

폐광산 주변 토양 내 중금속의 연속추출법과 토양오염공정시험기준에 대한 비교연구

이종득¹ · 김태동^{1*} · 전기석² · 김휘중³

¹안동대학교 환경공학과

²한국환경공단 물환경본부

³강원대학교 환경연구소.

A study on the Comparison of the Heavy Metal in Abandoned mine Soil by Sequential Extraction Exthaction Methods

Jong-Deuk Lee¹ · Tae-Dong Kim^{1*} · Gee-Seok Jeon² · Hee-Joung Kim³

¹Department Of Enviromental Engineering, Andong National University,

²Korea Enviroment Corporation, HQ of Water Enviroment Management

³Division of Environmental Research Center , Kangwon National University

ABSTRACT

Total extraction method and environmental standards for heavy metals in soils were revised in regulation recently. In case of Area 3, as the law amended, the soil pollution level has gone up to 4 to 13 times higher depending on the type of heavy metal. In this study, it compares the properties of heavy metals of soil by sequential extraction and total extraction methods depending on the analysis method, using the soil around mine. In case of arsenic, the soil pollution level has gone up to 4 times higher, but 6 to 10 times in the sample soil. Also, according to the results of portability evaluation depending on the type of existence form of heavy metal it exists as residual form in mine waste rock, which is less likely to move, while it exists as migrated form in tailing. Therefore, it should be considered to evaluate the soil pollution and decide the contaminated bounds depending on the existence form of heavy metals on soil to restore the polluted soil.

Key words : Heavy metal, Abandoned mine, Sequential extraction, Extraction method, Total digestion

1. 서 론

과거 광산활동 결과에 의해 발생된 오염 물질인 광산폐기물(광미, 광산폐석 등), 광산폐수, 오염토양 등이 지하수, 강, 토양을 포함한 자연 생태계에 유입되어, 유해물질의 양이 자정능력을 범위를 넘으면서 발생하는 광해에 의한 환경문제가 심각하게 대두되고 있다(이종득 외, 2010; Kim, et al., 2004). 광산폐기물은 광산활동 결과 발생된 폐석 및 선광/제련과정에서 발생된 광미(광물찌꺼기) 등이며, 일반폐기물과는 본질적으로 차이가 크다. 광산폐기물의 경우 다른 폐기물보다 중금속 양이 상대적으로 많이

존재하는 경우가 있으며, 중금속물질은 주로 (As, Cd, Pb, Zn, Cu 등)을 포함하고 있다. 또한 오염 면적이 광범위하고 지속적으로 강우 등에 의한 직접유실이나 추출된 폐수에 의해 지속적으로 오염이 확산되는 경향이 있다. 중금속에 의한 토양오염은 어떠한 성분이나 물질이 일정한 한계량 이상으로 토양에 집적됨으로서 환경 구성 요소로서 토양 본래의 기능이 해를 받게 되는 것을 의미한다. 이에 따라 지금의 토양 오염은 농경지에 대한 오염보다는 인위적인 생산 활동에 의하여 부산물로서 배출되는 중금속 등의 유해 물질에 초점이 맞추어져 있다. 토양오염으로 인한 직접적인 피해보다는 지하수의 오염, 오염에 노

*Corresponding author : tdkim@andong.ac.kr

원고접수일 : 2011. 11. 2 심사일 : 2011. 11. 8 게재승인일 : 2011. 11. 8
질의 및 토의 : 2012. 2. 29 까지

출된 토양에서 자란 농작물의 장기간 섭취, 표토의 유실로 인한 오염물질의 하천 유입에 따른 오염물질의 수생물 농축 등으로 간접적 오염 피해가 지속적으로 나타나고 있다. 따라서 휴·폐광산에 대한 정밀조사가 이루어지고 있으며, 결과를 활용하여 폐탄광 및 휴광된 금속광산에 대하여 환경복원 사업이 이루어지고 있다. 특히 환경정화 및 복원은 토양오염공정시험기준 결과에 의해 방법이 결정되어 왔다.

복원 설계 및 공정에 기초자료를 제시하는 토양오염공정시험기준의 경우 추출방법에서 전함량 분석법으로 변경되었으며, 중금속 항목의 토양오염기준 또한 변화가 이루어졌다. 현행법에서는 개정 전 분석방법인 0.1 N 염산 추출(Cd, Cu, Pb), 1.0 N 염산 추출(As), 왕수추출(Ni, Zn)에서 전함량 분석방법인 왕수를 이용하는 방법으로 단일화 시켰다(환경부, 2009). 분석방법의 개정으로 추출법에 의한 토양오염 정화방법과 결과에 대한 사후 검증에 영향을 미치게 된다(양중석 외, 2010). 따라서 복원방법에 대한 설계 및 기준 차이에 대한 연구와 전함량방법으로 분석된 중금속 농도가 실제 오염토양에서 주변 환경으로 이동 가능성에 대한 평가가 필요하다.

본 연구에서는 광산 지역의 토양, 폐석 및 광미를 염산으로 추출하는 방법과 전함량 분석방법인 왕수추출법, 연속추출법을 적용하여 휴, 폐광산의 오염토양복원에 기초자료로 활용하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 조사지역 개요

강원도 중서부 및 동부지역의 남와광산, 홍천소림광산, 중봉광산은 우리나라 주요하천인 북한강과 남한강 지역에 위치하며(Fig. 1), 경사도가 가파른 지역에 위치하여 태풍

및 폭우 등에 의하여 폐석 등의 직접 유실이나 추출된 폐수가 하천이나 농경지로 유입되어 수질 오염과 토양 오염의 원인이 되고 있다.

연구 지역 광산들의 경우 과거 일제 강점기에 노두에서 소규모로 채광하였으며, 휴광 중인 것을 그 후 새로운 광업권자가 개발을 추진한 것으로 알려져 있다(Table 1). 또한 선광과정에서 발생된 폐석은 주위에 산재해있으며, 대부분이 그대로 방치되고 있다. 이중 중봉광산의 경우 광구등록편람에 의하면 금 15,000 g을 생산한 것으로 기록되어 있으며, 갱구와 광미장, 선광장, 폐석단지 등의 광산 활동 흔적을 확인할 수 있었다(한국지질자원연구원, 2005). 또한 남와광산의 경우 금, 은을 대상으로 한 광산으로, 갱구 전면부에 폐석이 방치되어 있고, 선광장, 광미장 등 선광 및 폐석장 흔적은 확인되지 않았으며(환경부, 2009), 중봉광산은 갱구와 광미장, 선광장, 폐석단지 등의 광산

