

만경강유역 충적대수층 지하수의 비소오염현황 및 지구화학적 특성

문정태 · 김강주* · 김석휘 · 정천성 · 황갑수

군산대학교 환경공학과

Geochemical Investigation on Arsenic Contamination in the Alluvial Groundwater of Mankyong River Watershed

Jeong-Tae Moon, Kangjoo Kim*, Seok-Hwi Kim, Cheon-Sung Jeong and Gab-Soo Hwang

School of Civil and Environmental Engineering, Kunsan National University, Jeonbuk, 573-701, Korea

As-rich alluvial groundwaters occurring in the agricultural area of Mankyong River watershed were geochemically studied. 15 out of 29 investigated wells (52%) showed As levels exceeding the WHO drinking water standard (10 µg/L). Their chemistry is characterized by low Eh levels, low NO₃ and SO₄ concentrations, and high pH, alkalinity, Fe, NH₄, and PO₄ levels. This suggests that arsenic is enriched by the reductive dissolution of As-bearing Fe-/Mn-(hydro)oxides, the commonest process in Bangladesh and West Bengal of India, of which groundwaters are severely contaminated by As. It was also revealed that As concentrations in the area are strongly regulated by the presence of agrochemicals such as NO₃ and SO₄.

Key words : arsenic, groundwater, alluvial aquifer, reductive dissolution of Fe (hydro)oxide, agrochemicals

본 연구에서는 만경강에 의해 형성된 충적대수층에서 나타나는 고비소지하수를 지구화학적으로 고찰하였다. 연구지역에서는 조사된 관정 29개 중 15개에 해당하는 총 52%가 WHO의 비소 먹는물기준치(10 µg/L)를 초과하는 것으로 조사되었다. 비소가 부화된 지하수는 다른 지하수에 비하여 낮은 Eh값과 낮은 NO₃ 및 SO₄농도, 그리고 높은 pH, alkalinity와 Fe, NH₄ 및 PO₄농도를 보였다. 이는 세계최대의 비소오염지역인 벵갈만 충적층지역에서 흔히 관찰되는 비소용출기작인 철, 망간수산화물의 환원적 용해현상과 일치하는 수질특성이며, 국내의 충적층 지하수도 비소오염으로부터 자유롭지 못함을 시사하는 결과이기도 하다. 특히, 연구지역에서는 농업기원화합물인 NO₃와 SO₄의 존재가 비소 농도를 낮추는데 크게 공헌함으로써 농업활동이 비소의 농도를 낮추는 역할을 하였다.

주요어 : 비소, 지하수, 충적대수층, 철(수)산화물의 환원적 용해, 농경기원 화학중

1. 서 론

비소는 전세계적으로 볼 때 흡연 다음으로 많은 암환자를 발생시키는 것으로 알려진 독성물질이다. 또한 비소는 blackfoot disease를 유발하며 이외에도 심각한 피부질환과 호흡, 위장, 심장혈관 그리고 신경계 등의 장애에도 영향을 주는 물질로 알려져 있다(Leonard, 1991; Lu *et al.*, 1991; Jain and Ali, 2000). 비소섭취를 통한 만성 독성 사례가 증가하면서 세계 각국은 그 규제치를 감소시켰거나 감소시키고 있다. 세계보건

기구(WHO)는 음용수에 대한 비소 수질기준을 1993년에 50 µg/L에서 10 µg/L로 감소시켰으며, 이후 미국, 중국을 위시한 세계 각국들 역시 같은 수준으로 비소 수질기준을 낮추었거나, 낮추고 있는 실정이다. 현재의 우리나라 비소 수질기준은 여전히 50 µg/L이나 조만간 WHO기준으로 낮아질 전망이다.

비소오염 지하수로 인한 위험성은 대만에서 비소 중독사례가 보고되면서 처음 세계에 알려졌다(Tseng *et al.*, 1961; Tseng, 1985). 이후 방글라데시와 인도 West Bengal에서의 비소오염 사례는 지하수의 비소오

*Corresponding author: kangjoo@kunsan.ac.kr

염에 대한 우려를 전 세계적으로 확산시켰다. 벵갈만의 델타 충적층에 위치한 방글라데시 지역에서는 약 50%의 관정이 10 $\mu\text{g/L}$ 이상, 약 28%가 50 $\mu\text{g/L}$ 이상의 비소농도를 보이고 있으며, 이로 인해 약 4천6백만의 인구가 10 $\mu\text{g/L}$ 이상, 약 2천 8백만 인구가 50 $\mu\text{g/L}$ 이상의 비소오염지하수에 노출된 것으로 추정되고 있다(Yu *et al.*, 2003). 이들 비소오염지역에서는 의료검사가 이루어진 주민의 약 90%가 몸속에서 비소가 검출되고 있으며, 그중 약 20%는 비소중독환자로 조사된 바 있다(SOES-DCH, 미출판자료).

지하수내 비소는 산화환원 상태에 따라 보통 As(III) 및 As(V)의 형태로 존재하며, 이러한 존재 형태에 따라 대수층내 비소이동성이 조절되기도 한다. As(V)은 중성의 pH조건에서 H_2AsO_4^- 또는 HAsO_4^{2-} 와 같은 음이온으로 존재하며, 따라서, 철, 망간과 같은 금속(수)산화물에 잘 흡착된다(Smedley and Kinniburgh, 2002; Van der Hoek *et al.*, 1994; Dzombak and Morel, 1990). As(III)는 보통 지하수 내(pH<9)에서 대전되지 않은 중, 즉, H_3AsO_3^0 형태로 존재하고, 이에 따라 As(V)와는 달리 금속(수)산화물에 잘 흡착되지 않는 특징이 있다(Smedley and Kinniburgh, 2002). 반면, As(III)는 환원환경에서 SO_4^{2-} 의 환원에 의하여 황화광물로 침전되거나 황화광물에 강하게 흡착되기도 한다(Bostick and Fendorf, 2003).

비소의 용출기작은 일반적으로 매우 복잡 다양하여, 고농도의 지하수가 관찰되는 지역도 화산활동지역, 지열지역, 광산지역 뿐 아니라, 거의 대부분의 암반 대수층지역, 충적층 지역에 걸쳐 고비소 지하수는 관찰된다(Smedly and Kinniburgh, 2002). 세계최대의 비소오염지역인 벵갈만 지역은 델타충적층지역에 해당되며, 이곳에서의 비소오염은 일차적으로 Fe, Mn(수)산화물이 환원환경에서 용해되면서 이에 흡착되어 있던 비소가 같이 용출되어 발생하는 것으로 알려져 있다(Harvey *et al.*, 2002; Postma *et al.*, 2007). 이러한 기작에 의한 오염은 충적층지역에서 흔히 관찰되며, 다만, 북중국, 베트남, 헝가리 등 세계 각국에서 보고된다. 비소오염지하수는 산화환원에서도 관찰된다. 이 경우는 함비소 황화광물의 산화 또는 높은 pH로 인하여 산화철에 흡착된 비소가 탈착되는 기작과 관련이 있다. 아르헨티나에서는 규산염과 탄산염의 풍화로 지하수의 pH가 높아지고(>8.5), 이에 따라 철, 망간(수)산화물 흡착된 비소가 탈착되어 발생된 오염이 보고된 바 있다(Bundschuh *et al.*, 2004). 반면 미국 Wisconsin과 Michigan 지하수에서는 비소를 포함하는 황철석과 같

은 황화광물의 산화에 의한 비소 오염이 보고되고 있다(Schreiber *et al.*, 2000; Szramek *et al.*, 2004; Kim *et al.*, 2000). 황화광물의 산화에 의한 비소용출은 암반지하수에서 흔히 관찰되는 비소 오염기작이기도 하다.

