

국내 지하수의 비소 산출양상

안주성* · 고경석 · 전철민

한국지질자원연구원 지하수지열연구부

Arsenic Occurrence in Groundwater of Korea

Joo Sung Ahn* · Kyung-Seok Ko · Chul-Min Chon

Groundwater and Geothermal Resources Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

ABSTRACT

Nationwide occurrence of arsenic in groundwater of Korea was investigated with the data from the groundwater quality monitoring stations. During 2001-2006, As has been quantitatively detected in 3.0 % of the total wells (5.0~188 µg/L), and its geographical distribution suggests 3 groups: an urbanized and industrialized area (Seoul and its neighbouring province), and two naturally occurring areas (Chungbuk and Gyeongnam provinces). Natural occurrence of As appears to be geologically related with Ogcheon metasedimentary rocks and Cretaceous volcanic rocks. Based on the results of the previous studies in the high As sites, the oxidation of sulfides can be a major control on As concentrations in groundwater in the mineralized and altered zone within the area of Cretaceous volcanic rocks. Desorption process under slightly high pH conditions may also be responsible for high As in groundwater in areas of Ogcheon metasedimentary rocks.

Key words : Arsenic, Groundwater, Occurrence, Quality monitoring stations

요 약 문

국내 지하수의 비소 산출양상을 평가하기 위하여 환경부 지하수 수질측정망 자료를 활용하였다. 2001년-2006년의 기간 동안 전체 측정망의 약 3.0%에서 5.0~188 µg/L 범위로 비소가 검출되었으며 지리적으로 산출빈도가 높은 3개의 그룹으로 구분되어졌다. 인위적 기원으로 예상되는 서울 및 수도권지역, 지질기원으로 파악되는 충북지역 및 경남지역. 자연적 비소산출은 옥천대 변성퇴적암과 백악기 화산암 지질분포 지역과 잘 일치하여 나타나며 이들 지역의 기존 연구자료를 평가한 결과, 광상구 및 열수변질 지역에서 주로 황화물의 산화반응에 의한 비소유출이 발생한다. 또한 옥천대 변성퇴적암 지역의 상대적으로 단순한 수질유형과 다소 높은 pH조건에서는 탈착반응도 기여하는 것으로 추정된다.

주제어 : 비소, 지하수, 산출양상, 수질측정망

1. 서 론

국내 지하수법에 의한 비소의 수질기준은 생활용 및 농업용의 경우 50 µg/L, 공업용은 100 µg/L으로 설정되어 있다. 지하수를 음용수로 이용할 경우 먹는물관리법 규정에 의한 먹는물 수질기준을 따르지만 역시 50 µg/L이다. 이는 특히 음용수의 경우 WHO, 미국, 일본, 유럽연

합 등 많은 나라에서 채택하는 10 µg/L 또는 5 µg/L 이하의 강력한 기준에 비해 상대적으로 높은 수치이다. 다행히 2007년 현재 비소의 먹는물 수질기준을 국제적 기준에 부합하는 10 µg/L으로 강화하는 개정이 추진중이며 2011년 시행을 목표로 하고 있다(환경부, 2007a). 현재까지 국내에서 광범위한 지하수 비소오염 양상은 나타나지 않았지만 일부 먹는샘물, 간이급수용 관정, 폐광산 주변

*Corresponding author : jsahn@kigam.re.kr

원고접수일 : 2007. 6. 12 게재승인일 : 2007. 10. 10
질의 및 토의 : 2007. 12. 31 까지

등지에서 현행 기준치를 넘어서는 사례가 언론 및 연구자료에서 보고되고 있다(MBC 2007.1.18 보도자료; Ahn et al., 2005). 따라서 상수도 미보급 지역 등 비소로 오염된 지하수를 지속적으로 이용하여야 하는 주민들에게는 건강상의 위해성이 나타날 수 있다.

지하수의 비소오염은 제조제, 살충제, 목재방부제, 인산염비료 등의 사용, 유리 및 염료 생산공정, 폐기물 투여 등 인위적 오염원도 작용할 수 있으나 기존에 세계적으로 보고된 오염사례는 대부분 지질 및 대수층 환경에 따른 자연적 기원이다. 특이한 것은 비소는 지각내 52번째 함량의 원소(Krauskopf, 1979)로서 모든 암석, 토양, 퇴적물 등에서 정량적으로 검출되는 양으로 존재하며 지하수 비소오염 발생지역에서도 대수층내 함량이 특별히 높지 않은 경우가 많다(Smedley and Kinniburgh, 2002). 즉, 대수층내 고상 비소의 함량보다는 주로 수리지구화학적 환경특성이 지하수내 비소 농도와 거동을 지배함을 의미한다. 광화작용이나 변질작용을 받은 지질내 비소는 주로 황화물 또는 비염화물(arsenide)의 단일 비소함유 광물로 나타날 수 있지만 일반적인 지구화학환경에서는 결정질 및 비정질 철산화물과의 강한 친화력으로 흡착 또는 공침되어 존재한다. 이러한 철산화물의 비소가 유기물 및 미생물에 의한 강한 환원환경의 환원성용해 반응과정에서 용출이나 탈착의 기작으로 유출되며, 반면 산화환경 및 알칼리성 조건에서는 단순 탈착반응으로 지하수내 함량이 높아질 수 있다. 전자의 경우가 방글라데시, 인도 서벵갈, 베트남, 캄보디아 등지에서 주로 나타나며(Ahmed et al., 2004), 건조, 산화환경인 아르헨티나, 멕시코, 칠레 등지의 비소오염 사례는 후자에 속한다 (Bundschuh et al., 2004). 국내의 경우, 주로 폐금속광산 지역에서 비소오염이 보고되며 이는 황화물상의 비소가 산화반응으로 용출되어 지표수 및 지하수에 유입되는 양상으로 나타난다 (Ahn et al., 2005).

본 연구에서는 국내 지하수의 전반적인 비소 산출양상을 평가하기 위하여 환경부 지하수 수질측정망 자료를 이용하였으며 이를 통해 비소오염 취약지역을 예측한다. 또

한 기존 연구결과를 활용하여 특히 자연적 기원의 비소오염 발생양상에 대해 논의한다.

