

프랑스 A-71 고속도로변 토양과 부유퇴적물의
중금속 거동 및 오염에 관한 연구

이평구

한국자원연구소 환경지질부

**The Environmental Pollution and Geochemical Behavior of
Heavy Metals in Roadside Soil and Settling Particles from
Retention Pond on A-71 Motorway, France**

Pyeong-Koo Lee

Dept. of Environmental Geology, Korea Institute of Geology, Mining & Materials

ABSTRACT

Retention ponds have been dug along some of the motorways in France to minimize environmental pollution by preventing pollutants from spreading over the surrounding area. A series of studies have been conducted to determine the physicochemical characteristics of the particles settling down in such a pond to evaluate the effectiveness of the pond as a trap for heavy metals such as Pb, Zn and Cd. The highly contaminated roadside soil and the uncontaminated background soil were also studied for comparison. The settling particles exhibited heavy metal concentrations of 2 to 8 times as much as the background Sologne soil, depending on the metal species. However, the heavy metal concentrations in the roadside soil were 7 to 26 times higher than those in the settling particles. Sequential extraction experiments illustrated that the highly contaminated roadside soil consisted mainly of the readily soluble fractions (FII, FIII and FIV) for all three heavy metals, but little FV which is hardly soluble. The proportion of FV considerably increased up to one third of the total in the settling particles for Pb and Zn. This result as well as the large concentration differences between the roadside soil and the settling particles indicates that most of the heavy metals were lost to the surroundings even before reaching the retention pond. Cd exhibited somewhat different behavior in that the most soluble FI, which is negligible for Pb and Zn, occupied as much as one fourth of the total in the roadside soil. In addition, FV for Cd did not increase in the settling particles.

key word : motorway, retention pond, roadside soil, heavy metals, pollution

요 약 문

고속도로변에 설치된 간이정화시설은 drainage system의 일부분으로 우기에 빗물의 양을 조절하고 고속도로 노면에서 운반되어 간이정화시설에 유입된 오염된 입자를 침전, 제거시키기 위해 설치되었다. 빗물에 입자상태로 이동된 납, 아연, 카드뮴을 제거하기 위해 설치된 간이정화시설의 효과를 평가하기 위해 수리지질학적 연구 및 부유퇴적물의 물리화학적 특성을 규명하기 위한 연구가 수행되었다. 부유퇴적물과 비교하기 위해 심하게 오염된 도로변토양과 오염되지 않은 background soil에 대해서도 연구가 수행되었다. 부유퇴적물의 중금속함량은 background Sologne soil에 비해 원소에 따라 2~8배 높게 나타났다. 그러나, 도로변토양의 중금속함량은 부유퇴적물에 비해 7~26배 높게 나타났다. Sequential extraction methods (Tessier et al., 1979)를 이용하여 분석한 결과 심하게 오염된 도로변토양에 존재하는 납, 아연, 카드뮴은 대부분 쉽게 용해될 수 있는 상태 (Fraction FII, FIII)로 존재하며 반면에 규산염광물과 수반되는 금속함량의 비율은 매우 낮았다. 부유퇴적물에서는 규산염광물과 수반되는 금속함량이 전체 금속함량의 1/3까지 크게 증가하였다. 납과 아연은 fraction FI에서 거의 용해되지 않았는 반면에 (전체 함량의 약 3%) 카드뮴은 가장 용해성이 높은 fraction FI("exchangeable")에서 상당량이 용해되었으며 특히 도로변토양의 경우 전체 카드뮴 함량의 1/4을 차지하였다. 도로변토양과 부유퇴적물사이의 중금속함량 차이가 매우 큰 것은 중금속의 대부분이 간이정화시설에 이르기전에 고속도로변과 배수로 일부에 축적되어 모두 상실되었기 때문이다.

주제어 : 고속도로, 간이정화시설, 도로변토양, 중금속, 오염

1. 서 론

수계에 존재하는 퇴적물은 오염물질을 제거하는 제거자로서 역할을 담당하고 있지만 퇴적물이 오염물질을 제거할 수 있는 한계를 초과하거나 수계의 물리화학적 환경의 변화에 따라 제거하였던 오염물질을 다시 물에 탈착 또는 용해시킴으로써 수계를 오염시키는 2차적인 오염원으로서도 역할을 하고 있다¹⁾²⁾. 한편, 산업공단지역 및 대도시지역³⁾ 등의 토양과 현생퇴적물의 중금속오염은 매우 심각하여 농작물을 재배할 수 있는 한계를 초과한 지역이 점점 늘어나고 있고 그 경작지에서 생산된 농작물의 오염상태도 우려할 수준에 이르렀다.

고속도로변이나 대도시지역의 도로변토양

(roadside soil)과 먼지 (street dust)는 자동차 배기가스, 휘발류 및 각종 윤활류 등의 유기물질과 중금속 (Pb, Zn, Cd)오염에 노출되어 있다⁴⁾⁵⁾⁶⁾. 오염물질은 녹균, 윤활류 유출, 타이어, 자동차 배기가스, 오래된 밧데리에서 유출된 물질, 자동차사고 등에서 기인된다⁴⁾⁶⁾. 특히 장마와 같은 우기에는 이들 오염된 고체입자들이 빗물에 의해 씻겨 이동하여 도로변 배수로에 축적되고 나아가 하천과 강의 퇴적물을 오염시키는 주요원인이 되고 있다. 그러나 국내에서는 오염된 입자가 하천과 강으로 유입되는 것을 막기위한 시설물이 도시주변에 일부 설치되어 있으나 고속도로변에는 제반시설이 미비된 형편이다.

고속도로에서 흘러오는 빗물은 유기물질과 중금속으로 오염되어 있으며 오염물질의 존재상

태는 입자상태 (particulate form) 혹은 용해된 상태 (dissolved form)이다. 그러므로 오염된 빗물이 강이나 하천에 흘러들어가면 지표수와 퇴적물을 직접적으로 오염시키기 때문에 빗물에 존재하는 오염물질을 제거하기 위해 프랑스 주요 고속도로에는 간이정화시설을 설치하고 있다. 간이정화시설을 설치하는 중요한 목적은 고속도로에서 유입되는 빗물의 양을 조절하고 물이 간이정화시설에 체류하는 시간을 늘려 빗물에 의해 운반된 입자상태의 세립질 오염물질을 퇴적시키고 동시에 용해된 상태로 존재하는 오염물질을 부유물에 흡착시켜 빗물을 정화시킴으로써 간이정화시설을 통과한 빗물의 수질을 오염되지 않은 하천수의 수질에 맞게하여 하천오염을 방지하는 것이다. 그러므로, 프랑스의 주요고속도로에는 간이정화시설을 일정한 간격으로 고속도로변에 설치하고 있으며 간이정화시설은 retention pond와 모래침전조 (sand filter)로 구성되어 있거나 경우에 따라 휘발류 등의 유기물질을 제거하기 위한 시설을 모래침전조 대신에 설치하기도 한다. 그러나, 간이정화시설을 설치한 10년후 지금까지 간이정화시설의 퇴적물에 대한 중금속오염은 연구된 바 없으며 오염확산방지를 위해 설치하는 간이정화시설의 효과를 평가한 기존자료도 없다.