국내에서의 비소오염 지하수는 환경부 주관 지하수질측정망 결과로 볼 때, 10 $\mu\text{g/L}$ 이상의 비소농도를 보이는 관정은 대략 1% 정도로 보고되고 있으며, 부산, 울산, 경남 등지에서 발생빈도가 높은 것으로 조사되었다(Ahn *et al.*, 2005a). 그러나 지하수질측정망은 대부분 암반지하수를 대상으로 한 것이기 때문에 충적층 지하수의 비소오염에 대한 정보는 제공하여 주지 못한다. 지금까지 국내에서는 광산주변 지표 토양 및 지표수의 오염현황, 그리고 토양내 비소의 광물학적 화학적 존재형태 등에 대한 연구는 활발히 이루어진 반면(Ahn *et al.*, 2005b), 고비소 지하수의 산출에 대한 지구화학적 연구는 매우 제한적으로 이루어졌다. 지금까지 수행된 고비소 지하수에 대한 연구사례를 열거하여 보면, Lee(2002)에 의한 전남화순군 남부지역, Yun *et al.*(2004)에 의한 울산지역, Ahn *et al.*(1999) 및 Woo and Choi(2001)에 의한 충남 청양군 구룡광산 일대 지역 등이라고 할 수 있다. 그러나 이들 연구는 일차적으로 암반지하수의 비소오염이 주된 대상이었으며, 조사된 오염원인도 광산활동 또는 광화작용과 관련된 것들이다. 이들 지역에서는 산화환원환경에서 함비소 황화광물의 산화와 pH변화에 따른 탈착 등이 주된 비소오염 기작으로 보고되고 있다. 따라서, 현재까지 충적층 지하수에 대한 비소오염은 국내에서 보고된 바 없다고 할 수 있다.

본 연구에서는 만경강 충적층 농경지역 지하수에 대한 지구화학적 연구를 수행하였다. 연구 결과, 연구지역에서는 상당수의 지하수가 비소에 오염되었음이 관찰되었으며, 이는 벵갈만 지역과 매우 유사한 과정에 의한 것임이 확인되었다. 본 논문은 만경강 충적대수층의 비소오염 지하수에 대하여 소개하고 이들의 오염과정 및 거동관계를 지구화학적으로 고찰하는 것을 목표로 한다.

2. 연구지역

본 연구는 만경강에 의해 형성된 충적범람원지역에서 수행되었으며, 위경도상으로는 동경 127° 01', 북위 35° 53'에 해당한다. 연구지역은 우리나라의 대표적인 평야지역에 해당되며 토지는 대부분 농경에 이용되고

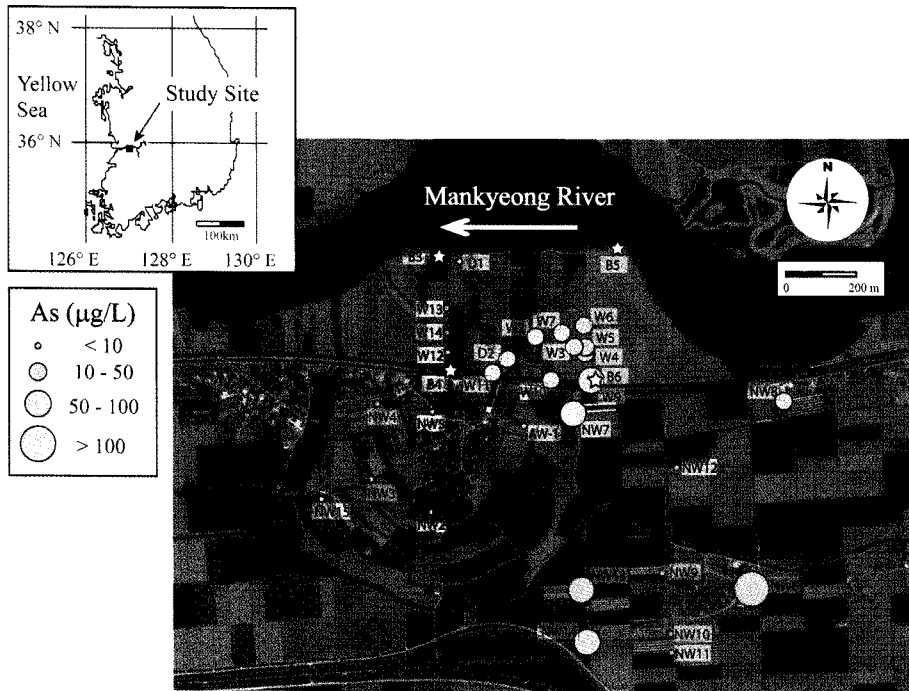


Fig. 1. Study area and distribution of As concentration in groundwater. Star symbols represent the points where geologic loggings were performed by Kim et al. (2008). Satellite image used in this figure was obtained from Google Earth™, (<http://earth.google.com/>).

있다(Fig. 1). 연구지역에서는 주로 논농사가 이루어지고 있으며, 부수적으로 비닐하우스를 이용한 밭농사도 이루어지고 있다. 연구지역의 관개는 논농사지역의 경우 보통 만경강물로 이루어지며, 하우스농사지역과 일부 논농사지역에서는 종종 자체적으로 개발한 지하수로 이루어지기도 한다.

연구지역이 표고가 낮은 평야지역인 관계로 과거에는 만조시 바닷물이 만경강을 따라 연구지역까지 유입되었다. 그러나 1964년 관개용수 확보를 목적으로 연구지역 하류 6 km 지점에 제수문을 설치한 이후로는 더 이상 바닷물에 영향을 받지 않고 있다(Kim et al., 2008). Kim et al.(2008)의 시추조사결과에 의하면, 연구지역에서는 실트층, 모래층, 모래자갈층 등으로 구성된 10-15 m 두께의 퇴적층이 5-15 m의 두께를 갖는 풍화토층과 풍화암층을 부정합으로 덮고 있다. 풍화토층 상부에는 항상 모래자갈층이 나타나고 있으며, 이것이 연구지역의 주 대수층으로 작용하고 있다. 연구 지역의 지표 지질은 모래로 구성된 강변을 제외하고 대부분 1-2 m 두께의 실트질 토양으로 구성되어 있으며, 강에서 떨어질수록 다소 두꺼워 지는 경향이 있다. 연구지역 내에는 우각호(oxbow lake)가 많이 분포하며, 우각호 주변

지역에서는 표층부에 두꺼운 실트층이 관찰된다.

과거 30년간의 기상자료에 근거하면 연구지역의 월 평균 기온은 1월(-0.6°C)에 가장 낮고 8월(26.1°C)에 가장 높다. 연평균강수량은 1287 mm이며, 이의 70% 정도는 6월에서 9월 사이에 집중되는 우리나라의 전형적인 강우패턴을 보인다(기상청, 1971~2000년 기후자료).

