

## 납 안정동위원소를 이용한 아연제련시설 인근지역의 납 오염 특성

유석민<sup>1</sup> · 김혁<sup>1</sup> · 박유미<sup>1</sup> · 박광수<sup>1</sup> · 박진주<sup>2</sup> · 김지영<sup>3</sup> · 석광설<sup>1</sup> · 김영희<sup>1,†</sup>

<sup>1</sup>국립환경과학원 화학물질연구과, <sup>2</sup>고려대학교 지구환경과학과, <sup>3</sup>국립환경과학원 환경측정분석센터

## Characterization of Lead Pollution Near Zinc Smelter Facility in South Korea using Lead Stable Isotopes

Suk-Min Yu<sup>1</sup>, Hyuk Kim<sup>1</sup>, Yu-Mi Park<sup>1</sup>, Kwang-Su Park<sup>1</sup>, Jin-Ju Park<sup>2</sup>,  
Jee-Young Kim<sup>3</sup>, Kwang-Seol Seok<sup>1</sup>, and Young-Hee Kim<sup>1,†</sup>

<sup>1</sup>Chemical Research Division, National Institute of Environmental Research, Incheon, 22689, Korea

<sup>2</sup>Korea University Earth and Environmental Sciences, Seoul, 02841, Korea

<sup>3</sup>Environmental Measurement and Analysis Center, National Institute of Environmental Research, Incheon, 22689, Korea

Received August 10, 2016/Revised August 26, 2016/Accepted September 13, 2016

This study was conducted to evaluate lead(Pb) pollution near a zinc smelter using Pb stable isotopes as environmental tracers. Environmental samples such as air particles, precipitation, soils, conifer leaves, and tree rings were analyzed; input and output materials were also collected from the zinc smelter. The <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb ratios of the output materials from the zinc smelter were in the range of 0.865-0.881, and plotted on a mixing line with zinc ores from South America and Australia as the two end-members. The <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb ratios of air particles, precipitation, and conifer leaves were in the ranges of 0.822-0.887, 0.853-0.882, and 0.866-0.877, respectively, and fall within the line attributed to the smelter. In contrast, the <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb ratios of soils fell within a broader range of 0.694-0.893. Soils with a higher <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb ratio of 0.850 were plotted on the smelter line and showed high Pb concentrations of 207.5±141.9 mg/kg. Soils with a lower <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb ratio of 0.850 were plotted on the Korean ore line and showed low Pb concentrations of 60.5±44.2 mg/kg. The <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb ratios of tree rings showed an increasing trend toward the isotopic composition of emission gases, implying that the source of Pb pollution changed from the local mine to the zinc smelter.

**Key words:** Lead, Stable isotope, Zinc smelter, Environmental tracer, Environmental pollution

### 1. 서 론

환경오염에는 산업시설에 의한 의도적 배출, 비산 배출 및 무단 투기 등 비의도적 배출, 과거의 인위적 활동으로 인한 오염 및 화산 등 자연적 배출에 의한 오염이 있다. 이러한 환경오염의 발생원 규명과 환경적 영향을 평가하기 위해서는 오염 현상을 정확히 설명할 수 있는 환경 추적자(Environmental tracers)가 필요하다.<sup>1)</sup> 환경 추적자는 조사대상지역의 오염 특성을 반영할 수 있는 물질로서, 오염원에서 배출되어 환경 중에서 추적 가능한 물질이어야 한다. 즉, 환경 중에서 없

어지지 않거나, 이동 또는 변환 시의 물질 거동 특성이 정확히 알려진 환경 추적자를 선정하여야 한다. 특히 다수의 잠재적 오염원이 존재하는 경우, 하나의 오염원을 다른 오염원으로부터 구별하기 위해서 동위원소를 추적자로 활용하여 왔다.<sup>1)</sup> 이 중 납 동위원소를 이용한 오염원 추적기법은 국지적 및 지구적 납 오염 특성 해석을 위해 유용한 기법으로 1970년대부터 활발히 사용되어 왔다.<sup>2)</sup>

납은 지각 중에 존재하는 원소로서, 특히 은, 아연, 구리 및 금 광석 중에 일부 함유되어 있으며 전체 생산량의 30%가 아연-납 광석에서 생산된다. 2011년, 납 채광

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

량은 4,616천톤, 제련 납 생산량은 10,372천 톤, 납 소비량은 10,216천 톤이다.<sup>3)</sup> 중국이 전체 채광량의 51%, 제련 납 생산량은 45%, 소비량은 45%를 차지한다. 우리나라는 수입된 광석으로부터 4%의 제련 납을 생산하고 있으며, 4%의 납을 배터리 생산 등에 사용한다.<sup>4)</sup>