이 연구의 목적은 연구기간동안 (1993년 10월 ~ 1995년 12월) 간이정화시설에 유입되는 퇴적물의 양과 시공간적 및 입도별 중금속함량의 변화를 조사하고 부유퇴적물 (suspended matter)의 자정능력을 평가하는 데 있다.

2. 실험방법

연구대상 간이정화시설은 프랑스 오를레앙 남쪽 약 20km 지점인 "Les Ardilleres" 지역의 A-71 고속도로변에 위치해 있다. 고속도로와 간이정화시설을 연결시키는 배수로는 Sologne Formation

에 땅을 파서 설치하였기 때문에 간이정화시설에 유입되는 부유퇴적물은 이 층의 토양에 의한 영향을 직접적으로 받을 것으로 예상된다.

2.1 시료채취 방법

부유퇴적물은 연구대상 간이정화시설의 밑바닥에 stainless steel plates (반경 22.5cm)를 간이정화시설 축방향으로 4군데 (trap P1, P2, P3, P4) 설치하여 주기적으로 9회에 걸쳐 채취하였다 (Fig. 1). 회수된 부유퇴적물은 315 μ m으로 체질 (sieving)한 뒤 60 $^{\circ}$ C에서 2일 동안 건조하여 무게를 측정하였다. 간이정화시설에서 회수된 부유퇴적물의 중금속함량과 비교하기 위해 고속도로 갓길에 축적된 오염된 토양을 9차례에 걸쳐 각기 다른 곳에서 채취하였으며 세곳에서는 횡단면상으로 1m 지점까지 25cm 간격으로 (0cm, 25cm, 50cm, 75cm) 지표에서 5cm 깊이까지 오염된 토양을 채취하였다. 오염되지 않은 background soil은 간이정화시설에서 제일 가까운 곳에서 hand auger를 이용하여 1m까지 간이시추를 실시하여 채취하였으며 4개로 구분하였다 (0~25cm, 25~50cm, 50~75cm, 75~100cm).

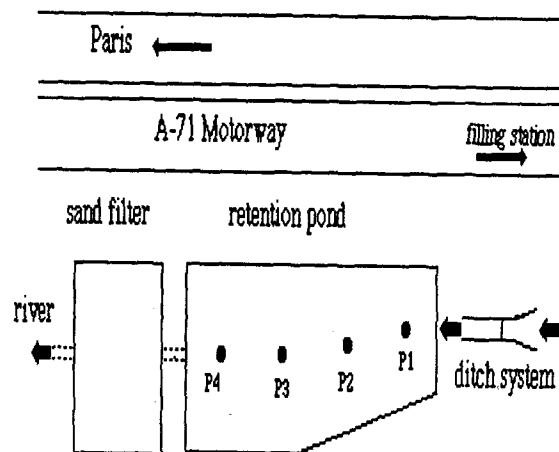


Fig. 1. Localization of the studied retention pond on the A-71 Motorway at Les Ardilleres, Sologne France.

한편, 1994년 5월부터 1996년 1월 까지 16차례에 걸쳐 연구대상 간이정화시설에 유입된 지표수를 간이정화시설의 입구와 출구 및 모래침전조의 출구에서 채취하여 음이온과 중금속함량을 측정하였다. 채취된 시료는 현지에서 pH를 측정하고 질산을 이용하여 산성화하였다. 지표수의 중금속함량을 측정하기전에 실내에서 0.22 μ m Nuclepore filter를 이용하여 여과하였다.

2.2 입도분석

일반적으로 세립질 토양의 표면적이 조립질 토양보다 크므로 미량금속을 흡착할 수 있는 면적을 보다 많이 갖고 있기 때문에⁷⁾ 조립질에 비해 미량금속함량이 현저히 높은 것으로 알려져 있다^{8,9)}.

각 입도별 중금속함량을 분석하기 위해 부유퇴적물 2시료, 도로변토양 1시료와 Sologne soil 2시료를 입도분리한 뒤 화학분석을 실시하여 중금속함량을 결정하였다. 부유퇴적물의 경우 trap P1의 시료를 선택한 이유는 빗물과 함께 배수로를 통해 유입된 부유퇴적물이 간이정화시설의 입구인 trap P1에서 대부분 퇴적됨으로써 오염원 (Sologne soil 또는 도로변토양)에 의한 영향을 가장 민감하게 받기 때문이다. 또한, traps P2, P3, P4의 시료의 입도분석결과 84%가 20 μ m이하로 입도가 중금속함량에 영향을 미치지 않았기 때문이다. 선택된 시료는 습식 sieving을 이용한 입도분석을 하였으며 6개의 입도로 분리하였다 : 400 μ m < ϕ < 1600 μ m, 200 μ m < ϕ < 400 μ m, 100 μ m < ϕ < 200 μ m, 40 μ m < ϕ < 100 μ m, 20 μ m < ϕ < 40 μ m, ϕ < 20 μ m.

2.3 Sequential Extraction Method

토양과 퇴적물에 함유된 중금속은 여러 고체 입자와 수반되어 있다. 예를 들어, 중금속의 존재상태는 광물표면에 흡착, 광물형태로 침전, 탄산염광물, 산화광물, 혹은 황화광물 등과 공동

침전, 퇴적물중 유기물과 결합, 기타 규산염광물의 입자격자 사이에 수반된 상태로 존재하는 것이 일반적이다. 그러므로, 퇴적물중에 존재하는 중금속의 지화학적 존재상태 (geochemical speciation)를 알기위한 분석방법으로 많은 sequential chemical extraction methods가 제시되었다^{10,11)}. 그러나 어떤 방법도 선택적인 용해 (selectivity)와 재흡착 (readsorption)의 문제점을 극복하지 못하였다^{12,13,14,15)}. 또한, 중금속은 비정질 또는 입자표면에 콜로이드 상태로도 존재할 수 있으며 퇴적물중에 함유된 중금속은 일반적으로 매우 함량이 낮기 때문에 선택적으로 화학처리하여 퇴적물 중에 존재하는 중금속의 지화학적인 존재상태를 규명하기에는 어렵다.

그럼에도 불구하고 본연구에서는 간이정화시설에서 채취된 부유퇴적물, 도로변토양, Sologne soil에 대한 체계적인 연구와 각 시료에서의 중금속의 지화학적인 존재상태를 비교할 목적으로 1g의 시료를 취하여 sequential extraction methods¹⁰⁾를 이용하여 분석하였으며 분석방법을 요약하면 다음과 같다.