2. 지하수 수질측정망의 비소 산출양상

환경부 지하수 수질측정망은 전국적인 지하수 수질현황과 수질변화 추세를 정기적으로 파악하여 지하수 수질보전정책 수립을 위한 기초자료로 활용하기 위하여 1992년부터 운영되고 있다(환경부, 2007b). 연 2회에 걸쳐 일반오염물질(pH, 대장균군수, 질산성질소, 염소이온, 일반세균)과 특정유해물질(카드뮴, 비소, 시안, 수은, 유기인, 페놀, 납, 6가크롬, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌, 1,1,1-트리클로로에탄, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌)로 구분하여 총 20개의 항목을 조사한다. 일반지역(1,240개소)과 오염우려지역(781개소)으로 구성되어 있으며 2005년부터는 건설교통부의 지하수관측망 자료도 포함하여 지하수질을 평가하고 있다. 본 연구에서는 지하수내 비소함량 평가를 위하여 비교적 최근의 2001년부터 2006년까지의 수질측정망 자료(환경부 <http://www.me.go.kr>)를 활용하였으며 자료의 일관성을 고려하여 건교부 지하수관측망 자료는 제외하였다.

지하수 수질측정망 운영결과 비소가 지하수 수질기준을 초과한 사례는 2000년 부산지역 1개소에서 상, 하반기에 각각 58, 104 µg/L(환경부, 2001), 2001년 상반기 울산지역 1개소에서 188 µg/L(환경부, 2002), 2006년 하반기 충남지역 1개소에서 75 µg/L(환경부, 2007c) 정도로만 보고될 따름이다. 2001년부터 2006년까지의 자료에서 5 µg/L 이상의 정량적 비소함량은 매 조사시 60개소 내외에서 검출되었으며 전체적으로 약 3.0%에 해당한다. WHO의 10 µg/L 기준을 적용할 경우 분기별로 30 개소 내외의 측정망에서 이 기준을 초과하여 검출되며 평균 1.5%를 차지한다(Table 1). 특히 2005년 하반기와 2006년 상반기에는 10 µg/L 초과율이 각각 2.7, 2.4%에 달하기도 하였다. 이는 미국 전역의 지하수내 비소함량 평가에서 10 µg/L 초과율이 약 10%로 나타난 결과(Welch

Table 1. Occurrence of As with contents greater than 10 µg/L in the groundwater quality monitoring stations by year (data from <http://www.me.go.kr>)

Year		2001	2002	2003	2004	2005	2006	all data
N of all stations		1,965	1,997	2,021	2,021	2,021	2,021	24,092
N of stations with As > 10 µg/L	1 st half	15	16	20	41	25	48	351
	2 nd half	18	30	20	25	55	38	
Arsenic detection percentage	1 st half	0.8	0.8	1.0	2.0	1.2	2.4	1.5
	2 nd half	0.9	1.5	1.0	1.2	2.7	1.9	

Table 2. Variations of As concentrations ($\mu\text{g/L}$) in some groundwater quality monitoring stations (data from <http://www.me.go.kr>)

station ID	Year	FN0703	IN0102	KN0101	ON0103	PN0503	B-16-b	I-9-c
2001	1st	bdl	9	bdl	NA	NA	25	bdl
	2nd	bdl	bdl	bdl	NA	NA	25	bdl
2002	1st	9	6	bdl	6	8	12	bdl
	2nd	17	bdl	bdl	7	13	10	bdl
2003	1st	13	bdl	41	7	20	10	15
	2nd	13	15	47	22	17	6	20
2004	1st	15	50	44	46	35	bdl	20
	2nd	12	21	42	26	23	bdl	10
2005	1st	12	16	48	15	21	6	6
	2nd	16	27	48	30	20	6	5
2006	1st	10	bdl	42	5	19	9	17
	2nd	16	44	42	11	13	12	bdl

NA: not available, bdl: below detection limit.

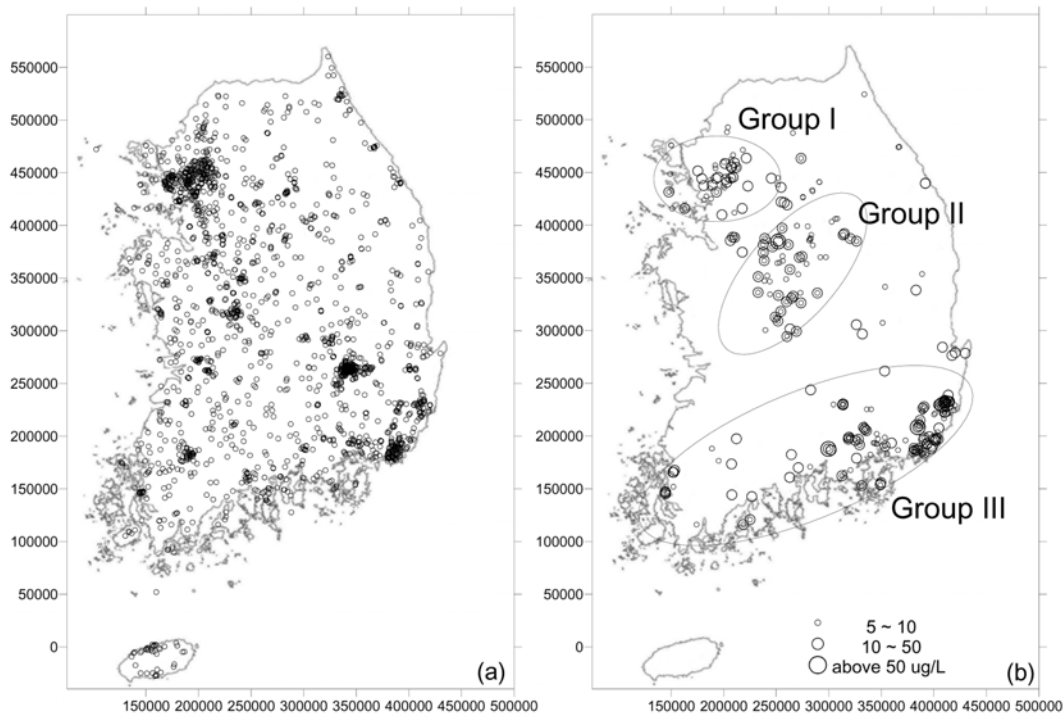


Fig. 1. Arsenic occurrence in groundwater of Korea; (a) locations of groundwater quality monitoring stations (2,021 wells), (b) occurrence of As from the data of monitoring stations from 2001 to 2006.

et al., 2000)보다는 다소 낮은 수치이다. 수질측정망의 운영과정에서 관정이 폐쇄되거나 변경되어 장기적인 모니터링이 이루어지지 못한 경우도 있지만 비소가 검출된 동일 관정에서는 대체적으로 지속적인 비소함량을 나타내었다 (Table 2).

