

서울시 도로변의 빗물받이에서 채취한 하수슬러지의 중금속 오염 평가

이평구* · 윤성택** · 최상훈*** · 최병영**

The Assessment of Heavy Metal Pollution in Sewage Sludges from Gully Pots Alongside Some Main Roads in Seoul, Korea

Pyeong-Koo Lee*, Seong-Taek Yun**, Sang-Hoon Choi***
and Byoung-Young Choi**

ABSTRACT: Gully pot is a part of urban drainage system to buffer the runoff water fluxes from road to rivers and to minimize environmental pollution by preventing pollutants from spreading over the surrounding area. A series of studies have been carried out concerning the physicochemical characteristics of the sewage sludge sediments settling down in such a gully pot in order to evaluate the contamination for heavy metals such as Pb, Zn, Cu and Cd. The roadside soil and sewage sludge samples from gully pots were characterized by XRD analyses and sequential extraction experiments. Sewage sludges are characterized by very high concentrations of heavy metals (mean concentrations : Zn 2595.7 $\mu\text{g/g}$; Cd 9.8 $\mu\text{g/g}$; Cu 602.5 $\mu\text{g/g}$; Pb 265.0 $\mu\text{g/g}$), because of a long-term accumulation of vehicle- and industrial-related pollutants. Mean Zn concentration in Yeouido (3873 $\mu\text{g/g}$) and Junggu (3262 $\mu\text{g/g}$) areas are 4-5 times higher than those in Dobonggu area, suggesting that Zn may be derived from automobile traffic (including the rubber of automobile tires). The mean concentrations of Cu and Cr are very significantly high in Junggu and Gurogu areas, possibly due to the industrial activities in these areas. The low Pb levels throughout the whole study areas in Seoul can be accounted for the use of unleaded gasoline since 1987. Sequential extraction experiments illustrate that a major part of Zn is bound to FII and FIIL, representing about 88% of the total Zn concentration. Fraction IV, related to organic matter, is mostly significant for Cu accounting for 60% of the total Cu, and FII is next in importance. The main carriers of Pb are the fractions III, II and FIV, and in that order. The behavior of Cd is quite different from other elements (Zn, Cu, Pb), and most of the Cd is associated with FV. Changes in the physicochemical environments (such as acidification) may result in severe environmental pollution of surface water and rivers with respect to heavy metals (especially Zn and Cu).

서 론

도로변에 설치된 drainage system의 주요 기능은 우기에 도로에서 흘러오는 빗물을 관리하는 것이지만,

* 한국자연연구소 자연재해방재연구단 (Center for Natural Hazard Prevention Research (CNHPR), Korea Institute of geology, Mining & Materials, Taejon 305-350, Korea), E-mail: pklee@kigam.re.kr

** 고려대학교 지구환경과학과 (Department of Earth & Env. Sci., Korea University, Seoul 136-701, Korea)

*** 충북대학교 지구환경과학과 (Department of Earth & Environmental Science, Chungbuk University, Cheongju 361-260, Korea)

미량 중금속은 물론 휘발유 등과 같은 유기물질에 오염된 먼지와 토양을 집진 제거시켜 오염확산을 최소화하는 중요한 역할도 한다. 대도시 도로변에서 발생되는 오염 물질은 도로에서 마모된 물질, 유출된 윤활유, 마모된 타이어, 자동차 배기가스, 오래된 빗데리에서 유출된 물질 및 자동차사고 등에 기인하는 것으로 알려지고 있으며 (Harrison and Wilson, 1985; Hewitt and Rashed, 1990; Lee *et al.*, 1997a), 이외에 상업, 산업 활동 및 거주지역에서 발생되어 버려지거나 적치된 쓰레기 등에서 기인된다. 여름철 장마기간 동안 도시지역의 도로에서 발생하는 빗물은

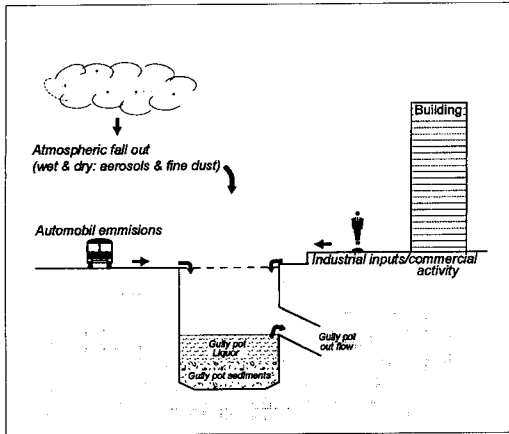


Fig. 1. Schematic representation of gully pot, with indication of major sources of heavy metal contamination.

wet 및 dry deposition의 형태로 퇴적되었던 각종 오염물질을 씻어내기 때문에 하천의 퇴적물과 지하수/지표수를 오염시키므로 최근 중요한 환경오염문제로서 새로운 관심을 끌고 있다 (Ellis and Revitt, 1982; Oberts, 1985; Hoffman *et al.*, 1985; Dempsey *et al.*, 1993; Lee *et al.*, 1997b; Lee and Touray, 1998). 도로변에 설치된 빗물받이 (gully pot)로 유입되는 퇴적물에 함유된 중금속원소의 기원은 매우 다양하며 폭풍우 기간동안 유입되는 오염물질의 양도 시공간적으로 매우 불규칙하다. 도로변에 설치된 빗물받이에 유입되는 중금속원소의 주요 원인은 Fig. 1과 같이 요약될 수 있다.