- fraction FI : "exchangeable" ; 1M MgCl₂, pH7,
- fraction FII : "bound to carbonate", 1M CH₃COONa, HOAc로 pH5 조절, 5시간,
- fraction FIII : "bound to amorphous Fe, Mn hydroxides", 0.04M NH₂OH·HCl + 25% HOAc, pH2, 96 $^{\circ}$ C, 6시간,
- fraction FIV : "bound to organic matters and sulfides", 30% H₂O₂ + 0.02M HNO₃, 85 $^{\circ}$ C, 5시간, 3.2M NH₄OAc + 20% HNO₃, 30분,
- fraction FV : "residual", HNO₃ + HClO₄, 증발, 6N HCl, 30분.

한편, 전함량분석은 sequential extraction methods로 분석한 결과 (fraction FI에서 fraction FV의 총 합계)와 비교하기위해 fraction

FV와 같은 방법으로 분석하였다. 전함량분석결과와 sequential extraction methods의 합계와의 오차범위는 약 10%였다¹⁶⁾.

2.4 실험기기

퇴적물과 토양의 총 탄소함량과 유기탄소함량은 LECO CS225를 이용하여 분석하였으며 유기탄소함량은 시료를 염산으로 처리하여 탄산염광물을 제거한 뒤 분석하였다. 시료의 광물학적 성분은 PHILIPS PW/1050 diffractometer (Cu K α)를 이용하여 규명하였다. 부유퇴적물의 입도분석은 Coulter LS-130 laser light particle sizer를 사용하였다. 토양, 퇴적물 및 지표수의 중금속함량은 polarized Zeeman background correction device가 장치된 Atomic Absorption Spectrophotometer (HITACHI Z-8100)를 이용하였으며, Pb, Zn, Fe, Mn은 air-acetylene flame, Pb, Cd은 graphite furnace 방식으로 각각 분석하였으며 graphite furnace의 analytical sensitivity는 1ppb이다. 사용된 시약은 analytical grade (Prolabo 또는 Merck) 였고, AAS 분석시 사용된 Pb, Zn, Cd, Fe, Mn standard metal solution은 1,000ppm stock solution (Merck) 이었다. 탈이온수를 얻기위해 Milli-Q Millipore system (Type 1)을 전 분석과정에 사용하였다.

3. 실험결과

3.1 수리지질 및 수리지화학 결과

3.1.1 Piezometer 및 수리지질

고속도로변 하천수와 우물에서 sulfate ion (SO $_4^{2-}$) 함량이 다소 높은 경향이 있어¹⁶⁾ 자동차의 배기가스에 기인된 것인지를 평가하기 위해 6~10m 깊이의 piezometer를 4곳에 설치하였다. 그 결과 연구대상 간이정화시설 부근 토양은 제 4기 지층으로 사질, 사질점토 및 점토층이 교호된 전형적인 Sologne Formation에 해당된다. 대

수층은 약 3.5~6.5m 깊이에 존재하며 대수층의 발달상태로 추정된 지하수 유동방향은 NNE 방향이었다. 한편, 연구대상 간이정화시설의 부피는 460m 3 이고 표면적은 약 500m 2 이며 간이정화시설에 유입유출된 지표수의 총량은 약 55,000m 3 ~58,000m 3 이다. 따라서, 간이정화시설의 물은 약 120~126회 교환된 것으로 추정되며 유입된 물이 간이정화시설에 체류하는 기간은 평균 약 3일로 추정된다. 그러나, 연구기간 중 유입된 물의 양은 계절적으로 변화가 매우 심하며 평균 1.84L/S, 최대 46.7L/S으로 기록되었고 건조기인 여름에는 유입량이 기록되지 않았다.

3.1.2 추적자시험 (Tracer test)

추적자시험을 실시한 목적은 수용성 오염물질의 운송특성과 물의 유입량과의 관계를 이해함으로써 유입된 오염물질의 거동연구와 고속도로에서 빈번하게 발생하는 교통사고로 유입될 수 있는 휘발류 및 유해성 유기물질을 관리 조절하는데 필요한 자료를 얻기 위하여 실시하였다. 간이정화시설과 모래침전조를 대상으로 추적자시험을 2회에 걸쳐 물의 유입량이 각각 10L/S, 0.2L/S일 때 실시하였으며 사용된 추적자는 rhodamine WT이다. 10L/S에서 추적자시험을 실시한 결과를 Table 1에 정리하였다.

Table 1. Summary of major results of tracer test.

	retention pond	sand filter
T1 (hours)	2.44	0.47
Vmax (m/h)	34.81	85.71
T2 (hours)	377.16	591.48
T3 (hours)	7.13	3.94
R (%)	83.8	84.1
T4 (hours)	36.35	11.75

T1 : times of first restitution, Vmax : velocity of first restitution, T2 : duration of restitution, T3 : times of transit, R : ratios of restitution of tracer, T4 : mean duration of stay.

결과를 요약하면, 고속도로에서 사고로 인해 유출된 오염물질이 간이정화시설에 유입되어 모래침전조의 출구까지 도달하는 시간은 물의 유입량이 10L/S일 때 약 3시간, 0.2L/S일 때 약 30시간으로 측정되었다.

3.1.3 간이정화시설에서 채취된 지표수의 음이온 및 중금속함량

채취된 지표수의 음이온과 중금속함량 분석결과를 프랑스의 식수와 수자원 한계기준 및 오염되지 않은 하천의 중금속함량과 비교하였으며 Table 2에 정리하였다.

Table 2. Mean concentration of anions and dissolved heavy metals in the water of the retention pond (sampling period : 25/05/1994~06/01/1996)

	pH	SM (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	Pb (µg/L)	Zn (µg/L)	Cd (µg/L)
EBD	7.41	16.8	144	18.8	17.4	0.72	44.9	0.73
SBD	7.83	23.2	119	16.4	12.1	0.59	44.5	0.35
SFS	7.23	6.3	109	15.4	11.1	0.56	41.1	0.37
Lena (France) ¹⁷⁾	-	-	-	-	-	0.02	0.35	0.005
unpolluted Swiss river ¹⁸⁾	-	-	-	-	-	0.3~1.4	7~14	0.07~0.25
Drinking water (France)	6.5~9	-	200	250	50	50	5000	5
Water Resource (France)	-	-	250	250	100	50	5000	5

EBD : entrance of retention pond ; SBD : output of retention pond ; SFS : output of sand filter.