3. 연구방법

본 연구를 위한 시료채취는 2007년 12월에 연구지역 내 29개 농업용관정에 대하여 수행되었다. 조사된 관정들 중 5개는 심도를 확인할 수 없으나, 심도가 확인된 관정만을 기준으로 볼 때, 1곳(NW13, 심도 60 m)를 제외한 모든 관정들은 30 m 이내의 심도를 갖는다 (평균 12.3 m). 그러나, 농업용 관정은 통상적으로 많은 용수확보를 위해서 상부의 미고결부에도 스크린 처리하는 방법으로 설치하므로, 심도가 60 m에 해당하는 관정도 충적층지하수에 크게 영향을 받은 지하수라고 할 수 있다.

분석용 지하수시료의 채취는 EC, 온도, pH 및 Eh 값이 안정해질 때까지 충분히 양수 한 후 이루어졌다.

모든 실험실 분석용 시료는 현장에서 주사기용 0.45 μm 멤브레인 여과지를 이용하여 여과하고, 항복별로 세척하여 건조한 병에 보관하였다. 각 시료병은 현장에서 채수이전에 여과한 물로 3회 이상 다시 세척하였다. 음이온 (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) 분석용 시료는 공기가 들어가지 않도록 채취 하였다. 양이온(Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+}), 미량원소(Fe , Mn , As) 분석용 시료는 산으로 세척하여 건조시킨 용기에 100 mL를 채취하여 현장에서 초 순수 염산(1 mL)으로 처리하여 무기물의 침전과 미생물의 성장이 일어나지 않도록 하였다. NH_4 분석시료는 음이온 시료와 마찬가지로 공기가 들어가지 않도록 따로 채수하였으며, 인산염분석시료는 염산으로 처리하였다. 모든 채취된 시료는 분석시까지 4°C 이하로 유지시켰다.

Alkalinity는 Gran적정법으로 현장에서 직접 분석하

였다. 모든 실험실 분석은 군산대학교 지하수 및 토양 오염연구실에서 수행하였다. 주요 용존 양이온 및 Fe , Mn 은 flame AAS(UNICAM)를 이용하여 분석하였다. 비소(As)는 원자흡광광도계(Varian AA240FS)에 Hydride Generator(Varian VGA77)를 연결하여 분석하였다. 주요 용존 음이온은 이온크로마토그래프(Dionex 150)를 이용하였다. NH_4 , PO_4 은 각각 인도페놀법, 아스코빈산 환원법으로 발색된 시료를 흡광광도계(UV-Visible Spectrophotometer: SHIMADZU)를 이용하여 측정하였다.

4. 연구결과 및 토의

4.1. 수질분석 결과 및 비소오염 현황

조사된 지하수에 대한 수질분석결과는 Table 1에

Table 1. Chemical analysis results for the groundwater

Well ID	Temp (°C)	pH	Eh (mV)	Alk ($\mu\text{eq/L}$)	Cl	F	NO_3	SO_4	PO_4	Na	Mg	K	Ca	Fe	Mn	NH_4	As
					0.1*	0.01*	0.1*	0.5*	0.02*	0.1*	0.1*	0.1*	0.1*	0.1*	0.05*	0.03*	1.0*
<----- (mg/L) ----->																	
AW-1	16.0	6.14	197	1778	20.9	0.10	0.3	15.1	0.14	12.0	6.1	8.0	21.1	N.D.	7.96	3.47	N.D.
D-1	10.1	6.17	78	1267	40.0	0.20	4.5	56.9	0.29	41.3	6.3	2.9	18.0	7.32	1.19	N.D.	3
D-2	14.2	6.10	164	1997	56.4	0.12	0.2	50.3	1.01	33.1	7.1	4.5	28.5	21.4	2.60	1.33	34
W3	13.0	6.33	65	1907	19.3	0.34	0.2	7.3	3.16	25.8	8.4	2.7	12.0	32.7	1.00	0.37	30
W4	12.7	6.47	104	2534	30.4	0.45	N.D.	0.9	2.22	28.7	9.2	2.3	10.6	32.4	0.94	0.49	48
W5	12.1	6.23	54	2248	35.2	0.34	N.D.	6.7	3.37	26.2	9.7	2.5	11.7	34.8	1.11	0.31	36
W6	14.0	6.14	58	1629	45.6	0.23	N.D.	56.4	3.13	26.7	9.6	3.0	14.5	44.0	1.67	0.60	26
W7	15.7	5.63	126	952	70.3	0.11	N.D.	76.2	1.45	35.3	7.8	2.4	27.8	24.9	1.94	0.55	41
W9	14.1	7.80	122	4039	41.9	0.27	N.D.	0.5	3.30	27.3	17	4.8	18.2	48.2	1.53	0.93	69
W10	15.2	6.26	90	3334	37.8	0.30	N.D.	14.8	2.68	23.7	12	3.3	21.2	48.8	2.46	1.67	42
W11	15.4	5.96	136	1692	29.7	0.10	0.8	45.8	0.84	24.4	7.6	4.4	23.6	5.08	3.07	0.25	14
W12	16.2	5.39	200	750	51.9	0.06	47.7	116	0.14	28.1	15	5.8	51.1	N.D.	0.76	N.D.	N.D.
W13	11.7	5.40	163	263	27.9	0.03	63.2	51.4	0.03	26.6	5.4	4.0	24.2	0.27	0.17	N.D.	N.D.
W14	11.6	7.06	283	259	56.0	0.02	58.3	61.6	0.03	36.7	6.9	6.6	33.7	0.40	0.07	0.03	N.D.
NW1	16.5	6.24	98	2349	43.4	0.38	N.D.	33.1	1.73	39.6	7.2	3.0	21.1	27.6	1.60	1.00	28
NW2	14.6	5.63	222	1078	41.2	0.09	35.1	44.4	0.60	28.5	8.6	6.6	28.9	0.29	0.33	N.D.	N.D.
NW3	17.1	5.42	227	298	41.7	0.04	100	45.7	0.04	15.0	13	2.0	46.5	N.D.	0.22	N.D.	N.D.
NW4	16.8	5.11	266	192	47.2	0.04	365	76.9	0.04	14.2	34	3.9	115	N.D.	0.05	N.D.	N.D.
NW5	15.9	5.77	224	988	52.4	0.06	36.0	65.4	0.35	37.6	13	18	27.3	1.42	0.18	N.D.	N.D.
NW6	14.4	6.47	128	5924	125	0.19	0.3	0.5	2.04	25.6	24	6.6	33.4	123	3.14	2.44	109
NW7	13.9	6.69	129	3185	40.3	0.31	N.D.	N.D.	1.91	32.1	13	3.1	19.3	45.9	2.09	1.51	61
NW8	15.1	6.45	135	2405	87.7	0.18	N.D.	48.0	2.89	49.4	15	2.1	28.9	50.4	2.36	0.65	30
NW9	14.9	6.16	167	2077	137	0.13	N.D.	9.3	0.48	52.0	19	2.4	43.3	10.7	5.22	0.40	7
NW10	14.4	6.41	134	2398	104	0.11	N.D.	16.9	0.07	44.0	18	2.8	51.8	3.63	1.25	N.D.	N.D.
NW11	14.9	6.35	146	1611	101	0.11	N.D.	6.8	0.06	37.1	10	1.8	22.4	0.76	1.86	0.03	N.D.
NW12	13.9	6.62	128	1860	55.5	0.24	N.D.	2.8	2.67	31.3	12	2.1	18.1	17.8	3.36	0.40	9
NW13	14.0	6.65	122	2141	46.1	0.33	N.D.	6.0	0.37	31.2	9.2	2.1	26.4	23.1	2.80	0.23	75
NW14	14.3	6.47	135	2271	54.6	0.21	N.D.	12.6	1.09	34.0	12	1.6	29.7	12.7	3.34	0.07	83
NW15	16.3	5.97	139	1232	41.3	0.11	12.4	70.4	0.05	33.7	14	4.9	34.0	0.34	2.69	0.07	N.D.