자연계에 존재하는 납 안정동위원소는  $^{204}\text{Pb}$ (1.4%),  $^{206}\text{Pb}$ (24.1%),  $^{207}\text{Pb}$ (22.1%),  $^{208}\text{Pb}$ (52.4%)이 있으며, 이 중  $^{204}\text{Pb}$ 을 제외한 다른 동위원소들은 각각  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ 의 방사성 붕괴로 인해 생성되는 방사기원(radiogenic) 동위원소이다. 지각 중의 납 동위원소의 상대적 비율은 방사기원 동위원소가 더 이상 형성되지 않는 납 광석과 계속 생성되는 납 광석이 다르다. 따라서 납 동위원소는 원광석의 산지에 따라 고유의 동위원소 비를 갖게 되어, 원산지 확인 및 배출원 추적 등에 활용되고 있다.<sup>2)</sup>

납은 휘발성이 낮아, 대부분 입자에 흡착하여 이동하므로 에어로졸의 이동특성에 따라 대기 이동이 달라진다. 배출시설 등에 의한 납 배출의 경우, 20~60%는 배출원 부근에 침적되며, 20%는 확산되어 이동한다. 이 중 5~10%의 납은 대륙간 이동, 즉 장거리 이동을 하는 것으로 알려져 있다.<sup>4)</sup>

따라서 대기 중 분진은 현재 납 오염특성 파악을 위한 주요 매체로서, 대기 분진의 납 오염은 여러 오염원으로부터 발생된 납이 혼합되어 있는 형태로서 납 동위원소 비 또한 여러 배출원의 납 동위원소 값이 혼합된 형태를 보인다. 특히 2000년대부터 대부분의 국가에서 주요 납 오염원이었던 유연휘발유의 사용이 금지됨에 따라 대기 중의 납 농도가 감소되었으며, 납 동위원소의 비 또한 변화되었다.<sup>5)</sup> 유럽 및 아시아 지역은 대기 중의  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  값이 증가하였으며, 북미지역은  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  값이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 휘발유 첨가제인 테트라에틸 납에 사용된 납 기원이 각 지역마다 다르기 때문으로, 유럽 및 중국 등에서는 낮은  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  값을 갖는 호주 Broken hill 산지의 납 광석을,<sup>6)</sup> 북미 지역은 높은  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  값을 갖는 미시시피산 납 광석을 사용하였으나,<sup>5)</sup> 더 이상 유연휘발유를 사용하지 않음에 따라 대기 중 납 동위원소 조성비가 변화된 것으로 평가되고 있다. 최근에는 석탄연소나 비철금속 제련 등이 납의 주요 대기 오염원으로 평가되고 있으며, 특히 중국의 납 대기배출량은 2009년 기준으로 9,600톤(2009년 기준)으로 석탄연소 및 비철금속 생산에 의한 납 배출이 급증하고 있다.<sup>7)</sup>

본 연구의 조사 지역은 아연제련시설(1973년~현재)이

위치한 지역으로, 국내 최대의 아연광산인 연화광산(1961~1987년)과 다수의 폐광이 위치하고 있어, 중금속 오염에 대한 우려가 제기되어 온 지역이다.<sup>8)</sup> 본 연구는 납 안정동위원소를 이용하여 아연제련시설 인근 환경에서의 중금속 오염특성을 조사하기 위해 수행되었다. 이를 위해 아연제련시설의 유입, 배출물질에 대한 조사와 함께, 인근 지역에서의 대기 중 먼지, 강우, 토양, 나뭇잎 및 나무 나이테 중의 납 안정동위원소를 분석하고 분포특성을 평가하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 아연제련시설의 조사방법 및 시료채취

아연제련시설에서의 배출되는 납 동위원소 특성을 조사하기 위해 유입 및 배출되는 시료를 채취하여 납 농도 및 납 안정동위원소를 분석하였다. 시료 채취는 2회에 걸쳐 진행되었으며, 1차 시료채취는 2013년 9월 2일~4일에, 2차 시료채취는 2013년 10월 1일~2일에 실시되었다. 조사기간 동안 아연제련시설로 유입되는 물질로서 아연광석(6종), 배출되는 물질인 배출가스, 슬러지, 폐황산, 방류수를, 제품으로 생산되는 황산을 채취하였다. 배출가스는 황산제조시설, 아연 주조시설 및 카드뮴 주조시설 최종 배출구에서 입자상 시료를 대기오염공정시험기준 ES 01112.1에 따라 채취하였다. 실리카 섬유제 여과지에 먼지를 포집한 후 먼지가 포집된 여과지를 110 ± 5°C에서 충분히 건조시켜 부착수분을 제거한 후 먼지의 중량농도를 계산하였다. 시료는 분석 시까지 데시케이터에 보관하였다.

### 2.2. 환경시료 채취

아연제련시설 인근환경 조사를 위해 대기 중 총먼지 시료(TSP, Total Suspended Particles), 강우, 토양, 침엽수 잎 및 나이테 등을 채취하였으며, 조사지점은 Fig. 1에 제시하였다.