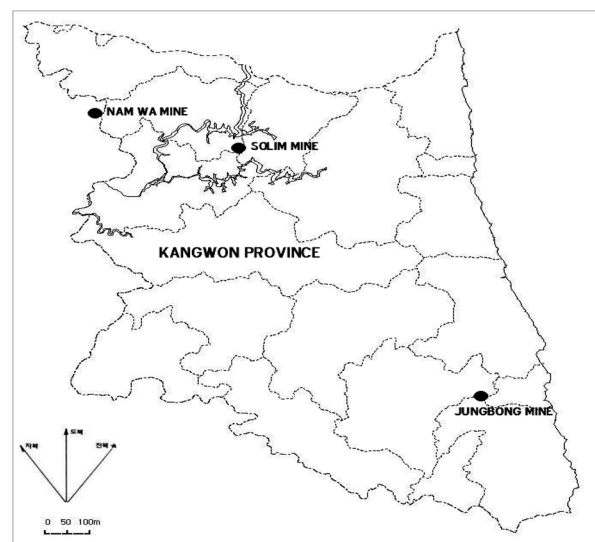


Fig. 1. Location of sampling sites of mining wastes.

Table 1. Description of abandoned-mine site characteristics

Site	Mine Location	Site characteristics
NamWa (NW)	N-1	Pit & mine waste area soil
	N-2	mine waste area soil
	N-3	Soil
SoLim (SL)	S-1	Pit & mine waste area soil
	S-2	mine waste area soil
	S-3	Soil
JungBong (JB)	J-1	Pit & mine waste area soil
	J-2	mine waste area soil
	J-3	Ore-dressing plant & tailing dam area soil
	J-4	Soil

활동 흔적을 확인할 수 있었다(한국지질자원연구원, 2005).

소림광산 상류지역 폐석단지의 경우 계곡으로 유입되어 하천바닥에서 폐석 등을 확인할 수 있었다. 이 광산의 경우 과거 일제 강점기에 노두에서 소규모로 탐채광하였으며, 휴광 중인 것을 그 후 새로운 광업권자가 개발을 추진한 것으로 알려져 있으며, 선광장이 존재하지 않아 광미에 대한 결과는 기술하지 않았다(Table 1).

2.2. 시료채취

폐광산 지역의 대표적인 토양, 광폐재 및 광미 등 폐광산 주변의 토양오염을 조사하기 위하여 깊이 0~1.0 m의 토양(광미, 토양, 광폐재)을 지오프로브(GeoProbe, Geoprobe® Systems Inc.)를 이용하여 채취하였다(Table 1). 각각의 시료는 대표성을 갖기 위하여 6개 이상의 부시료를 균일하게 혼합하여 한 개의 혼합시료로 하였다.

2.3. 시료처리 및 분석

채취된 시료는 중금속 존재형태 분석을 위하여 실험실에서 자연건조한 후, 망눈의 크기 63 μm 인 비금속 체(nylon bolting cloth sieve)로 체거름하여 분석에 사용하였다. 입도 분석은 체분석(sieving)과 피펫분석(pipette method)을 병행하여 실시하였으며(Shepard, 1954), 입자크기가 63 μm 이상을 갖는 입자는 체로 걸러 체로 분석을 하였으며, 그 이하의 입경을 갖는 시료는 피펫분석법에 의해 입도분석을 하였다. 채취된 시료의 토성(texture)은 미국 농무부의 토양조사법(USDA, 1993)에 따라 분류하였다.

채취된 토양(tailing soil)의 pH 측정은 다음과 같이 수행하였다. 시료를 40°C에서 건조시켜 2 mm 체로 거른 다음 10 g을 취하여 증류수 50 mL를 넣은 PE병에서 30분간 반응 후 0.45 μm membrane filter를 이용하여 여과하

였다. 여과한 여과용액(filtrate)의 pH는 pH-Meter(HM-50G)를 이용하여 측정하였다.

총 유기물량은 시료를 110°C에서 건조시킨 후 2 mm 체를 통과한 시료 0.5 g을 취하여 550°C에서 2시간 가열한 후 함수량을 제외한 무게 차를 이용하여 측정하였다. (유기물의 량 = 105°C 무게 - 550°C 무게(g))

2.4. 토양 내 중금속의 이동성과 전 함량 파악을 위한 분석

2.4.1 0.1 N 염산 추출 시험법과 전함량 분석방법

0.1 N 염산추출방법은 2009년 토양오염공정시험기준에 따라 분석 하였으며 (2 mm 이하의 건조토양 10 g에 0.1 N HCl 50 mL를 가하여 1시간 동안 진탕한 부유액을 원자흡광광도계 (AAS)를 이용하여 Cd, Cu, Pb 등을 분석; As의 경우 1.0 N 염산으로 추출), 전함량 분석은 2010년 개정된 토양오염공정시험기준(왕수추출법 : 0.5 g의 건조토양에 염산 1.8 mL와 질산 0.6 mL를 넣어 70°C에서 1시간 추출하고 증류수로 채워 10 mL로 만든 용액을 분석)을 사용하여 분석 하였다. 중금속 측정은 분석기기의 측정오차를 줄이기 위해 측정 원소 간 간섭이 비교적 적은 원자흡수분광광도계(Atomic Absorption Spectrophotometer)를 이용하여 측정하였으며, 비소의 경우 수소화물 증기발생기가 부착된 원자흡수분광광도계(Hydride Generation - Atomic Absorption Spectrophotometer)를 이용 분석하였다.

2.4.2. 연속추출법

중금속의 연속추출법은 Tessier et al.(1979)의 방법에 따라 adsorbed form, carbonate form, reducible form, organic form, residual form을 분석하였고 이들의 합을 총량으로 하였다. Table 2는 중금속 연속추출법의 과정을 요약하여 보여주고 있다.

Table 2. Sequential extraction scheme for soil samples (Tessier, et al., 1979)

Fraction	procedure
Exchangeable (Adsorbed form)	Extracted at room temperature for 1 h with 8 ml of 1 M MgCl_2 , pH 7.0 with continuous agitation.
Bound to carbonates (Carbonate form)	The residue was extracted at room temperature with 8 ml of 1 M NaOAc (pH 5.0) in HOAc while continuous agitation
Bound to Fe-Mn oxides (Reducible form)	The residue was extracted with 20 ml 0.04 M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ in 25% (v/v) HOAc at $96 \pm 3^\circ\text{C}$.
Bound to organic matter (Organic form)	The residue was added 3 ml of 0.02 M HNO_3 and 5 ml of 30% H_2O_2 , adjusted to pH 2 with HNO_3 and the mixture was heated $85 \pm 2^\circ\text{C}$ for 2h with occasional agitation. A second 3 ml aliquot of 30% H_2O_2 (pH 2 with HNO_3) was then added and the sample was heated again to $85 \pm 2^\circ\text{C}$ for 3 h with intermittent agitation. After cooling, 5 ml of 3.2 M NH_4OAc in 20% (v/v) HNO_3 was added and the sample was diluted to 20 ml.
Residual	The residue sample was digested with a HF-HClO_4 .

