

Research Article

Open Access

폐금속광산 하류 농토양의 중금속 오염도 평가

김민경¹, 홍성창¹, 김명현¹, 최순군¹, 이종식¹, 소규호¹, 정구복^{1*}

¹농촌진흥청 국립농업과학원

Assessment of the Heavy Metal Contamination in Paddy Soils Below Part of the Closed Metalliferous Mine

Min-Kyeong Kim¹, Sung-Chang Hong¹, Myung-Hyun Kim¹, Soon-Kun Choi¹, Jong-Sik Lee¹, Kyu-Ho So¹ and Goo-Bok Jung^{1*} (¹National Academy of Agricultural Science, Rural Development of Administration, Wanju-gun 565-851, Korea)

Received: 20 January 2015 / Revised: 2 March 2015 / Accepted: 6 March 2015

Copyright © 2015 The Korean Society of Environmental Agriculture

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract

BACKGROUND: Most of the tailings have been left without any management in abandoned metalliferous mines and have become the main source of heavy metal contamination for agricultural soils and crops in the these areas.

METHODS AND RESULTS: This experiment was carried out to investigate the assessment of the heavy metal contamination in paddy soils located on downstream of the closed metalliferous mine. The average total concentrations of cadmium (Cd), copper (Cu), lead (Pb), zinc (Zn), and arsenic (As) in paddy soils were 8.88, 56.7, 809, 754, and 37.9 mg/kg, respectively. Specially, the average concentrations of Cd, Pb and Zn were higher than those of warning criteria for soil contamination (4 mg/kg for Cd, 200 mg/kg for Pb, and 300 mg/kg for Zn) in agricultural soil established by Soil Environmental Conservation Act in Korea. The proportions of 0.1 M HCl extractable Cd, Cu, Pb, Zn, and As concentration to total concentration of these heavy metals in paddy soils were 27.7, 21.3, 35.1, 13.8 and 10.5%,

respectively. The pollution index of these five metals in paddy soils ranged from 0.42 to 11.92. Also, the enrichment factor (EF_c) of heavy metals in paddy soils were in the order as Cd>Pb>Zn>Cu>As, and the enrichment factor in paddy soil varied considerably among the sampling sites. The geoaccumulation index (I_{geo}) of heavy metals in soils were in the order as Cd>Pb>Zn>Cu>As, specially, the average geoaccumulation index of Cd, Pb, and Zn (I_{geo} 2.49~3.10) were relatively higher than that of other metals in paddy soils.

CONCLUSION: Based on the pollution index, enrichment factor, and geoaccumulation index for heavy metal in paddy soils located on downstream of closed metalliferous mine, the main contaminants are mine waste materials and mine drainage including mine activity.

Key words: Closed metalliferous mine, Contamination assessment, Heavy metal, Paddy soil

서론

농업생산 기반인 농경지가 중금속으로 오염되면 토양을 배지로 하는 농작물로 흡수 이행되고, 이를 소비하는 인간과 가축이 중금속에 노출되어 심각한 문제를 야기시킨다. 폐광산은 비점오염원으로 금속광산과 석탄광으로 구분되며, 금속광

*Corresponding author: Goo-Bok Jung
Phone: +82-63-238-2500; Fax: +82-63-238-3823;
E-mail: gbjung@korea.kr

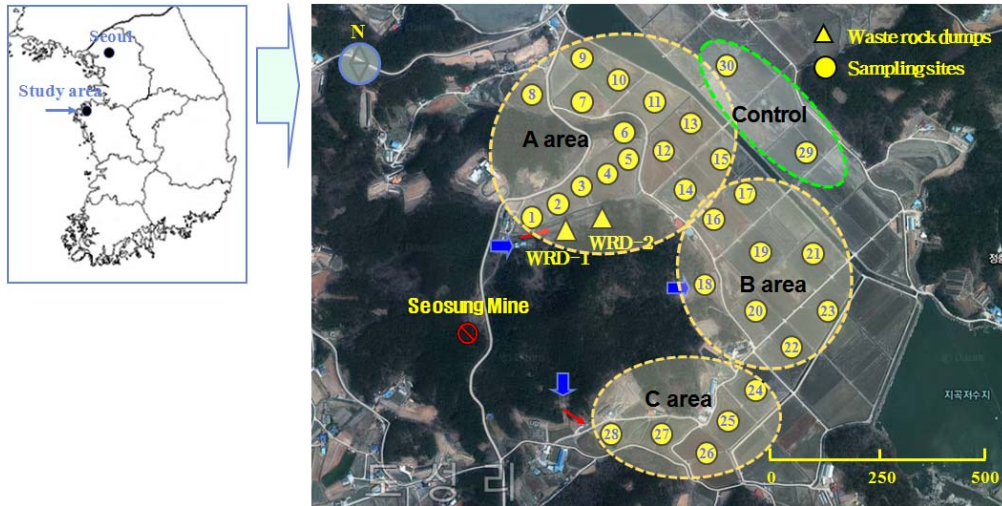


Fig. 1. Study area and sampling locations of the closed metalliferous mine.

