chem-

**Table 2.** Information on arsenic peaks in standard solutions and calibration curves.

arsenic species	mine sites	nearby sites		
	peak time(s)	calibration curve	peak time(s)	calibration curve
As(III)	123	$y=195.71x+4092$ $R^2=0.9989$	166	$y=2008.8x-148.5$ $R^2=0.9999$
DMA	175	$y=1777.2x+1411.5$ $R^2=0.998$	235	$y=1329.6x-1109.1$ $R^2=0.9997$
MMA	207	$y=2551.4x-1558$ $R^2=0.991$	334	$y=1373.7x-268.7$ $R^2=0.998$
As(V)	434	$y=4240.6x-3028$ $R^2=0.9942$	676	$y=2666.2-380.5$ $R^2=0.998$

Service)와  $\text{Na}(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2$  (for synthesis, Merck)를 중류수에 녹여 1000mg-MMA or DMA/l 용액을 제조하였다. 이상의 용액을 이용하여 각 농도의 표준용액을 분석 직전에 혼합·제조하여 사용하였다.

### 3. 연구결과 및 토의

#### 3.1. 울산광산 부지 내 지하수

울산광산 부지 내에 설치된 관정에서 채취한 지하수의 pH는 평균 7.0(5.9~9.2)으로 중성~약알칼리성 환경을, 산화환원전위는 극심한 환원환경을 나타낸 MGW2 지점(-476 mV)을 제외하면 평균 499 mV (448~547 mV)로 산화환경을 나타내었다(Table 3). 자철석 광맥이 결정질 석회암 내에 존재하는 광산 지질의 영향으로 양이온은 Ca와 Mg, 음이온은  $\text{HCO}_3^-$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$ 가 우세하였고, 62%의 시료(8 지점)에서 총 비소 농도가 먹는물 수질기준인 0.05 mg/l를 초과하였다. 극심한 환원환경을 나타낸 MGW2 지점은 Ca와  $\text{HCO}_3^-$  농도가 석회암에 설치된 관정에서 채취한 다른 시료에 비해 매우 낮게 나타났으며, 용존 상태의 철 농도가 0.31 mg/l로 전체 시료 중 가장 높고 총 비소 농도는 0.02 mg/l로 낮은 편이었다. 광미더미 위에 설치된 관정에서 채취한 시료(MGW10, 11, 12)는 모두 총 비소 농도가 음용수질기준을 초과하였으며, Al과 Mn이 다른 시료와 비교해 특징적으로 높았다. 특히 MGW11 지점은 시료채취 당시 붉은 점토를 다량 함유하고 있었으며, 용존 상태의 철 농도가 0.08 mg/l이었다. 이 지점은 시료 전처리 방법에 따라 상이한 비소 농도를 나타내었다.

여과 후 질산처리를 하는 Method 1로 MGW11 시료를 전처리한 경우, 총 비소 농도가 0.09 mg/l였으나, 인산처리 후 여과한 Method 2에서는 앞의 농도보다 40 배 이상 높은 4.15 mg/l를 나타냈다(Table 3).  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 는 용존 상태의 철이 산화되면서 Fe, Mn- hydroxides

침전 형성하는 것을 방해함으로써 비소 공침 또는 흡착으로 인해 수중의 비소가 제거되는 것을 방지할 뿐만 아니라, Fe, Mn-hydroxides에 결합된 비소를 용출하는 용매로도 사용된다(Goh and Lim, 2005). 따라서 MGW11 지점의 붉은 점토는 Fe, Mn- hydroxide로 추정되며, 침전 형성 과정에서 다량의 비소가 흡착내지 공침된 것으로 해석할 수 있다. 한국농촌공사 연구팀이 관정을 설치한 직후 측정한 자료를 참고하면 (personal communication), 이 지점의 산화환원전위는 -146 mV로 강한 환원상태를 나타었다. 그러나 이 연구에서는 524 mV로 산화상태를 보였으며, 용존 상태의 철이 소량 검출되는 것으로 보아, 침전물은 관측정 설치 후 관측정 주변 지하수환경이 산화상태로 변화되며 생성된 것으로 유추할 수 있다. 그러나 이 연구 결과만으로는 침전물의 생성 시기를 유추하기는 곤란하다. MGW11 지점을 제외한 다른 지점은 Method 1과 2에 의한 시료가 대부분 유사한 농도를 나타내었다.