adsorbed form은 미립자 표면에 흡착된 중금속으로 중금속이 점토 등의 표면에 전기적으로 흡착된 것으로 그 결합력이 약하여 입자의 교란이나 pH 변화에 의해 쉽게 탈착, 이동될 수 있는 부분이다. carbonate form은 탄산염의 형태로 존재하는 중금속으로 수층에서 pH가 낮아지면 쉽게 추출되는 부분이다. reducible form은 금속 산화물과 공침된 중금속으로 점토 표면에 철이나 망간 산화물과 공침되어 있는 부분으로 혐기성 상태로 될 때 추출이 일어날 가능성이 크다. organic form은 유기물에 흡착된 중금속 또는 유기물 분해에 의해 유화물로 존재하는 중금속으로 호기성 상태에서 유기물의 분해 시 추출이 일어날 가능성이 크다. residual form은 광물의 결정 구조속에 존재하는 중금속으로 자연적 환경에서는 추출이 되지 않으나 풍화 및 분해 등에 의해서 추출될 가능성이 있다. 중금속 농도 측정은 유도결합플라즈마(Perkin Elmer XL 3100)와 원자흡수분광광도계를 이용하여 측정하였으며, 비소의 경우 수소화물 증기발생기가 부착된 원자흡수분광광도계를 이용 분석하였다. 측정 원소는 As, Cu, Pb, Zn, Ni, Cd 이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 토양의 이화학적 특성

광산 폐기물에 포함된 중금속 물질은 각 원소의 특성과 pH가 높거나 낮음에 따라 자연 생태계로 이동할 수 있는 능력이 높은 이온성 물질로 존재하며, 일반적으로 중성 pH에서는 비교적 안정한 물질로 존재한다. 특히 광미나 광산 폐석에 함유된 중금속의 경우 산성 및 강알칼리성 환경에서는 이동성이 활발한 반면 약알칼리성이나 환원 환경에서는 산성 환경보다 이동성이 낮아지며, 광물의 형태로 침전되거나, 음이온들과 착물(complex)을 형성하여 침전되는 것으로 알려져 있다(Kovcsa et al., 2006; 최승진 외, 2007; 이종득 외, 2010). 또한 토양 내 중금속 이동성은 이동 가능한 중금속의 존재형태 함량과 pH, 유기물함량, 중금속 포화도 등 물리화학적 특성의 영향에 따라 달라진다(Chlopecka et al., 1996).

각각의 폐금속 광산의 오염물질 이동 특성은 pH를 측정함으로써 판단하였다. 각 토양의 pH 측정결과는 4.3~6.2의 약산성의 분포범위를 나타냈다(Table 2). 폐광산 지역 토양의 pH는 각각의 오염원에 따라 pH는 뚜렷이 구분되지는 않으나 선풍장과 광미장이 위치한 J-3에서 가장 낮은 pH 4.3을 나타냈으며, N-3에서 6.2로 가장 높은 값을 나타냈다. J-2에서 pH 5.0을 나타낸 이유는 과거 선

광장과 광미장이 위치한 지역으로 선풍 시 사용된 시약 및 작업환경의 영향으로 판단된다(Table 2).

각 시료의 총 유기탄소(Total Organic Carbon)의 함량은 0.7~1.7 wt%로 나타나 우리나라 논토양의 유기물함량 평균 2.3%(유기탄소로 환산하면 약 4%)과 비교해보면 연구지역의 토양이 매우 낮은 함량을 나타내 폐광산 지역의 토양 특징으로 판단되며, 전기전도도(Electrical Conductivity, EC)는 244.0~653.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로서 폐광구가 존재하는 지역과 선풍장이 존재하는 지역에서 큰 차이를 보였다. 특히 선풍장과 광미장이 존재하는 중봉광산의 J-3에서 높은 값을 나타냈다(Table 3). 이러한 결과는 오염된 토양의 경우 높은 전기전도도를 나타내고 있으며, 이 경우 토양 내 중금속 함량도 높게 나타나 산성비나, pH가 낮은 산성광산배수가 영향을 줄 경우 오염토양 내 중금속이 주변 생태계로 이동할 가능성이 높을 것으로 판단된다.

입도의 경우 sand 함량이 9.4%~20.1%를 나타냈으며, silt는 60.1%~66.9%, clay는 15.2%~25.2%를 나타나 연구지역 토양 대부분이 silt loam에 해당되며 일부 지역에서 sandy loam과 silty clay loam을 나타냈다. 광미장 및 선풍장 지역인 중봉광산의 JB-4에서 clay와 silt 함량이 높게 분포 경향을 보이고 있으며(Table 3), 이러한 입자분포의 결과는 작은 입자의 분포도가 높은 선풍장과 광재담 주변 토양의 오염도가 상대적으로 높을 것으로 판단된다.

3.2. 폐광산 오염물질 내 포함된 중금속 분석방법

3.2.1. 추출법에 의한 분석방법과 전함량 분석방법 비교
연구지역인 남외광산, 소림광산, 중봉광산의 갱구주변 토양, 폐석, 광미를 대상으로 As, Cd, Cu, Pb 항목을 추출법과 현재 사용하고 있는 전함량 분석법인 토양오염공정시험기준으로 측정하였다(Table 4).

상대적으로 오염범위가 작고 중금속 평균 함량이 적은 남외광산의 경우 추출법이나 전함량 분석법에서 분석한 중금속들에서는 추출시험법 기준과 전함량 분석법의 토양오염우려기준 이하 값을 나타내었다. 각각의 원소의 함량은 As의 경우 추출법에서 0.2~1.1 mg/kg, 전함량 분석법은 1.2~11.9 mg/kg을 보였으며, 기타 다른 중금속들 대부분이 우려기준 이하 값을 보이고 있다. 반면, 소림광산의 As의 경우 추출시험법에서는 토양오염우려기준 이하인 0.8~4.0 mg/kg을 보였으나 전함량분석법에서는 13.7~35.1 mg/kg으로 나타나, 현행 토양오염우려기준 1지역 기준치를 상회하고 있다.