유럽에서는 오염된 빗물로부터 야기될 수 있는 중금속오염으로부터 수질보전을 위한 runoff water에 대한 관리 및 처리 방법에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다 (Verbanck, 1990; Benoist and Lijklema, 1990). 미국에서는 1978년부터 1983년까지 수행된 Nationwide Urban Runoff Program (NURP)를 통해 지방정부 및 연방정부 차원에서 비점오염원에 대한 연구가 이루어졌다 (Dempsey *et al.*, 1993). 또한, 산성비에 의해 도로변 빗물받이와 하천 등의 수계환경이 산성화되어 중금속과 유기물질로 오염된 퇴적물로부터 오염물질을 탈착 혹은 용해시켜 2차적으로 수계를 오염시키는 것으로 알려지고 있다 (Davis and Leckie, 1978; Carignan and Tessier, 1988, Lee and Touray, 1998). 서울의 경우도 97년에 기록된 빗물의 평균 pH 값이 5.4이며 최저 3.5로 기록된 바 있으나 (환경부, 1998) 산성비에 의해 용출된 중금속과 유기물질의 오염확산 연구는 현재까지 전무한 실

정이다.

서울과 같은 대도시 지역에는 인구와 경제활동의 증가에 기인되어 최근 교통량이 크게 증가되고 있는 실정이며, 이로 인하여 대도시의 대기 (특히, 중금속과 유기물질에 오염된 미세한 먼지의 증가 등)와 수질오염은 더욱 악화되고 있다. 그러나, 도로 및 주거환경의 먼지와 하수슬러지의 중금속 및 독성 유기물질의 오염 실태는 자세히 조사되지 않은 실정이다.

이 연구의 목적은 도로변에 설치된 빗물받이로 유입되는 퇴적물 (하수슬러지) 중의 중금속과 유기물 함량을 조사하고 Sequential extraction method (Tessier *et al.*, 1979)를 이용하여 구성광물과의 화학적 수반관계를 연구함으로써 퇴적된 이후 하수슬러지에서 일어나는 각 미량금속원소의 상대적인 이동도 (relative mobility)를 규명하는 데 있다.

시료채취 및 실험

시료채취

도로에 축적된 토양 혹은 먼지에 오염된 중금속의 함량을 분석하기 위해 도로변에 설치된 빗물받이에 퇴적된 퇴적물 (하수슬러지)을 채취하였다. 시료채취 지역은 크게 상가지역, 공단지역, 거주지역 등으로 구분하였다. 상가지역으로는 서울시 중구 청계천, 을지로, 퇴계로 및 남산 1호, 3호 터널에서 40개 하수슬러지 시료를 채취하였다 (Fig. 2). 청계천은 각종 금속도구를 제작하여 판매하는 상가가 가장 많이 밀집되어 있는 지역이며 12개의 시료를 채취하였다. 을지로는 청계천과 유사하게 각종 공구와 타일 상가 및 인쇄소가 많은 지역으로 11개시료를 채취하였다. 퇴계로는 금속 제품을 취급하는 상가는 없으나 상업활동이 높아 교통이 항상 혼잡한 지역으로 8개시료가 채취되었다. 장충공원의 언덕길과 남산 1, 3호 터널은 주거와 상업활동이 없는 지역으로 자동차 통행에 의한 오염과 밀접히 관련될 것으로 판단되어 각각 2개와 8개 시료를 채취하였다. 사무실이 밀집된 상가지역으로는 영등포구 여의도 일대를 대상지역으로 선정하여 9개 하수슬러지 시료를 채취하였다 (Fig. 3). 공단지역으로는 구로구 제2 및 3공단 지역을 대상으로 하수슬러지 (16 시료)와 도로변 토양시료 (8개)를 채취하였다 (Fig. 4). 한편, 상가지역과 비교하기 위해 선정된 거주지역은 도봉구 쌍문동 일대로 6개의 시료가 채취되었다 (Fig. 5).

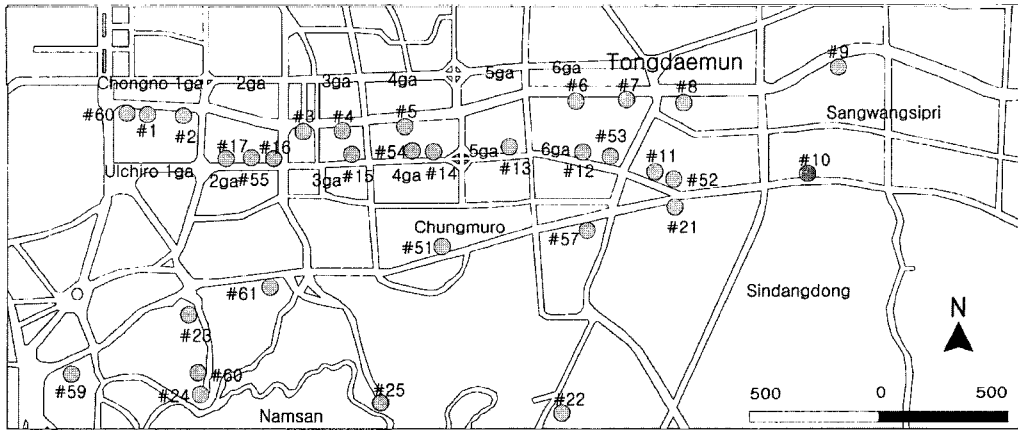


Fig. 2. Location of sampling sites in Junggu area.

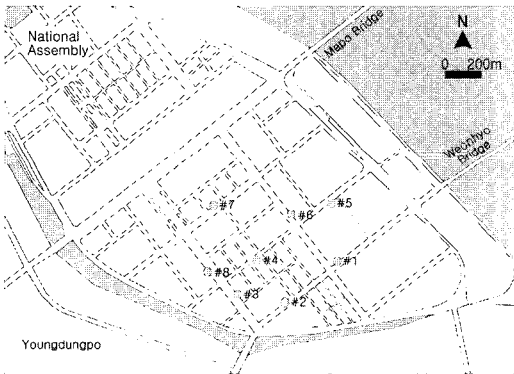


Fig. 3. Location of sampling sites in Yeouido area.