연구기간 동안 지표수의 pH값은 평균적으로 7.2~7.8이었으며 조류의 부영양화 기간동안에는 CO₂의 소비가 증가된 결과로 최대값은 9.9까지 측정되었다. 부영양화 기간동안 증가된 미세한 조류에 기인하여 지표수 중에 함유된 부유물질함량은 간이정화시설 입구보다 출구에서 증가되었다. 모래침전조는 부유물질을 제거하는 데 효과가 큰 것으로 나타났다. 겨울철에 대량 살포

되는 CaCl₂의 영향에 기인하여 고속도로 주변에는 지표수 중 Cl⁻함량이 매우 높은 것이 특징으로 간이정화시설에서는 Cl⁻함량이 낮아지는 데 비해 모래침전조에서는 변화가 없었다.

Pb, Cd함량은 간이정화시설 입구에서 모래침전조의 출구로 가면서 감소하는 반면에, Zn 함량은 일정하였다. 이 결과는 간이정화시설과 모래침전조가 오염물질을 제거하는 효과가 금속원소에 따라 다르다는 것을 의미한다. 간이정화시설에 유입되어 하천으로 흐르는 지표수의 중금속함량은 오염되지 않은 강물보다 Zn, Cd 함량만이 약간 높은 것으로 나타났으나 채취된 지표수의 중금속함량은 모두 식수수질 한계함량기준치보다 낮았다.

3.2 퇴적물의 특징과 중금속함량

3.2.1 시료의 특성

(1) 부유퇴적물의 유입량

간이정화시설 밑바닥에 설치된 4개의 traps (P1, P2, P3, P4)를 이용하여 회수한 부유퇴적물을 채취기간별로 일일유입량을 계산하여 Fig. 2에 정리하였다. 간이정화시설 입구에서 가까운 trap P1에서 회수된 퇴적물의 양은 하루 약 0.2~7g으로 계절과 기후에 따라 변화가 심한 반면에 trap P3과 P4에서 회수된 부유퇴적물의 일일퇴적량은 상대적으로 일정한 편이다. 연구기간동안 퇴적된 부유퇴적물의 총량은 약 13톤이며 하루 15.7kg의 퇴적물이 유입되었다. 부유물의 평균퇴적속도 ($8.5 \pm 2 \text{g/m}^2/\text{day}$)와 퇴적물의 수분함량을 약 80%라 가정하여 계산한 결과 최근에 간이정화시설에 축적되는 퇴적물의 두께는 연간 약 0.5cm이었다.

(2) 광물학적 특징

부유퇴적물과 Sologne soil의 광물성분이 매우 유사한 것이 특징으로 주구성광물은 석영과 점토광물 (kaolinite, montmorillonite)이고 부성분 광물로는 장석과 약간의 운모류가 관찰되었다.

탄산염광물 (방해석과 dolomite)이 상당량 함유된 도로변토양과 달리 부유퇴적물에는 탄산염광물이 관찰되지 않았으며 산화철망간광물 등도 X-선회절분석에서 관찰되지 않았다. 이는 이들 광물의 양이 매우 적은 것에 기인하거나 비정질의 상태로 존재하기 때문인 것으로 보인다. Trap P2, P3, P4에 비교하면 trap P1에서 회수된 퇴적물에 석영과 장석이 매우 우세하였다.

(3) 유기탄소 함량

간이정화시설에서 채취된 부유퇴적물의 유기탄소 함량은 1.25%~6.91% (평균 3.62%) 인 반면에 무기탄소함량은 무시할 정도이다. 고속도로변에서 채취된 도로변토양은 부유퇴적물보다 유기탄소 함량이 높으며 (최대 10.6%), Sologne soil의 유기탄소 함량은 0.11%~1.2%로 다른 두 시료에 비해 매우 낮았다.

(4) 입도분석결과

Sologne soil의 입도분석 결과를 요약하면 시료 채취 심도에 따라 silt size와 fine sand size의 입도분포비율의 변화가 심하지 않은 반면에 clay와 coarse sand size의 입도분포비율은 심도에 따라 큰 변화가 관찰되었다 : 즉, Sologne soil의 상부 (0~15cm)는 silty sand로 분류될 수 있는 반면에 하부로 내려갈수록 clay의 분포비율이 높아져 105cm~115cm 부근에서는 silty clay로 분류된다. 간이정화시설에 설치된 traps P1, P2, P3, P4에서 채취된 부유퇴적물의 입도분석은 Coulter LS~130 laser light particle sizer를 이용하였다. 부유퇴적물의 입도조성비율은 trap P1에서 채취된 시료를 제외하고는 traps P2, P3, P4에서 채취된 시료는 서로 매우 유사하였다. 즉 부유퇴적물의 평균 65.5%가 입도 $2\mu\text{m} < \phi < 20\mu\text{m}$ 에 속하며, $\phi < 2\mu\text{m}$, $20\mu\text{m} < \phi < 50\mu\text{m}$, $\phi > 50\mu\text{m}$ 의 입도성분비는 각각 18.8%, 13.5% 및 2.2%이었다. 따라서, 부유퇴적물은 silty clay로 분류할 수 있다. 고속도로변에서 채취된 도로변토양을 입도분석한 결과, 도로변토양은 silty sand로 구분되었다.

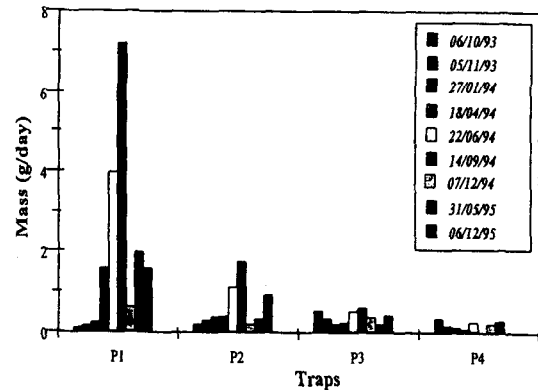


Fig. 2. Sedimentation rates of each trap on the different sampling date.

3.2.2 토양과 부유퇴적물의 중금속함량

부유퇴적물, Sologne soil, 도로변토양의 평균 중금속함량을 Table 3에 정리하였으며 프랑스의 토양의 평균 미량원소 함량과 비교하였다. 도로변토양은 Pb, Zn, Cd 함량이 매우 높은 것이 특징이며 Sologne soil에 비교하면 각각 61배, 85배, 54배 높다. 프랑스 A-71 고속도로에서 채취한 도로변토양의 중금속함량은 영국의 일부 고속도로주변 토양과 도심지역의 도로변 토양과 유사하였다 (Table 3).

Table 3. Metal concentrations (mean values) in settling particles, French soil, Sologne soils, roadside soils compared to those in street dust and roadside soils in England.

