

회동저수지 퇴적물의 수직적 미량원소 분산특성

이평구^{1)*} · 강민주^{1),2)} · 염승준¹⁾ · 이육중¹⁾

1. 서론

도로변 퇴적물은 금속함량이 높아 도로변 주변 생태계 및 인간에게 해로운 영향을 미치고 있다(Nriagu and Pacyna, 1988; Lee and Touray, 1998; Lee et al., 2005). 도로변 퇴적물 내 미량원소의 주요 오염원은 인근 산업단지와 자동차로부터 배출되는 물질, 대기미세분진, 도로의 차선 및 구조물의 도로, 산업폐기물 및 광산폐기물을 이용한 포장, 도로 주변 제초제 사용 및 자동차 사고 등이 있다. 부산시 회동저수지 집수분지 내 도로변 퇴적물은 세립질의 입자형태로 회동저수지로 유입되거나 빗물과의 물리화학적 작용에 의해 용해된 미량원소가 이온 형태로 용출되어 저수지로 유입되므로 회동저수지 호저 퇴적물은 집수유역에서 유입된 오염물질의 저장고 역할을 하며, pH 및 산화-환원환경의 변화에 따라 재용출될 수 있으므로 잠재적인 수질 오염원으로 작용할 수 있다. 이번 연구에서는 부산시민의 식수원으로 사용하고 있는 회동저수지 호저 퇴적물의 미량원소 오염정도와 수직적 오염 양상을 평가하고 퇴적 후 퇴적물-간극수 상호반응에 기인한 미량원소 분산에 관한 연구를 수행하였다.

2. 연구방법

2.1. 시료채취 및 전처리

회동저수지의 호저 퇴적물에 대한 시추조사는 수영강을 통하여 이동되는 부유퇴적물이 많이 퇴적될 것으로 추정되는 회동저수지 입구부분에서 2005년 6월 6개 장소에서 실시하였으며, 아크릴 판을 이용하여 현장에서 교란되지 않은 곳에서 채취하였다. 현장에서 채취한 시추시료는 밀봉한 후 액체 질소에 담아 냉동시킨 후, 실험실로 이동하여 냉동 상태로 2-5 cm 간격으로 절단한 후 간극수를 채취하고 냉동건조 후 100 mesh 이하로 체질하여 미분쇄하여 총 함량을 분석 하였다.

2.2. 화학분석

총함량 분석은 시료 1 g에 질산(HNO₃) 5 ml를 넣은 뒤 온도 110°C에서 완전히 증발시킨 후, 과염소산(HClO₄)과 질산(1:5 비율)의 혼합산을 10 ml를 넣고 흰색의 연기가 완전히 없어질 때까지 증발시킨다. 이후, 6N HCl를 10 ml를 넣고 30분간 끓이며, 실온까지 냉각시킨 후 0.45 μm로 여과하여 ICP로 분석하였다. 연속추출법은 호저퇴적물의 여러 구성광물과 수반되는 금속원소의 상대적인 결합세기(binding strength)와 물리화학적 환경 변화에 따라 발생할 수 있는 잠재적인 화학반응에 관한 정보를 제공한다. 회동저수지 호저퇴적물 중에 존재하는 미량원소의 깊이별 화학적 존재형태의 양상을 파악하기 위해 1번 코아시료를 대상으로 Tessier et al.(1979)가 제시한 연속추출법을 이용하여 분석하였다.

중금속 함량의 분석은 ICP-AES를 이용하였으며 분석조건은 RF Power 1300 watt, Plasma Flow 15 L/min, Coolant Flow 0.5 L/min, Nebulizer Flow 0.8 L/min이었다. 사용된 시약은 analytical grade(Merck)였고, ICP 분석시 사용된 비소(As), 카드뮴(Cd), 크롬(Cr), 구리

주요어: 도로변퇴적물, 회동저수지, 미량원소, 걸보기분산계수, 이동도

1) 한국지질자원연구원 (pklee@kigam.re.kr, sjyoum@kigam.re.kr, 28251wj@hanmail.net)

2) 충남대학교 지구환경과학과 (Inanikka@hanmail.net)

(Cu), 니켈(Ni), 납(Pb) 및 아연(Zn)의 standard metal solution은 1,000 ppm stock solution(Merck)을 희석하여 사용하였다. 전 분석과정에 이용된 탈이온수를 얻기 위해 Milli-Q Millipore system을 사용하였다.