울산광산 내 지하수에 존재하는 다양한 비소 종 분포를 알기 위한 시료는 수중 비소종의 안정도를 유지하도록 2.2절에 설명한 바와 같이 시료채취 및 보존 과정에서 세심한 주의를 기울였다. 이 시료를 HPLC-ICP-MS로 분석한 결과(Table 4), 유기비소는 검출되지 않았으며 As(V)가 주요 종이었다. 3개의 시료에서 As(III)이 검출되었는데, 환원환경인 MGW2 지점은 As(III)/(As(III)+As(V))이 0.519, 광미에 위치한 MGW11과 MGW12는 0.158과 0.054를 나타냈다. Eh-pH 도표에 13개 지점을 도시해 보면(Fig. 2), MGW2는 As(III)이, 나머지 지점은 As(V)가 안정한 것으로 나타난다. 따라서 채취한 지하수 시료는 관정 설치 후 공기와 접촉하여 새로운 평형상태로 이동하였거나, 이동하는 과정 중의 불안정한 상태임을 알 수 있다.

#### 3.2. 주변 수계

울산광산 주위의 가정용 관정과 천곡약수, 상안천,

**Table 3.** Analytical results of groundwater samples collected at the Ulsan mine. (unit : mg/l).

sample	geology	Temp. (°C)	pH	EC (μS/cm)	Eh (mV)	Cl	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	Ca	Na	K	Mg	Si	Fe	Mn	Al	As*	Method 1 Method 2
MGW1		15.5	7.11	586	505	6.5	23	264	88.9	7.9	2.4	5.5	13.3	<0.02	<0.02	0.11	0.29	0.32
MGW2	limestone	15.3	9.17	208	-476	6.3	12	80	22.6	8.5	0.9	2.8	1.4	0.31	<0.02	0.51	0.02	0.01
MGW3		15.4	6.16	994	506	<20	113	376	139.7	23.6	1.5	17.5	13.6	<0.02	<0.02	0.07	0.14	0.16
MGW4		15.6	6.12	1108	514	<20	101	459	145.2	38.8	1.4	17.6	14.1	<0.02	<0.02	0.10	0.01	0.01
MGW5		15.9	7.34	1442	454	<20	545	174	88.6	21.7	1.7	117.7	19.7	<0.02	<0.02	0.27	0.69	0.51
MGW6		19.0	7.58	951	469	<20	284	145	39.7	9.8	1.0	82.3	16.6	<0.02	<0.02	0.17	2.54	2.68
MGW7	serpentine	15.9	7.64	901	448	<20	164	277	37.1	15.8	1.1	75.1	16.7	<0.02	<0.02	0.22	0.07	0.07
MGW8		13.9	7.57	671	506	<20	100	195	33.0	10.9	0.6	48.3	14.9	<0.02	<0.02	0.36	0.03	0.02
MGW9		13.4	7.67	577	547	<20	66	197	38.8	11.5	8.5	29.9	21.1	<0.02	<0.02	0.91	0.02	0.02
MGW10		14.4	5.85	1065	523	<20	152	368	113.3	20.0	1.9	40.4	9.7	<0.02	0.10	11.82	0.07	0.14
MGW11	tailing	14.0	6.58	925	524	<20	247	138	99.6	25.2	2.5	18.0	3.0	0.08	2.95	10.62	0.09	4.15
MGW12		14.5	6.15	1773	509	<20	640	202	235.2	31.0	2.9	64.9	10.0	<0.02	0.288	2.47	0.13	0.19
MGW13	granite	15.8	7.02	1480	484	<20	517	186	58.7	27.4	1.1	122.1	15.3	<0.02	<0.02	0.40	0.03	0.03

\*Detailed description of analytical methods are presented in the text.