지하수내 비소의 지리적인 분포상황을 알아보기 위하여 측정망의 위치에 따라 2001년-2006년의 자료중 $5 \mu\text{g/L}$ 이

상의 비소 산출양상을 Fig. 2에 도시하였다. 그 결과 지리적으로 산출빈도가 높은 지역으로서 개략적인 3개의 그룹으로 구분할 수 있다: 1) 서울 및 수도권지역, 2) 충북 지역, 3) 부산·울산 및 경남지역. 그룹 1로 지정한 서울 및 수도권지역은 2005년 기준 인구 약 2천3백만(총 인구의 48%)으로 국내에서 가장 높은 인구밀도와 도시화·산업화가 집중된 지역으로 지하수내 비소는 폐기물 매립, 폐

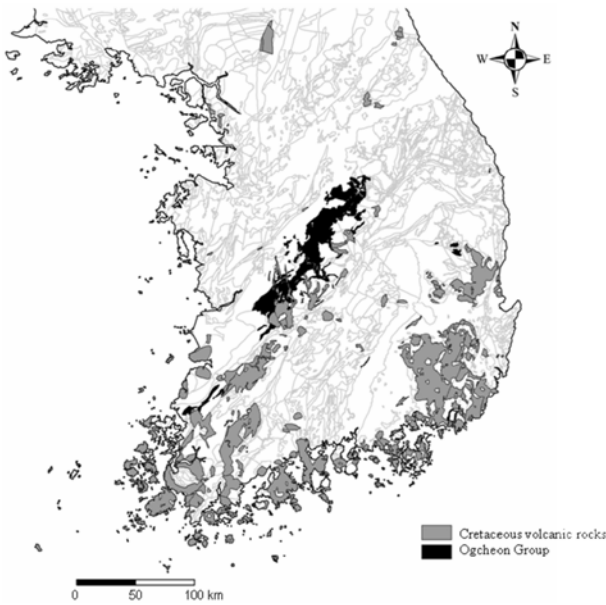


Fig. 2. Locations of Cretaceous volcanic rocks and Ogcheon Group in Korea (KIGAM, 1995).

수 유입 등 각종 인위적 오염원에 의한 것으로 예상된다. 또한 직접적인 비소의 지하수 유입 뿐만 아니라 미생물의 유기오염물질 분해과정에서 형성되는 환원환경에 의해 대수층내 비소의 용출 및 탈착에 의한 효과도 가능하다 (Delemos et al., 2006). 충북지역은 태창, 무극, 금왕 등의 유라기 및 백악기 금은광상이 주로 분포한 지역이기도 하며, 부산 및 울산지역도 일부 공단지역을 포함하기도 하지만 기존 연구결과를 고려할 때 (Yun et al., 2004; 박맹인 외, 2005) 광상 및 지질에 의한 영향으로 예상된다. 이의 평가를 위해 국내의 전반적인 지질분포와 비교하였으며 그 결과, 이들 지역의 지하수내 비소 산출양상이 주로 중부 옥천대 변성퇴적암과 경상분지를 중심으로 한 백악기 화산암 분포와 잘 일치하고 있다 (Fig. 3). 흑색셰일, 탄질점판암, 천매암 등으로 구성된 옥천대 변성퇴적암은 비소 및 중금속의 환경적 독성원소가 부화되어있는 국내의 대표적인 지질로 알려져 있다 (이현구 · 이찬희, 1997; Lee et al., 1998). 또한 백악기 화산암 분포지역도 후기 백악기 화성활동과 관련된 다양한 비철금속 및 귀금속 광상구를 포함하며 국내의 대표적인 경상(경주·밀양·양산) 및 전남(해남·진도·완도) 점토열수변질대외도 관련이 있다 (Koh and Chang, 1997; 이상렬 외, 2003). 이러한 광상구 및 열수변질대에서 비소는 황화물 또는 비염화물 형태로 존재할 수 있으며 지표수 유입에 의한 산화과정으로 천부지하수로 유출될 수 있다. 따라서 그룹 2는 옥천대 변성퇴적암 지질과 일부 금은 광상구를 포함한 지역으로

구분하였으며 그룹 3은 경상분지 뿐만 아니라 백악기 화산암이 분포하는 전남지역도 포함하여 보다 넓게 지정하였다 (Fig. 2). 이와 같이 국내 지하수내 비소 산출양상은 서울 및 수도권 지역의 인위적 기원과 옥천대 변성퇴적암 및 백악기 화산암이 주로 분포하는 지역의 지질기원 비소로 크게 구분할 수 있다. 이외 비소산출이 나타난 지점은 포함 · 연일 지역의 제3기 점토변질지역과 일부 금은 광상구와 관련된 지역으로서 역시 주로 지질기원으로 판단한다. 불행히도 수질측정망 자료만으로는 관정의 심도와 같은 제원 정보와 기타 수리지구화학적 자료가 불충분하여 비소산출 지하수의 정확한 오염기작 및 비소 거동에 관한 지구화학적 평가는 실시하기 어렵다.