산은 지하에 매장된 광석을 채굴·선광 후 고품위로 제련하고, 저품위는 일반적으로 광산 인근에 야적을 한다. 특히, 과거 채광이나 선광·제련과정 등의 광산활동으로 인하여 2차적인 지구환경 오염의 주된 원인이 된다. 우리나라의 금속광산은 1980년대 이후 품위저하와 채산성 악화로 인하여 대부분 폐광된 상태로 1,000여개 이상이 전국에 산재되어 있는 것으로 알려져 있다(Jung *et al.*, 2004; Jung *et al.*, 2005). 환경부의 토양환경보전법이 1995년에 제정되면서 폐금속광산 주변에 대한 토양, 수질 환경조사와 더불어 실질적인 복원대책이 실시되었다고 볼 수 있다. 그럼에도 불구하고, 다수의 폐금속광산에서 오염원에 대한 적절한 광해방지 시설 미비로 광미댐 침출수 및 갭내수가 발생하여 하류 수계와 토양 오염의 원인이 되고 있다(Jung *et al.*, 2008; Jung *et al.*, 2012).

광산에서 발생하는 폐기물은 선광과 제련 과정에서 발생하는 폐석, 그리고 광미로 구분되며, 특히 강우 등으로 유출된 광산배수는 하류로 이동하여 수계 퇴적토 및 농경지를 심각하게 오염시킬 수 있다(Kim *et al.*, 2005; Christos *et al.*, 2010; Jung *et al.*, 2012). 폐광산 주변의 중금속 오염양상은 광산 유형과 선광방법 등에 좌우되는 광미오염 특성과 주변 지형·지질, 수리학적 특성, 그리고 경작활동 등의 다양한 현장 특수성에 따라 좌우되는 것으로 알려져 있다(Xingxing *et al.*, 2013; Zhiyuan *et al.*, 2014). 또한 토양 내 중금속의 이동과 분포특성은 중금속 종류와 농도, 그리고 존재형태에 따라 달라지며, 토양의 pH, Eh 및 양이온 치환용량과 관련성이 높은 것으로 알려져 있다.

최근에는 폐광산 주변 오염원의 환경영향과 더불어 수계와 하상퇴적물, 그리고 농경지 토양에 대한 중금속 오염특성, 경로와 확산 범위, 환경위해성 및 존재형태 연구가 주로 이루어지고 있다. 또한 여러 연구 결과에서 토양 내 중금속의 상대적인 오염상태를 밝히기 위하여 중금속 허용한계치 및 배경함량을 근거로 중금속별 오염지수(Pollution Index, PI), 부화계수(Enrichment Factor, EFc) 및 지화학적 농축계수

(Index of geoaccumulation, Igeo) 등을 산출하여 평가하는 방법을 적용하고 있다(Muller, 1969; Loska *et al.*, 2004; Kim *et al.*, 2005; Jung *et al.*, 2012; Xingxing *et al.*, 2013). 이러한 상대적인 지수값들은 중금속 오염의 동·식물의 영향, 독성 및 오염등급을 간접적으로 설명하는데 유용한 자료가 될 수 있다.

따라서 본 연구에서는 폐금속광산 인근 농토양의 중금속 오염정도를 파악하기 위하여 충남 서산에 위치한 폐광산 하류에 위치한 농토양 30지점을 채취·분석하여 토양 중금속의 오염지수, 부화계수 및 지화학적 농축계수로 평가하였다.

재료 및 방법

연구지역

본 연구의 대상은 일제시대부터 개발된 광산으로 충남 서산시 지곡면에 위치하며, 폐광된 시기는 알려지지 않고 있다. 주요 광종은 납, 아연, 금, 은으로 광산 일대의 지질은 선캄브리아기의 백운모편암과 이에 협재하는 결정질 석회암으로 구성된다(Hwang *et al.*, 2000). 광산은 지곡리층 중에 석회암 내의 광산으로 저온 내지 중온성 열수교대 광상과 백상 광상으로 연, 아연광은 광염상 내지 괴상으로 발달한다. 채광량은 납 4,199톤, 아연 2,209톤으로 알려져 있으며, 과거에는 광산 폐기물이 10,000 m³ 정도 있었으나 현재는 복원사업이 완료된 상태이다. 토양의 대표적인 광물 조성은 철백운석, 능철석, 석영, 운모, 카오린 군의 점토광물 및 미량의 녹니석과 각섬석 등이 나타났다. 폐석의 연마편을 관찰한 결과, 함연·아연 광물인 방연석과 섬아연석이 주로 괴상으로 산출되는 것으로 알려져 있다(Hwang *et al.*, 2000)

시료채취 및 분석방법

폐금속광산 주변 광산폐기물은 2개소(WRD-1, WRD-2)에 적치되어 있으며, 토양시료 채취는 2006년 3월에 Fig. 1과

Table 1. Class of index of geoaccumulation

Class	Igeo value	Designation of soil quality
0 Class	$I_{geo} \leq 0$	practically uncontaminated
1 Class	$0 < I_{geo} < 1$	uncontaminated to moderately contaminated
2 Class	$1 < I_{geo} < 2$	moderately contaminated
3 Class	$2 < I_{geo} < 3$	moderately to heavily contaminated
4 Class	$3 < I_{geo} < 4$	heavily contaminated
5 Class	$4 < I_{geo} < 5$	heavily to extremely contaminated
6 Class	$5 < I_{geo}$	extremely contaminated