*Detection Limit, N.D. - not detected

Table 2. Number of groundwaters exceeding various drinking water standards

n=29 DWS	pH 5.8~8.5	Cl 150 mg/L	NO ₃ 44.3 mg/L	SO ₄ 200 mg/L	Fe 0.3 mg/L	Mn 0.3 mg/L	As 50 µg/L	As 10 µg/L*
Wells (%)	7** (24)	0 (0)	5 (17)	0 (0)	23 (79)	24 (83)	5 (17)	15 (52)

DWS-Drinking water standard of Korea, *WHO standard, **All are pH<5.8

Table 3. Number of investigated groundwaters that do not fit the selected pairs of drinking water standards at the same time.

n=29 DWS	pH 5.8~8.5	Cl 150 mg/L	NO ₃ 44.3 mg/L	SO ₄ 200 mg/L	Fe 0.3 mg/L	Mn 0.3 mg/L	As 10 µg/L*
pH	7						
Cl	0	0					
NO ₃	4	0	5				
SO ₄	0	0	0	0			
Fe	2	0	1	0	23		
Mn	3	0	1	0	21	24	
As	1	0	0	0	15	15	15

DWS-Drinking water standard of Korea

*WHO standard

제시되었다. 연구지역 지하수에서는 <2 µg/L에서 최대 109 µg/L까지의 다양한 비소농도가 관찰되었다. 전체 조사된 관정 29개 중 15개에 해당하는 52%에서 WHO의 먹는물 기준치를 상회하는 비소농도가 관찰되었으며, 국내의 먹는물 기준치를 상회하는 관정도 5개(17%)나 되었다(Table 2). 특히, 비소농도가 높은 지하수는 연구지역의 동쪽에서 집중되어 나타났다(Fig. 1). Fe과 Mn의 먹는물 기준치를 초과하는 관정은 각각 전체의 79%(23개)와 82%(24개)로 나타났다. 연구지역이 농경지역인 관계로 NO₃가 기준치를 초과하는 경우도 17%(5개)에 이르렀다. 또한 전체의 24%(7개)는 5.8이하의 pH값을 보여 먹는물 기준에 적합하지 않았다.

재미있는 결과는 비소 먹는물기준(WHO)을 초과한 모든 관정은 철과 망간의 기준치를 초과하는 것으로 나타났으며, NO₃⁻ 농도는 모두 기준치 이내이었다(Table 3). NO₃⁻ 기준을 초과한 관정 5곳 중 4곳은 pH도 낮은 값 쪽으로 먹는물 기준에 부적합하여, 비료 성분의 질산화에 의한 NO₃⁻ 오염과 지하수의 산성화가 연계되어 이루어진 것으로 보인다(Chae *et al.*, 2004).

4.2. 비소오염지하수의 지하학적 특성

수질분석결과를 Piper도에 도시한 결과 연구지역 지하수는 비소농도가 낮을 때는 Cl(SO₄)-Ca(Mg)형을 보이다가 비소농도가 높아짐에 따라 점차적으로 HCO₃⁻-Ca(Mg)으로 진화되는 양상을 보였다(Fig. 2a). 음이온

중 Cl대신 NO₃를 고려한 변형된 piper도에서는 NO₃ 농도가 거의 검출되지 않고 SO₄농도는 상대적으로 낮을 때 높은 비소농도를 보이고, NO₃와 SO₄농도가 높을 때는 낮은 비소농도를 보이는 경향을 잘 보여준다(Fig. 2b). 양이온만을 고려할 때는 비소농도가 낮을 때는 Ca+Mg의 함량이 우세하게 나타났으며, 비소농도가 높을 때는 Na의 함량이 증가하는 양상을 보였다.

조사된 지하수를 비소농도가 높은 지하수(>10 µg/L)와 낮은 지하수(<10 µg/L)로 구분하여 측정된 각 수질항목을 비교 분석한 결과, 비소농도가 높은 지하수는 높은 alkalinity와 pH, Fe, PO₄, NH₄ 농도를 보였으며, 상대적으로 낮은 Eh와 NO₃, SO₄농도를 보였다(Fig. 3). 이러한 관계는 각 수질항목과 비소농도와의 관계에서도 잘 나타난다(Fig. 4). 반면 Fe와 비슷하게 거동하는 Mn은 두 지하수간에 별다른 차이가 없었다.

4.3. 비소오염지하수의 산출원인

이와 같은 지구화학적 특성을 종합적으로 고려할 때, 본 지역의 고비소 지하수는 혐기성환경에서 Fe, Mn (수)산화물이 용해되면서 이에 흡착되어 있던 비소가 같이 용출된 것으로 보인다. 이와 같은 현상은 충적층 지역에서 고비소 지하수가 산출되는 일반적인 기작이다(Harvey *et al.*, 2002; Smedley and Kinniburgh, 2002). 방글라데시 지역에서는 퇴적물 내 유기물의 분해에 의해서 강한 환원상태(Eh<100 mV)를 만들며, 강한 환원상태에서 대수층 내 Mn, Fe (수)산화물의 환

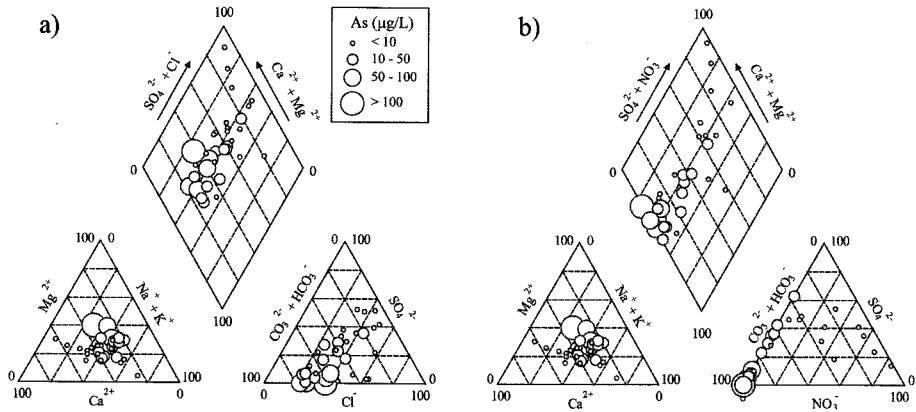


Fig. 2. Plots of the investigated groundwaters on piper diagrams having different anionic end-members.