3. 자연적 기원 비소 산출

수질측정망 비소자료의 공간적 분포상황을 통해 비소의 주요한 지질적 기원산출이 옥천대 변성퇴적암과 백악기 화산암 분포지역에서 나타났다. 따라서 이들 지역을 대상으로 실시된 기존 비소관련 수리지구화학적 연구결과를 종합하여 국내 자연적 기원의 비소 산출특성을 평가하고자 하였다. 하지만 저농도 비소 정량분석의 난이성과 실제 현장에서의 수리학적 특성에 의해 비소의 공간적 산출양상이 제약을 받는 요인 등으로 인해 국내 특정지역의 전반적인 비소 수리지구화학 연구는 부족한 상황이다. 본 연구에서는 충남 논산 및 금산 지역 간이급수용 지하수 관정의 수질평가 과정에서 분석된 비소 자료 (Ahn et al., 2005)와 지하수 비소문제가 가장 심각하게 공론화된 울산 지역 결과 (Yun et al., 2004; Kim et al., 2006) 및 지하수장해 요인 중 하나로 비소오염이 평가된 전남 화순 청풍면 일대의 지하수 자료 (KIGAM, 2005)를 이용하였다. 논산 및 금산 지역은 옥천대 변성퇴적암 분포지역 (그룹 2)에서 비소함량이 높게 나타났으며, 울산 및 전남 청풍 지역은 백악기 화산암과 관련된 지역으로 그룹 3으로 구분하였다. 각 지역결과에서 비소함량이 10 µg/L을 초과하는 지하수 시료의 수리지구화학적 자료를 추출하여 Table 3에 정리하였다.

3.1. 고탍량 비소 지하수의 지구화학

논산 및 금산 지역 전체 조사관정의 약 7%에서 비소함량이 10 µg/L 이상으로 나타났으며 이들 관정은 모두 주변의 화강암이나 화강편마암이 아닌 옥천대 변성퇴적암 분포지역이었다 (Ahn et al., 2005). 울산시 전역의 조사 (Ulsan 1 in Table 3)에서 전체 46개 지하수 관정 중

Table 3. Analytical results* of groundwaters containing As greater than 10 µg/L from the previous hydrogeochemical surveys

	Group 2		Group 3		
	Nonsan	Geumsan	Ulsan 1	Cheongpoong	Ulsan 2
N (total N)	9 (126)	7 (98)	10 (46)	5 (10)	5 (6)
As (µg/L)	21.6 (10.0-70.6)	20.4 (11.8-99.6)	18.5 (10.0-72.0)	17.9 (10.2-51.0)	41.0 (10.0-71.0)
pH	7.5 (6.9-8.1)	7.6 (7.2-7.9)	7.4 (6.9-8.2)	6.6 (6.1-7.0)	7.5 (6.7-7.9)
Eh (mV)	266 (217-433)	311 (306-523)	137 (-110-236)	252 (192-550)	494 (470-557)
EC (µS/cm)	145 (91-311)	243 (181-497)	508 (353-10200)	211 (150-530)	224 (199-582)
DO (mg/L)	3.7 (1.4-5.1)	5.9 (3.5-6.5)	4.5 (1.3-7.6)	6.8 (2.2-9.1)	NA
Cl (mg/L)	3.9 (2.8-10.8)	5.9 (2.9-17.9)	25.7 (8.2-2700)	11.4 (4.2-47.2)	10.3 (8.8-37.8)
SO ₄ (mg/L)	20.0 (1.8-28.6)	12.3 (4.1-18.5)	17.2 (2.1-201)	5.3 (3.8-27.6)	5.4 (2.4-159)
HCO ₃ (mg/L)	55.2 (50.9-135)	109 (86.6-236)	218 (29.0-1540)	47.7 (14.6-107)	92.0 (54.0-147)
NO ₃ (mg/L)	4.1 (0.9-11.1)	7.8 (0.3-26.0)	2.5 (0.1-68.5)	15.2 (1.5-25.3)	8.0 (3.1-128)
Si (mg/L)	7.3 (5.5-8.7)	8.9 (6.6-11.2)	20.9 (6.3-28.0)	NA	NA
Fe (µg/L)	3.7 (2.0-12.4)	5.4 (1.7-12.1)	20 (10-770)	NA	< 10
Mg (mg/L)	1.6 (0.4-3.8)	3.8 (1.6-7.3)	12.7 (1.9-254)	2.5 (1.1-6.7)	8.8 (3.0-63.5)
Ca (mg/L)	19.3 (12.0-42.1)	27.6 (12.1-87.5)	26.1 (4.1-254)	14.8 (4.7-22.3)	22.5 (17.5-31.7)
Na (mg/L)	6.9 (3.6-19.1)	11.1 (7.0-37.7)	39.4 (9.1-1550)	10.6 (2.6-30.2)	10.9 (9.0-19.3)
K (mg/L)	0.9 (0.1-1.4)	1.5 (0.7-4.8)	2.5 (0.9-118)	4.9 (0.3-36.2)	1.3 (0.4-2.0)
Ref.	Ahn et al. (2005)	Ahn et al. (2005)	Yun et al. (2004)	KIGAM (2005)	Kim et al. (2006)

*Median values and ranges, NA : not available.

29개소에서 비소가 정량적으로 검출되었으며 울산철광과 단층변질대 부근의 함비소 황철석 산화와 일부 환원환경 대수층에서 철산화물의 환원성 용해에 의해 비소가 용출되는 것으로 추정하였다(Yun et al., 2004). Ulsan 2 자료(Kim et al., 2006)는 울산광산 주변 가정용 관정 및 공동식수원의 분석결과이며(광산활동의 직접적인 오염 영향을 받은 것으로 예상되는 광산부지내 관정은 제외함), 청풍지역(KIGAM, 2005)도 기존에 비소오염이 보고된 지점 주변의 결과로서 적은 시료수에 비해 10 µg/L 이상 비소산출 비율이 높다.