**Table 4.** Concentrations of arsenic species analyzed by HPLC-ICP-MS. (unit : μg/l).

	As(III)	DMA	MMA	As(V)	As(III)	As(V)	DMA	MMA	As(V)
MGW1	-	-	-	392.0	ASW1	-	-	-	-
MGW2	11.1	-	-	10.3	ASW2	-	-	-	-
MGW3	-	-	-	213.6	ASW3	2.19	3.83	-	28.41
MGW4	-	-	-	19.6	ASW4	1.46	-	-	4.36
MGW5	-	-	-	654.6	ASW5	-	-	-	1.10
MGW6	-	-	-	338.1	ASW6	-	-	-	11.09
MGW7	-	-	-	87.4	ASW7	2.31	-	-	53.07
MGW8	-	-	-	48.2	ASW8	2.70	-	-	37.60
MGW9	-	-	-	34.2	ASW9	21.61	-	-	17.96
MGW10	-	-	-	176.4	ASW10	-	-	-	293
MGW11	606	-	-	323.1	AGW1	-	-	-	8.68
MGW12	13.6	-	-	237.4	AGW2	-	-	-	64.46
MGW13	-	-	-	51.9	AGW3	-	-	-	21.51
					AGW4	-	-	-	38.44
					AGW5	-	-	-	2.40
					AGW6	-	-	-	61.54

\*(-) : not detected

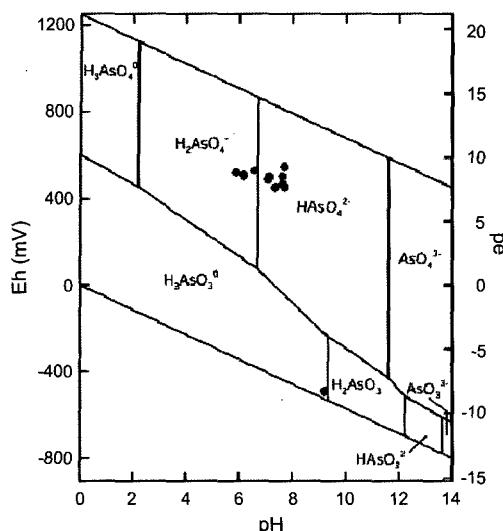


Fig. 2. Eh-pH diagram for the mine groundwater samples in the As-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system at 25°C and 1atm.

천곡천에서 지하수 및 지표수 시료를 채취하여 분석한 결과(Table 5), 배경수질로서 pH는 6.2~8.5(평균 7.5)로서 중성~약알칼리성 환경을 보였다. 또한 Piper 도표에 도시한 결과(Fig. 3), 울산광산 인근의 지하수와 지표수는 Ca-HCO<sub>3</sub> 타입이 우세하며 다양한 수질 특성을 나타냈다.

지질특성과 광산의 영향으로 SO<sub>4</sub>, Al, Fe, Mn이 일부 지점에서 높게 나타났으며, 25% 시료에서 질산성

질소가 수질기준 10 mg/l를 초과하였다. 총 비소 농도가 우리나라 수질기준인 0.05 mg/l를 초과한 지점이 지표수 중에는 3지점(30%), 지하수 중에는 2지점(33%)으로 나타났다. WHO 권고기준인 0.01 mg/l를 초과한 지점은 지표수 60%, 지하수 67%이며, 비소가 불검출(0.001 mg/l 이하)된 지점은 단 2 지점으로 울산광산 인근 지역의 비소 오염이 우려할만한 수준임을 보여준다.

상안천의 경우, 상류에서는 총 비소 농도가 0.01 mg/l 이하로 나타났으나 울산광산 인근을 지나면서 비소 농도가 크게 증가하였다. 천곡천 상류에서는 비소가 불검출 되었으나 천곡약수로부터 발원하는 지류에서 높은 비소 농도를 나타내었으며, 최하류(ASW9)에서는 0.053 mg/l로 매우 높은 비소 농도를 나타내었다. 높은 비소 농도 때문에 사용 금지된 천곡약수(ASW10)의 경우, 총 비소 농도가 0.345 mg/l로 우리나라 먹는 물 수질기준의 약 7배에 달하는 농도를 보인다. 이 약수는 사용금지 표지판만 존재하고 폐쇄 조치되지 않았으며 인근 주민들이 농업용수로 사용하고 있으므로, 농작물에의 비소 집적 등 추가적인 문제를 발생시킬 수 있는 것으로 판단된다.