같이 3개 지역으로 구분하여 채취하였다. 채취지역은 광산으로부터 직접 영향을 받고 광산폐기물인 폐석이 위치한 A지역, 그리고 침출수에 의한 영향으로 볼 수 있는 중간 B지역과 광미장 반대편에 위치한 C지역으로 구분하였다. 시료채취 점수는 총 30지점으로 A지역에서 15지점(시료 1~15), B지역에서 8지점(시료 16~23), C지역에서 6지점(시료 24~28)을 채취하고, 대조토양으로는 하천을 경계로 한 2개 지점(시료 29~30)을 채취하였다. 토양 시료채취는 분석에 대한 신뢰성을 높이기 위하여 유기물을 거른 후 표토(0~20 cm) 5개 지점을 핸드 오거드릴을 이용하여 채취한 후 혼합하여 분석용 시료로 사용하였다. 토양시료는 자연건조 후 전기오븐(105°C)에서 하루 이상 건조시킨 다음 2 mm 입도로 체질하여 1차 통과시켜 화학성분 분석용 시료로 사용하였다, 또한 중금속 분석용 시료는 다시 마노 유발을 이용하여 150 mesh 이하로 분쇄하여 사용하였다(Ministry of Environment, 2010).

토양의 화학성분 함량은 농촌진흥청 토양화학분석법(RDA-NAAS, 2010)에 준하여 토양 pH와 염농도는 토양과 증류수의 비를 1:5로 하여 30분간 진탕한 후 각각 pH-meter(ORION R, EA-940) 및 EC-meter(Y.S.I. model-30)로 측정하였다. 또한 유기물은 Tyurin법, 유효인산은 Lancaster법, 치환성양이온은 1N-NH₄OAc (pH 7.0) 침출법으로 분석하였다. 토양의 중금속 가용성 함량은 환경부의 구 토양 오염공정시험법에 준하여 토양시료 10g을 취하여 0.1M-HCl 용액 50ml (As의 경우 1M-HCl)를 가한 다음 30°C에서 1시간 진탕한 후 여과하여 분석용 시료로 사용하였다. 또한 중금속 전함량 분석은 마이크로웨이브 전처리 장비(Mars-X, CEM, USA)를 이용하여 시료 0.5 g을 마이크로웨이브 vessel에 취하여 분해액인 왕수(HNO₃:HCl=1:3) 12 mL를 각각 가한 다음 분해하여 분석용 시료로 사용하였다(Ministry of Environment, 2010; US-EPA, 1997). 본 연구에서 전처리된 토양의 화학성분 및 중금속 분석은 ICP-OES (GBC Integra-XMP) 및 ICP-MS (HP, Agilent 7500cs)를 이용하여 정량하였다.

토양 중금속의 오염도 평가

폐광산 하류 농경지 토양의 중금속 오염특성을 비교하기 위하여 중금속별 오염상태의 상대적인 지수로 표현할 수 있는 오염지수(Pollution Index, PI), 부화계수(Enrichment

Factor, EFC) 및 지화학적 농축계수(Index of geoaccumulation, Igeo)를 산출하였다(Muller *et al.*, 1969; Loska *et al.*, 2004; Jung *et al.*, 2005; Christos *et al.*, 2010; Xingxing *et al.*, 2013). 오염지수는 토양오염의 정도를 평가하는 방법 중에서 농경지 내 농작물을 재배하여 인간과 동물이 섭취할 경우 건강이나 질병에 영향을 줄 수 있는 중금속의 허용한계치(Tolerance level)를 이용하여 오염정도를 평가하는 방법이다. 본 연구에서는 Kloke (1979)가 제안한 중금속의 허용한계치(Cd 3, Cu 100, Pb 100, Zn 300, As 20, Ni 50, Cr 100 mg/kg)를 근거로 하여 오염지수를 평가하였고, 환산식은 다음과 같다.

$$\text{오염지수(PI)} = \left[\frac{\sum(\text{토양의 중금속 농도} / \text{허용한계치})}{\text{중금속 원소의 수}} \right]$$

부화계수는 어떤 금속이 배경농도에 대한 상대적인 오염상태의 절대성을 평가하는데 유용하며, 지각과 토양입자의 전형적인 지시원소인 Al 함량을 이용하여 오염정도를 평가하였고, 환산식은 다음과 같다. 여기에서 $(X/Y_{Al})_{\text{soil}}$ 은 토양 중의 원소(중금속) X 및 Al의 농도비, $(X/Y_{Al})_{\text{crust}}$ 은 지각(토양) 중의 원소(중금속) X 및 Al의 배경함량 농도비를 각각 나타낸다.

$$\text{부화계수(EF)} = \left[\frac{(X/Y_{Al})_{\text{soil}}}{(X/Y_{Al})_{\text{crust}}} \right]$$