총먼지 시료는 제련소에서부터 1 km, 2 km 및 18 km 떨어진 A1, A2 및 A3 지점에서 High-volume air sampler (Shibata, Japan, 1000 L/min)를 이용하여 석영여구에 채취하였으며, A1 지점에 간이기상대를 설치하여 온습도, 풍향, 풍속 등 기상 조건들을 측정하였다. 시료 채취는 15일간씩 3회에 걸쳐 진행되었으며, 1차 시료 채취는 2013년 7월 21일~8월 4일, 2차는 9월 1일~15일, 3차는 9월 30일~10월 14일에 이루어졌다.

강우 시료는 대기시료와 동일한 지점인 P1, P2 및

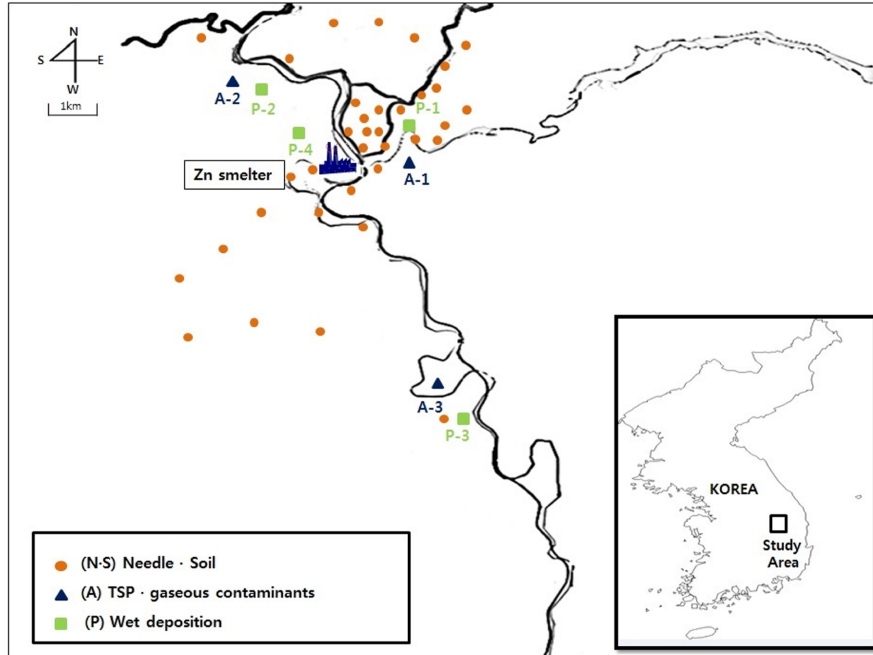


Fig. 1. Sampling stations for atmospheric, precipitation, soil and plant samples near zinc smelter.

P3과 아연제련시설 인접 지점, P4 (500 m 이내)에서 2013년 7월 21일부터 10월 13일까지 2주 간격으로 누적되는 강우를 채취하였으며, 총 18개의 강우시료를 채취하여 분석하였다.

토양시료는 40개 지점에서 1차 조사 시기에 채취되었으며, 상온에서 4일간 건조시킨 후, 직경 0.18 mm 이하인 토양입자를 분리하여 분석에 사용하였다. 토양 시료 채취 지점 중 나뭇잎 시료 채취가 가능한 29개 지점에서 적송의 잎을 1차 조사시기에 1회 채취하였으며, 증류수 세척을 통해 먼지 등을 제거한 후 동결 건조하여 분석에 사용하였다. 나이트 시료는 P4 인근 지점의 적송에서 생장추(increment borer)를 이용하여 채취하였으며, 추출된 시료의 나이트 개수로부터 생장연도를 추정하였다. 각 나이트를 3개의 링 간격으로 절단하여, 채취된 나이트 별로 약 12개의 시료를 확보하였으며, 이 중 나이트 1개 세트를 분석에 사용하였다.

### 2.3. 납 분석방법

아연제련시설의 배출가스 시료는 원통형 석영필터 전량을, 총먼지 시료를 포함한 석영 여지는 반지름 2.25 cm로 원형 시료로 분취하여 분석하였다. 여지 시료는 혼합산( $\text{HNO}_3:\text{HClO}_4=4:1$ ) 5 mL와 HF 1 mL를 가하여

흑연블록 분해 장치에서 175°C에서 하루 동안 분해시키고 남은 산을 완전히 휘발시킨 후  $\text{HNO}_3$  2 mL와 HF 0.5 mL를 가하여 동일한 온도에서 하루 동안 분해시키고 남은 산을 완전히 휘발시켰다. 분해된 시료에 1%  $\text{HNO}_3$  20 mL를 가하여 희석시킨 후 원심분리기(Combi-514R, 한일과학산업)로 3000 rpm에서 30분간 분리 후 상등액만을 분취하여 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS, Perkin elmer, ELAN DRC II, USA)로 분석하였다.