채취된 퇴적물은 미리 산용액으로 세척한 고밀도 폴리에틸렌 시료병에 담아 아이스박스에 보관하였다. 시료채취는 1998년 4월 28일과 1998년 11월 2일, 2번에 걸쳐 일주일간 실시되었다. 1998년 11월 2일에 채취된 시료는 구청에서 실시한 도로변 정화사업의 일환으로 수행된 청소로 인해 시료 채취에 어려움이 있었으며 특히, 구로구의 경우는 시료채취가 불가능하여 도로노면에서 토양과 먼지를 쓸어 채취하였다. 채취된 퇴적물은 2 mm 체로 여과한 뒤 50과 100 mesh 체로 여과하여 60°C에서 2일 동안 건조하였다. 100 mesh 체를 통과한 시료를 대상으로 구성광물 연구 및 중금속과 유기물질 함량을 분석하였다.

화학분석

전함량분석

전함량분석 방법은 sequential extraction methods

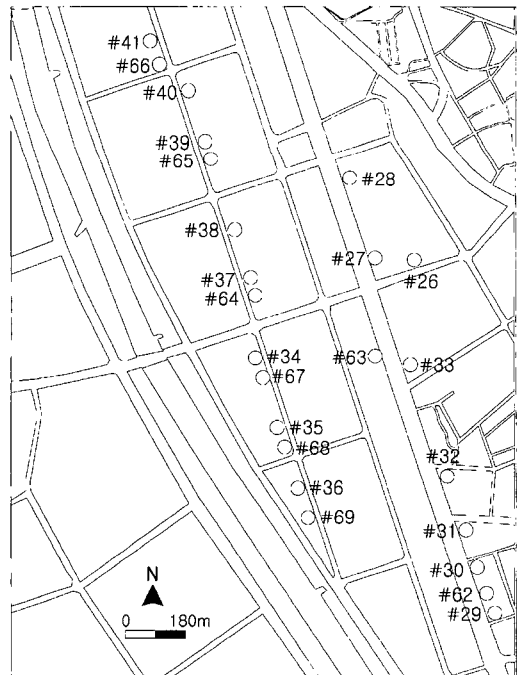


Fig. 4. Location of sampling sites in Gurogu area.

로 분석한 결과 (fraction FI-fraction FV의 총 합계)와 비교하기 위해 sequential extraction methods의 fraction V와 같은 방법으로 분석하였다. 전함량분석 결과와 sequential extraction methods의 합계와의 편차 범위는 약 5~15%이다.

Sequential Extraction Method

Sequential extraction method는 하수슬러지 및 도

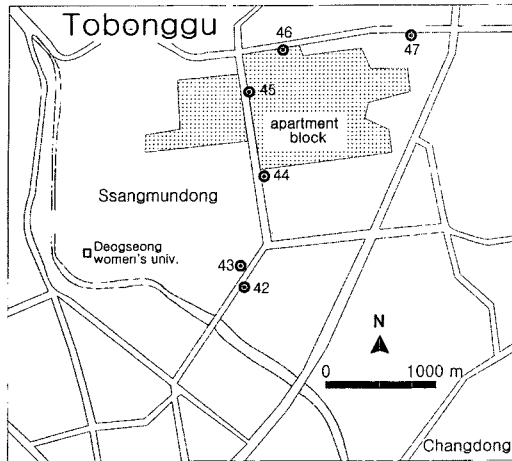


Fig. 5. Location of sampling sites in Dobonggu area.

로변 토양 시료에서의 중금속의 지화학적 존재상태를 비교하고, 각 중금속원소의 상대적인 mobility를 규명하여 하수슬러지를 토양의 지력회복에 사용할 때 발생할 수 있는 2차적인 중금속오염의 가능성을 평가하기 위해 수행되었다. 하수슬러지와 도로변 토양시료 1g를 취하여 Tessier *et al.*, (1979)를 이용하여 전처리 하였다. 각 단계에서 회수된 슬러지는 다음 단계에서 분석하기 위해 deionized water로 세척하여 각 fraction 단계에서의 오염을 최소화하였으며 blank samples로 분석을 보정하였다.

실험기

중금속함량의 분석은 ICP-AES (Perkin-Elmer Optima 3000XL)를 이용하였으며 분석조건은 RF Power 1300 watt, Plasma Flow 15 L/min, Coolant Flow 0.5 L/min, Nebulizer Flow 0.8 L/min 이었다. 사용된 시약은 analytical grade (Prolabo 또는 Merck)였고, ICP 분석시 사용된 Pb, Zn, Cd, Fe, Mn의 standard metal solution은 1,000 ppm stock solution (Merck)을 희석하여 사용하였다. 전 분석과정에 이용된 탈이온수를 얻기 위해 Milli-Q Millipore system을 사용하였다. 퇴적물과 토양의 총 탄소함량과 유기탄소함량은 LECO CS225를 이용하여 분석하였으며, 유기탄소함량은 시료를 묽은 염산으로 처리하여 탄산염광물을 제거한 뒤 분석하였다. 시료의 광물학적 조성을 분석하기 위해서는 PHILIPS XPERT MPD Diffractometer (Cu K α ; 40KV, 25 mA)를 이용하였다.

결 과

시료의 특성

광물조성

도로변에서 채취한 오염된 하수슬러지와 도로변토양의 주 구성광물은 석영, 장석류 및 점토광물 (Kaolinite, Montmorillonite)로 구성되어 있으며, 부성분광물로 탄산염광물 (방해석, 백운석)과 백운모 등이 산출된다. 이의 소량으로 녹니석과 각섬석이 관찰된다. 산화철, 망간 광물은 X-선회절 분석에서 관찰되지 않았지만 화학 전처리시 산화철의 존재가 확인되었다. 이는 이들 광물의 양이 매우 적거나 비정질의 상태로 존재하기 때문인 것으로 보인다. 서울시 중구, 구로구 및 도봉구에서 채취된 하수슬러지는 silty sand로 분류할 수 있다.