지화학적 농축계수는 강, 호수, 해안퇴적물의 중금속 함량을 오염되지 않은 퇴적물과 비교하여 정량화하는 방법이다. 농축계수는 1969년 Muller에 의해 제안된 평가지수로 Table 1과 같이 Igeo 지수 값을 7등급 기준으로 구분 평가하였고, 환산식은 다음과 같다.

$$\text{지화학적 농축계수(Igeo)} = \log_2 \left[\frac{(M)_{\text{sample}}}{1.5(M)_{\text{background}}} \right]$$

환산식에서 $(M)_{\text{sample}}$ 은 토양의 중금속농도, $(M)_{\text{background}}$ 는 비오염 토양의 중금속함량, 1.5는 기원물질의 중금속 함량 변화를 보정하기 위한 보정상수이다. $(M)_{\text{background}}$ 는 대조토양(S29 및 S30의 본토양 평균농도)의 중금속 함량으로 산출하였다.

Table 2. Chemical properties in paddy soils of below part at closed metalliferous mine

Basic statistics	pH (1:5)	EC (dS/m)	O.M (g/kg)	Av.P ₂ O ₅ (mg/kg)	Ex.Cations (cmol ⁺ /kg)			
					K	Ca	Mg	Na
Mean	6.40	1.68	18.3	43.3	1.23	6.55	3.95	1.18
Median	6.29	1.66	17.4	22.2	1.27	6.36	4.04	0.96
S.D. ¹⁾	0.73	1.02	8.4	85.9	0.40	2.09	1.30	0.89
V.C. ²⁾	11	61	46	198	33	32	33	75
Min.	5.20	0.54	2.2	8.5	0.50	3.50	1.64	0.18
Max.	7.69	5.51	35.8	481.6	2.04	10.42	6.67	3.91
Optimum ³⁾ Soils ⁴⁾	6.0~6.5	<1.0	25~30	80~120	0.25~0.30	5.0~6.0	1.5~2.0	-
	5.90	0.44	26.0	131.0	0.30	5.10	1.30	0.30

¹⁾Standard deviation, ²⁾Variation coefficient is calculated as percentage of standard deviation respect mean, ³⁾The optimum level of soil chemical properties in paddy soils(RDA-NAAS, 2013), ⁴⁾The chemical properties of paddy soils in Korea (RDA-NAAS, 2013, 2,070 samples).

Table 3. Total concentration and pollution index of heavy metals in paddy soils near the closed metalliferous mine

Basic statistics	Cd	Cu	Pb	Zn	As	Pollution index
	(mg/kg)					
Mean	8.88	56.7	809	754	37.9	3.21
Median	5.59	47.5	255	267	18.2	1.17
S.D. ¹⁾	7.64	32.9	1,059	897	38.7	3.41
V.C. ²⁾	86	58	131	119	102	106
Min.	2.97	14.3	33	67	6.6	0.42
Max.	32.48	123.2	4,453	3,208	123.1	11.92

¹⁾Standard deviation, ²⁾Variation coefficient is calculated as percentage of standard deviation respect mean

결과 및 고찰

토양의 화학성분 함량

폐금속광산 하류 농경지 토양의 중금속 오염정도를 평가하기 위하여 채취한 논토양의 화학성분 함량은 Table 2과 같다. 토양의 화학성분은 우리나라 논토양의 평균치인 pH 5.9, OM 26.0 g/kg, Av.P₂O₅ 131 mg/kg, Ex.K 0.3, Ex.Ca 5.1, Ex.Mg 1.3 cmol⁺/kg (RDA-NAAS, 2011)과 비교하여 pH 값 및 양이온 함량이 높았으며, 유기물과 유효인산 함량은 낮게 나타났다. 화학성분 중 pH 값 및 치환성 칼슘함량 최고치가 각각 7.69, 10.42 Cmol⁺/kg로 매우 높았는데, 이러한 결과는 본 조사지역이 중금속 오염대책으로 매년 토양 개량제인 석회를 다량 살포한 원인에 기인한 것으로 판단된다(Jung *et al.*, 2005). 또한 각 성분별 편차가 큰 것은 광산 폐기물을 매립하여 농경지로 조성된 주 광미장 인근 토양(시료 1~6)에 예전부터 석회 성분을 집중적으로 살포한 결과로 볼 수 있다(Hwang *et al.*, 2000). 실제로 시료채취 시 토심 20~30 cm 부근에서 광산폐기물로 굳어진 층위가 발견되었으며, 시료 1~6번의 토양 pH 및 칼슘 평균함량이 각각 7.32, 9.45 Cmol⁺/kg으로 나타났다.