HPLC-ICP-MS로 비소 종 분석을 수행한 결과(Table 4), 연구지역의 주된 비소 종은 As(V)로 밝혀졌다. 특히 지하수와 약수에서는 모든 비소가 5가로 존재하였다. 하천수의 경우에는 As(III)이 검출된 경우가 많았는데, 특히 총 비소 농도가 높은 시료는 3가 비소

Table 5. Analytical results of water samples collected around the Ulsan Mine. (unit : µg/l)

	Temp. (°C)	pH	EC (µS/cm)	Eh (mV)	Cl	NO <sub>3</sub> -N	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	Ca	Na	K	Mg	Fe	Mn	Al	As
ASW1	14.4	7.76	93	467	6.8	0.3	5.1	34	7.6	7.8	0.8	2.7	<0.01	<0.01	<0.05	<0.001
ASW2	15.4	7.58	142	477	8.6	0.2	6.4	56	13.3	9.6	1.3	4.0	0.05	0.10	<0.05	<0.001
ASW3	8.7	8.53	161	450	8.1	0.0	7.5	72	15.1	10.1	1.2	6.4	0.57	0.04	1.09	0.038
ASW4	20.8	6.60	443	554	45.5	10.5	31.8	67	19.6	52.9	10.0	5.6	0.05	0.12	<0.05	0.008
ASW5	14.0	8.10	113	499	7.8	1.1	7.7	32	7.4	10.5	1.8	2.2	0.01	0.02	<0.05	0.002
ASW6	16.6	7.65	219	572	19.8	1.8	11.8	61	13.5	20.2	5.2	5.0	<0.01	<0.01	<0.05	0.013
ASW7	18.6	7.44	253	565	12.0	1.2	30.7	77	19.1	13.7	3.6	10.0	<0.01	0.03	<0.05	0.062
ASW8	15.0	7.80	283	540	13.3	1.1	35.7	91	20.7	13.1	3.3	13.5	<0.01	0.05	<0.05	0.042
ASW9	19.3	7.07	435	513	46.4	10.1	27.2	72	18.9	43.2	8.0	5.6	0.03	1.06	<0.05	0.053
ASW10	15.0	7.85	159	489	4.8	0.0	1.9	86	20.7	7.7	0.5	2.8	<0.01	<0.01	<0.05	0.345
AGW1	16.5	7.85	224	478	8.8	0.9	9.5	130	30.8	19.3	0.5	3.3	<0.01	<0.01	<0.05	0.010
AGW2	17.7	7.77	582	470	9.7	0.7	159	147	22.5	9.3	1.3	63.5	<0.01	<0.01	<0.05	0.071
AGW3	17.4	6.66	205	557	12.8	1.9	2.4	92	17.5	10.1	2.0	8.8	<0.01	<0.01	<0.05	0.022
AGW4	17.5	7.46	366	494	37.8	28.8	5.4	54	31.7	12.5	1.5	16.5	<0.01	<0.01	<0.05	0.041
AGW5	17.7	6.23	754	564	96.7	35.1	35.9	105	85.2	35.3	2.9	24.1	<0.01	<0.01	<0.05	0.003
AGW6	17.5	7.13	199	510	10.3	1.8	3.9	84	22.4	10.9	0.4	3.0	<0.01	<0.01	<0.05	0.070

\*ASW and AGW denote surface- and ground-water samples, respectively.

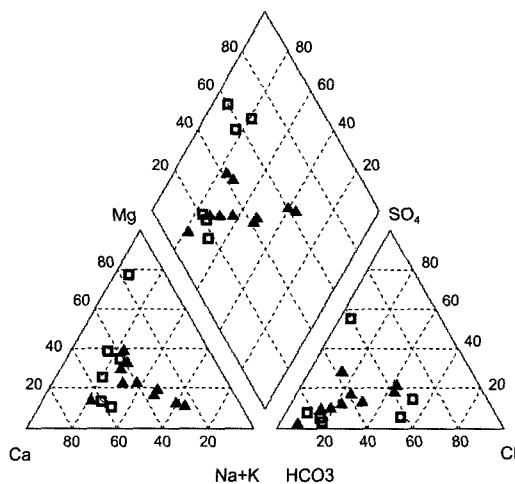


Fig. 3. Piper diagram of ground(□) and surface(▲) water samples around the Ulsan mine.