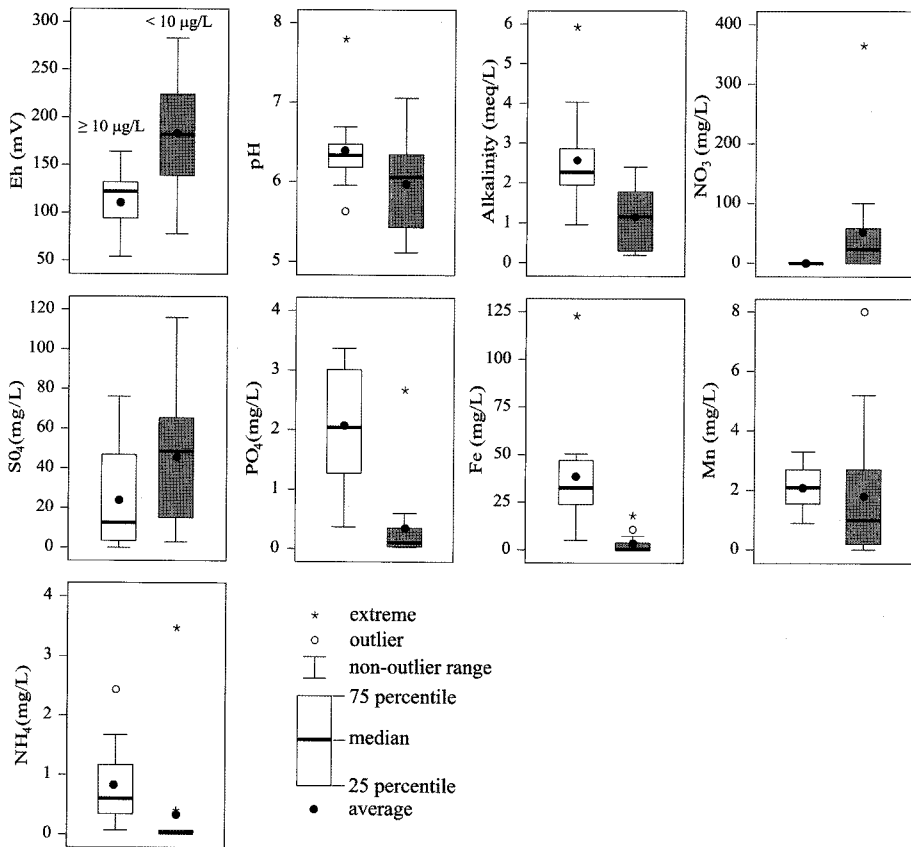


Fig. 3. Comparisons of water chemistry between As-high groundwaters (As>10 µg/L) and As-low ones (As<10 µg/L).

원적 용해에 의하여 이에 붙어있던 As가 용출된다 (BGS and DPHE, 2001). 이에 따라 땡갈만지역의 고비소 지하수는 높은 Fe(>0.2 mg/L), Mn(>0.5 mg/L), HCO₃(>500 mg/L)농도와 낮은 SO₄(<1 mg/L), NO₃(<1 mg/L) 농도를 보이는 것이 특징이다(PHED, 1991; CGWB, 1999; DPHE/BGS/MML, 1999; BGS

and DPHE, 2001).

본 연구지역에서 Fe, Mn (수)산화물의 환원적 용해에 따른 비소용출기작은 낮은 Eh값 뿐아니라 비소농도가 높을수록 높아지는 alkalinity, NH₄ 및 PO₄농도에도 반영되어 있다. 지하수환경에서는 일반적으로 산소가 있는 환경에서는 유기물의 산화에 의하여 산소가

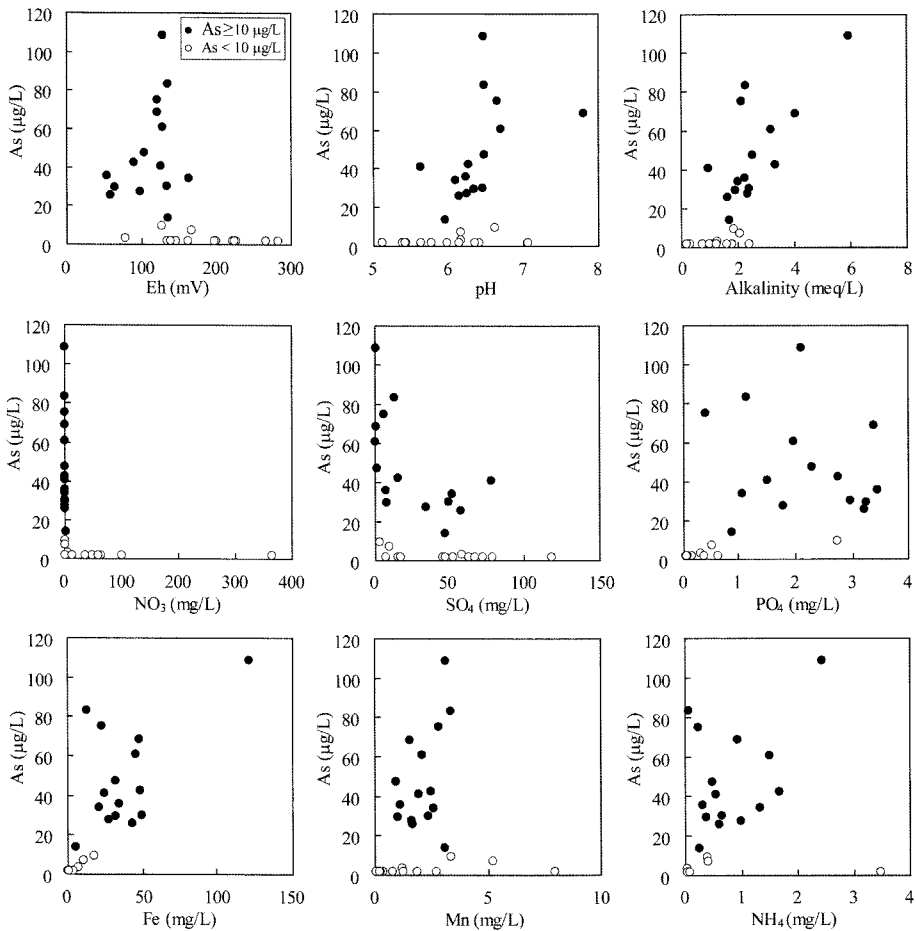


Fig. 4. Plots of As concentrations as functions of various chemical parameters.

소모되는 반응이 일어난다. 산소가 제거된 이후에는 탈질 반응 ($5\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \Rightarrow 5\text{CO}_2 + 2\text{N}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$), Fe(수)산화물의 환원반응 ($4\text{FeOOH}(\text{s}) + \text{CH}_2\text{O} + 8\text{H}^+ \Rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$), SO_4 의 환원반응 ($\text{SO}_4^{2-} + 2\text{CH}_2\text{O} \Rightarrow \text{HS}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) 등이 연속적으로 일어나면서 점차 강한 환원환경으로 진행하게 되며 alkalinity는 점차적으로 증가하는 양상을 띤다(Kim *et al.*, 2008; Choi *et al.*, 2008). 또한 지하수환경내 NH_4 는 보통 유기물의 분해에 의해서 높아지는 것으로 알려져 있으며, 유기물 분해의 지시자로 이용된다(Harvey *et al.*, 2002; Postma *et al.*, 2007). 물론 연구지역이 농경지역임을 감안하면, 조사 지하수내 NH_4 가 일부 비료에서 기원했다고 할 수도 있을 것이나, NH_4 농도가 비료와는 상관없이 Fe 농도와 매우 좋은 상관관계를 보이는 것을 감안하면(Fig. 5) 관찰된 NH_4 는 대부분 유기물의 분해에 의해 발생된 것으로 보인다. PO_4 는 비