중금속의 오염지수 및 부하계수 평가

Table 3은 광산활동의 영향, 그리고 오염원을 고려하여 하류 논토양 30점을 채취하여 분석한 중금속 전함량 및 오염지수를 나타낸 것이다. 토양의 중금속 평균함량은 토양환경보전법(Ministry of Environment, 2013)의 토양오염 우려기준(Cd 4, Cu 150, Pb 200, Zn 300, As 25 mg/kg)과 비교하여 Cd, Pb 및 Zn 함량이 초과된 것을 알 수 있었다. 특히 최고치의 경우는 토양오염 우려기준과 비교하여 각각 Cd 8, Pb 22, Zn 10, As 5배 정도 높은 것으로 나타났다. 그리고 조사지점간의 편차도 오염정도가 클수록 높게 나타났는데, 이는 광미대, 침출수 등 오염원 차이와 더불어 광산활동의 영향 정도가 채취지역(A, B, C 지역)별로 차이를 보이는데 기인한다고 볼 수 있다(Jung *et al.*, 2008; Jung *et al.*, 2012).

토양의 중금속 전함량을 Klocke (1979)가 제안한 중금속의 허용한계치(Cd 3, Cu 100, Pb 100, Zn 300, As 20 mg/kg)를 근거로 하여 오염지수를 계산하였다. 토양 중금속의 오염지수는 중금속 오염상태를 상대적 지수로 표현한 것으로 퇴적물이나 토양 등의 환경 매개체에 나타날 수 있는 복합적인 중금속 오염정도를 정량화하기 위한 목적으로 도입되었다. 일반적으로 토양의 중금속 오염지수 값이 1 이상이면

Table 4. 0.1M-HCl extractant concentration and ratios of 0.1M-HCl extractability against total content of heavy metal in paddy soils

Basic statistics	0.1M-HCl extractable(mg/kg)					Concentration ratios(%) ²⁾				
	Cd	Cu	Pb	Zn	As ¹⁾	Cd	Cu	Pb	Zn	As
Mean	3.65	12.7	330	157	2.08	27.7	21.3	35.1	13.8	10.5
Median	0.85	8.1	120	31	1.85	17.6	21.3	32.4	11.0	9.1
S.D. ³⁾	5.17	11.2	556	251	3.03	24.3	8.2	14.1	7.8	5.0
V.C. ⁴⁾	142	88	168	160	98	88	39	40	57	48
Min.	0.08	2.4	7	5	0.50	2.5	7.0	16.0	5.1	4.2
Max.	19.07	49.5	2848	922	13.58	72.4	40.2	77.6	31.9	21.8

¹⁾0.1M-HCl extractable, ²⁾Percentage ratio of 0.1M-HCl extractability against total content of heavy metals, ³⁾Standard deviation, ⁴⁾Variation coefficient is calculated as percentage of standard deviation respect mean

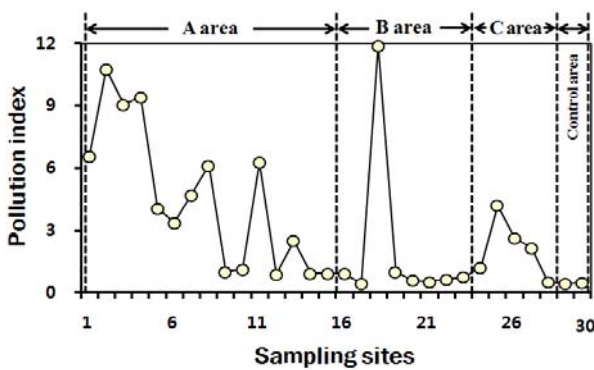


Fig. 2. Variations of pollution index for heavy metals at sampling site in paddy soils near the closed metalliferous mine.

중금속 오염이 존재하는 오염지역, 1 이하는 비오염 지역으로 구분할 수 있다. 본 조사에서 나타난 중금속 오염지수 평균이 3.21로 오염정도가 높은 것으로 나타났고, 범위가 0.42~11.92로 조사지점간의 편차가 큰 것을 알 수 있었다. 이와 관련하여 여러 보고(Jung et al., 2005; Jung et al., 2012)에서 폐광산광산 하류 하천 퇴적토와 농토양의 중금속 오염지수 값은 광종 및 광산 침출수 농도의 영향을 받으며, 토양내 복합적인 중금속 오염정도를 정량화하기 때문에 다성분에 의해 오염될 경우 높게 나타난다고 하였다.

Fig. 2는 서성광산 하류에 위치한 토양시료 채취지역 및 지점별 중금속 오염지수를 나타낸 것이다. 토양의 중금속 오염지수는 채취지점 간 편차가 큰 특징을 보였으며, 평균치로 볼 때 주광미장이 위치한 A지역(4.52)이 가장 높았으며, B지역(2.10)과 C지역(2.15)은 유사하였다. 또한 채취지점별로 살피면 토양시료 2~4번, 18번이 높게 나타나 오염원에 근접한 지점의 오염지수가 높은 것을 알 수 있었다.