강우 시료는 수질오염공정 시험 방법에 따라 시료 적당량을 취하여 질산을 넣어 흑연블록 분해 장치에서 분해시켰으며, 고체 시료는 동결 건조 후 막자사발을 이용해 균질화시킨 후, 균질화된 시료 0.2 g 정도를 테플론 분해용기(Teflon digestion vessel, Savillex, USA)에 넣고 혼합산( $\text{HNO}_3:\text{HClO}_4=4:1$ ) 5 mL를 가하여 175°C에서 24시간 동안 분해시켰다. 1차 분해된 시료에서 남아 있는 산을 가열하여 휘발시킨 후, 혼합산( $\text{HF}:\text{HClO}_4=3:1$ ) 5 mL를 이용하여 분해 및 산 휘발 과정을 2회 더 반복하였다. 완전 분해된 시료에 HCl 1 mL를 가한 후 산을 날려 보내고 혼합산( $\text{HClO}_4:\text{H}_3\text{BO}_3=1:4$ )을 넣은 후 건조시켰다. 분해된 시료에 1%  $\text{HNO}_3$  20 mL를 가하여, 여지 시료와 동일한 방법으로 분석하였다.

2.4. 납 안정동위원소 분석방법

납 동위원소는 중금속 분석 방법과 동일한 방법으로 산 분해한 후 최종 1% HNO<sub>3</sub> 용액으로 희석한 후 다중검출 유도결합 플라즈마질량분석기(Multi-Collector Inductive Coupled plasma mass spectrometer, MC-ICP-MS, Nu plasma, UK)로 분석하였다.<sup>9)</sup> 중금속 안정 동위원소 분석과정에서 일어나는 기기적 질량 편향 보정은 NIST SRM 981Pb 표준물질을 이용하여 standard sample bracketing 방법(Albarède and Beard, 2004)으로 보정하였다.<sup>10)</sup> QA/QC로 시료 분석 전 후로 50 µg/L의 NIST SRM 981Pb를 10회 측정하여 정밀도는 <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 값 기준으로 100 ppm 이하였으며, 정확도는 certification 기준으로 0.1% 이하였다. 기기 조건은 Table 1에 제시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 아연제련시설의 납 유입-배출 특성

일반적으로 아연제련공정은 주요 아연광석인 ZnS를 ZnO으로 산화시키는 배소공정, ZnO 형태의 배소광을 황산용액으로 침출시켜 불순물을 제거하는 조액공정, 정제를 위한 정액공정 및 전해공정, 최종제품으로 아연괴를 만들어내는 주조공정으로 이루어져 있다. 카드뮴과 황산

은 아연제련공정의 부산물로 생산된다. 아연제련공정에서 주 유입물질은 아연광석이며, 황산이 조액공정에서 사용된다. 배출되는 물질은 배출가스, 슬러지, 폐황산, 폐수 및 방류수이며, 아연괴, 카드뮴괴 및 황산이 제품으로 생산된다.

아연광석 중 납 농도는 486.7±456.8 mg/kg(70.9~2371.6 mg/kg)이었으며, 슬러지 2093.6±1658.4 mg/kg, 폐수 4.9±4.2 mg/kg, 방류수 0.01 mg/kg, 황산 75.9 mg/kg, 배출가스 0.19±0.06 µg/m<sup>3</sup>로 나타났다.

아연제련시설의 유입, 배출물질의 납 동위원소비, <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb은 아연 광석 0.838±0.010, 슬러지 0.885±0.004, 폐수 0.882±0.015, 배출가스 0.874±0.005, 방류수 0.874 및 황산 0.876으로 나타났다(Fig. 2).

일반적으로 납 및 아연 제련 등 비철금속 제련에 의한 납 동위원소 배출 특성은 1차 제련의 경우는, 납 동위원소가 제련과정 중 분별작용이 거의 일어나지 않거나, 그 영향이 미미하여, 광석 중의 납 동위원소 비율을 그대로 반영하는 것으로 알려져 있다.<sup>11)</sup> 일반적으로 아연 광석 중 아연 함유량은 4~10%인데, 우리나라에서 원료로 사용하는 아연광석은 부유선광을 거쳐 아연 함량을 55~60%로 높은 것을 호주, 페루 및 멕시코 등에서 전량 수입해서 사용한다.<sup>12)</sup>

조사된 아연광석의 <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb은 0.816~0.848으로 배출가스 및 폐기물의 <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 0.865~0.881보다 낮은 값을 보였다. 이로부터 조사된 아연광석 이외의 다른 종류의 광석이 추가적으로 사용되고 있을 것으로 추정되었다. 일반적으로 중남미 지역의 납 광상은 0.829~0.851, 호주의 납 광상은 0.909~0.970의 <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 값을 갖는 것으로 알려져 있으며,<sup>13)</sup> 국내 납 제련시설에서 사용하는 호주산 납 광석의 경우, <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb가 0.929~0.956의 값을 갖는 것으로 조사되었다. 아연제련시설에서 배