소와 마찬가지로 Fe, Mn(수)산화물에 잘 흡착되며, 환원환경에서 이들이 용해될 때 같이 용출되는 것으로 알려져 있어(Postma *et al.*, 2007), Fe, Mn(수)산화물의 환원적 용해에 의한 비소용출기작을 뒷받침해준다. Fe, Mn(수)산화물의 환원적 용해도에 불구하고 고비소 지하수에서 특별히 높은 Mn의 농도를 보이지 않은 것은(Fig. 3, 4) 고비소지하수가 높은 pH와 alkalinity로 인하여 능망간석(MnCO_3 ; rhodochrosite)에 포화되어 있어 용출된 Mn이 상당부분 능망간석으로 침전되기 때문으로 판단된다(Fig. 6a, b). 연구지역의 고비소지하수는 능철석(FeCO_3 ; siderite)에 대하여 대부분 과포화된 것으로 나타났다(Fig. 6c, d). 그러나 능철석의 침전은 상온에서도 관찰되기도 하나, 일반적으로 매우 느린 것으로 알려져 있다(Postma *et al.*, 2007). 연구지역 지하수가 능철석에 대하여 과포화되어 있다는 점 역시, 능철석의 느린 침전속도를 반영한다. 이는 Fe

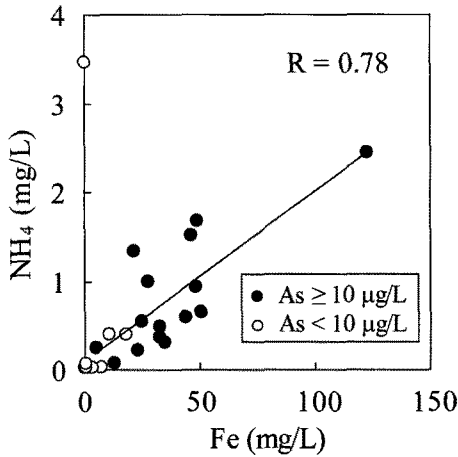


Fig. 5. Relation between NH_4 and Fe concentrations. The correlation in the figure is based on groundwaters with $\text{As} \geq 10 \text{ g/L}$.

(수)산화물의 환원적 용해에 의해 철이 용출되는 속도가 능철석의 침전속도보다 훨씬 큼을 지시한다. 반면, 능망간석에 대하여는 대부분 포화되어 있어 능망간석의 침전은 능철석의 그것에 비하여 상대적으로 빠름을 지시한다. 이는 Mn농도가 능망간석의 침전에 강하게 영향을 받고, 이로 인하여 비소농도와 별다른 상관성을 보이지 않았음을 의미한다. 반면, Fe농도의 경우는 능철석의 침전에 Mn처럼 크게 영향을 받지 않으며, 이로 인하여 비소농도가 증가함에 따라 Fe농도도 증가하는 양상을 뚜렷하게 보인 것으로 판단된다(Fig. 4).

NO_3 가 지하수내에 조금이라도 존재할 경우($>0.5 \text{ mg/L}$) 비소농도가 거의 검출되지 않는 점(Fig. 2, 3, 4)은 연구지역 지하수에서의 비소농도는 농업활동에 의해 제어됨을 강하게 시사한다(Kim *et al.*, 2008). NO_3 는 대수층내의 산화환원 조건을 완충하는 역할을 해주고 산화환원전위가 Fe, Mn (수)산화물이 환원되는

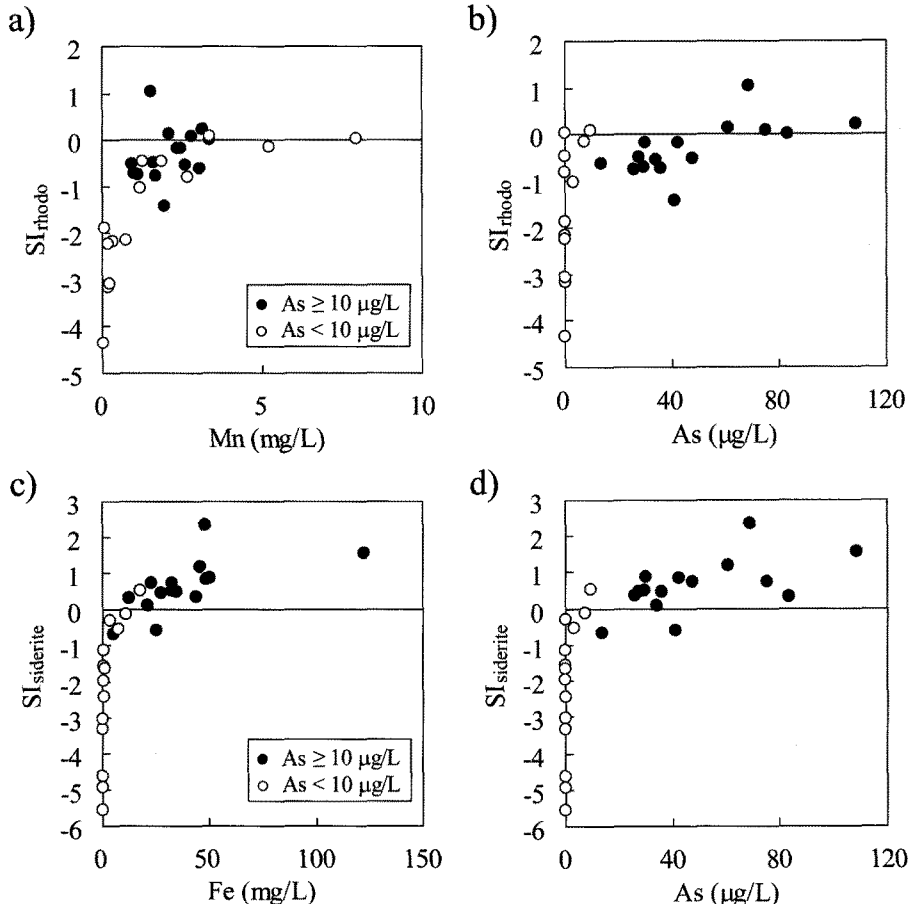


Fig. 6. Plots of calculated saturation indices for rhodochrosite (SI_{rhodo}) and siderite ($\text{SI}_{\text{siderite}}$) with respect to various parameters.

조건에까지 낮아지지 않도록 한다(Froelich *et al.*, 1979; Drever, 1997). 이에 따라 수중의 비소농도는 Fe, Mn(수)산화물에 흡착되어 매우 낮은 상태를 유지하게 된다. 그러나 수중의 NO₃가 모두 탈질되어 제거되면 Fe, Mn(수)산화물이 환원되고(Froelich *et al.*, 1979), 이 때 비소는 용출되게 된다.