그룹 2와 3을 비교할 때(Table 3 및 Fig. 3) 비소함량은 뚜렷한 차이를 보이지 않으며 금산지역에서 최대 100 µg/L의 함량을 보인다. pH는 모두 중성영역에 해당하며 그룹 2가 다소 높은 약알칼리성을 보이고 있다. Eh는 그룹 3의 일부 시료가 음의 환원조건을 보이지만 대체로 두 그룹 모두 산화환경으로 나타난다. 전기전도도와 Ca, Fe, Si, HCO₃ 및 SO₄ 함량은 그룹 3이 높거나 보다 넓은 농도범위를 보인다. 이외 K, Na, Mg 등도 그룹 3에서 다소 높은 평균함량을 보였다. 파이퍼도에 도시한 수질유형에서(Fig. 4) 그룹 2는 비교적 단순한 Ca-HCO₃ 유형으로 나타나며 그룹 3은 일부 시료의 Cl 및 NO₃ 오염과 함께 다양한 수질유형으로 나타난다. 이는 모든 시료에서 기타 양이온성분의 보다 높은 비율과 특히 울산지역 시료

의 대수층내 염분 및 외부기원 오염에 의한 양상이다. Yun et al.(2004)은 비소농도가 높은 시료의 수질유형은 주로 Ca-Mg-HCO₃ 및 Mg-SO₄-HCO₃형으로서 해수의 영향을 받은 지하수와는 상이하며 지하수의 비소농도가 오염 및 해수 기원은 아닌 것으로 해석하였다.

비소와 기타성분과의 상관성은 일반적으로 낮게 나타나며 이는 비소가 기원광물로부터 유출된 후 다양한 지구화학적 반응에 의해 관련 성분이 상이한 거동을 보이기 때문이다(Smedley et al., 2007). 본 연구의 결과에서도 그룹 3의 시료에서만 SO₄와 의미있는 양의 상관성(Pearson corr. coeff. = 0.479)을 보였고 Fe 및 기타성분과의 상관성은 매우 낮게 나타났다. 또한 그룹 2에 비해 그룹 3의 시료가 높은 산화환원 및 용존산소 조건에서 비소함량이 높아지는 경향을 보다 뚜렷하게 나타내고 있다(Fig. 5). 이는 특히 그룹 3시료에서 황화물의 산화반응으로 인한 비소용출이 우세하게 발생하고 있음을 보여준다. 그룹 3의 보다 복잡한 수질유형도 외부기원보다는 황화물의 산화반응과 관련한 기타 규산염 및 이차 광물의 용해반응에 의한 것으로 예상된다.

비소화학을 산화환원전위와 pH자료를 이용하여 예측한 결과(Fig. 6), 그룹 2와 3 모두 주로 H₂AsO₄ 또는 HAsO₄²⁻의 5가 형태로 존재하고 있다. 이는 산화조건 및 중성환경에서 안정한 비소형태로서 국내 전반적인 천부지

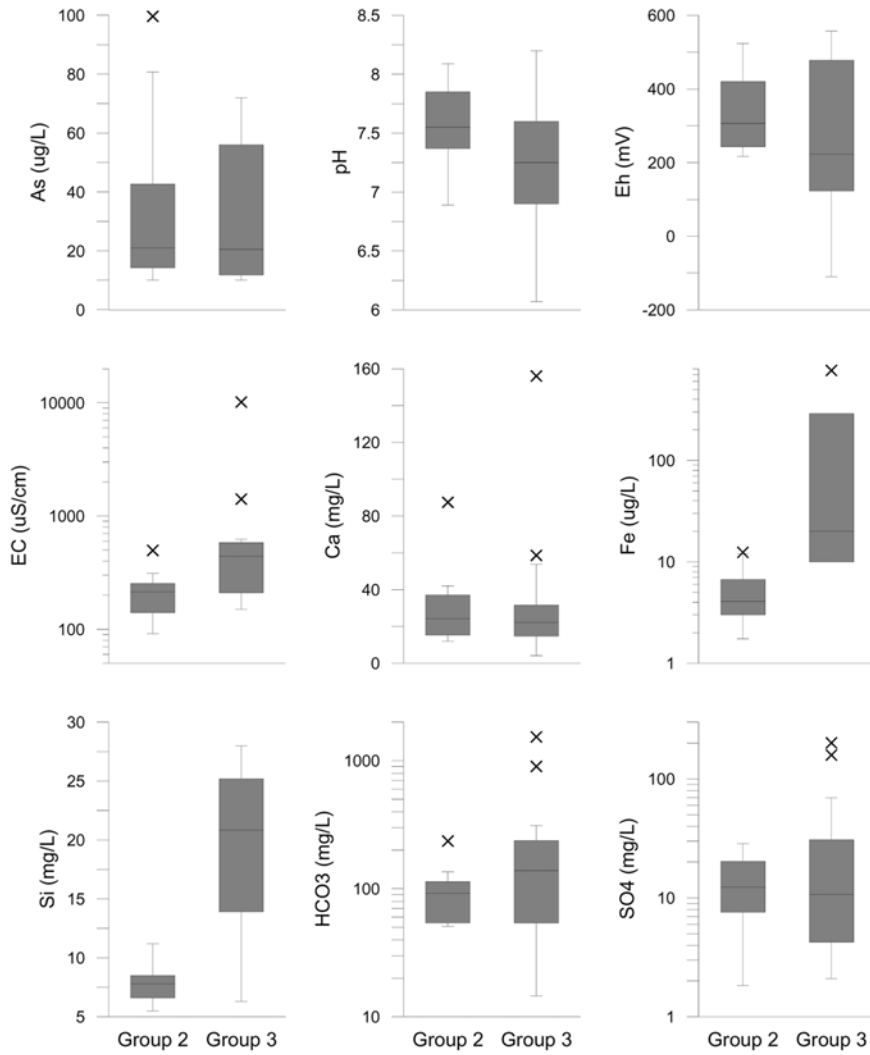


Fig. 3. Boxplots for selected components in the groundwater samples from group 2 and 3.

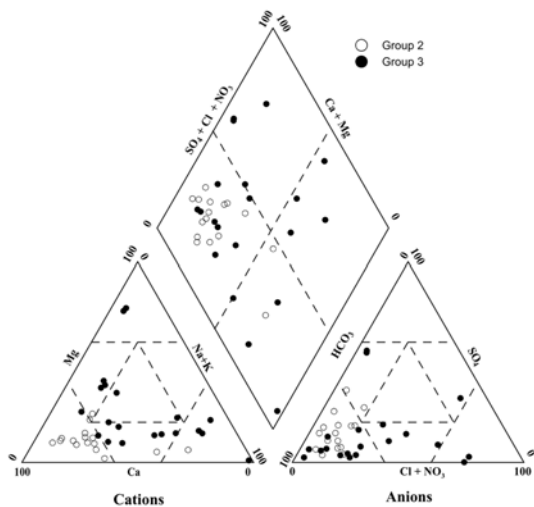


Fig. 4. Piper diagram for the groundwater samples from group 2 and 3.