탄소 함량

서울시 중구, 구로구, 여의도 및 도봉구에서 채취한 하수슬러지와 도로변 토양시료의 총탄소 함량은 평균 8.48%이다. 서울시 중구 주요도로 (청계천, 을지로, 퇴계로 및 남산 1,3호 터널)변에서 채취된 시료의 총 탄소함량 (Total carbon)은 2.77~19.79% (평균 9.98%)로 연구 조사된 서울시 행정구역 중에서 가장 높은 총탄소함량을 나타냈다. 구로구에서 채취된 시료의 총 탄소함량은 2.54~13.84% (평균 7.04%)이었으며, 영등포구 여의도에서 채취된 시료는 2.46~10.60% (평균 7.64%)의 범위를 보였다. 도봉구의 경우는 2.32~5.39% (평균 3.87%)로 조사된 행정구역 중 가장 낮은 값을 나타냈다 (이평구, 1999).

하수슬러지와 도로변 토양의 중금속 함량

하수슬러지와 도로변 토양시료의 중금속 함량

도로변 먼지와 토양의 중금속오염을 평가하기 위해 서울시 중구, 구로구, 여의도 및 도봉구에서 79개 하수슬러지가 채취되었다. 하수슬러지와 토양시료의 중금속 및 미량원소 (Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Zn)의 함량을 Table 1에 정리하였다.

연구조사된 지역 중에서 가장 높은 Zn 함량을 보인 것은 영등포구 여의도와 중구에서 채취된 하수슬러지로 평균함량은 3262 $\mu\text{g/g}$ ~3873 $\mu\text{g/g}$ 로서 도봉구의 평균함량에 비해 4~5배 높게 나타났다. 하수슬러지의 Cu와 Cr의 평균함량이 가장 높은 지역은 중구와 구로구이며 도봉구보다 2~3배 높게 나타났다 (Table 1).

Table 1. Mean concentrations of heavy metals in sewage sludges and roadside soil.

	Cd	Co	Cr	Cu	Pb	Zn
Dobong-gu (6)*	4.0-13.5 6.6	4.2-7.2 5.9	45.0-106.5 67.4	114.9-536.1 242.5	81.1-317.2 163.0	433.1-1370 796.9
Jung-gu (40)*	5.9-25.7 10.1	5.2-38.3 11.7	25.4-1423.9 212.7	84.6-4306.9 745.0	89.0-1549.6 343.5	259.8-12435.1 3262.3
Guro-gu (24)*	6.5-17.6 10.2	11.0-93.7 22.0	64.2-358.3 137.7	172.1-2058.3 596.7	139.0-336.2 192.3	367.0-4391.7 1455.2
Yeouido (9)*	7.1-13.3 9.8	8.3-33.1 13.5	44.8-124.9 77.6	3.8-336.2 224.3	57.7-238.6 177.2	460-10017.5 3873.4

* : number of sample

Table 2. Average of the concentrations of Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Zn, Fe and Mn in sewage sludges and roadside soil in Junggu area, Seoul.

	Cd	Co	Cr	Cu	Pb	Zn	Fe	Mn
청계천 (12)*	11.7	12.1	326.5	757.6	516.9	4268.1	43490.0	464.4
을지로 (11)*	11.2	11.8	224.5	1228.8	251.1	2318.7	38170.9	449.1
퇴계로(8)*	8.8	9.9	80.1	380.9	312.9	3768.2	32391.1	468.6
3호 터널입구 (2)*	8.7	8.4	79.3	387.2	267.1	2571.9	39694.7	437.9
3호 터널 (4)*	7.4	9.0	82.6	352.5	247.1	2177.7	33402.7	420.6
1호 터널 (2)*	8.3	25.5	99.3	879.8	225.0	2265.3	38404.5	485.5
장충공원언덕 (2)*	8.3	10.0	71.7	285.7	235.0	6408.2	35993.9	422.3

* : number of sample

Cd의 평균 함량은 중구, 구로구 및 여의도가 다소 높으나 큰 차이는 볼 수 없었다. Pb의 평균함량은 중구가 평균 343.5 µg/g으로 다른 지역 (163~192.3 µg/g) 보다 더 오염되었다.

행정구역별 중금속오염

중구

하수슬러지의 Zn 함량은 259.8~12435.1 µg/g으로 변화가 매우 심하며 평균 함량은 3262.3 µg/g으로 여의도 지역 다음으로 높다. 중구지역에서 Zn 오염이 매우 심각한 곳은 청계천 6가 지역으로 11407.3~12435.1 µg/g이었고, 동대문운동장 옆에서 채취한 시료 (805.9 µg/g)와 퇴계로 대한극장 앞에서 채취한 시료 (259.8 µg/g)를 제외하면 전시료 (37개 시료)의 Zn 함량은 1100 µg/g 이상을 나타내고 있다 (이평구, 1999).

장충공원의 언덕길에서 채취한 하수슬러지의 Zn평균 함량은 6408.2 µg/g으로 청계천 (4268.1 µg/g), 을지로 (2318.7 µg/g) 및 퇴계로 (3768.2 µg/g)에서 채취된 시료의 평균 Zn함량보다 더 높게 나타났다. 장충동지역의 언덕길은 도로변 양옆이 주거 혹은 상업활동의 영향을 적게 받은 산림지역이므로 Zn오염은 자동차 타이어에 기인된 것으로 판단된다 (Table 2). 한편, 남산 1, 3호 터널에서 채취한 도로변 토양의 평균 Zn 함량은 2177.7~2571.9 µg/g으로 중구의 도로변에서 채취된

시료의 평균 함량보다 낮은 값을 보여주며, 이는 조립질의 석영과 장석의 함량이 상대적으로 높아 희석된 결과로 판단된다.