Table 1. Operating parameters for MC-ICP-MS

Instrument settings	
RF power	1,300 W
Acceleration voltage	6,000 V
Coolant gas flow	13.0 L/min
Auxiliary gas flow	0.8 L/min
Cone (Sampler + Skimmer)	Ni
Analyzer pressure	6.0×10 <sup>-9</sup> mbar
Signal intensity	32~354 V/ppm
Sample introduction	
Desolvating system	DSN-100
Nebulizer type	GE micromist nebulizer
Nebulizer pressure	30.5 psi
Sample uptake rate	100 µL/min
Spray chamber temperature	110°C
Membrane temperature	110°C
Hot gas flow	0.3 L/min
Membrane gas flow	2.30-2.43 L/min
Analysis	
Scan	50 scans (2 blocks)
Mass bias correction	Standard-Sample Bracketing
Instrument drift	< 0.3%

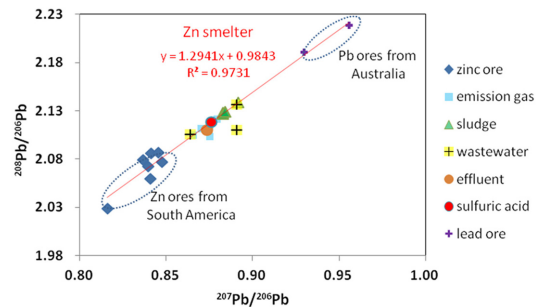


Fig. 2. Plots of <sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb vs. <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb of samples collected from the zinc smelter.

출되는 배출가스, 슬러지, 폐수 및 황산의 납 동위원소는 중남미산 및 호주산 아연광석의 납 동위원소 비가 혼합된 것으로 나타났으며, 호주 Broken Hill 광산과 같은 대규모 황화물 광상(sulfide deposit)의 특징적인 납 동위원소 라인을 따르는 것으로 나타났다.

**3.2. 아연제련시설 인근 환경에서의 납 농도**

환경대기 중 납 농도는  $92.51 \pm 77.74 \text{ ng/m}^3$  ( $1.0 \sim 313.2 \text{ ng/m}^3$ )로, 납의 대기환경기준인  $0.5 \text{ }\mu\text{g/m}^3$  이하로 나타났으며, 국내 주요 도시의 대기 중 연간 납 농도 ( $26.9 \sim 77.5 \text{ ng/m}^3$ , 2012년 기준<sup>14</sup>)보다는 높게 나타났다. 시료 채취지점별 평균 납 농도는 A1 지점은  $67.78 \pm 69.06 \text{ ng/m}^3$ , A2 지점은  $122.68 \pm 97.26 \text{ ng/m}^3$ , A3 지점은  $74.39 \pm 55.06 \text{ ng/m}^3$ 이었으며, 통계적으로 유의한 차이는 나타나지 않았다. 측정시기별 납의 농도 차이 또한 나타나지 않았는데, 이는 환경대기 중 총먼지 시료의 경우, 시료채취일의 강우 유무와 강도에 따라 먼지의 농도 및 납 농도의 차이가 크기 때문이다.

토양 중 납 농도는  $101.6 \pm 104.5 \text{ mg/kg}$  ( $15.6 \sim 541.3 \text{ mg/kg}$ )으로, 지각 내 납의 평균 농도인  $10 \sim 20 \text{ mg/kg}$  보다 높게 나타났으며,<sup>4)</sup> 5개 지점에서 토양오염 우려기준인  $200 \text{ mg/kg}$ 을 초과하는 것으로 나타났다.

강우 중 중금속 농도는 강우의 빈도 및 강우량 등에 의해 크게 달라지므로, 강우의 부피가중평균 및 습식침적량 등을 산출하여 평가하여야 한다. 강우 채취 기간인 7~10월의 누적강우 중 부피가중 납의 평균농도는 제련시설에서 거리가 가까운 P4 지점에서  $675.1 \text{ }\mu\text{g/L}$ 로 가장 높게 나타났으며, P1 지점  $133.6 \text{ }\mu\text{g/L}$ , P2 지점  $55.5$

$\mu\text{g/L}$  및 P3 지점  $38.4 \text{ }\mu\text{g/L}$ 로 거리가 멀어짐에 따라 감소하였다.

토양과 동일한 지점에서 채취한 침엽수 잎의 납 농도는  $17.4 \pm 22.5 \text{ mg/kg}$  ( $0.2 \sim 100.5 \text{ mg/kg}$ )이었으며, 토양의 납 농도와의 상관성은 나타나지 않았다. P2 지점에서 채취된 적송 나이트의 납 농도는  $0.41 \pm 0.15 \text{ mg/kg}$  ( $0.27 \sim 0.84 \text{ mg/kg}$ )이었다.