하수의 수리지구화학적 조건에서 우세하게 나타나는 것으로 판단한다. 논산, 금산, 청풍 및 울산광역시주변 지역 일부 시료에 대해 비소 화학종의 정량분석이 이루어졌으며 (Ahn et al., 2005; KIGAM, 2005; Kim et al., 2006) 총합량에 비해 대부분 5가형태로 존재하고 50 $\mu\text{g/L}$ 이상의 시료에서만 3가형태도 낮은 비율로 나타나고 있다(Fig. 7).

3.2. 비소의 기원 및 유출기작

옥천계 변성퇴적암내 비소의 평균함량은 42 $\mu\text{g/g}$ (흑색 셰일; Lee et al., 1998), 127 $\mu\text{g/g}$ (탄질점판암; 이현구 · 이찬희, 1997), 23 $\mu\text{g/g}$ (암회색천매암; 이현구 · 이찬희, 1997), 20 $\mu\text{g/g}$ (흑색점판암; 정기영 · 이석훈, 2001) 등으로 다양하게 제시되고 있으며 최대 1,180 $\mu\text{g/g}$ (탄질점판암; 이현구 · 이찬희, 1997)으로 나타난 바 있다. 하지만

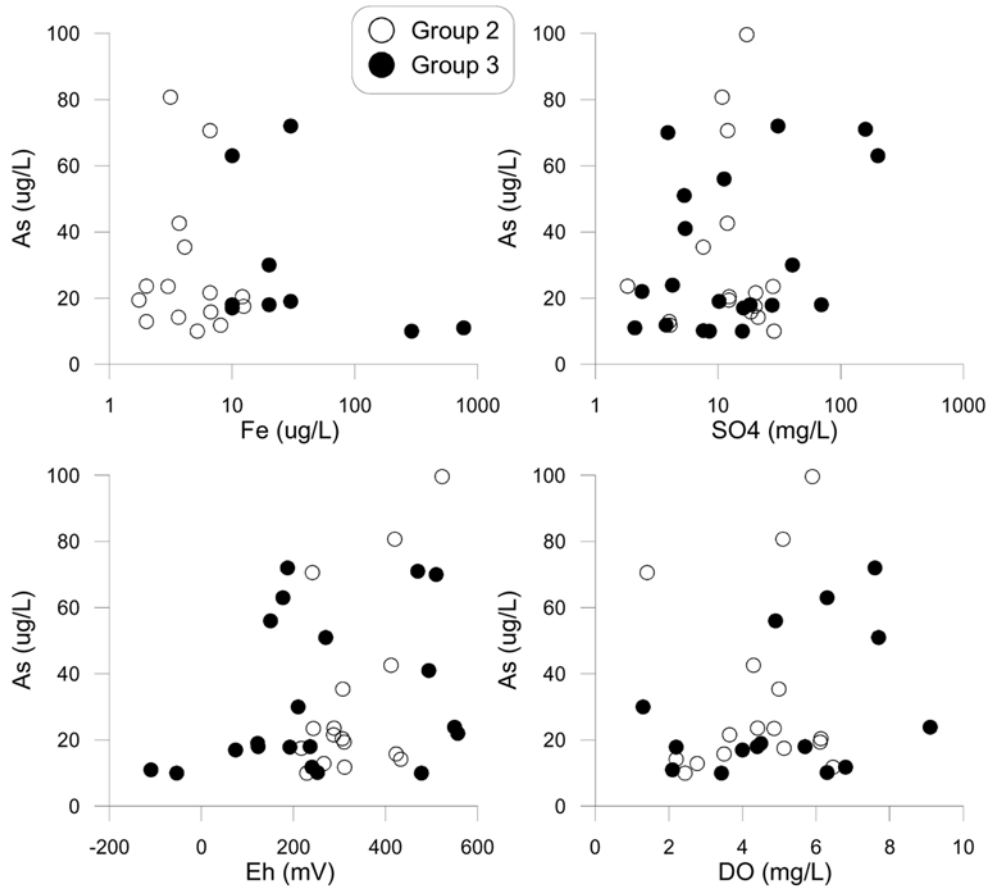


Fig. 5. Variation of As with Fe, SO₄, Eh and DO in the groundwater samples from group 2 and 3.

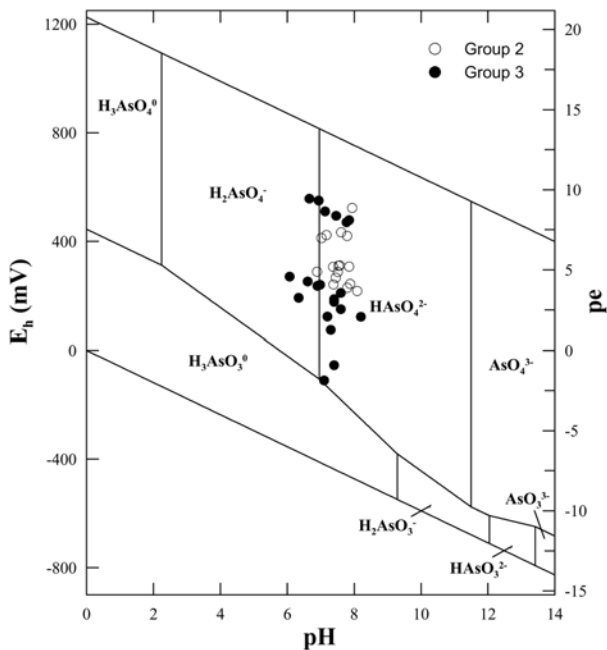


Fig. 6. Eh-pH diagram for the groundwater samples from group 2 and 3 (As-O₂-H₂O system at 25°C and 1 bar total pressure).