가 함께 검출되었다. 특히 ASW9 지점에서는 As(III)이 As(V) 보다 더 높은 농도로 존재하였다. 시료채취 당시 천곡천 종류 지역은 하도를 넓히고 둑을 보완하는 하상정비 작업이 진행 중이었다. 이 공사의 영향으로 하천바닥을 통해 환원상태의 As(III)가 다량 유출된 것으로 판단되며, 실제 천곡천 최하류인 ASW9 지점에서는 부유물질의 양이 크게 증가된 상태였다. 이 지점에서 총 비소 농도는 0.053 mg/l로서 As(III)와 As(V) 농도의 합인 39.57 µg/l 보다 크게 나타났는데, 이는 총 비소 농도를 conventional HG-ICP-AES로 분석하는 과정에서 과대평가 된 것으로 판단된다. 비소는 각종에 따라 arsine gas( $\text{AsH}_{3(g)}$ ) 생성효율이 다른데, 특히 As(III)는 As(V)에 비해 환원 효율이 좋다(Shin, 1999; Kim et al., submitted for publication). 그러나 일반적으로 사용하는 원소분석용 표준용액은  $\text{HNO}_3$  기질 내에 존재하는 As(V)이므로, 시료에 As(III)가 주종으로 존재하는 경우에는 HG-ICP-AES 도입 전에 환원 처리 과정이 필요하다.

천곡천의 지류인 ASW3 지점은 천곡약수의 유출수로부터 발원한다. 이 지점에서는 무기비소 뿐만 아니라 소량의 유기비소가 검출되었다(Fig. 4). As(III)이 2.19 µg/l, DMA가 3.83 µg/l로 검출되었으며, As(III)의 피크 앞에 미확인 피크가 나타났다. DMA는 하천 수에서 종종 검출되는 유기비소로서, 육지 수생미생물의 지화학적 작용에 의해 생성된다(Sánchez-Rodas et al., 2005; Francesconi and Kuehnelt, 2002). As(III) 앞에 나타난 미확인 피크는 해당 컬럼(PR P X-100, Hamilton)으로 분리 가능한 다른 비소종을 첨가하여

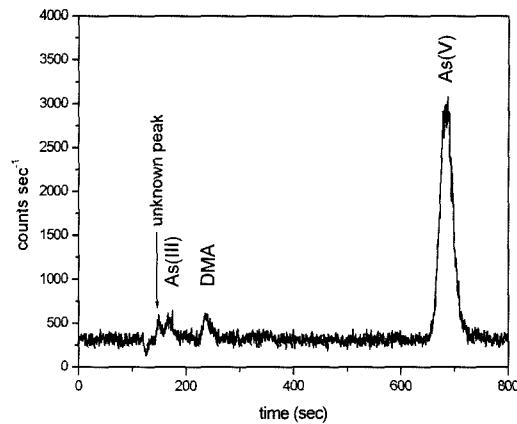


Fig. 4. Arsenic peaks of ASW3 analyzed by HPLC-ICP-MS.

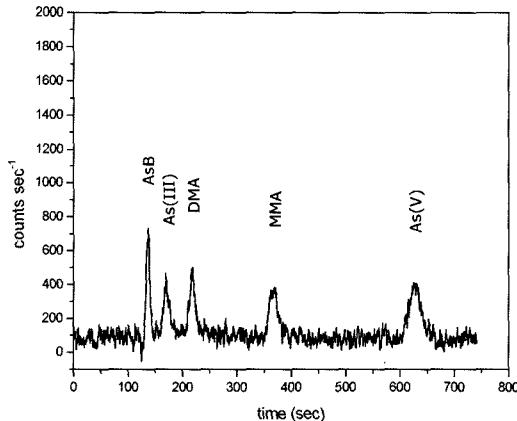


Fig. 5. Peaks of a 5 mg/L standard solution containing AsB, As(III), DMA, MMA and As(V).