Table 4은 토양 중의 0.1M HCl (As의 경우 1M-HCl) 침출성 중금속 함량과 표 3에서 제시한 전환량에 대한 0.1M HCl 침출 가용성 함량비율을 백분율로 나타낸 것이다. 토양 중의 0.1M-HCl 침출성 Cd, Cu, Pb, Zn 및 As 함량은 각

각 3.65, 12.7, 330, 157, 2.08 mg kg⁻¹이었으며, 오염도가 상대적으로 높은 Cd, Pb 및 Zn 성분이 지점간 농도 편차가 큰 것을 알 수 있었다. 토양 중 가용성 침출비율은 Pb>Cd>Cu>Zn>As 순으로 높게 나타나 토양 환경내에서 상대적 이동성이 높은 순위와 대체적으로 일치하나 Cu 성분에서 다소 높은 결과를 보였다(Jung et al., 2004). 이러한 산가용성 침출비율에 있어 편차가 큰 것은 광산지역별 중금속 오염도, pH, 점토함량 등 토양환경뿐만 아니라 광산의 광화작용 및 생산광종의 차이에 기인하여 안정화시 중금속의 결합된 존재 형태에 차이에 영향을 받은 것으로 생각되었다(Jung et al., 2008; Jung et al., 2012; Xingxing et al., 2013). 또한 Jung et al. (2004)은 전국 65개 폐금속광산 주변 잔류광미의 중금속 전환량에 대한 산가용성 침출비율을 조사한 결과에서 토양환경내에서 상대적으로 이동성이 높은 Cd 및 Zn 성분의 추출비율이 20%, 이동성이 낮은 Cu 및 Pb성분은 15% 정도로 보고하였다.

Table 5는 폐광산 하류 농토양의 중금속 함량을 근거로 하여 산출한 중금속 부화계수 평균치와 분포 특성을 나타낸 것이다. 부화계수는 본 연구토양의 중금속 및 Al의 농도비[(X/Y_{Al})_{soil}]에 대한 토양 중의 중금속 및 Al의 배경함량 농도비[(X/Y_{Al})_{crust}]의 비율을 나타낸다. 여기에서 토양 중의 배경함량은 Bowen (1979)이 제시한 Cd 0.35, Cu 30, Pb 35, Zn 90, As 6 mg/kg을 적용하여 계산하였다. 부화계수를 제한한 Duce et al. (1975)은 부화계수 값이 1~10은 토양 및 지각의 원소조성 차이에서 비롯되어 부화상태가 아니며, 10~100은 지각의 자연 화학조성보다 토양 중 성분조성이 상대적으로 부화가 있는 상태, 100 이상은 인간활동에 의한 인위적인 오염으로 부화조건이 매우 높은 상태로 정의하였다. 토양의 부화계수 평균치는 Cd>Pb>Zn>As>Cu 순으로 컷으며, 시료간의 편차도 부화계수가 높을수록 크게 나타났다. 또한 오염도가 심한 Cd, Pb 및 Zn의 경우 중앙값보다 평균치가 2배 이상 높았는데, 이는 광산 활동 및 오염원으로 부터의 유출특성 차이로 오염정도가 심한 일부 시료의 영향을 받았다고 볼 수 있다. 이와 관련하여 Jung et al. (2012)은 삼보광산에서 조사한 하류 퇴적토의 부화계수가 Cd>Pb>Zn>As>

Table 5. Enrichment factors for heavy metals in paddy soils near the closed metalliferous mine

Basic statistics	Cd	Cu	Pb	Zn	As
Mean	40.5	2.9	36.6	13.8	10.2
Median	20.5	2.1	11.0	4.3	4.4
S.D. ¹⁾	41.7	1.9	48.0	18.7	11.5
V.C. ²⁾	103	65	131	136	113
Min.	16.0	0.9	1.7	1.4	1.4
Max.	206.9	8.2	166.2	79.5	45.2

¹⁾Standard deviation, ²⁾Variation coefficient is calculated as percentage of standard deviation respect mean

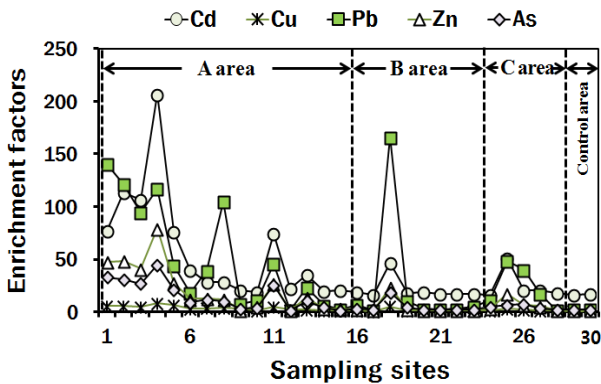


Fig. 3. Variations of enrichment factors for heavy metals at sampling site in paddy soils near the closed metalliferous mine.

Cu 순으로 나타났고, 지점간 편차가 큰 원인으로 오염원인 광산폐기물 및 침출수 특성에 기인한다고 하였다(Christos *et al.*, 2010). 또한 Xingxing *et al.* (2013)은 금·아연 광산 인근 토양에서 Pb>Cd>Cr>Ni>Zn 순으로 부화계수가 높았고, 특히 Pb의 부화계수 최고값이 54.7로 심하게 오염된 것으로 보고하였다.

논토양의 채취지역 및 지점에 따른 중금속별 부화계수 변화특성은 Fig. 3과 같다. 채취 지역별 부화계수 평균 값은 A>B>C 순으로 높게 나타났으며, 오염도가 심한 A지역에서 시료 간 부화계수 편차도 크게 나타났다. 채취지점별로 볼 때 토양시료 1~4번, 18번, 그리고 25번이 높게 나타나 오염원에 근접한 지점의 부화계수가 상대적으로 높음을 알 수 있었다.