토양오염우려기준의 As의 경우 개정 전(가 지역) 6.0

Table 3. Chemicophysical characteristics of soil

Sample I.D.		Components AVG.			pH AVG.	TOC AVG.	EC AVG.	Soil texture
		Clay	Silt	Sand				
Unit		%			wt%		µs/cm	USDA
NamWa (NW)	N-1	22.0	65.2	12.8	5.5	0.7	401.0	Silt loam
	N-2	18.2	64.4	17.3	5.8	1.0	389.7	Silt loam
	N-3	15.2	64.7	20.1	6.2	1.5	244.0	Silty loam
SoLim (SL)	S-1	25.0	65.6	9.4	5.4	1.3	382.0	Silty clay loam
	S-2	20.6	61.1	18.4	5.6	1.1	446.7	Silt loam
	S-3	20.7	60.1	19.2	5.3	1.0	428.0	Silt loam
JungBong (JB)	J-1	24.3	60.5	15.2	4.9	1.6	607.0	Silt loam
	J-2	23.4	61.6	15.0	5.0	1.2	540.7	Silt loam
	J-3	25.2	64.5	10.2	4.3	1.7	653.0	Silt loam
	J-4	23.6	66.9	9.5	5.6	0.7	541.0	Silt loam

EC : Electric Conductivity, TOC : Total Organic Carbon, AVG : Average

Table 4. Analysis method compared to the concentration of heavy metals in abandoned mining areas

Sample I.D.		Analysis Item								
		AS		Cd		Cu		Pb		
		Analysis method	0.1 N HCl	Total	0.1 N HCl	Total	0.1 N HCl	Total	0.1 N HCl	Total
		Area 1	6	25	1.5	4	50	150	100	200
		Area 2		50		10		500		400
		Area 3	15	200	4.0	60	125	2,000	300	700
Unit		Concentration (mg/kg)								
NamWa (NW)	N-1		1.1	11.9	0.2	0.5	2.9	23.4	4.8	25.7
	N-2		1.0	8.9	0.3	0.7	2.9	22.5	5.8	29.9
	N-3		0.2	1.2	0.8	1.6	0.0	10.2	5.9	30.1
SoLim (SL)	S-1		4.0	35.1	0.2	1.1	2.3	15.7	4.0	24.0
	S-2		1.0	13.0	0.2	1.7	5.0	36.3	15.6	97.0
	S-3		0.8	13.7	0.2	1.6	3.4	29.2	9.5	83.1
JungBong (JB)	J-1		23.2	162.2	0.3	1.5	10.7	110.5	2.1	15.9
	J-2		5.4	92.2	0.0	0.6	2.4	26.0	2.1	19.2
	J-3		31.0	250.9	2.1	5.7	24.4	249.3	16.8	117.2
	J-4		1.1	10.2	0.0	0.1	3.1	35.9	3.1	25.1

mg/kg에서 전함량분석법으로 개정된 후(1 지역) 25 mg/kg으로 약 4.2배 높아졌다. 그러나 토양시료에서는 분석방법에 따라 6.0~10.8 배의 차이를 보여 토양오염우려기준의 변화 폭보다 크게 나타났다. 이러한 결과는 양중석(2010) (“비소의 경우 기준 1.0 N 염산으로 추출한 양에 비해 왕수로 추출한 양이 약 6.6배(폐석장 토양 미포함) 분석 결과보다 높은 값을 보였으며, 기준 우려기준 이하 토양만을 대상으로 하였을 경우 약 29.6배 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 비소의 경우 토양오염우려기준이 개정 전 6 mg/kg에서 개정 후 25 mg/kg (4.2배), 토양오염대책기준이 개정 전 15 mg/kg에서 개정 후 75 mg/kg

(5배)로 증가하여 기준의 증가 비에 비해 실제 시료의 증가비가 매우 컸다.”)이 발표한 자료와 비슷한 경향을 보이고 있다. 따라서 추출법에 의한 비소의 오염범위 및 오염량 보다 전함량 기준에 의한 오염량 산정이 클 것으로 판단된다. 또한 개정 전 토양오염대책기준 및 현행 토양오염우려기준 3지역의 기준의 경우, 개정 전 토양오염우려기준의 4.2배와 약 13.3배 이상으로 설정되어있어 현행 토양오염우려기준 3지역의 기준 농도가 높게 산정되어 중부광산의 정점 J-1의 경우와 같이 개정 전에 토양오염대책기준을 초과 하였던 지역이 개정 후에는 토양오염우려기준(3지역) 이하로 나타나 상대적으로 오염도가 낮을 것

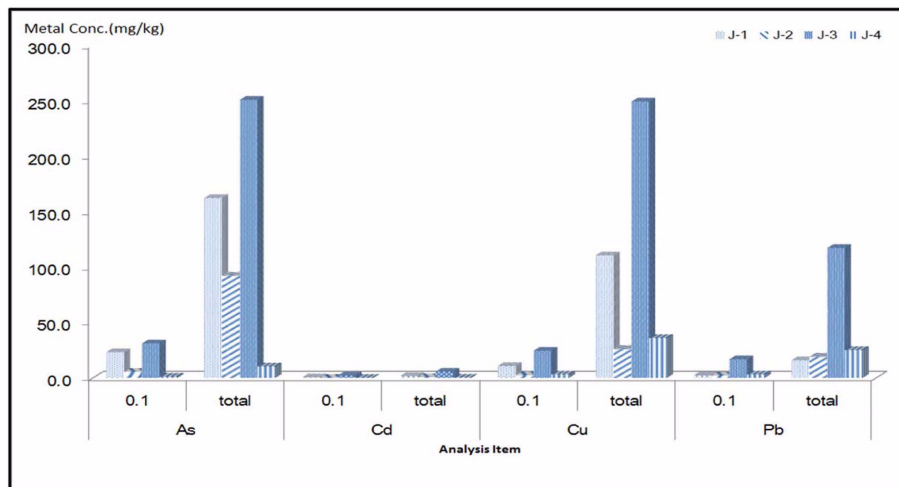


Fig. 2. Analysis method compared to the concentration of heavy metals in abandoned mining areas (contains mineral processing plant).

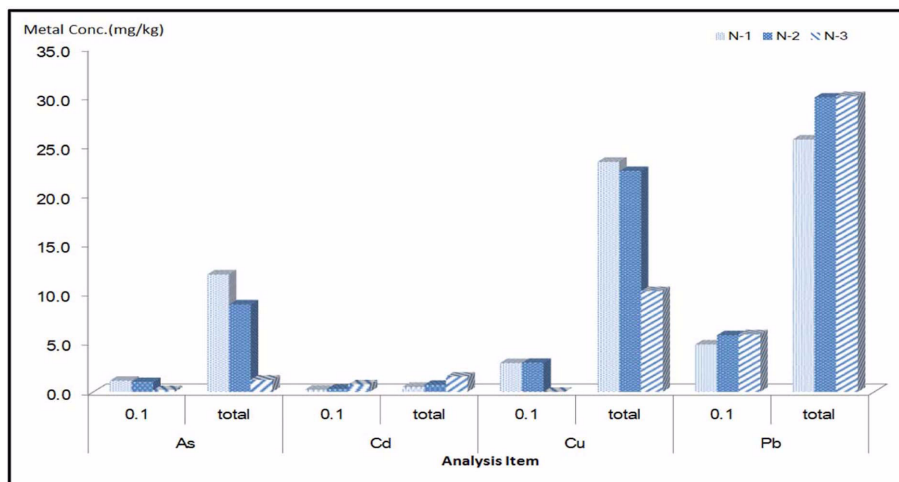


Fig. 3. Analysis method compared to the concentration of heavy metals in abandoned mining areas (contains mine wastes).