Cu 함량은 최저 84.6 µg/g에서 최대 4306.9 µg/g의 범위에 있으며 평균 함량은 745.0 µg/g이다 (Table 1). 을지로에서 채취된 시료의 평균 Cu 함량은 1228.8 µg/g으로 가장 높았으며 퇴계로와 장충공원 언덕길의 평균 Cu함량과 비교할 때 2~4배 높다. Zn의 평균함량이 장충공원 언덕길에서 채취된 시료에서 높게 나타난 결과와는 달리, Cu 함량이 을지로와 청계천에서 높은 원인은 철과 같은 금속제품의 제작 및 산업활동에 의한 오염이 매우 중요하게 작용한 결과임을 지시한다. 남산 1, 3호 터널에서 채취한 토양시료의 평균 Cu 함량은 각각 352.5과 879.8 µg/g 이었으며 금속관련 산업활동이 비교적 적은 퇴계로와 유사한 Cu 오염 특징을 보여주고 있다 (Table 2).

중구에서 채취된 하수슬러지의 Cr의 함량은 최소 25.4 µg/g에서 최대 1423.9 µg/g으로 변화가 심하며 평균은 212.7 µg/g이다 (Table 1). Cr오염의 특징은 Cu와 마찬가지로 청계천 (평균 326.5 µg/g)과 을지로 (224.5 µg/g)의 시료의 평균 함량이 높았으며 퇴계로 및 장충공원 언덕길과 남산 1, 3호 터널의 평균함량 (71.7~99.3 µg/g)보다 3~4배 높은 값을 보여주고 있다. Cr 오염은 자동차의 통행량과 직접적으로 관계없으며

산업활동에 의한 오염이 매우 중요하게 작용한 것을 지시한다 (Table 2). 중구에서 채취된 하수슬러지의 Co의 함량은 5.2 µg/g~38.3 µg/g으로 매우 규칙적으로 나타나며 (평균: 11.7 µg/g) 주요 도로별 Co 함량의 변화는 매우 크지 않은 것이 다른 중금속원소와 다른 특징이다 (Table 2).

채취된 하수슬러지의 Cd 함량은 5.9~25.7 µg/g의 범위를 나타내며 평균은 10.1 µg/g이다 (Table 1). 청계천과 을지로에서 채취된 하수슬러지의 평균 함량이 11.2~11.7 µg/g으로 교통혼잡지역인 퇴계로와 남산 1, 3호 터널 및 장충동 언덕길의 하수슬러지의 Cd 함량 (평균 7.4~8.8 µg/g)보다 다소 높게 나타났으며 이는 산업활동에 의한 오염특성을 보여주는 결과이다 (Table 2).

채취된 하수슬러지와 도로변 토양의 Pb 함량은 89.0~1549.6 µg/g으로 평균은 343.5 µg/g이다 (Table 1). 청계천에서 채취된 하수슬러지의 평균 Pb 함량은 516.9 µg/g이며 을지로, 남산 터널 및 장충공원 언덕길 등에서 채취된 하수슬러지의 Pb 함량 (225.0~267.1 µg/g)보다 2배 높다. 한편, 퇴계로의 경우, Pb의 평균 함량은 312.9 µg/g으로 청계천에서 채취된 시료 다음으로 오염이 진행되었다 (Table 2).

구로구

하수슬러지의 Zn 함량은 367~4391.7 µg/g으로 변화가 심하며 평균 함량이 1455.2 µg/g으로 높다 (Table 1). Zn 오염이 매우 심각한 곳은 일반버스 정비소가 있는 곳으로 4391.7 µg/g이었다 (이평구, 1999). 한편, 하수슬러지와 도로변 토양시료로 구분하여 정리한 평균함량을 비교하면 하수슬러지 시료가 도로변 토양보다 높게 나타났다 (Table 3).

구로구 지역의 Cu 함량 (172. µg/g~2058.3 µg/g, 평균 함량은 596.7 µg/g)은 도봉구와 여의도에 비해 상대적으로 높아 중구의 경우와 마찬가지로 산업활동에 의한 오염이 중요한 역할을 하고 있다는 것을 지시하고 있다. 도로변 토양시료의 평균함량 (452.5 µg/g; Table 3)이 도봉구와 여의도지역의 하수슬러지의 Cu 함량보다 2배 높은 것은 주변 공단에서 발생한 대기오염물질의 역할도 중요하였던 것을 지시한다. Pb 함량은 139 µg/g~336.2 µg/g으로 변화가 크지 않으며 평균은 192.3 µg/g이다 (Table 1). 하수슬러지의 Pb 함량이 도

로변의 함량보다 다소 높게 나타나고 있다 (Table 3).

여의도

여의도에서 채취된 하수슬러지의 중금속오염 특징은 Zn함량이 다른 연구지역과 비교할 때 가장 높다는 점이다. 하수슬러지의 Zn 함량은 460.2 µg/g~10017.5 µg/g으로 변화가 심하며 평균 함량이 3873.4 µg/g으로 가장 높다 (Table 1). Cu 함량은 최저 73.8 µg/g에서 최대 336.2 µg/g의 범위에 있으며 평균 함량은 224.3 µg/g이다. Cr과 Cu 함량은 중구와 구로구의 하수슬러지의 함량보다 매우 낮은 특징을 갖고 있다 (Table 1).

채취된 하수슬러지의 Pb 함량은 57.7 µg/g~238.6 µg/g의 범위를 나타내어 변화가 크지 않으며 평균은 177.2 µg/g이다. 이 결과는 Pb오염이 하수슬러지와 도로변에서 비교적 늦게 진행되고 있는 것을 의미하며 다른 지역에서도 같은 결과를 보이고 있다. 채취된 하수슬러지의 Cd 함량은 7.1~13.3 µg/g의 범위로 비교적 일정한 함량을 보이고 있으며 평균은 9.8 µg/g이다 (Table 1).