분석한 결과, 해양 생물에 주로 존재하는 arsenobetaine(AsB)으로 밝혀졌다(Fig. 5). 그러나 이러한 유기 비소의 공급원이 시료채취 지점 근처에서는 발견되지 않았으므로, 이는 현장에서 생물체 등의 작용으로 인하여 무기비소로부터 변이되어 생성된 것으로 예측된다.

#### 4. 결 론

울산광산 부지 내의 지하수는 스카른 광산의 영향으로 중성~약알칼리성의 수질을 나타내며, 채취된 시료의 62%에서 총 비소 농도가 국내 먹는 물 수질기준인 0.05 mg/l를 초과하였다. 용존 비소는 대부분 As(V) 형태로 존재하였으며, 일부 지점에서 As(III)이 소량 존재하였다. 시료채취 당시, 대부분의 시료는 관정 설치 후 공기 접촉에 의해 새로운 평형점으로 이동하고 있

는 과정에 놓인 것으로 해석되며, MGW11 지점에서는 다량의 비소가 철, 망간 산화물에 침착되어 존재한다.

울산광산 주변 지역에서는 울산광산과 천곡약수 주변을 지나면서 지하수 및 지표수 내 비소 농도가 0.01 mg/l 를 초과하는 수준으로 높아졌으며, 천곡약수는 우리나라 먹는 물 수질기준의 7배에 달하는 비소 농도를 나타내었다. 지하수와 약수에서 모든 비소는 As(V)로 존재하였으며, 하천수에서는 대부분 As(V)가 주종이고 일부 시료에서 소량의 As(III)와 유기비소인 DMA, AsB가 검출되었다. ASW9 지점은 하천정비 공사의 영향으로 독성이 높은 As(III)이 주종으로 나타났다. 이 지역 수환경의 변화에 따른 비소 종의 변화특성에 대한 추가적인 상세한 연구도 현재 진행 중에 있다.

## 사    사

이 논문은 연세대학교 학술연구비의 지원(2003-1-0178)에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드립니다. 또한 울산광산 내 관정에서 시료를 채취할 수 있도록 협조해주신 한국농촌공사 관계자 여러분께 감사드립니다. 좋은 의견으로 이 논문의 가치를 높여주신 두 분의 심사위원께 감사드리며, 이 논문은 연세대학교에서 수행한 김연태의 박사학위 논문의 일부임을 밝힙니다.