으로 판단된다. 또한 현행 토양오염우려기준 1지역을 기준으로 할 경우 개정 전 토양오염우려기준 보다 4배 많게 산정 되었지만 분석방법을 0.1 N 염산 추출법에서 (1.1~31.0 mg/kg) 전함량법(왕수추출)으로 분석 하였을 경우(10.2~250.9 mg/kg), 약 6배에서 17배 이상 증가한 것으로 나타나 오염 면적이나 량 산정에 있어 과대평가 이루어질 것으로 판단된다(Fig. 2, 3, 4).

Cd, Cu, Pb의 경우 0.1 N 염산 추출법에서 0.2~0.8 mg/kg, 전함량법(왕수추출)은 0.1~5.7 mg/kg, 0.0~24.4 mg/kg, 전함량법은 10.2~249.3 mg/kg을, Pb의 경우 추출법에서 2.1~16.8 mg/kg, 전함량법은 15.9~117.2 mg/kg을 나타냈다. 이러한 결과 값은 각각의 원소의 추출법과 전함량분석법의 기준치 2.0~3.0배, 2.1~16배 보다 높은 배

수 값을 보이고 있다. 전함량법에 의한 광미 및 폐석, 오염 토양의 Cd, Cu, Pb의 함량(Table 4)은 추출법에 의한 추출결과에 비해 상대적으로 높았다. 이러한 결과는 왕수로 처리한 시료는 혼합산으로 분해한 전함량의 70~90%를 추출할 수 있으므로(Ure, 1990; 정명채, 1994), 0.1N HCl에 의한 추출법에 비해 중금속의 함량이 높은 것은 당연한 결과로 판단된다(Fig. 2).

3.2.2. 연속추출법에 따른 이동성 평가

중금속이 민감한 환경변화에서 생물이용성과 이동성에 가장 영향을 미칠 수 있는 형태는 adsorbed fraction이다. 그러나 토양 표면 및 토양 내 공극수가 조건변화에 의해 pH가 낮아지거나 혐기성 상황이 되면 carbonate fraction

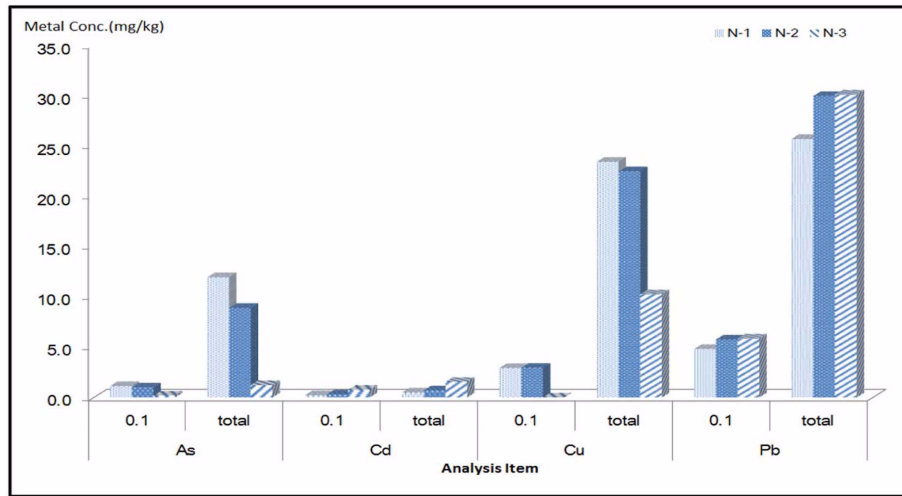


Fig. 4. Analysis method compared to the concentration of heavy metals in abandoned mining areas (contains pit mouth).

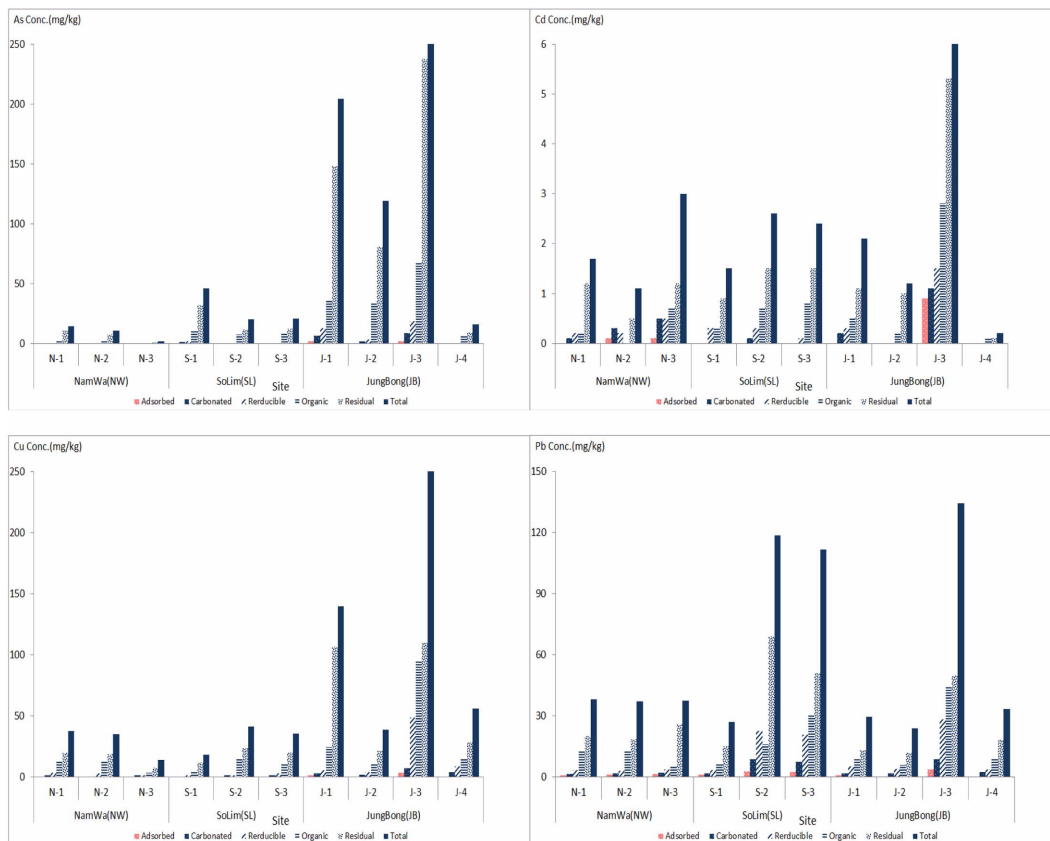


Fig. 5. The results of sequentially extracted heavy metal concentrations in abandoned mine areas.