Heavy Metals	Mean contents in soils, France ¹⁹⁾	Sologne soils (12 samples)	Settling particles (32 samples)	Roadside soils (9 samples)	Street Dust England ⁹⁾	M1 Motorway England ²⁰⁾
Pb(μg/g)	30.0	24.0	55.0	1456.0	1620~1710	895~1604
Zn(μg/g)	50.0	34.0	141.0	2861.0	975~2050	1760~2020
Cd(μg/g)	0.5	0.05	0.39	2.72	4.6~8.1	3.8~6.8

부유퇴적물의 평균중금속함량은 Sologne soil에 비해 다소 높지만 도로변토양에 비하면

매우 낮다(Table 3). 한편, trap P1 (간이정화시설의 입구)에 퇴적되는 퇴적물과 수반된 중금속 함량이 다른 traps (P2, P3, P4)에 비해 비교적 높게 나타났다 (Table 4). 급격히 증가한 지표수의 유입으로 인해 trap P1에서 회수된 퇴적물의 양이 급격히 증가된 바 있는데, 이때 중금속의 함량은 퇴적물중 석영과 장석의 양이 급격히 증가된 것에 기인하여 다른 traps에 비해 낮았다. 반면에, 다른 traps (P2, P3, P4)에서 회수된 퇴적물의 중금속함량은 연구기간동안 거의 일정하였으며 이 결과는 퇴적물의 양과 입자크기가 계절에 영향을 거의 받지 않고 일정한 것에 기인한다¹⁶⁾.

Table 4. Mean concentration of Pb, Zn and Cd in settling particles

Traps	Pb ($\mu\text{g/g}$)	Zn ($\mu\text{g/g}$)	Cd ($\mu\text{g/g}$)
P1	62.2	177.3	0.38
P2	52.3	131.9	0.33
P3	53.3	121.4	0.34
P4	57.2	162.3	0.34

3.2.3 입도별 중금속함량

각 입도별 중금속함량은 sequential extraction method¹⁰⁾를 이용하여 분석하였으며, 이결과를 Table 5에 정리하였다. 일반적으로 입도가 작아짐에 따라 중금속함량은 증가하였으며 특히 입도 $20\mu\text{m}$ 이하 시료에서의 중금속함량은 크게 증가하였다. 도로변토양의 각 입도별 중금속함량은 부유퇴적물과 Sologne soil에 비해 매우 높으며 부유퇴적물에 비해 Pb 50배, Zn 40배, Cd 17배 높다. 도로변토양의 중금속함량은 부유퇴적물과는 달리 입도 차이에 따라 중금속함량의 차이가 매우 크며 $\phi < 20\mu\text{m}$ 시료의 Pb, Zn, Cd 함량은 $400\mu\text{m} < \phi < 1600\mu\text{m}$ 시료와 비교할 때 각각 5.3배, 18.8배, 11.2배 높은 함량을 나타내었다.

이결과는 원소별로 fraction FIII 혹은 FIV에서 용해된 함량이 증가된 것에 기인하며 입도 $20\mu\text{m}$ 이하의 입자가 금속오염물질을 이동하는데 중요한 역할을 담당하고 있었다. 한편, 다른 두 시료와 달리 도로변토양의 경우 석영과 장석으로 구성된 sand size의 입도에서도 Pb, Zn, Cd 함량이 높은 것은 석영과 장석의 입자표면에 피복된 철망간수산화철 광물에 흡착되었거나 공동침전된 것에 기인한다고 사료된다.

Table 5. Distribution of metals in various particle size groups of different soil samples

	Pb ($\mu\text{g/g}$)	Zn ($\mu\text{g/g}$)	Cd ($\mu\text{g/g}$)	Mn ($\mu\text{g/g}$)	Fe (mg/g)
Settling particles					
400~1600 μm	9	6	0.03	11	1.14
200~400 μm	10	7	0.04	12	1.63
100~200 μm	17	27	0.05	30	5.01
40~100 μm	29	49	0.07	47	6.66
20~40 μm	24	47	0.08	43	4.60
<20 μm	73	168	0.30	260	19.36
Soil of Sologne					
400~1600 μm	12	11	0.03	6	0.52
200~400 μm	9	14	0.02	11	0.69
100~200 μm	22	13	0.03	57	2.12
40~100 μm	31	26	0.04	120	3.55
20~40 μm	34	41	0.05	94	3.85
<20 μm	58	76	0.11	391	16.4
Roadside soil					
400~1600 μm	551	354	0.46	227	21.1
200~400 μm	873	571	1.17	227	20.1
100~200 μm	1101	873	1.82	291	26.9
40~100 μm	1135	1323	3.22	384	26.0
20~40 μm	1131	2367	3.33	453	20.0
<20 μm	2915	6650	5.15	978	33.7

3.2.4 Sequential Extraction 실험결과

부유퇴적물, 도로변토양, Sologne soil를 대상으로 sequential extraction method (Tessier et al., 1979 ; fraction FI, FII, FIII, FIV, FV)를 이용하여 분석한 결과를 각 fraction별로 Pb, Zn 및 Cd 함량을 Fig. 3에 정리하였고 각 성분별 특성은

아래와 같다.

(1) Pb

도로변토양에서의 Pb의 대부분은 fractions FIII, FII, FIV의 순서로 용출되었으며 fraction FV에서 용출된 납의 함량은 전체 납함량의 약 4%로 매우 적었다. 부유퇴적물과 Sologne soil의 경우 Pb의 지화학적인 존재상태가 서로 매우 유사하며, 전체 Pb 함량의 35~38%가 fraction FV에서 용출되어 fraction FIII (전체의 22~37%)과 함께 Pb를 운반하는 중요한 운반자로서 역할을 하고 있는 반면에 도로변토양에 비교할 때 fraction FIII와 FII의 상대적인 중요성이 감소

하였다.

한편, 부유퇴적물과 도로변토양에서와 달리, fraction FI (exchangeable fraction)에서 용출되는 Sologne soil의 Pb함량은 전체함량의 20.9%를 차지하여 fraction FV, FIII와 함께 중요한 운반자 역할을 하고 있었다.