SO₄²⁻가 환원되는 환경에서는 Fe, Mn(수)산화물의 환원으로 생성된 용존 Fe와 Mn은 황화물로 다시 침전하게 되며, 이때 비소도 황화물과 공침되거나 이에 흡착되어 제거되게 된다. 비소농도와 SO₄²⁻농도의 역상관계(Fig. 4)는 혐기성환경에서 비소의 농도가 SO₄²⁻농도에 의해 제한됨을 지시하여 준다. 즉, 환원환경에서 SO₄²⁻가 충분히 존재하게 되면 환원되어 수중에 용존된 Fe, Mn, As를 제거할 수 있는 HS가 발생하는 반면, SO₄²⁻가 없거나 매우 적은 환경에서는 발생하는 HS의 발생이 없거나 매우 적어 수중에서의 Fe, Mn, As의 농도는 높은 상태를 유지하게 된다(Appelo and Postma, 1993; Friese *et al.*, 1998; Brown and Schoonen, 2004; Chen and Liu, 2005; Kim *et al.*, 2008; Choi *et al.*, 2008). 이러한 이유에서 벵갈만 지역에서 나타나는 혐기성상태의 고비소 지하수는 대체로 매우 낮은 SO₄농도를 보이는 것이 특징이다. 본 연구지역에서 수행한 Kim *et al.*(2008)의 연구에 의하면, 연구지역의 SO₄는 주로 농업활동에 의해 공급되며, 심부에서 낮아지는 Fe, Mn의 농도는 SO₄의 환원에 의한 것임을 밝힌 바 있다. 이에 비추어 볼 때, 환원환경에서의 용존비소가 제거되는 것 역시 농업활동에 의해서 제어된다고 할 수 있다.

고비소 지하수가 연구지역 동쪽에 집중된 것(Fig. 1)은 주대수층 상부에서 두껍게 나타나는 실트층과 관련된 것으로 보인다. Kim *et al.*(2008)은 연구지역에서 지질시추조사를 수행한 바 있으며(Fig. 1), 비소농도가 높게 나타나는 B6 지점(Fig. 1)근처에서는 주대수층의 상부에 약 5 m두께의 실트층을 관찰한 바 있다. 반면 비소농도가 낮은 강변지역에서는 이러한 실트층이 관찰되지 않았으며, 비교적 투수성이 높은 모래와 실트질 모래로 덮여 있음이 확인되었다. 실트층은 투수성이 낮고 많은 유기물을 함유하고 있어 그 하부대수층에 강한 혐기성환경이 조성될 수 있도록 해준다(Min *et al.*, 2003; Chae *et al.*, 2004; Kim *et al.*, 2008). 인도와 방글라데시에서 고비소지하수가 나타나는 지역도 대체로 미사와 점토로 덮여져 있어 대수층으로의 산소공급이 원활하지 못한 지역이다(Smedly and Kinniburgh, 2002; Hasan *et al.*, 2007).

비록 본 연구에서는 비소의 존재형태별 분석이 수행되지 않았으나, 비소의 산화환원이 일어나는 조건을 고려한다면 검출된 비소는 주로 독성이 강한 As(III)의 형태로 존재하고 있을 것으로 추측된다. 용존된 As(V)가 As(III)으로 환원되는 것은 Fe(III)산화물이 환원되기 전에 이루어진다고 알려져 있다(Charlet *et al.*, 2002). 또 Fe, Mn(수)산화물에는 주로 As(V)가 흡착된다. 따라서, Fe(수)산화물의 환원반응이 일어나면 일차적으로는 As(V)가 용출되겠지만, 지하수 내의 산화환원조건은 철이 환원되는 조건하에 있으므로, 독성이 강한 용출된 As(III)로 점차 환원되게 된다. 미생물이 관여하게 되면 As(III)로의 환원은 급하게 일어나고, 또 As(III)는 다시 산화되기 전까지는 Fe, Mn(수)산화물에 잘 흡착, 제거되지 않는다.

5. 결 론

만경강에 의해 형성된 충적층 지역의 일부 지하수에는 우려할 만한 수준의 비소농도가 관찰되었다. 이들 지하수는 낮은 Eh와 NO₃농도 그리고 높은 pH 및 alkalinity, 그리고 상대적으로 높은 Fe, NH₄, PO₄농도를 보이는 등 Fe, Mn(수)산화물의 환원적 용해에 의하여 이에 흡착된 비소가 용출되어 지하수가 오염되는 특성을 잘 보였다. 연구지역에서는 비소농도가 농업활동에 의하여 강하게 제어되는 현상이 관찰되었다. 즉, 농업활동기원의 NO₃가 산화환원 전위를 완충하는 역할을 함으로써 비소농도를 매우 낮게 유지시키고, 강한환원환경에 있는 심부에서도 역시 지표기원의 SO₄가 지하수내 비소농도를 결정하는 것으로 밝혀졌다. 비록 본 연구에서는 비소의 궁극적인 기원을 밝힐 수는 없었지만, 이 같은 연구결과는 적어도 국내의 충적층 지하수도 비소오염으로부터 자유롭지 않음을 보여준다.

Smedley and Kinniburgh(2002)는 충적층 지하수에서의 비소오염은 그 동안 많은 조사가 이루어지지 않았을 뿐이지 실제로는 매우 광범위한 것으로 예상되므로, 시급한 조사를 촉구한 바 있다. 실제로 1994년의 경우 비소오염지하수가 많이 보고되지 않았으나, 분석기술이 발달하고 많은 조사가 이루어진 2004년 이후에는 아시아의 거의 모든 나라에서 비소오염 충적층지하수가 보고되고 있다. 그러나 국내에서는 지금까지 충적층지하수의 비소오염현황을 조사하는 시도조차 거의 없었다. 따라서 본 연구를 시발점으로 국내 충적층지하수에 대한 체계적인 비소오염 조사가 이루어졌으면 하는 바람이다.

사 사

본 연구는 한국과학재단 특정기초 연구과제(R01-2006-000-11050-0)의 일환으로 수행된 연구결과이다.