이 이동하여 토양 생태계에 영향을 줄 것으로 예측된다. 또한 토양 내 공극이 혐기성 상황이 되면 산화환원 환경과 밀접한 관계를 가지고 있는 reducible fraction이 토양 생태계로 이동할 가능성이 매우 높아진다(Tessier, et al., 1979).

Fig. 5는 각 오염발생 형태에 따른 연속추출법에 의한 중금속 존재형태를 비교 하였다. 이 중 광미에서 다양한 이동 가능한 형태의 특성을 보이는 반면 폐석에서 대부분 이 이동 가능성이 낮은 residual form으로 존재하고 있는

것으로 나타났다. 따라서 오염 토양의 복원이나 안정화 혹은 고정화를 위해서는 오염발생 형태에 따르거나 또는 오염토양 내 존재하는 물질의 형태에 따라 복원 방법을 각각 다른 방법으로 접근하는 것이 중요할 것으로 판단된다.

폐광구, 폐석단지, 선광장, 광미장 토양에 포함된 As 중 이동 가능한 labile한 부분의 농도는 0.2~29.3 mg/kg으로 선광 시설이 위치하였던 중봉광산의 J-3에서 이동성이 농도가 가장 높게 나타났으며, 폐광구와 폐석단지 만 존재하는 남와광산의 N-3에서 가장 낮은 값을 나타냈다. Cd와 Cu의 경우이동 가능한 labile한 부분의 농도는 각각 0.0~3.5 mg/kg, 0.0~5.3 mg/kg으로 As와 비슷한 경향을 보였다.

Pb의 총량은 23.9~134.1 mg/kg를 나타냈고 그 중 이동 가능한 labile한 부분의 농도는 5.2~40.3 mg/kg으로 선광 시설이 위치하였던 중봉광산의 J-3에서 이동성이 농도가 가장 높게 나타났으며, 같은 지역 J-2에서 가장 낮은 값을 나타냈다(Fig. 5),

연구지역 토양에 함유되어 있는 As, Cd, Cu, Pb의 존재형태는 특성상 residual fraction을 제외한 존재형태 중 organic fraction이 가장 높은 농도를 나타냈으며, reducible fraction의 경우 철산화물과 망간 산화물과 결합된 형태인 reducible fraction이 Fe_2O_3 및 SO_3 , H_2O 로 구성된 $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{4.5}(\text{SO}_4)_{1.75}$ 화합물은 모두 산화물로서, 일반적으로 이들의 표면은 구조내에 존재하는 OH에 의해 정전기적으로 음성을 띄게 된다. 또한 이들이 수용액내에 존재하게 되면, 표면에 흡착된 H^+ 와 OH의 양에 따라 전하가 결정된다. 즉 pH가 낮으면, 수용액내의 H^+ 이

온들이 정전기적으로 양성인 다른 금속이온들의 흡착을 방해하며, 반대로 pH가 높으면, 금속이온들이 침전물의 표면에 흡착되어 있는 H^+ 이온과 교환반응을 하게 되어 침전물의 표면에 흡착될 수 있다(Tessier, et al., 1979). 따라서 부성분 원소들의 감소는 주성분원소가 결합됨에 따라 그들의 고상에 흡착되어 축적되는 것으로 판단되며, 중금속의 존재형태 중 대부분이 철산화물 구조에 의해 결합된 형태의 reducible fraction의 비율이 높게 나타난 것으로 판단된다.

유기물에 흡착된 중금속 또는 유기물 분해에 의해 유화물로 존재하는 중금속으로 호기성 상태에서 유기물의 분해 시 추출이 일어날 가능성이 크므로 토양 내 유기물의 분해의 정도를 평가할 수 있는 부식화도를 분석하여 이동 가능성에 대한 결과를 알아보는 것이 중요할 것으로 판단된다. 또한 광물의 결정구조 속에 존재하는 중금속은 자연적 환경에서는 거의 이동이 되지 않으며 풍화 및 분해(decomposition) 등에 의해서 이동 가능성이 있으나 매우 희박할 것으로 판단된다.

3.2.3. 연속추출법에 의한 오염물질 이동가능성 평가와 추출법 및 전함량 분석 비교

토양시료 중 As, Cd, Cu, Pb 중금속 항목을 대상으로 추출법, 전함량분석법, 연속추출법을 통하여 분석하였으며, 연속추출법에 의한 중금속 존재형태 중 이동 가능한 부분(labile) 및 residual fraction과 비교하여 그 결과를 Fig. 6, 7, 8, 9에 나타내었다.

As의 경우 추출법에서 0.2~1.1 mg/kg, 전함량법은

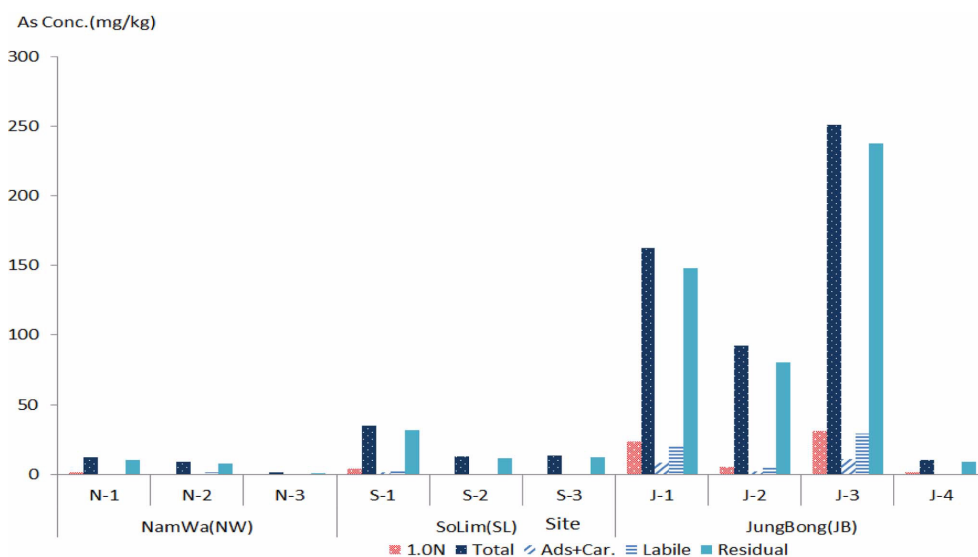


Fig. 6. Analysis method compared to the concentration of arsenic in abandoned mining areas.