(2) Zn

Zn의 지화학적 존재상태는 일반적으로 Pb와 유사하였다. Zn을 운반하는 중요한 fraction은 부유퇴적물과 Sologne soil의 경우 fraction FV인 데 반해 심하게 오염된 토양인 도로변토양의 경우 fraction FII, FIII가 중요한 역할을 하고 있

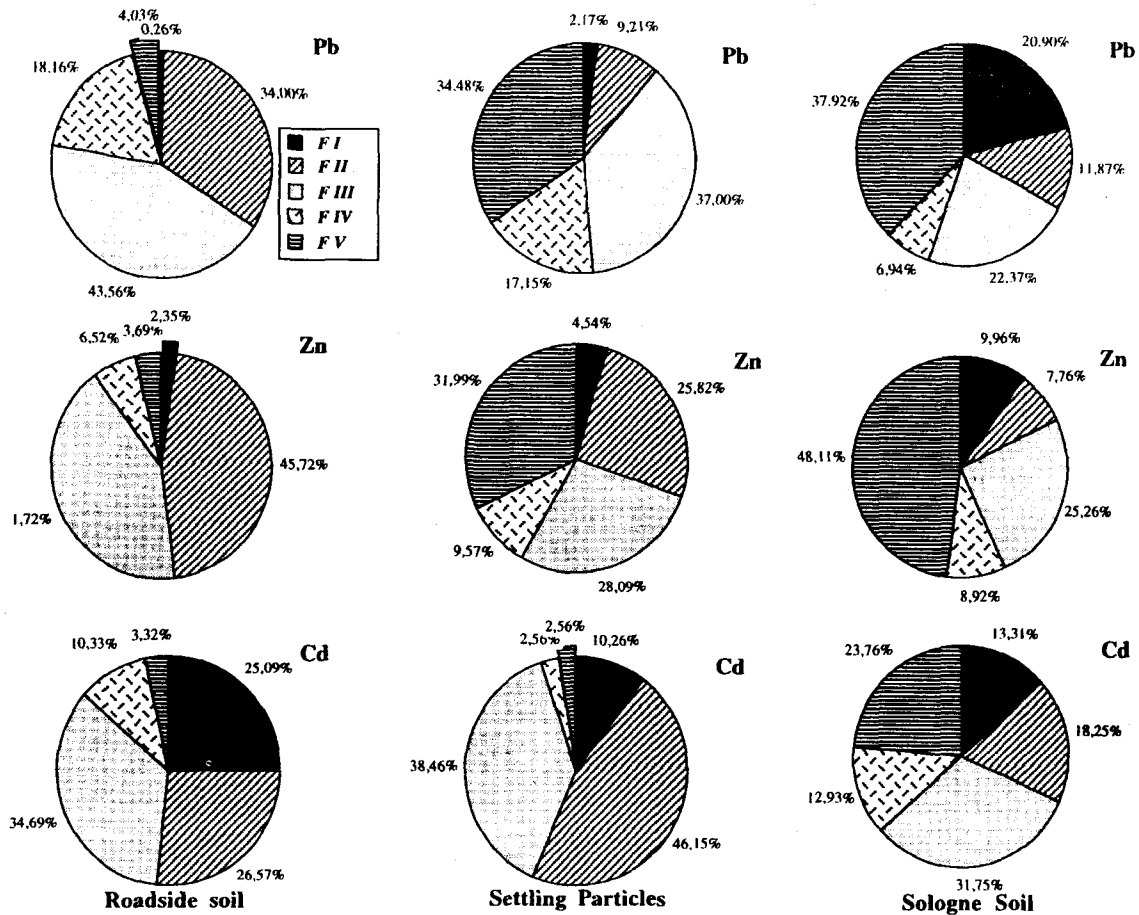


Fig. 3. Partitioning of Pb, Zn and Cd within different fractions (FI-FV) in settling particles. Comparison with Sologne soil and roadside soil.

었다. 3종류 시료를 비교한 결과 시료의 오염된 정도가 심해질수록 fraction FII와 FIII가 중요한 운반자 역할을 하고 있었다.

(3) Cd

Cd의 지화학적 존재상태는 시료의 종류에 관계없이 fraction FII와 FIII가 중요하였다. 한편, 도로변토양의 경우 Cd은 양이온교환에 의해 용출되는 fraction FI이 상대적으로 중요한 운반자의 역할을 하고 있었으며 Harrison et al. (1981)⁹⁾의 결과와도 일치한다.

4. 토 의

연구기간동안 간이정화시설에 유입된 지표수의 양과 지표수에 용해된 상태로 존재하는 Pb, Zn 및 Cd 함량 (Table 2)을 근거로 계산하면 용해된 상태로 간이정화시설에 유입 유출된 금속량은 각각 40g, 2,536g 및 41g 이다. 한편, 부유 퇴적물과 함께 입자의 형태로 간이정화시설에 유입되는 중금속의 함량은 연구기간 동안에 회수된 부유퇴적물의 총량과 부유퇴적물의 중금속 함량을 기초로 하였으며 Pb, Zn, Cd의 하루 추정 유입량은 각각 0.9g, 2.1g과 6mg이다.

토양에 함유된 미량중금속을 지화학적으로 혹은 구성광물별로 선택적인 추출을 한다는 것은 매우 어렵다¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾. 그러나, 부유퇴적물의 경우, fraction FIV에서 용출되는 중금속함량과 퇴적물의 유기탄소함량 사이에 직선상의 양의 상관관계를 갖고 있어 selective extraction method의 필요성을 시사하였으며 (Fig. 4), 유기탄소 함량(%)/당 Pb와 Zn 함량은 각각 2.5ppm/%과 3.3ppm/%이었다. 이러한 결과는 Pb는 유연휘발류에 첨가된 납, Zn은 자동차 타이어에 첨가된 ZnO에 기인되는 것으로 생각된다. 위의 결과와 달리, 도로변토양에 존재하는 유기탄소는 biocompound 뿐만이 아니라 아스팔트와 자동차타이어의 미세한 입자들이 상당

량 혼합되어 있기 때문에 유기탄소함량과 fraction FIV에서 용해된 중금속함량과의 상관관계가 없었다.

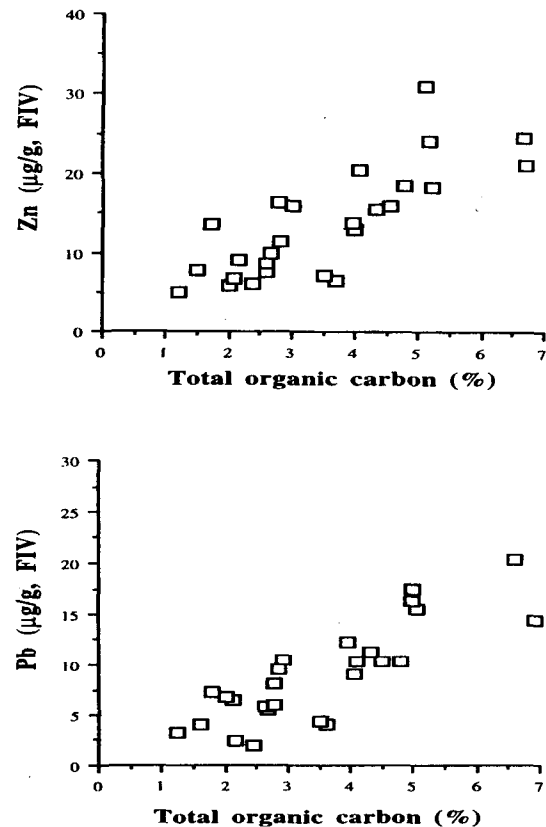


Fig. 4. Correlation between Pb and Zn from fraction FIV and particulate organic carbon content.