**3.3. 아연제련시설 인근 환경매체의 납 동위원소 분포 특성**

본 연구대상지역인 안동호 상류는 아연제련시설 이외에도 국내 최대 납, 아연 금속광산인 연화광산 및 장군광산이 있던 지역으로, 연화광산 및 장군광산의 방연석의  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 는 각각  $0.820 \pm 0.009$  ( $0.800 \sim 0.831$ ),  $0.847 \pm 0.002$  ( $0.846 \sim 0.850$ )로 연화광산의 납 동위원소 비가 상대적으로 높은 방사기원 납 동위원소를 갖고 있는 것으로 알려져 있다.<sup>15)</sup> 특히 연화광산의 방연석들은 한반도의 선크브리아 기저지각과 유사한 변화경향을 따르는 것으로 보고되었으며,<sup>15)</sup> 장군광산 및 연화광산의 납 동위원소는 우리나라 금속광상의 납 동위원소 라인을 따른다.

환경대기 중  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 는  $0.861 \pm 0.016$  ( $0.822 \sim 0.887$ )로, 대기 시료 중 납 동위원소 조성은 대부분 제련소에 의한 납 동위원소 조성을 따르며,  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  값이 0.850 이하의 값을 갖는 일부 대기 시료는 아연제련시설과 국내 광석의 납 동위원소 조성을 함께 따르는 것으로 보인다(Fig. 3). 특히 제련소의 영향을 주로 받은 것으로 추정되는 대기 시료의 납 농도는  $99.6 \pm 78.5 \text{ ng/m}^3$ 으로,

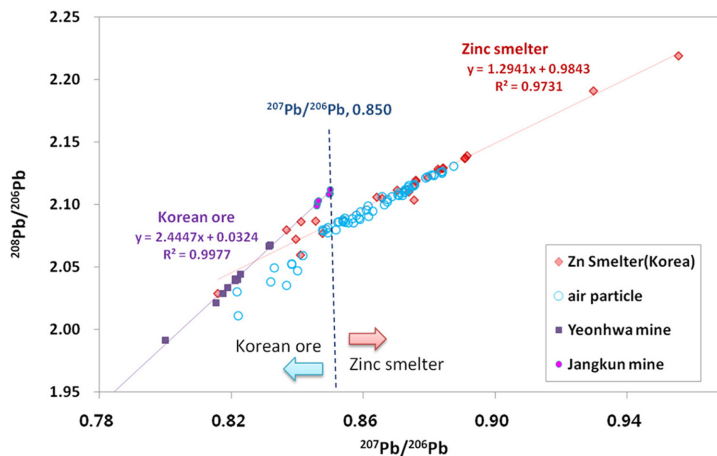


Fig. 3. Plots of  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  vs.  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  of air particles.

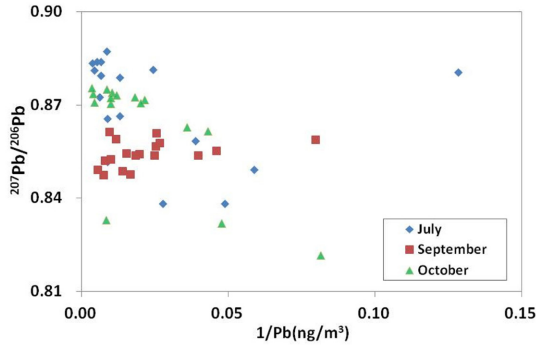


Fig. 4. Scattered plots of  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  with lead concentrations of air particles.

다른 그룹의  $36.2 \pm 42.0 \text{ ng}/\text{m}^3$ 에 비해 높게 나타났다. 또한 납 동위원소 비는 시료채취 지점별 차이는 나타나지 않았으며, 조사시기에 따라 달라지는 값을 보였다(Fig. 4). 이는 조사 시기별로 사용되는 정광의 혼합 비율의 차이로 인해 대기로 배출되는 납 동위원소 비가 달라지기 때문인 것으로 추정된다.

토양 시료의  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  값은  $0.823 \pm 0.046(0.694 \sim 0.893)$ 이었으며, Fig. 5에서 볼 수 있는 바와 같이, 대기와 유사하게  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  값이 0.85 이상인 경우는 주로 제련소에 의한 납 유입을, 0.85 이하인 경우는 국내 광산에 의한 납 유입 영향을 함께 받는 것으로 추정된다. 또한 제련소에 의한 영향을 받은 토양 그룹( $n=12$ )의 납 농도는  $207.5 \pm 141.9 \text{ mg}/\text{kg}$ , 다른 그룹( $n=29$ )은  $60.5$

$\pm 44.2 \text{ mg}/\text{kg}$ 으로, 두 그룹간의 뚜렷한 납 농도에 차이가 나타났다.