도봉구

도봉구 쌍문동 일대의 아파트단지를 끼고 있는 도로변에서 채취한 하수슬러지의 중금속오염 특징은 다른 원소에 비해 Zn 함량만 비교적 높게 나타난다는 점이다. 하수슬러지의 Zn 함량은 433.1~1370 µg/g이며 평균 함량이 796.9 µg/g으로 연구지역에서 가장 낮다 (Table 1). Cu 함량은 최저 114.9 µg/g에서 최대 536.1 µg/g의 범위에 있으며 평균 함량은 242.5 µg/g이다. 하수슬러지의 Pb 함량은 81.1~317.2 µg/g의 범위를 나타내어 변화가 크지 않으며 평균은 163 µg/g이다. 하수슬러지의 Cd 함량은 4.0~13.5 µg/g의 범위로 비교적 일정한 함량을 보이고 있으며 평균은 6.6 µg/g으로 연구지역에서 가장 낮다 (Table 1).

미량 중금속의 존재 형태 : sequential extraction

하수슬러지와 도로변 토양시료에 존재하는 중금속의 존재형태

서울시 중구, 구로구, 여의도, 도봉구 등의 주요 도로변의 빗물받이에서 채취된 하수슬러지에서 채취된 오염 토양에 대하여 sequential extraction method (Tessier *et al.*, 1979)를 사용하여 분석하고 각 fraction별로 Pb,

Table 3. Average of the concentrations of Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Zn, Fe and Mn in sewage sludges and roadside soil in Gurogu area, Seoul.

	Cd	Co	Cr	Cu	Pb	Zn	Fe	Mn
sewage sludge	9.6	23.7	143.6	668.8	194.1	1738.2	45673.1	533.6
roadside soil	11.3	18.6	125.9	452.5	188.6	889.0	42305.5	486.8

Table 4. Average value and range of leaching percentages of Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Zn, Fe and Mn within fractions FI to FV for sewage sludge from Seoul.

	FI (%)	FII (%)	FIII (%)	FIV (%)	FV (%)
Cd	0.8-14.1 (2.6)	2.1-48.0 (15.1)	3.4-34.4 (21.2)	2.3-16.0 (9.0)	22.5-70.2 (52.0)
Co	0.3-5.8 (1.9)	8.9-62.8 (23.0)	13.3-44.2 (22.1)	5.3-22.5 (15.8)	16.5-46.0 (37.3)
Cr	0.0-1.4 (0.2)	1.4-40.9 (7.4)	8.6-42.2 (22.2)	3.1-39.6 (17.7)	24.9-80.8 (52.6)
Cu	0.1-2.5 (0.8)	0.1-43.8 (18.9)	3.7-27.8 (13.7)	30.2-88.3 (60.4)	2.7-11.9 (6.2)
Pb	0.01-0.30 (0.10)	9.3-55.8 (31.15)	17.3-49.2 (32.5)	5.7-50.1 (21.3)	3.0-61.7 (14.9)
Zn	0.01-3.54 (1.2)	24.2-85.5 (59.8)	8.3-59.2 (28.6)	1.6-8.5 (5.1)	1.8-9.4 (5.6)
Fe	0.0-0.01 (0.00)	1.4-37.4 (8.02)	17.3-35.6 (25.06)	2.4-12.5 (8.03)	41.1-68.2 (58.89)
Mn	0.5-16.8 (5.8)	25.0-57.3 (38.6)	10.4-40.0 (20.4)	4.9-11.9 (6.6)	21.1-39.2 (28.6)

*FI : Fraction I; FII : Fraction II; FIII : Fraction III; FIV : Fraction IV; FV : Fraction V.

Zn, Cd, Mn, Fe함량을 Table 4에 제시하였다.

Pb : Pb는 주로 산화철광물이 용해되는 FIII (전체 Pb 함량의 33%), 탄산염광물과 수반되는 FII (전체 Pb 함량의 31%) 및 유기물/황화광물의 FIV (전체 Pb 함량의 21%)에서 주로 검출되었으며, 이들 세 fractions의 합은 전체 Pb 함량의 85%를 차지한다 (Table 4, Fig. 6). 규산염광물로 대표되는 FV는 전체 Pb 함량의 15%를 차지한다. 이 결과는 영국 M1 고속도로 (Harrison *et al.*, 1981)와 프랑스 A-71 고속도로 (Lee *et al.*, 1997a)에서 채취된 도로변 토양의 연구 결과 (주로 F II & III)와도 유사한 결과이다. 다만, 이번 하수슬러지의 결과에서는 유기물/황화광물과 수반된 FIV의 역할이 비교적 두드러진 특징을 보인다.

Zn : Zn 함량은 모든 시료에서 매우 높게 나타나며, FII (전체 Zn함량의 59%)과 수반되는 함량이 가장 높다. 그 다음으로 산화철광물이 용해되는 FIII (전체 Zn 함량의 29%)가 Zn을 운반하는 중요한 역할을 하고 있음을 지시하고 있다 (Table 5, Fig. 6). Pb와는 다르게 FIV에서 용해된 Zn 함량 (전체 Zn함량의 5%)은 상대적으로 낮게 나타난다. 이는 영국 M1 고속도로 (Harrison *et al.*, 1981)와 프랑스 A-71 고속도로 (Lee *et al.*, 1997a)에서 채취된 도로변 토양의 연구 결과 (Zn은 주로 FII & III에 수반됨)와도 유사하다. 또한, sewage sludge를 대상으로 한 Vieira e Silva *et al.* (1993)의 연구결과에 의하면, 전체 Zn 함량의 50% 이상이 acid-soluble fraction (본 연구의 경우 FI+FII에 해당됨)에서 용해되었으며, 유기물과 수반된 Zn 함량도

중요한 역할을 하는 것으로 보고된 바 있었다.