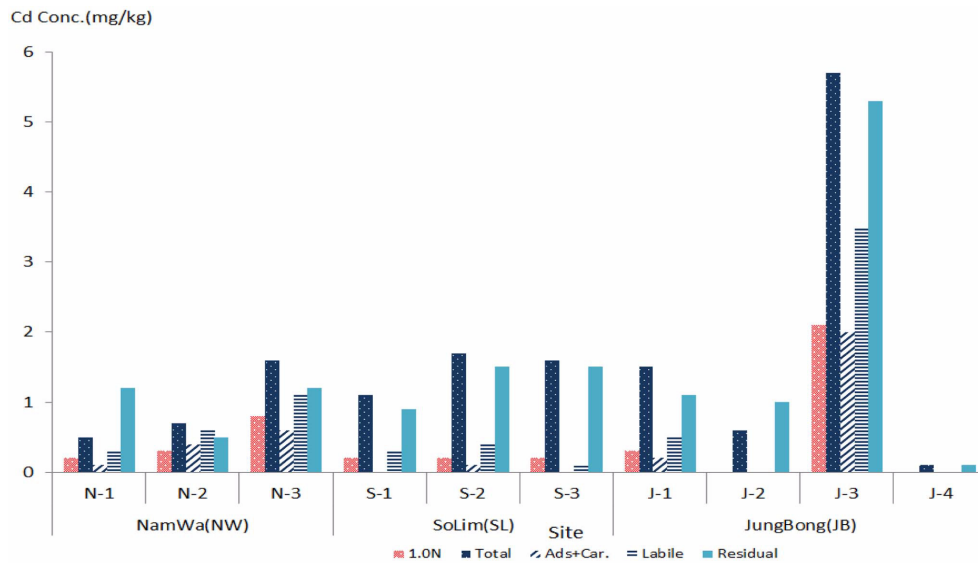


Fig. 7. Analysis method compared to the concentration of cadmium in abandoned mining areas.

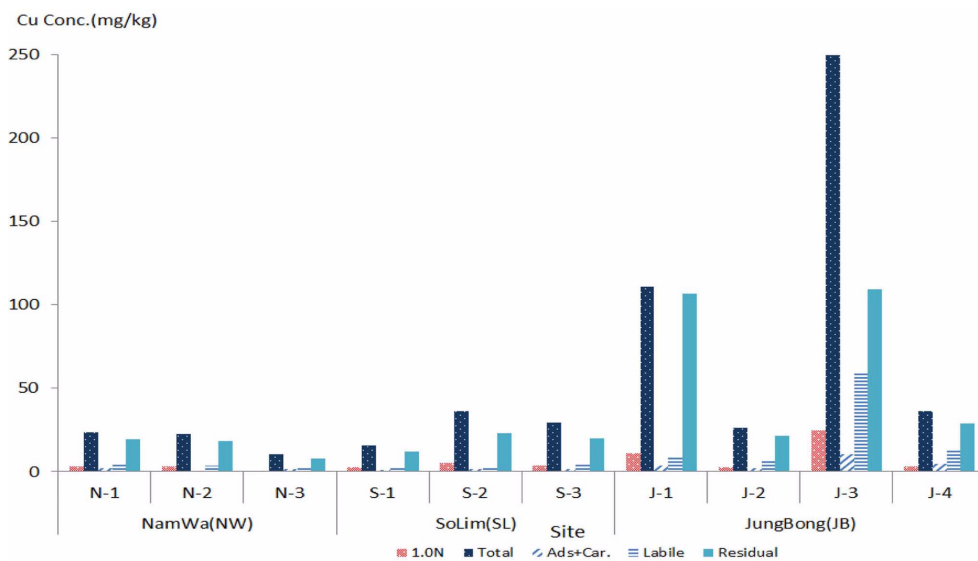


Fig. 8. Analysis method compared to the concentration of copper in abandoned mining areas.

1.2~11.9 mg/kg을 보였으며, 존재형태 중 labile 한 부분의 경우 0.2~1.1 mg/kg을 나타내 추출시험방법과 비슷한 경향을 보였다. 또한 존재형태 중 주변 생태계로 이동성이 나타나지 않을 것으로 예상되는 residual fraction의 경우 1.0~10.4 mg/kg을 나타내 전함량 분석법과 비슷한 경향을 보였다(Fig. 6).

Cd의 경우 존재형태 중 labile 한 부분의 경우 0.1~0.4 mg/kg을 나타내 추출시험방법과 비슷한 경향을 보였다. 또한 존재형태 중 주변 생태계로 이동성이 나타나지 않을 것으로 예상되는 residual fraction의 경우 0.9~1.5 mg/kg

을 나타내 전함량 분석법과 비슷한 경향을 보였다(Fig. 7).

Cu와 Pb의 경우 존재형태 중 labile 한 부분의 경우 2.1~58.9 mg/kg, 5.2~40.3 mg/kg으로 나타나 고농도에서 약 2배 이상 높게 나타나는 경향을 보였다. 특히 Pb의 경우 adsorbed form과 carbonated form의 함량인 1.9~12.1 mg/kg과 0.1 N 염산 추출법은 비슷한 경향을 보였다. 또한 존재형태 중 주변 생태계로 이동성이 나타나지 않을 것으로 예상되는 residual fraction의 경우 7.7~109.4 mg/kg, 11.8~68.8 mg/kg을 나타내 전함량 분석법 보다 다소 낮은 경향을 보였다(Fig. 8, 9).