계절적으로 자동차통행량의 변화가 심한데도 불구하고, 연구기간동안 채취된 부유퇴적물의 Pb, Zn함량은 계절적으로 거의 변화없이 일정하며, Cd은 계절적으로 4, 5월에 미약한 함량의 변화가 인지 되었지만 모두 1ppm 이하였다 (Fig. 5). 이 결과는 입도분석 및 광물화학적 결과에서와 같이 간이정화시설에 유입되는 부유퇴적물의 중금속함량이 고속도로변의 오염된 토양에 의해 영향을 받은 것이 아니라 Sologne soil에 의해 크게 영향을 받기 때문인 것으로 보인다.

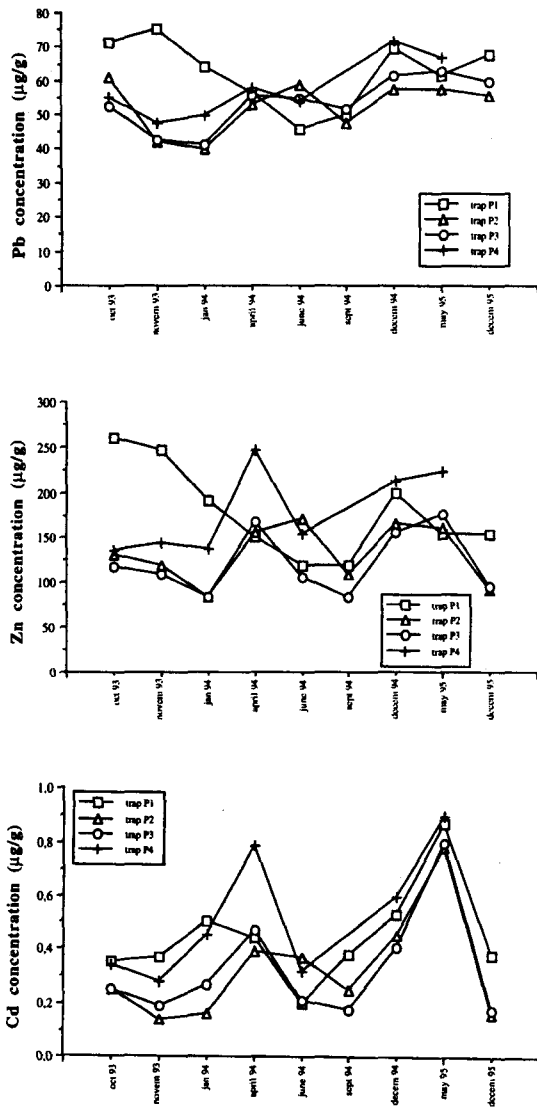


Fig. 5. Variation through time of Pb, Zn and Cd contents in settling particles (from October 1993 to December 1995).

고속도로상 아스팔트양단의 경계선으로부터 1m 범위내에서 25cm 간격으로 채취한 도로변토양의 중금속함량을 채취거리별로 평균값으로 Table 6에 요약하였다. 도로변토양의 Pb, Zn, Cd의 함량은 25~50cm 되는 곳에서 가장 높았으며 이후 급속하게 감소하여 1m 이상 떨어진 거리에서 채취된 시료의 중금속함량은 Sologne

soil과 유사하였다. 이는 약 1m 지점에 자갈크기의 석회석으로 구성된 인위적인 차단장벽이 있어 빗물이 더 이상 흐르지 않고 스며들었기 때문이다. 한편, 영국의 M6 고속도로를 대상으로 Pb, Cd, Cu의 오염확산범위를 연구한 결과에 의하면 고속도로로부터 거리에 따라 중금속함량이 급속히 감소하여 중금속의 오염은 고속도로부터 20~40m까지 좁은 범위내에 한정되어 있다고 하였다²¹⁾.

Table 6. Mean concentrations of metals in the soil within 1m from the A-71 motorway.

distance	Pb (µg/g)	Zn (µg/g)	Cd (µg/g)	Mn (µg/g)	Fe (mg/g)
0 cm	1302	2503	2.78	577	25.97
25 cm	1504	4023	3.07	499	21.69
50 cm	1127	1834	1.92	402	17.15
75 cm	680	1048	1.15	321	14.26

한편, 고속도로변에 간이정화시설을 설치한 것은 앞서 언급한 바와 같이 빗물에 의해 씻겨 이동되는 오염물질을 배수로를 통해 간이정화시설에 유입되게 함으로써 오염물질이 주변환경으로 확산되는 것을 방지할 목적이었으므로 도로변토양과 부유퇴적물의 중금속함량은 유사하여야 한다. 그러나, 입도 $\phi < 315\mu\text{m}$ (Table 3) 및 $\phi < 20\mu\text{m}$ (Table 5)의 도로변토양과 부유퇴적물 사이의 중금속함량의 차이가 매우 크다. 이 결과는 프랑스 A-71고속도로의 경우, 자동차 배기가스, 자동차 타이어 등에서 발생되는 중금속오염물질들이 빗물에 씻겨 배수로를 통해 부유퇴적물로 간이정화시설에 유입되는 양이 극히 적거나 혹은 유입되지 않음을 의미한다. 첫째, 빗물이 갓길의 토양으로 흐르지 않도록 구조물을 설치하지 않았던 것에 기인하여 상당량의 빗물이 고속도로 주변토양으로 이동하고 그 결과로 오염된 물질이 도로변에 축적되었기 때문이다. 둘째, 배수구가 아스팔트나 시멘트로 만들어지지 않았기 때문에 배수로내 오염되지 않은 토양과 혼합되어 희석되고 오염물질의 대부분이 배수로에 침

전되어 있기 때문이다. 프랑스 르망 (Leman) 지역의 A-81 고속도로변에 설치된 간이정화시설의 경우, A-71 고속도로와 달리 아스팔트로 만든 배수로가 고속도로 중앙분리대에 위치하고 간이정화시설도 시멘트로 만들었다. 그 결과, 간이정화시설의 부유퇴적물과 도로변토양의 중금속함량과 광물성분이 서로 유사하였다²²⁾.

5. 결 론

프랑스 A-71 고속도로변 오를레앙 (Orleans) 20km 남쪽 "Les Ardilleres" 지역에 위치한 간이정화시설을 선정하여 수리지질학적 및 수리지화학적인 측면에서 검토하고 간이정화시설에 유입된 부유퇴적물의 오염상태를 도로변토양과 Sologne soil과 비교하여 연구하였다.