이들 암상내 비소의 광물학적 산출양상에 대한 연구는 이루어진 바 없어 비소의 기원광물 및 유출기작에 대해서는 추론만이 가능하다. 이현구·이찬희(1997)의 연구에서 중금속원소의 경우 퇴적물의 모암에서 유래하여 식물성 유기물의 탄화중에 생성되는 유기산의 환원작용에 의한 착염에 흡착, 이온교환, 교질물 및 유기화합물을 이루어 농집되고 탄층 중에서는 미립 또는 극미립의 광물입자내에 구성 및 치환원소 또는 흡착되어 존재하는 것으로 보고하였다. 또한 비소는 유기탄소와 동일한 거동을 갖는 것으로 보였다. 옥천대 탄질 흑색 점판암내 폴리브덴의 광물학적 존재형태는 두께 1-2 μm 정도의 극미립 엽상 휘수연석(MoS₂)으로 판명되었으며 불투명한 세립 탄질기질에 분산분포하여 그 규명이 어려운 것으로 보고된 바 있다(정기영·이석훈, 2001). 비소의 경우에도 중금속과 비슷한 과정으로 농집되어 속성 및 변성작용으로 황화물 형태로 존재하며 탄질기질에 분산되어 분포할 가능성이 높다. 또한 지표에 가까운 흑색점판암 열극에서 풍화기원의 산화철, 중정석 및 인산염 형태의 이차광물들이 흔히 발견

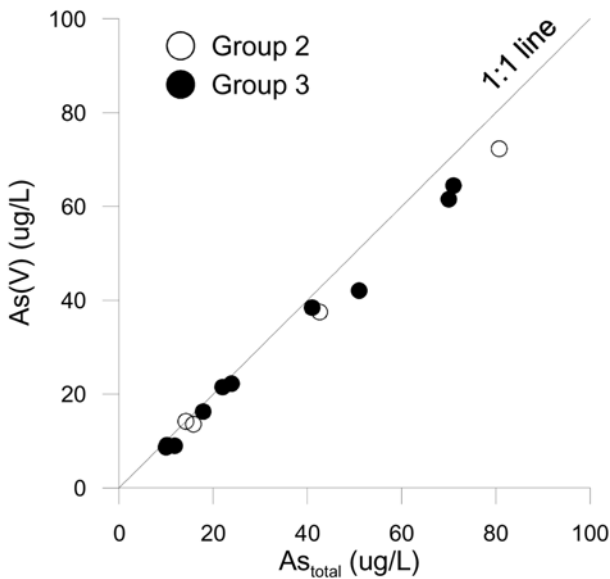


Fig. 7. Variation of As (V) with total As in some groundwater samples from group 2 and 3.

되었으며(정기영·이석훈, 2001), 산화반응으로 용출된 비소가 이차적으로 이들 광물과 흡착 또는 공침된 형태도 있을 수 있다. 이러한 가정으로 그룹 2의 비소 유출기작을 평가하면 원래 황화물로 존재하던 비소가 산화반응으로 용출될 수 있으며 또한 이후 이차 풍화광물에 흡착된 후 다시 탈착반응에 의해 천부지하수로 유출되는 것으로 볼 수 있다. 비교적 단순한 수질유형과 약알카리성의 pH 조건을 가지는 지하수환경에서는 후자의 영향이 크게 나타나는 것으로 본다.

그룹 3의 대표적 비소오염원인 울산광산(달천광산)에서 비소는 유비화물(sulfoarsenide) 및 비염화물(arsenide) 광물도 발견되나 주 기원광물은 유비철석과 함비소 황철석으로 나타난 바 있다(박맹언 외, 2005). 또한 후기 백악기 화성활동과 관련된 비철금속 및 귀금속 광상에서도 광석광물로 유비철석 및 황철석이 흔히 나타나며(이상렬 외, 2003), 화산암류의 열수변질작용에 의해 형성된 황화광염대 및 점토(납석)광상에서도 황철석이 함유되어 있다(Koh and Chang, 1997; 박맹언 외, 2000). 청평지역도 함탄층이 나타나며 황철석 관련 비소의 존재가 예상된다. 일반적으로 황철석은 구조적으로 황을 치환한 비소를 함유하고 있으며 산화과정에서 산도뿐만 아니라 비소를 용출할 수 있어 주요한 비소 기원광물이 되고 있다(Kolker and Nordstrom, 2001). 이렇게 볼 때 그룹 3의 지하수환경에서는 울산지역의 일부 환원조건의 시료를 제외하고 대부분 함비소 황화광물의 산화에 의한 비소용출이 보다 직접적으로 나타나는 것으로 판단한다. 앞서 언급하였듯이 이

러한 산화반응에 의해 산성환경이 조성되고 기타 규산염 광물 및 이차광물의 용해반응도 가속되어 다른 용존성분의 함량도 높고 지하수 수질유형도 다양하게 나타나는 것으로 본다. 울산지역 조사관정의 심도는 최대 280 m에 달하기도 하지만 대부분 100 m 이내이며 울산광산 주변 및 청평 지역은 주로 가정용 관정으로서 20 m 미만의 매우 천부의 지하수로 예상하며 이러한 환경에서 지표수의 유입 및 수위강하에 의해 대수층내 충분한 산화반응이 발생할 수 있다. 비소화학적 분석에서 주로 5가의 산화상태로 존재하는 양상도 이와같은 비소 유출기작을 뒷받침한다.

4. 결 론

환경부 지하수 수질측정망의 2001-2006년 자료를 검토하여 국내 지하수의 비소 산출현황을 평가하였다. 전체적으로 불검출에서 최대 188 µg/L의 농도를 가지며 약 1.5%의 측정망에서 10 µg/L 이상의 비소가 검출되었다. 지리적으로는 인위적 오염양상으로 예상되는 서울 및 수도권 지역과 지질기원으로 파악되는 충북권 및 경남권이 주요한 비소산출 지역으로 나타났다. 특히 옥천대 변성퇴적암과 백악기 화산암이 지질기원 비소와 관련있는 주요한 지질요인으로 판단된다. 기존 비소관련 광물학적, 수리지구화학적 연구를 종합하여 볼 때, 백악기 화산암 분포 지역의 광상구 및 열수변질 지역에서 황화물로 존재하는 비소가 주요한 비소기원광물로 나타나며 천부지하수에서 산화과정으로 비소가 유출되고 있는 것으로 예상된다. 반면 옥천대 변성퇴적암 지역에서는 정확한 비소유출 기작을 단언할 수 없으나 황화물상 비소의 산화과정 뿐만 아니라 약알카리성의 pH조건에서 이차광물에 흡착된 비소의 단순탈착 반응도 기여하는 것으로 판단한다.