Cu : 서울 지역 하수슬러지에서의 Cu는 주로 유기물 질/황화광물이 용해되는 FIV (전체 Cu 함량의 60%)에 수반됨이 밝혀졌다 (Fig. 6). 토양과 퇴적물에서 Cu는 일반적으로 유기물질과 밀접히 결합된 상태로 존재한다 (Salomons and Forstner, 1984)는 결과와도 잘 일치한다. 그 다음으로는 탄산염광물과 수반되는 FII (전체 Cu 함량의 19%) 및 산화철광물의 FIII (전체 Cu 함량의 14%)에서 주로 검출되었으며, fraction V에서 용출된 Cu의 함량은 전체 Cu함량의 약 6%로 매우 적게 나타났다.

Cd : Cd의 경우, Pb, Cu 및 Zn과는 달리 규산염광물로 대표되는 FV (전체 Cd 함량의 52%)에서 가장 많은 양이 검출되었다. 반면, Exchangeable fraction에서 용해되는 Cd은 전체 함량의 3%로 매우 적다 (Fig. 6). 이 결과는 영국 M1 고속도로 (Harrison *et al.*, 1981)와 프랑스 A-71 고속도로 (Lee *et al.*, 1997a)의 연구 결과 (F I, II 및 III에서 전체 Cd 함량의 86-93%가 용해됨)와는 매우 다르다. FV 다음으로 Cd을 운반하는 중요한 역할을 하는 것은 FIII (전체 Cd 함량의 21%)과 FII (전체 Cd 함량의 15%)이다. Cu와는 다르게 FIV (전체 Cd함량의 9%)에서 용해된 Cd 함량이 상대적으로 적다.

Cr : Cd에서와 같이, 규산염광물로 대표되는 FV (전체 Cr 함량의 53%)가 Cr의 운반에 중요한 역할을 한다. Exchangeable fraction에서 용해되는 Cr은 전체 함량의 0%로 무시할 정도이다 (Fig. 6). FV 다음으로

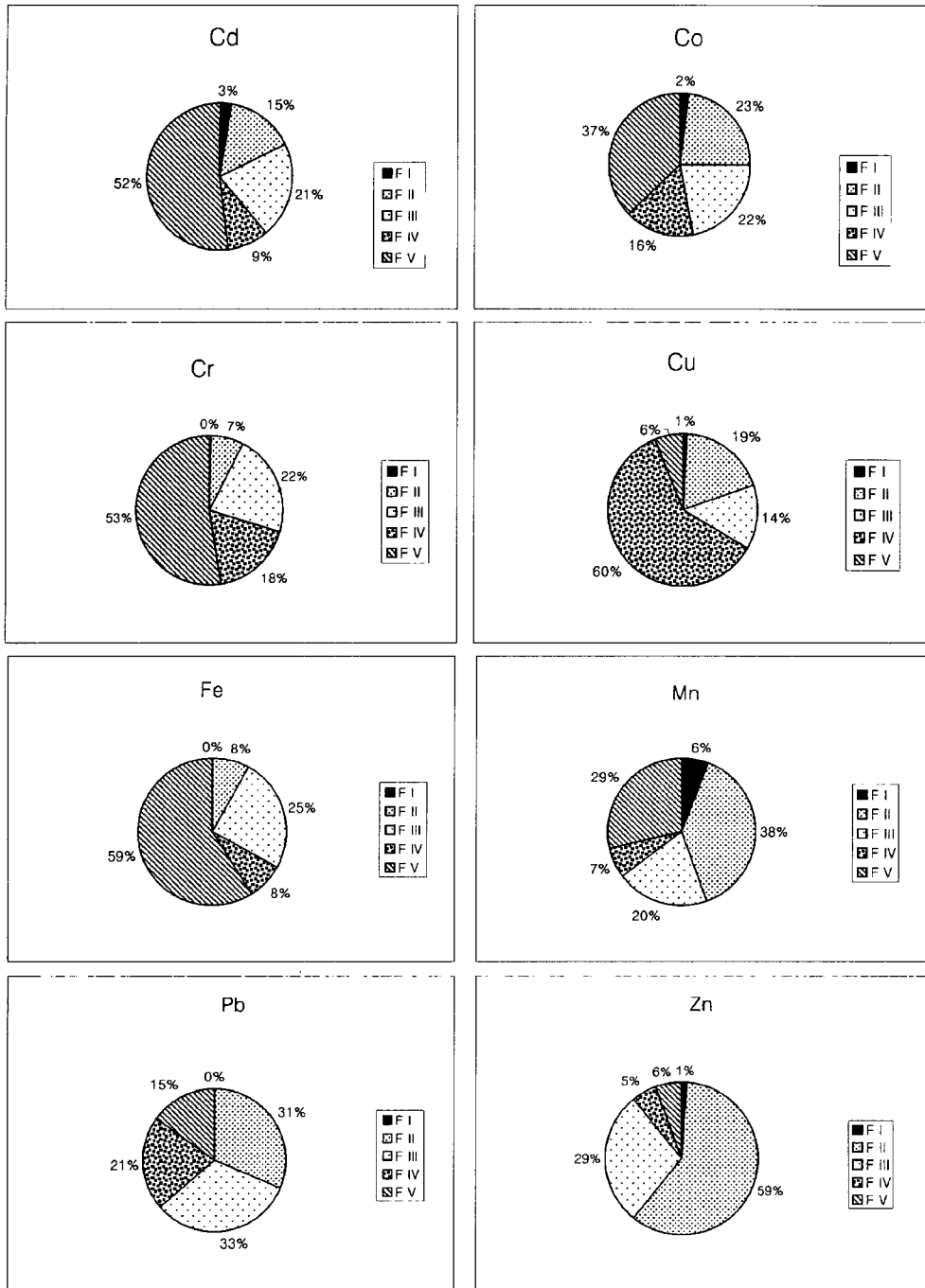


Fig. 6. Partitioning of Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Zn, Fe and Mn in different fractions (FI-FV) in sewage sludges.