중금속의 지화학적 농축계수 평가

Fig. 4는 폐광산 하류 논토양의 중금속 오염도를 오염되지 않은 대조토양과 비교하여 상대적인 중금속 오염정도로 산출한 지화학적 농축계수(Index of geoaccumulation, Igeo)이다(Muller, 1969; Jung *et al.*, 2005; Kim *et al.*, 2005; Espinosa *et al.*, 2009; Xingxing *et al.*, 2013; Zhiyuan *et al.*, 2014). 토양의 Igeo 값은 중금속 성분 및 지점별로 약간의 차이는 있으나 상대적으로 Cd (평균 3.10), Pb (2.64) 및 Zn (2.49) 성분이 높게 나타났다. 또한, 이들 성분은 광산활동의 영향을 받지 않은 토양(시료 29, 30)을 제외한 Igeo 값이 대

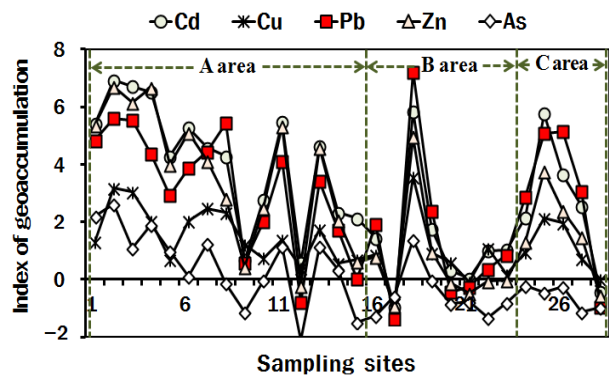


Fig. 4. Index of geoaccumulation(Igeo) for the heavy metal in paddy soils below part of the closed metalliferous mine.

체로 2~3의 경보오염(moderately to heavily contaminated) 수준 이였고, 특히 채취 지역별로 오염원에 인접한 지점에서 상대적으로 위험오염 상태로 심하게 오염된 것을 알 수 있었다. 다른 한편으로 오염도가 상대적으로 낮은 Cu 성분에서 Igeo 값 2이상으로 나타난 것은 대조토양(시료 29, 30번)의 평균치가 17.9 및 15.5 mg/kg으로 상대적으로 낮은 데 기인한다고 볼 수 있다. 이와 관련하여 Zhiyuan *et al.* (2014)은 중국 내 광산활동에 의한 Igeo 값을 비교한 결과, Cd>Pb>Cu·Zn·Hg>As·Ni 순으로 Cd의 Igeo 값이 4 이상에 약 65% 분포하여 다른 중금속보다 상대적으로 오염도가 높았으며, Cu, Pb 및 Zn는 Igeo 0~6까지 분포 범위가 큰 특징을 보였다고 하였다(Christos *et al.*, 2010). 또한, Xingxing *et al.* (2013)은 금·아연광산 토양 중 Igeo 값은 Pb이 가장 높았고, 다음으로 Hg>Cd>Cr>Cu 순으로 보고하여 본 조사 결과와는 약간의 차이가 있었다. 다른 한편으로 광산 하류에 위치한 수계 퇴적토의 지화학적농축계수는 광산폐기물, 침출수의 중금속 농도와 더불어 pH 값, 그리고 SO₄²⁻ 함량뿐만 아니라 Al, Mn 및 Fe 수산화물에 영향을 받는다고 하였다(Kim *et al.*, 2005; Jung *et al.*, 2008; Espinosa *et al.*, 2009; Christos *et al.*, 2010; Zhiyuan *et al.*, 2014).

위에서 산출하여 제시한 광산하류 토양의 중금속 오염지수, 부화계수 및 농축계수로 볼 때 중금속을 다량 함유한 광산 폐기물 및 침출수가 주 원인이고, 주된 오염성분인 카드뮴, 납 및 아연의 오염상태가 심각하게 진행된 것을 알 수 있었다.

이상의 결과에서 서성 폐광산 하류 토양의 중금속 중에서 Cd, Pb 및 Zn 함량이 우리나라 농경지 토양환경기준을 크게 상회하고, 채취지역별로는 오염원에 근접한 토양에서 중금속 오염정도가 심각한 것으로 나타났다. 따라서 광산폐기물 및 침출수를 그대로 방치할 경우, 광산 하류의 농경지가 환경오염에 완전히 노출되기 때문에 광산 활동 후 오염확산 방지 및 환경개선을 위한 감시와 오염원 제거 등이 필요하다고 생각된다.

요약

폐금속광산 주변 토양의 중금속 오염특성을 평가하기 위하여 광산 하류에 위치한 논토양을 대상으로 중금속 오염지수, 부화계수 및 지화학적 농축계수를 조사한 결과는 다음과 같다.