이러한 결과로부터 아연제련시설 인근 지역에서 대기 먼지 및 토양 중 납은, 납 함량이 높은 경우, 즉 고농도 사례는 아연제련시설로부터 주로 유입되며, 저농도일 때는 기존 토양으로부터 유입되는 것으로 추정된다.

강우 중  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  값은  $0.868 \pm 0.008(0.853 \sim 0.882)$ , 침엽수 잎은  $0.872 \pm 0.003(0.866 \sim 0.877)$ 로 측정되었으며, 모든 시료의  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  값이 0.850 이상으로, 제련소의 납 동위원소 패턴을 따르는 것으로 나타났다. 대기와 토양과는 달리 대부분의 납이 제련소로부터 유입된 것으로 추정되며, 또한 토양이나 대기에 비해 강우나 나뭇잎의 납 동위원소 조성분포의 변화가 더 작게 나타났다

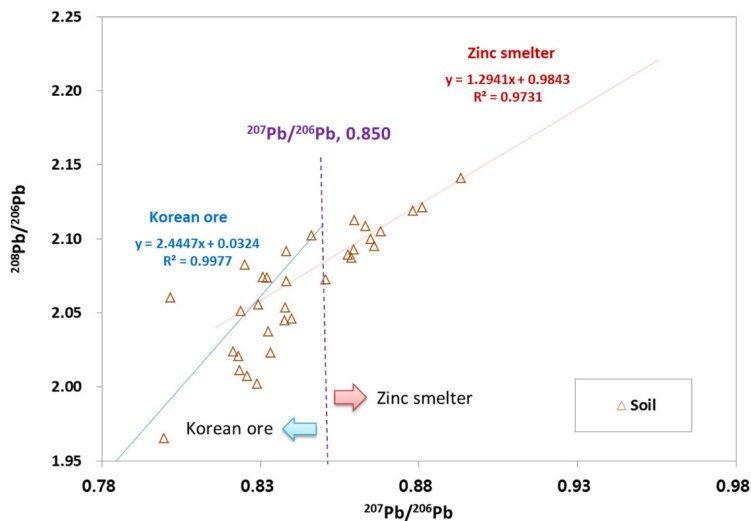


Fig. 5. Plots of  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  vs.  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  of soils.

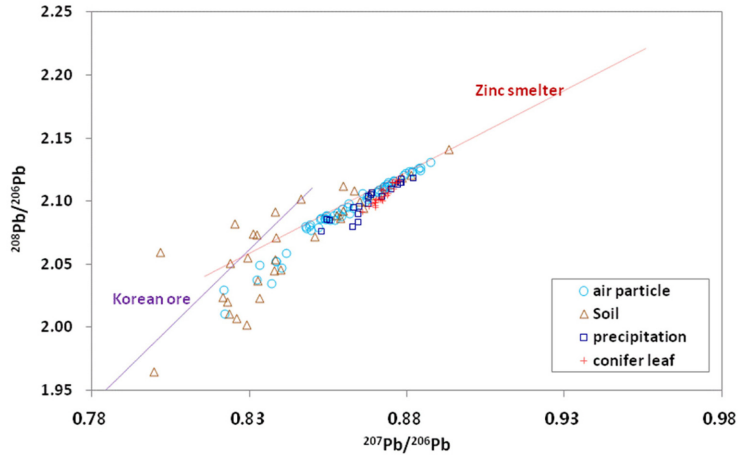


Fig. 6. Plots of  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  vs.  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  of precipitation and conifer leaves.

(Fig. 6).

적송의 나이테 중  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  값은 0.828~0.873로서, 나이테의 생성시기가 가장 오래된 시료의  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  값은 가장 낮은 값인 0.828로 나타났으며, 연화광산의 방연석과 유사한 값을 보였다. 또한 나이테의 생성시기가 현재에 가까워질수록 납 동위원소 조성비가 아연제련시설의 배출가스와 유사한 값으로 높아지는 경향을 보였다. 이로부터 이 지역의 납 오염은 과거에는 연화광산이 주된 유입원이었으나, 현재에는 아연제련시설이 주된 유입원으로 변해가고 있는 것으로 추정된다.