## 참고문헌

- Ahn, J.S., Ko, K.S., Lee, J.S. and Kim, J.Y. (2005) Characteristics of natural arsenic contamination in groundwater and its occurrences, *Econ. Environ. Geol.*, v. 38, p. 547-561.
- Aposhian, H.V., Zakharyan, R.A., Avram, M.D., Kopplin, M.J. and Wollenberg, M.L. (2003) Oxidation and detoxification of trivalent arsenic species. *Toxicology and Applied Pharmacology*, v. 193, p.1-8.
- Choi, S.-G. and Youm, S.-J. (2000) Compositional variation of arsenopyrite and fluid evolution at the Ulsan deposit, Southeastern Korea: A low-sulfidation porphyry system. *The Canadian Mineralogist*, v. 38, p. 567-583.
- Daus, B., Mattusch, J., Wennrich, R. and Weiss, H. (2002) Investigation on stability and preservation of arsenic species in iron rich water samples. *Talanta*, v. 58, p. 57-65.
- Francesconi, K. and Kuehnelt, D. (2002) Arsenic compounds in the environment. In: Frankenberger Jr W.T. (ed.) *Environmental chemistry of arsenic*. Marcel Dekker, New York, p. 51-94.
- Goh, G.-H. and Lim, T.-T. (2005) Arsenic fractionation in a fine soil fraction and influence of various anions on its mobility in the subsurface environment. *Applied Geochemistry*, v. 20, p. 229-239.
- Hossain, M.F. (2006) Arsenic contamination in Bangladesh-An overview. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v. 113, p. 1-16.
- Hughes, M.F. (2002) Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicology Letters*, v. 133, p. 1-16.
- Hung, D.Q., Nekrassova, O. and Compton, R.G. (2004) Analytical methods for inorganic arsenic in water: a review. *Talanta*, v. 64, p. 269-277.
- Kim<sup>a</sup>, J.-Y., Kim, K.-W., Lee, J.-U., Lee, J.-S. and Cook, J. (2002) Assessment of As and heavy metal contamination in the vicinity of Duckum Au-Ag mine, Korea. *Environmental Geochemistry and Health*, v. 24, p. 215-227.
- Kim<sup>b</sup>, M.-J., Ahn, K.-H. and Jung, Y. (2002) Distribution of inorganic arsenic species in mine tailings of abandoned mines from Korea. *Chemosphere*, v. 49, p. 307-312.
- Kim, Y.-T., Yoon, H., Yoon, C., Shin, M.-Y. and Woo, N.-C. (submitted for publication) An assessment of sampling, preservation, and analytical procedures for arsenic speciation in potentially contaminated waters. *Environmental Geochemistry and Health*.
- Ko, I., Chang, Y.-Y., Lee, C.-H. and Kim, K.-W. (2005) Assessment of pilot-scale acid washing of soil contaminated with As, Zn and Ni using the BCR three-step sequential extraction. *Journal of Hazardous Materials A*, v. 127, p. 1-13.
- Ko, I.W., Lee, S.W., Kim, J.Y., Kim, K.W., Lee, J.S., Chon, H.T. and Jung, M.C. (2003) Potential impact of arsenic and heavy metals in the vicinity of the closed Au-Ag mining areas and its remediation priority. *Journal of the Korean Society for Geosystem Engineering*, v. 40, p. 367-378.
- Mandal, B.K. and Suzuki, K.T. (2002) Arsenic round the world: a review. *Talanta*, v. 58, p. 201-235.
- MOE (2006) Water Quality Standards and Regulations on the examination of Drinking Water. Ministry of Environment, Korea.
- Park, K.H. and Park, H.I. (1980) On the genesis of Ulsan iron-tungsten deposit, *Jour. Korean Institute of Mining Geology*, v. 13(2), p. 104-116.
- Sánchez-Rodas, D., Gómez-Arizá, J.L., Giráldez, I., Velasco, A. and Morales, E. (2005) Arsenic speciation in river and estuarine waters from southwest Spain. *Science of the Total Environment*, v. 345, p. 207-217.
- Schaeffer, R., Francesconi, K.A., Kienzl, N., Soeroes, C., Fodor, P., Váradi, L., Raml, R., Goessler, W. and Kuehnelt, D. (2006) Arsenic speciation in freshwater organisms from the river Danube in Hungary. *Talanta*, v. 69, p. 856-865.
- Shin, H.S. (1999) Determination of As, Se, Ge, Sb and Hg with hydride vapor generation by ICR-AES and ICP-MS. Ph.D. Dissertation (unpublished), Korea University.
- Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G. (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, v. 17, p. 517-568.
- Sracek, O., Bhattacharya, P., Jacks, G., Gustafsson, J.-P. and von Brömssen, M. (2004) Behavior of arsenic and geochemical modeling of arsenic enrichment in aqueous environments. *Applied Geochemistry*, v. 19, p.

169-180.  
USEPA (accessed in Jun 2006) Integrated Risk Information System, CASRN 7440-38-2.  
WHO, (1993) Guidelines for Drinking Water Quality, Vol. 1, World Health Organization, Geneva.  
Woo, N.C. and Choi, M.J. (2001) Arsenic and metal contamination of water resources from mining wastes in

Korea. Environmental Geology, v. 40, p. 305-311.  
Yun, Y., Cho, B.W. and Sung, K.Y. (2004) Occurrence and species of arsenic in the groundwater of Ulsan area, Econ. Environ. Geol., v. 37(6), p. 657-667.

---

2006년 10월 12일 원고접수, 2006년 11월 27일 게재승인.