3. 연구결과 및 토의

3.1. 회동저수지의 호저퇴적물의 미량원소 총합량

부산 회동저수지에서 채취한 호저퇴적물의 미량원소 함량은 아연 124.2-291.8 $\mu\text{g/g}$ (평균 231.8 \pm 30.8 $\mu\text{g/g}$), 납 50.1-69.2 $\mu\text{g/g}$ (평균 58.4 \pm 4.1 $\mu\text{g/g}$), 구리 42.2-1673.9 $\mu\text{g/g}$ (평균 119.0 \pm 272.4 $\mu\text{g/g}$), 니켈 0.0-25.3 $\mu\text{g/g}$ (평균 15.7 \pm 3.3 $\mu\text{g/g}$), 크롬 16.1-45.8 $\mu\text{g/g}$ (평균 24.9 \pm 4.4 $\mu\text{g/g}$) 및 카드뮴 0.0-2.1 $\mu\text{g/g}$ (평균 1.6 \pm 0.3 $\mu\text{g/g}$)이었다. 그러나 비소는 검출되지 않았다. 호저퇴적물의 각 미량원소의 함량은 7번국도 도로변 퇴적물의 미량원소 함량의 0.4-0.9배 정도이다. 회동저수지 호저퇴적물의 미량원소 함량은 시료채취 위치에 따라 현저한 차이가 있었으며, 회동저수지 입구에서 중심으로 갈수록 함량이 감소하는 경향이 관찰되었다.

3.2. 호저퇴적물 및 간극수의 수직적 미량원소 함량 분포

4번 지점에서 채취한 코아시료를 제외하면, 호저퇴적물에 함유된 미량원소 함량은 코아시료의 깊이에 따라 Zn, Mn 함량은 일반적으로 감소하며, Pb, Cr, Cd 함량은 대체로 일정한 함량을 보이고, Cu, Ni, Fe 함량은 증가하는 경향을 보이고 있다. 호저퇴적물의 간극수에 용해된 미량원소 함량의 수직적 분산 특성을 검토한 결과, 간극수에 용해된 Pb, Ni 및 Cd의 함량은 검출한계 이하였다. 간극수에 용해된 Zn 함량은 일반적으로 모두 깊이에 따라 증가되는 경향이 뚜렷하였다. 특히, 코아시료에 따라 17-31 cm 이하의 깊이에서 간극수에 용해된 Zn 함량이 갑자기 증가하는 경향이 공통적으로 관찰되었다. 코아시료 5를 제외하면, 간극수의 Cu함량도 깊이에 따라 증가하는 경향이 뚜렷하게 관찰되었다. 코아시료 5와 6의 경우를 제외하면, 간극수에 용해된 Fe 함량의 수직적 분산 특성은 Zn과 유사하게 퇴적물의 깊이에 따라 증가하였으며, 코아시료에 따라 15-27 cm 깊이에서 용해된 함량이 크게 증가하였다. 간극수의 Mn 함량은 코아시료에 따라 분산특성의 차이가 있음이 관찰되었으며, 깊이에 따라 용해된 Mn 함량이 급격하게 증가하다가 일정 깊이 이하에서는 함량 변화가 일정하거나 다소 감소하는 경향이 있었다. 이러한 분산특성은 간극수에 용해된 Zn, Cu, Fe 및 Mn 원소가 퇴적물 상부 및 지표수와 퇴적물의 경계부분으로 분산되고 있음을 지시한다. 한편, 이러한 결과를 근거로, 회동저수지 퇴적물과 이 지역의 토양층과의 경계는 위치에 따라 15-31 cm 정도 일 것으로 추정된다.

3.3. 미량원소의 지구화학적 존재형태의 수직적 특성

미량원소의 존재형태 단계별 용출함량을 보면, 호저퇴적물의 깊이별 Zn과 Mn의 존재형태는 FI (exchangeable fraction)과 FV (residual fraction)이 깊이에 따라 증가하였으나, FII (carbonate fraction), FIII (reducible fraction) 및 FIV (organic and sulfide fraction)은 감소하였다. 이는 퇴적 후 탄산염광물, 비정질 산화광물 및 유기물 형태로 존재하는 Zn과 Mn이 용해됨에 따라 양이온교환형으로 존재하는 형태가 증가하고 있음을 지시한다. 그러나 Cu과 Fe의 경우 호저퇴적물의 깊이에 따라 모든 형태의 함량이 뚜렷하게 증가되고 있다. Ni과 Cr은 각각 FI, FIII, FV 및 FIII, FIV, FV에서만 용출되었으나 깊이에 따라 용출함량이 증가하였다.