빗물에 의해 유입된 퇴적물의 양은 연구기간 동안 약 13톤으로 하루 약 15.7kg이 유입되었다. 지표수의 수질은 프랑스 식수한계허용치보다 크게 낮으나 오염되지 않은 하천과 비교할 때 Zn와 Cd이 오염되어 있었다. 지역적인 강우량과 자동차 통행량의 계절적인 변화에도 불구하고 빗물에 의해 유입된 부유퇴적물의 중금속함량은 계절적으로 변화가 인지되지 않았다. 지표수에 용해된 상태와 부유퇴적물과 수반된 입자형태로 간이정화시설에 유입되는 납과 아연함량을 비교한 결과 납은 입자형태로 운반되는 반면에 아연은 용해된 상태로 운반되어 하천으로 유입되는 것으로 밝혀졌다. 도로변토양의 Pb, Zn, Cd함량은 프랑스 토양오염 우려수준보다 매우 높아 오염상태가 심각하며 부유퇴적물과 Sologne soil의 경우 토양오염 우려수준보다 낮다. 자동차통행에 의한 고속도로변 토양의 중금속오염은 도로변 1m 지점까지 매우 심각한 상태이며 오염된 토양과 입자는 빗물에 의해 운반되지 않고 도로변과 배수로의 일부에 한해 국부적으로 축적되고 있었다. 입도분석된 시료의 중금속함량을 측

정한 결과 세립질 ($\phi < 20\mu\text{m}$)일수록 중금속함량이 급격히 증가하였으며 오염물질을 이동시키는 주요운반자의 역할을 담당하고 있었다.

오염된 도로변토양의 Pb, Zn, Cd은 대부분 fractions FII, FIII 및 FIV에서 용해되며 규산염 광물과 수반된 중금속은 매우 미약하였다. 부유퇴적물과 Sologne soil의 경우 Pb, Zn는 Fraction FV와 FIII에서 대부분 용해되어 규산염 광물과 비정질의 산화철망간광물이 주요 운반자의 역할을 하고 있었다. 탄산염광물을 함유한 도로변토양과는 달리 buffer capacity가 없는 부유퇴적물의 Fraction FII와 FIII에 수반된 중금속은 약한 산성비에서도 쉽게 용해될 수 있었다.

간이정화시설의 효과를 높이기 위하여 고속도로 갓길에 빗물을 모으기 위한 구조물과 배수로를 시멘트로 설치할 필요가 있다고 판단된다.

참 고 문 헌

1. Salomons, W., and Forstner, U. "Metals in Hydrocycle", Springer, Berlin Heidelberg, New York, (1984).
2. Helios-Rybicka, E. "Heavy metal partitioning in polluted river and sea sediment : Clay Minerals Effects", *Miner. Petrogr. Acta.*, 35-A, pp.297~305 (1992).
3. Siddle, R.C., Chambers, J.C., and Amacher, M. "Fate of heavy metals in an abandoned lead-zinc tailings pond: II. Sediment", *J. Environ. Qual.*, 20, pp.752~758 (1991).
4. Harrison, R.M., and Wilson, S.J. "The Chemical Composition of Highway Drainage water: II. Chemical Associations of Metals in the Suspended Sediment", *Sci. Total Environ.*, 43, pp.79~87 (1985).
5. Harrison, R.M., Laxen, D.P., and Wilson, S.J. "Chemical Associations of Lead, Cadmium,

- Copper, and Zinc in Street Dusts and Roadside soil", *Environ. Sci. Technol.*, 15, pp. 1378~1383 (1981).
6. Hewitt, C.N., and Rashed, M.B. "An Integrated Budget for Selected Pollutants for a Major Rural Highway", *Sci. Total Environ.*, 93, pp.375~384 (1990).
 7. Jenne, E.A. "Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soil and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides". In *Trace Inorganic in Water*, ed. R.A. Baker, *Adv. Chem. Ser., No. 73, American Chemical Society*, pp.337~387 (1968).
 8. Bertin, C., and Bourg, A.C.M. "Trends in the Heavy Metal Content (Pb, Cd, Zn) of River Sediments in the Drainage Basin of Smelting Activities", *Wat. Res.*, 29 (7), pp.1729~1736 (1995).
 9. Combest, K.B. "Trace Metals in Sediment : Spatial Trends and Sorption Processes", *Water Resources Bulletin*, 27, pp.19~28 (1991).
 10. Tessier, A., Campell, P.G.C., and Bisson, M. "Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals", *Anal. Chem.*, 51, pp.844~851 (1979).
 11. Kersten, M., and Forstner, U. "Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediment", *Water Sci. Technol.*, 18, pp.121~130 (1986).
 12. Kheboian, C., and Bauer, C.F. "Accuracy of Selective Extraction Procedures for Metal Speciation in Model Aquatic sediment", *Anal. Chem.*, 59, pp.1417~1423 (1987).
 13. Tipping, E., Hetherington, N.B., and Hilton, J. "Artifacts in the Use of Selective Chemical Extraction To Determine Distributions of Metals between Oxides of Manganese and Iron", *Anal. Chem.*, 57, pp.1944~1946 (1985).
 14. Rapin, F., Tessier, A., Campell, P.G.C., and Carignan, R. "Potential Artifacts in the Determination of Metal Partitioning in sediment by a Sequential Extraction Procedure", *Environ. Sci. Technol.*, 20, pp. 836~840 (1986).
 15. Belzile, N., Lecomte, P., and Tessier, A. "Testing Readsorption of Trace Elements during Partial Chemical Extraction of Bottom Sediments", *Environ. Sci. Technol.*, 23, pp. 1015~1020 (1989).
 16. Lee, P.K. , Doctoral thesis, Univ. of Orleans, France, pp.284 (1996).
 17. Cossa, D., Meybeck, M., Idlafkih, Z., and Blombed, B. "Etude Pilote des Apports en Contaminants par la Seine", Rapport final IFREMER, pp.151 (1994).
 18. Sigg, L. "Les Metaux Lourds dans Les Cours d'Eau", *Nouvelles de l'EAWAG* no. 32F, pp.32~34 (1992).
 19. Godin, P. "Les sources de pollution des sols: Essai de quantification des risques due aux sediments traces", *Science du Sol*, 2, pp.73~87 (1983).
 20. Ellis, J.B., and Revitt, D.M. "Incidence of Heavy Metals in Street Surface Sediments : Solubility and Grain Size Studies", *Water, Air, and Soil Pollution*, 17, pp.87~100 (1982).
 21. Harrison, R.M., and Johnston, W.R. "Deposition Fluxes of Lead, Cadmium, Copper and Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAH) on the verges of Major Highway", *Sci. Total Environ.*, 46, pp.121~13 (1985).

22. Lee, P.K., Touray, J.C., Baillif, P., and Lepiller, M. "Contamination of recent sediment by Pb, Zn and Cd in relation with motoring : French examples", in *PASAVA J. et al., eds., Mineral Deposits : From Their Origin to Their Environmental Impacts, Proceedings of the third biennial SGA Meeting, Prague*, pp.671~674 (1995).