광산 하류 논토양의 중금속 전함량 평균치는 Cd 8.88, Cu 56.7, Pb 809, Zn 754 및 As 37.9 mg/kg이었고, 중금속 중에서 Cd, Pb 및 Zn 평균함량은 우리나라 농경지의 토양오염 우려기준(Cd 4, Pb 200, Zn 300 mg/kg)을 초과하였다. 토양의 전함량에 대한 0.1M HCl 침출성의 함량비율은 Pb 35.1, Cd 27.7, Cu 21.3, Zn 13.8 및 As 10.5% (1M HCl) 순으로 나타났다. 토양 내 중금속의 오염지수 평균치는 3.21, 범위는 0.42~11.92로 나타나 심하게 오염된 상태를 알 수 있었다. 토양의 중금속별 부화계수(EFc) 평균 값은 Cd>Pb>Zn>As>Cu 순으로 높았고, 채취 지점간 편차가 큰 것을 알 수 있었다. 토양 중금속별 지화학적 농축계수(Igeo) 평균치는 Cd>Pb>Zn>Cu>As 순으로 높았으며, 특히 Cd, Pb 및 Zn의 Igeo 평균 값이 각각 3.10, 2.64, 2.49로 나타나 다른 성분보다 상대적으로 높게 나타났다.

Acknowledgements

This study was carried out with the support of "Research Program for Agricultural Science & Technology Development (Project No. PJ010063)", National Academy of Agricultural Science, Rural Development Administration, Republic of Korea.

References

- Bowen, H. J. M. (1979). *Environmental Chemistry of the elements*. 1st Edn., Academic Press, London, England, ISBN: 0121204502.
- Nikolaidis, C., Zafiriadis, I., Mathioudakis, V., & Constantinidis, T. (2010). Heavy metal pollution associated with an abandoned lead-zinc mine in the Kirki Region, NE Greece. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 85(3), 307-312.
- Duce, R. A., Hoffman, G. L., & Zoller, W. H. (1975). Atmospheric trace metals at remote northern and southern hemisphere sites: pollution or natural?. *Science*, 187(4171), 59-61.
- Espinosa, E., Armienta, M. A., Cruz, O., Aguayo, A., & Cenicerros, N. (2009). Geochemical distribution of arsenic, cadmium, lead and zinc in river sediments affected by tailings in Zimapán, a historical polymetallic mining zone of México. *Environmental geology*, 58(7), 1467-1477.
- Huang, X., Zhu, Y., & Ji, H. (2013). Distribution, speciation, and risk assessment of selected metals in the gold and iron mine soils of the catchment area of Miyun Reservoir, Beijing, China. *Environmental monitoring and assessment*, 185(10), 8525-8545.
- Hwang, E. H., Wee, S. M., Lee, P. K., & Choi, S. C. (2000). A study on the heavy metal contamination of paddy soil in the vicinity the Seosung Pb-Zn mine. *Korean Society of Soil and Groundwater Environment*, 5(2), 67-85.
- Jung, G. B., Lee, J. S., Kim, W. I., Ryu, J. S., & Yun, S. G. (2008). Monitoring of seasonal water quality variations and environmental contamination in the sambo mine creek, Korea. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 27(4), 328-336.
- Jung, G. B., Kim, W. I., Lee, J. S., Lee, J. S., Park, C. W., & Koh, M. H. (2005). Characteristics of heavy metal contamination in residual mine tailings near abandoned metalliferous mines in Korea. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 24(3), 222-231.
- Jung, G. B., Kwon, S. I., Hong, S. C., Kim, M. K., Chae, M. J., Kim, W. I., Lee, J. S., & Kang, K. K. (2012). Contamination assessment of water quality and stream sediments affected by mine drainage in the Sambo mine creek. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 31(2), 122-128.
- Jung, M. C., Jung, M. Y., & Choi, Y. W. (2004). Environmental assessment of heavy metals around abandoned metalliferous mine in Korea, *Korea Society of Economic and Environmental Geology*, 37(1), 21-33.
- Kim, H. J., Park, B. K., Kong, S. H., Lee, J. Y., Ok, Y. S., & Jun, S. H. (2005). Fraction and Geoaccumulation Assessment Index of Heavy Metals in Abandoned Mines wastes. *Korean Society of Soil and Groundwater Environment*, 10(6), 75-80.
- Kloke, A. (1979, August). Contents of arsenic, cadmium, chromium, fluorine, lead, mercury and nickel in plants grown on contaminated soil. Paper presented at United Nations-ECE Symposium, Geneva.
- Li, Z., Ma, Z., van der Kuijp, T. J., Yuan, Z., & Huang, L. (2014). A review of soil heavy metal pollution from

- mines in China: pollution and health risk assessment. *Science of the Total Environment*, 468-469, 843-853.
- Loska, K., Wiechula, D., & Korus, I. (2004). Metal contamination of farming soils affected by industry. *Environment International*, 30(2), 159-165.
- Muller, G. (1969). Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine river, *Geo Journal* 2(3), 108-118.
- Li, Z., Ma, Z., van der Kuijp, T. J., Yuan, Z., & Huang, L. (2014). A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment. *Science of the Total Environment*, 468, 843-853.