#### 4. 결 론

본 연구는 다양한 환경매체의 납 동위원소 분석을 통해 아연제련시설 인근 지역의 납 유입특성을 평가하였다. 이를 위해서 납 동위원소 조성비가 활용되었으며,  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  값이 0.850 이상인 경우, 제련소에 의한 영향을, 0.850 이하인 경우는 국내 광산과 제련소에 의한 혼합 특성을 보이는 것으로 판단하였다. 대기 및 토양의 경우, 납 유입이 아연제련시설과 연화광산 등이 혼합된 형태를 보였으며, 제련소의 영향을 주로 받은 그룹의 납 농도가 다른 그룹에 비해 높게 나타났다. 반면 강우 및

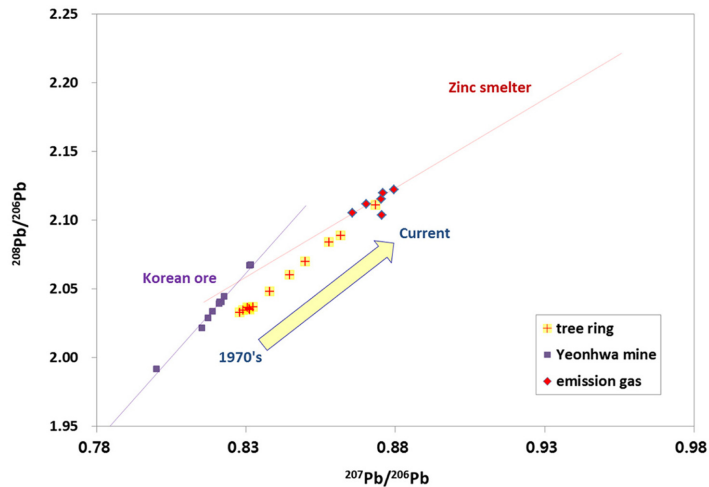


Fig. 7. Decadal changes of Pb isotopic compositions in tree rings collected near the zinc smelter.

나뭇잎은 모든 시료가  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  값이 0.850 이상의 값을 보여, 아연제련시설이 주된 납 유입원인 것으로 나타났다.

납 동위원소 조성비를 활용한 환경매체별 오염원 평가 기법으로, 대기먼지시료는 시료채취 기간 중 납 오염 특성을 반영하는 지표로 유용하며, 강우 및 침엽수 잎 등은 오염물질에 대해 수용체적(receptor) 특성으로 인해, 대기로부터 유입되는 평균적인 납 오염특성을 평가하기 위한 좋은 지표인 것으로 판단된다. 특히 나이트는 나무의 생육기간에 따라 10~50년의 납 오염특성을 평가할 수 있는 지표로서, 과거 오염이력 규명에 활용 가능할 것으로 판단된다.

### 참고문헌

1. B. L. Murphy, and R. D. Morrison, "Introduction to Environmental Forensics", **2007**, 2nd Edition, 1-12, Academic Press, UK.
2. 국립환경과학원, "환경오염원 추적기법-중금속 동위원소 편(I)", **2012**, 31-42.
3. International lead and zinc study group, press release, <http://www.ilzsg.org>, February 2011.
4. United nations environment programme, "Final review of scientific information on lead", **2010**, 60-72.
5. M. Komarek, V. Ettler, V. Chrastny, and M. Mihaljevic, "Lead isotopes in environmental sciences: A review", *Environment International*, **2008**, 34, 562-577.
6. H. Cheng, and Y. Hu, "Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: a review", *Environmental Pollution*, **2010**, 158, 1134-1146.
7. L. Qian, C. Hongguang, Z. Tan, L. Chunye, and G. Shu, "The estimated atmospheric lead emissions in China, 1990-2009", *Atmospheric Environment*, **2012**, 60, 1-8.
8. 박진주, 김기준, 유석민, 김은희, 석광설, 신형선, 김영희, "납 동위원소를 이용한 안동호 퇴적물 중의 납 오염 기원 연구", *Analytical Science & Technology*, **2012**, 25, 429-434.
9. E.-J. Yoo, J.-A. Lee, J. S. Park, K. Lee, W. S. Lee, J. S. Han and J. W. Choi, "Tracing lead pollution sources in abandoned mine area using stable Pb isotope ratios", *Environmental Monitoring and Assessment*, **2014**, 186, 781-789.
10. F. Albarède, and B. Beard, "Analytical Methods for Non-Traditional Isotopes", *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, **2004**, 55, 113-152.
11. A. E. Shiel, D. Weis, and K. J. Orians, "Evaluation of zinc, cadmium and lead isotope fractionation during smelting and refining", *Science of the Total environment*, **2010**, 408, 2357-2368.
12. <http://www.kita.net>, 한국무역협회, 한국무역통계 2013년.
13. M. E. Kylander, D. J. Weiss, and B. Kober, "Two high resolution terrestrial records of atmospheric Pb deposition from New Brunswick, Canada, and Loch Laxford, Scotland", *Science of the Total Environment*, **2009**, 407, 1644-1657.
14. 환경부, "대기환경연보(2012)", 2013. 64-65.
15. 박계현, 장호완, "연화 및 장군 연·아연 광상의 Pb 동위원소 조성 및 Pb의 근원: 선캠브리아 기저 지각 및 중생대 화성암의 역할", *한국암석학회지*, **2005**, 14, 141-148.