참고문헌

- Ahn, J.S., Chon, H.T., Son, A.J. and Kim, K.W. (1999) Arsenic and heavy metal contamination and their uptake by rice crops around the Kubong Au-Ag mine, Korea. *Geosystem Eng.*, v. 36, p. 159-169.
- Ahn, J.S., Ko, K.S., Lee, J.S. and Kim, J.Y. (2005a) Characteristics of natural arsenic contamination in groundwater and its occurrences. *Econ. Environ. Geol.*, v.38., p. 547-561.
- Ahn, J.S., Park, Y.S., Kim, J.Y. and Kim, K.W. (2005b) Mineralogical and geochemical characterization of arsenic in an abandoned mine tailings of Korea. *Environ. Geochem. Health.*, v. 27, p. 147-157.
- Appelo, C.A.J. and Postma, D. (1993) *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. Rotterdam, Netherlands, A.A. Balkema.
- BGS and DPHE (2001) Arsenic contamination of groundwater in Bangladesh, Vol. 2, Final Report. BGS Technical Report WC/00/19.
- Bostick, B.C. and Fendorf, S. (2003) Arsenite sorption on troilite (FeS) and pyrite (FeS₂). *Geochim. Cosmochim. Acta.*, v. 67, p. 909-921.
- Brown, C.J. and Schoonen, M.A.A. (2004) The origin of high sulfate concentrations in a coastal plain aquifer, Long Island, New York. *Appl. Geochem.*, v. 19, p. 343-358.
- Bundschuh, J., Farias, B., Martin, R., Storniolo, A., Bhattacharya, P., Cortes, J., Bonorino, G. and Alboury, R. (2004) Groundwater arsenic in the Chaco-Pampean Plain, Argentina: Case study from Robles County, Santiago del Estero Province. *Appl. Geochem.*, v. 19, p. 231-243.
- CGWB (1999) High Incidence of Arsenic in Groundwater in West Bengal. Central Ground Water Board, India, Ministry of Water Resources, Government of India.
- Chae, G.T., Kim, K., Yun, S.T., Kim, K.H., Kim, S.O., Choi, B.Y., Kim, H.S. and Rhee, C.W. (2004) Hydrogeochemistry of alluvial groundwaters in an agricultural area: an implication for groundwater contamination susceptibility. *Chemosphere*, v. 55, p. 369-378.
- Charlet, L., Bosbach, D. and Peretyashko, T. (2002) Natural attenuation of TCE, As, Hg linked to the heterogeneous oxidation of Fe(II): an AFM study. *Chem. Geol.*, v. 190, p. 303-319.
- Chen, W.F. and Liu, T.K. (2005) Ion activity products of iron sulfides in groundwaters: Implications from the Choshui fan-delta, Western Taiwan. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, v. 69, p. 3535-3544.
- Choi, B.Y., Kim, H.J., Kim, K., Kim, S.H., Jeong, H.J., Park, E.Y. and Yun S.T. (2008) Evaluation of the processes affecting vertical water chemistry in an alluvial aquifer of Mankyong Watershed, Korea, using multivariate statistical analyses. *Environ. Geol.*, v. 54(2), p. 335-345.
- DPHE/BGS/MML (1999) *Groundwater Studies for Arsenic Contamination in Bangladesh. Phase I: Rapid Investigation Phase*. BGS/MML Technical Report to Department for International Development, UK), 6 volumes.
- Drever, J.I. (1997) *Geochemistry of Natural Waters: The Surface and Groundwater Environments*. 3rd ed. Englewood Cliffs, Prentice-Hall Inc, New Jersey.
- Dzombak, D.A. and Morel, F.M.M. (1990) *Surface Complexation Modeling Hydrous Ferric Oxide*. Wiley, New York.
- Friese, K., Wendt-Potthoff, K., Zachmann, D.W., Fauville, A., Mayer, B. and Veizer, J. (1998) Biogeochemistry of iron and sulfur in sediments of an acidic mining lake in Lusatia, Germany. *Water Air Soil Poll.*, v. 108, p. 231-247.
- Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B., and Maynard, V. (1979) Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, v. 43, p. 1075-1090.
- Harvey, C.F., Swartz, C.H., Badruzzaman, A.B.M., Keon-Blute, N., Yu, W., Ashraf Ali, M., Jay J., Beckie, R., Niedan, V., Brabander, D. J., Oates, P.M., Ashfaq, K.N., Islam, S., Hemond, H.F. and Ahmed, M.F. (2002) Arsenic mobility and groundwater extraction in Bangladesh. *Science.*, v. 298, p. 1602-1606.
- Hasan, M.A., Ahmed, K.M., Sracek, O., Bhattacharya, P., von Brnssen, M., Broms S., Fogelstrom, J., Mazumder, M.L., Jacks, G. (2007) Arsenic in shallow groundwater of Bangladesh: investigations from three different physiographic settings. *Hydrogeol. J.*, v. 15, p. 1507-1522.
- Jain, C.K., and I. Ali. (2000) Arsenic: Occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water Res.*, v. 34, p. 4304-4312.
- Kim, M.J., Nriagu, J and Haack S. (2000) Carbonate ions and arsenic dissolution by groundwater. *Environ. Sci. Technol.* v. 34, p. 3094-3100.
- Kim, K., Kim, H.J., Choi, B.Y., Kim, S.H., Park, K.H., Park, E., Koh, D.C. and Yun S.T. (2008) Fe and Mn levels regulated by agricultural activities in alluvial groundwaters underneath a flooded paddy field. *Appl. Geochem.*, v. 23, p. 44-57.
- Lee, H. (2002) *Arsenic Distribution Characteristics of Surface Water and Groundwater in Southern Hwasun Region*. Ph.D. thesis, Chonnam National University, 197p.
- Leonard, A. (1991) Arsenic. In *Metals and Their Compounds in the Environment*, ed. by E. Merian, p. 751-744. Weinheim, Germany: VCH.
- Lu, F.J., H.P. Hsieh, H. Yamauchi, and Y. Yamamura. (1991) Fluorescent humic substances-arsenic complex in well water in areas where blackfoot disease is endemic in Taiwan. *Appl. Organomet. Chem.*, v. 5, p. 507-512.
- Min, J.H., Yun, S.T., Kim, K., Kim, H.S. and Kim, D.J. (2003) Geologic controls on the chemical behaviour of nitrate in riverside alluvial aquifer, Korea. *Hydrol. Process.*, v. 17, p. 1197-1211.

- PHED. (1991) Arsenic Pollution in Groundwater in West Bengal. Report of Arsenic Investigation Project to the National Drinking Water Mission, Delhi, India
- Postma, D., Larsen, F., Hue, N.T.M., Duc, M.T., Vie, P.H., Nhan, P.Q. and Jessen, S. (2007) Arsenic in groundwater of the Red River floodplain, Vietnam: Controlling geochemical processes and reactive transport modeling. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, v. 71, p. 5054-5071.
- Schreiber, M.E., J.A. Simo, and P.G. Freiberg. (2000) Stratigraphic and geochemical controls on naturally occurring arsenic in groundwater, eastern Wisconsin, USA. *Hydrogeol. J.*, v. 8, p. 161-176.
- Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G. (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.*, v. 17, p. 517-568.
- Szramek, K., Walter, L. and McCall, P. (2004) Arsenic mobility in groundwater/surface water systems in carbonate-rich Pleistocene glacial drift aquifers (Michigan). *Appl. Geochem.*, v. 19, p. 1137-1155.
- Tseng, W.P., Chen, W.Y., Sung, J.L. and Chen JS. (1961) A Clinical Study of Blackfoot Disease in Taiwan, An Endemic Peripheral Vascular Disease. *Memoire Col- lege Med, National Taiwan University*, v. 7, p. 1-18.
- Tseng, W.P. (1985) Blackfoot disease and skin cancer in an endemic area of chronic arsenicism in Taiwan. In: *Proceedings of the Seminar on Environmental Toxicology*, Taipei, p. 142-155.
- Van der Hoek, E.E., Bonouvrie, P.A. and Comans, R.N.J. (1994) Sorption of As and Se on mineral components of fly ash: relevance for leaching processes. *Appl. Geochem.*, v. 9, p. 403-412.
- Woo, N.C. and Choi, M.J. (2001) Arsenic and metal contamination of water resources from mining wastes in Korea. *Environ. Geol.*, v. 40, p. 305-311.
- Yu, W.H., Harvey, C.M. and Harvey, C.F. (2003) Arsenic in groundwater in Bangladesh: a geostatistical and epidemiological framework for evaluating health effects and potential remedies. *Water Resour. Res.*, v. 39, p. 1146-1151.
- Yun, U., Cho, B.W. and Sung, K.Y. (2004) Occurrence and species of arsenic in the groundwater of Ulsan area. *Econ. Environ. Geol.*, v. 37, p. 657-667.

2008년 9월 30일 원고접수, 2008년 12월 24일 게재승인.