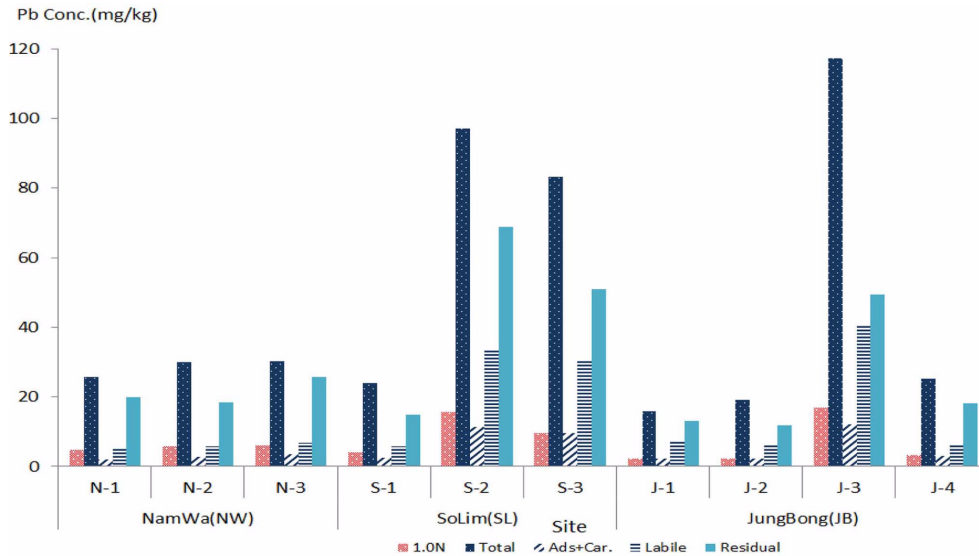


Fig. 9. Analysis method compared to the concentration of lead in abandoned mining areas.

0.1 N HCl 추출법, 1.0 N HCl 추출법 및 왕수추출법은 토양 내 함유된 중금속이 다양한 형태의 분자간의 결합에 따라 추출되는가에 기인한다. 그러나 추출 방법에 차이는 약산 및 강산의 차이 또는 이온 강도에 따라 연속추출 중 추출 정도가 달라지기도 한다. Madrid et al.(2007)에 의하면 0.5 M 염산을 이용하여 토양 내 중금속을 추출하였을 경우 adsorbed form(이온교환형태), carbonate form(탄산염형태), reducible form(망간 및 철 산화물 형태),는 추출 후 측정이 가능하나 organic form(유기물 및 황화물 형태)와 residual form(잔류형태)은 대부분의 양이 추출이 되지 않아 측정하기 어려운 것으로 나타났다(Kim et al., 2006). 또한 2009년 까지 사용되었던 토양오염공정시험기준인 0.1 N HCl 추출법, 1.0 N HCl 추출법의 경우 organic form(유기물 및 황화물 형태)과 residual form(잔류형태)은 추출이 되지 않는 경향을 보였다. 따라서 현행 사용되는 토양오염기준 함량의 경우 그 양이 주변의 하천 및 토양 생태계로 전량이 이동되어 영향을 나타내기는 어려운 것으로 판단되며, 이러한 기준치로 현재의 토양 내 중금속의 오염 정도를 파악하여 복원을 실시할 경우 오염량이 과대하게 계산되어 경제성을 고려한 토양 복원의 접근이 어려울 것으로 판단된다.

4. 결론 및 제언

1) 연구지역 토양 대부분이 silt loam에 해당되나 선광장이 및 광재덤 지역에서 clay와 silt 함량이 높은 분포를 나타내 오염물질의 농도와 64 μ m 이하 입자 사이에 밀접

한 상관관계를 가지고 있는 것으로 미루어 볼 때 입자 크기로 분류할 경우 폐갱이 포함된 지역의 폐광산보다 선광장 및 광재덤이 위치한 폐광산에서 중금속 농도가 높을 것으로 판단된다.

2) 오염범위가 적고 폐광산에서 발생된 오염물질인 중금속 평균 함량이 적은 광산의 경우 기준의 증가비에 보다 실제 분석 함량의 증가비가 크게 나타나, 추출법에 의한 비소의 오염범위 및 오염량 보다 전함량 기준에 의한 오염량 산정이 클 것으로 판단된다.

3) 연구지역 토양에 함유되어 있는 As, Cd, Cu, Pb의 존재형태는 특성상 residual fraction을 제외한 존재형태 중 organic fraction 이 가장 높은 농도를 나타나 유기물의 분해 시 추출이 일어날 가능성이 크므로 토양 내 유기물의 분해의 정도를 평가할 수 있는 토양 내 유기물의 부식화도를 분석하여 이동가능성에 대한 결과를 알아보는 것이 중요할 것으로 판단된다.

4) 현행 사용되는 토양오염기준 함량의 경우 그 양이 주변의 하천 및 토양 생태계로 전량이 이동되어 영향을 나타내기는 어려운 것으로 판단되며, 이러한 기준치로 현재의 토양 내 중금속의 오염 정도를 파악하여 복원을 실시할 경우 오염토양량이 과대하게 계산되어 경제성을 고려한 토양 복원의 접근이 어려울 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

이종득, 김태동, 전기석, 김휘중, 2010, 중부지역에 위치한 폐광산 주변의 오염물 질 이동성 평가, 한국지하수토양환경학회, 15/

6 p. 29-36.

환경부, 2009, 토양오염공정시험기준, 환경부.

양중석, 이주영, 박영태, 백기태, 최재영, 2010, 추출방법에 따른 금속광산 주변의 토양오염 특성, 한국지하수토양환경학회지, **15**(3), 1-6.

정명채, 1994, 토양중의 중금속 연속추출방법과 사례연구, 대한 자원환경지질학회, **27**(5), 469-477.

정명채, 1999, 휴/폐광 금은광산 주변의 토양오염조사와 복구 시스템 연구, 자원환경지질, **32**(1), 73-82.

최승진, 김휘중, 전상호, 김선구, 이재영, 우남칠, 2007, 폐금속광산 광미적치 장에서의 심도별 중금속 존재형태와 이동성에 관한 연구, 한국폐기물학회지, **24**(8), 724-733.

한국지질자원연구원, 2005, 자원총람, p. 568.

환경부, 2009, 폐금속광산토양오염실태 정밀조사.

Chlopecka et al., 1996 A. Chlopecka, J.R. Bacon, M.J. Wilson and J. Kay, 1996, Forms of cadmium, lead, and zinc in contaminated soils from southwest Poland. *Journal of Environmental Quality*, **25**, 69-79.

Kim, Hee Joung, Jae E. Yang, Jai Young Lee and Sang Ho Jun, 2004.9, Reclamation of the Inactive or Abandoned Coal Mine Area Using Lime wastes from Soda Ash Production - phytoremediation-. Korean Society of and Ground Water Environment, Annual Meetings, p. 37-47.

Kim Hee Joung, Jae. Yang, Jai Young Lee and Sang Ho JUN, 2006, Leaching Characteristics of Heavy Metals from Abandoned Mines wastes in the Namhan River Shore, Korean Society of Soil and Ground Water Environment, Annual Meetings, p. 201-207.

Kovácsa, Z., Discacciati, M., and Samhaber, W., 2009, Modeling of amino acid nanofiltration by irreversible thermodynamics. *J Membr Sci.*, **332**, 38-49.

Shepard, F.P., 1954, Nomenclature Based on sand-silt-clay ratios, *J. Sed. Pet.*, **24**, 151-158.

Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Analytical chemistry*, **51**(7), 844-851.