본 연구에서 나타난 비소 산출관련 주요지질 분포지역에서는 지하수의 이용에 있어 비소의 오염여부에 관심을 두어야 하며 보다 체계적인 연구를 통해 정확한 비소유출 기작을 평가할 필요가 있다. 또한 WHO의 음용수기준 10 µg/L 이상의 비소가 검출된 측정망 관정중에서 약 38%가 음용으로도 사용되고 있는 실정이므로 지속적인 모니터링과 처리방안에 대한 연구가 요구된다.

사 사

본 연구는 한국지질자원연구원 기본사업인 ‘청정 대용량 지하수자원 확보기술개발(07-3211)’ 과제의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 박맹언, 성규열, 고용권, 2000, 비금속광상의 황화광염대에 수반되는 산성광산배수의 형성과 지질환경의 오염: 동래납석광산 산성광산배수의 형성에 관한 반응경로 모델링, *자원환경지질*, **33**, 405-415.
- 박맹언, 성규열, 이민희, 이평구, 김민철, 2005, 비소로 오염된 달천광산 토양의 자연저감 능력에 대한 pH-Eh 영향, *자원환경지질*, **38**, 513-523.
- 이상렬, 최선규, 소철섭, 유인창, 위수민, 허철호, 2003, 한국 경상 분지 백악기 비철금속 광화작용과 그 성인적 의의: 함안-군북-고성(창원) 및 의성광상구를 중심으로, *자원환경지질*, **36**, 257-268.
- 이현구, 이찬희, 1997, 덕평지역의 탄질 변성니질암에 관한 환경적 독성원소의 지구화학적 기원, 거동 및 부화, *자원환경지질*, **30**, 553-566.
- 정기영, 이석훈, 2001, 옥천대 탄질 흑색 점판암내 몰리브덴의 존재 형태, *한국광물학회지*, **14**, 52-57.
- 환경부, 2001, 2000년 지하수 수질측정망 운영결과, 환경부.
- 환경부, 2002, 2001년 지하수 수질측정망 운영결과, 환경부.
- 환경부, 2007a, 먹는물 수질기준 및 검사 등에 관한 규칙 일부개정령안 입법예고, 환경부 공고 제2007-257호.
- 환경부, 2007b, 2007년도 지하수 수질측정망 설치·운영계획, 환경부고시 제2007-70호.
- 환경부, 2007c, 2006년 지하수 수질측정망 운영결과, 환경부.
- Ahmed, K.M., Bhattacharya, P., Hasan, M.A., Akhter, S.H., Alam, S.M.M., Bhuyian, M.A.H., Imam, M.B., Khan, A.A., and Sracek, O., 2004, Arsenic enrichment in groundwater of the alluvial aquifers in Bangladesh: an overview, *Appl. Geochem.*, **19**, 181-200.
- Ahn, J.S., Ko, K.S., Lee, J.S., and Kim, J.Y., 2005, Characteristics of natural arsenic contamination in groundwater and its occurrence, *Econ. Environ. Geol.*, **38**, 547-561.
- Bundschuh, J., Farias, B., Martin, R., Storniolo, A., Bhattacharya, P., Cortes, J., Bonorino, G., and Albouy, R., 2004, Groundwater arsenic in the Chaco-Pampean plain, Argentina: case study from Robles county, Santiago del Estero province, *Appl. Geochem.*, **19**, 231-243.
- Delemos, J.L., Bostick, B.C., Renshaw, C.E., Stutup, S., and Feng, X., 2006, Landfill-stimulated iron reduction and arsenic release at the Coakley Superfund site (NH), *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 67-73.
- KIGAM, 1995, Geological map of Korea 1:1,000,000.
- KIGAM, 2005, Research report on counter plans for the impediment to groundwater development, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, GW-2005 Groundwater Report, p. 524-527.
- Kim, H.K., and Lee, J.S., 1993, Petrochemical studies of the Cretaceous volcanic rocks from the Kyeongsang sedimentary basin, *J. Geol. Soc. Korea*, **29**, 84-96.
- Kim, Y.T., Woo, N.C., Yoon, H.Y., and Yoon, C., 2006, Distribution of organic and inorganic arsenic species in groundwater and surface water around the Ulsan mine, *Econ. Environ. Geol.*, **39**, 689-697.
- Koh, S.M. and Chang, H.W., 1997, Comparative anatomy of the hydrothermal alteration of Chonnam and Kyongsang hydrothermal clay alteration areas in Korea, *Econ. Environ. Geol.*, **30**, 81-87.
- Kolker, A. and Nordstrom, D.K., 2001, Occurrence and micro-distribution of arsenic in pyrite, In: *US Geological Survey Workshop on Arsenic in the Environment*, Denver, February, 2001.
- Krauskopf, K.B., 1979, Introduction to geochemistry 2nd ed., McGraw-Hill, New York, p. 617.
- Lee, J.S., Chon, H.T., and Kim, K.W., 1998, Migration and dispersion of trace elements in the sock-soil-plant system in areas underlain by black shales and slates of the Okchon zone, Korea, *J. Geochem. Explor.*, **65**, 61-78.
- Smedley, P.L., and Kinniburgh, D.G., 2002, A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Appl. Geochem.*, **17**, 517-568.
- Smedley, P.L., Knudsen, J., and Maiga, D., 2007, Arsenic in groundwater from mineralized Proterozoic basement rocks of Burkina Faso, *Appl. Geochem.*, **22**, 1074-1092.
- Welch, A.H., Westjohn, D.B., Helsel, D.R. and Wanty, R.B., 2000, Arsenic in ground water of the United States: occurrence and geochemistry, *Ground Water*, **38**, 589-604.
- Yun, U., Cho, B.W., and Sung, K.Y., 2004, Occurrence and species of arsenic in the groundwater of Ulsan area, *Econ. Environ. Geol.*, **37**, 657-667.