3.4. 미량원소의 호저퇴적물-간극수 분산특성

퇴적 후 간극수와 퇴적물의 화학적 반응에 따른 퇴적물-간극수 미량원소의 분산특성

을 겔보기분산계수(apparent distribution coefficient: $K_D = [MS]/[ML]$)을 이용하여 추정하였다. 여기서 [MS]과 [ML]은 각각 퇴적물에 함유된 미량원소 함량과 간극수에서의 용해된 미량원소 함량을 나타내며, K_D 값은 자연로그(log)로 표시하였다. 간극수의 Fe 함량은 콜로이드 형태로 존재하는 함량이 많음으로 알려져 있으므로 Fe의 겔보기분산계수 값을 계산하지 않았다(Lee et al., 1997). 간극수에서 Pb, Ni 및 Cd 함량이 검출되지 않았으므로 이들 원소의 겔보기분산계수 값을 계산할 수 없었으며, 퇴적 후 간극수에 이온형태로 존재하기 보다는 퇴적물에 흡착 혹은 미량성분으로 존재하는 것으로 추정된다. Zn, Cu 및 Mn의 겔보기분산계수값은 각각 3.59-4.30, 2.66-3.02, 2.14-2.60이었다. 겔보기분산계수 값을 이용한 각 미량원소의 상대적인 이동도(mobility)를 추정하면 Pb, Ni, Cd는 입자형태(particulate)로 수반되고 이동도가 높은 순서로 표시하면 $Mn > Cu > Zn$ 임을 지시한다.

4. 결론

회동저수지 호저퇴적물의 미량원소 함량은 공간적으로 저수지 입구에서 중앙으로 갈수록 함량이 감소하는 경향이 관찰되었으며, 평균 아연 $231.8 \pm 30.8 \mu\text{g/g}$, 납 $58.4 \pm 4.1 \mu\text{g/g}$, 구리 $119.0 \pm 272.4 \mu\text{g/g}$, 니켈 $15.7 \pm 3.3 \mu\text{g/g}$, 크롬 $24.9 \pm 4.4 \mu\text{g/g}$ 및 카드뮴 $1.6 \pm 0.3 \mu\text{g/g}$ 이었다. 그러나 비소는 검출되지 않았다. 퇴적물에 함유된 미량원소 함량은 코아시료의 깊이에 따라 Zn, Mn 함량은 일반적으로 감소하며, Pb, Cr, Cd 함량은 대체로 일정한 함량을 보이고, Cu, Ni, Fe 함량은 증가하는 경향을 보이고 있다. 간극수에 용해된 원소 중에서 가장 함량이 높은 것은 $Fe > Mn > Cu > Zn$ 이었으며, 일반적으로 코아시료의 상부로부터 하부로 갈수록 감소하는 경향이 관찰되었다. 겔보기분산계수 값을 이용한 각 미량원소의 상대적인 이동도를 추정하면 Pb, Ni, Cd는 입자형태로 수반되고 $Mn > Cu > Zn$ 임을 지시한다.

5. 참고문헌

- 1) Lee, P.K., Baillif, P., Touray, J.C., Ildefonse, J.P., 1997, Heavy metal contamination of settling particles in a retention pond along the A-71 motorway in Sologne, France, *Sci. Total Environ.*, 201, 1-15.
- 2) Lee, P.K., Touray, J.C., 1998, Characteristics of polluted artificial soil localized on a motorway border and effects of acidification on the leaching behavior of heavy metals(Pb, Zn, Cd), *Water Res.*, 32, 3425-3435.
- 3) Lee, P.K., Yu, Y.H., Yun, S.T., Bernhard Mayer, 2005, Metal contamination and solid phase partitioning of metals in urban roadside sediments, *Chemosphere*, 60, 672-689.
- 4) Nriagu, J.O., Pacyna, J.M., 1988, Quantitative assessment of world-wide contamination of air, water and soils by trace metals, *Nature* 333, 134-139.