높은 함량을 나타낸 것은 유기물/황화광물의 FIV (전체 Cr 함량의 18%)과 산화철광물이 용해되는 FIII (전체 Cr 함량의 22%)이다. 탄산염광물과 수반되는

FII에서는 전체 Cr 함량의 7%가 검출되었다.

Co : Co는 규산염광물로 대표되는 FV에서 전체 함량의 37%가 검출되었으며, 이는 규산염광물이 Co를

Table 5. Mean concentrations of trace elements in sewage sludges.

	This study	United States*	United Kingdom*	Sweden*	Canada*
Pb (µg/g)	265	1832	820	281	1700
Zn (µg/g)	2595.7	2132	4100	2055	6140
Cd (µg/g)	9.8	104	<200	13	38
Cu (µg/g)	602.4	1346	970	791	1600
Cr (µg/g)	163.5	1441	980	872	1960
Co (µg/g)	14.6	9.6	24	15	19

* Sparks (1995)

운반하는 가장 중요한 역할을 하고 있다는 것을 지지한다. 이 외, 산화철광물이 용해되는 FIII (전체 Co 함량의 22%), 탄산염광물과 수반되는 FII (전체 Co 함량의 23%) 및 유기물/황화광물의 FIV (전체 Co 함량의 16%)에서 유사한 비율로 검출되었으며 세 fractions의 합계가 61%이었다. Exchangeable fraction에서 용해되는 Cr은 전체 함량의 2%로 무시할 정도이다 (Fig. 6).

하수슬러지와 토양시료에 존재하는 중금속의 존재형태 : 조사지역별 특징

중금속의 존재형태를 조사지역별 (중구, 구로구, 여

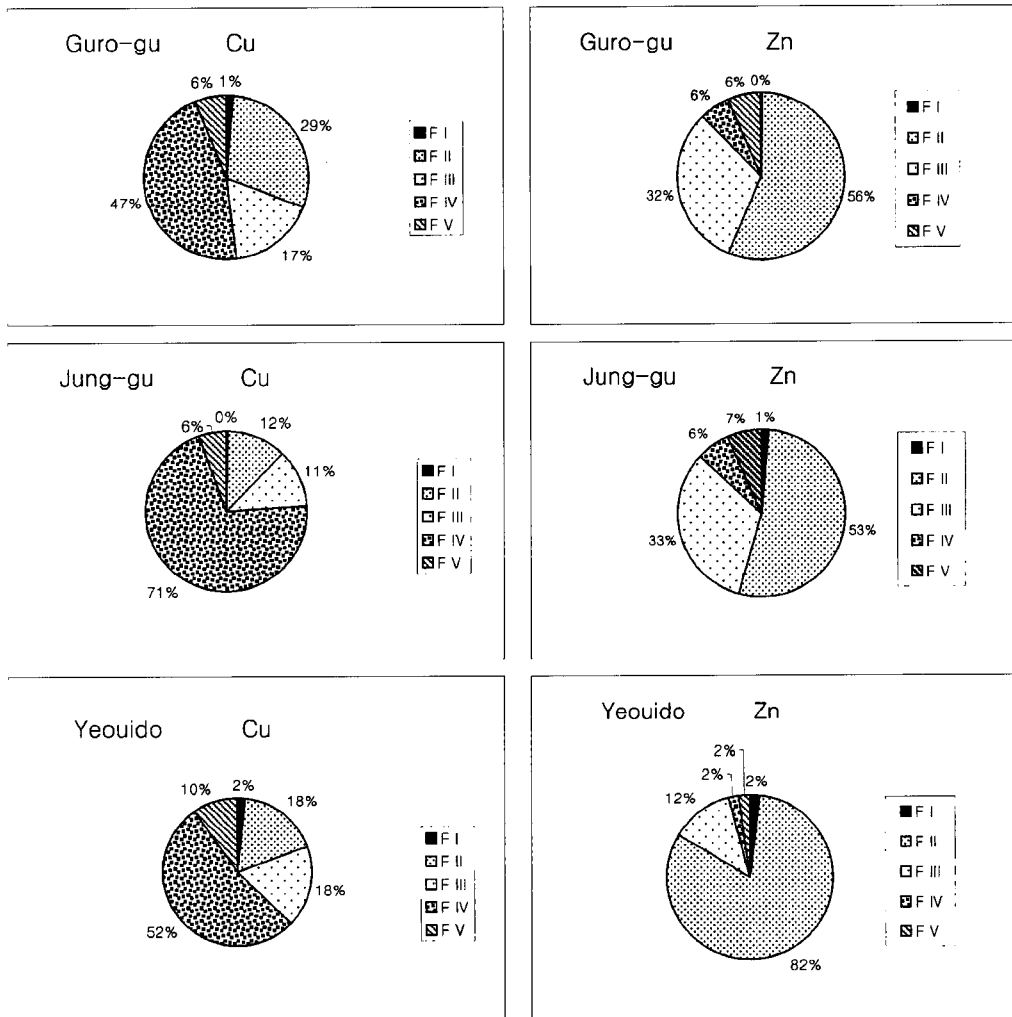


Fig. 7. Partitioning of Cu and Zn in different fractions (F I-F V) in sewage sludges collected from Gurogu, Junggu and Yeouido areas.

의도)로 구분하여 분석하였다. 분석된 결과에 의하면, Cd, Co, Cr, Pb, Fe와 Mn의 geochemical speciation은 조사지역별로 유의한 차이가 없었다. 반면, Zn과 Cu는 조사지역간 차이가 현저히 나타났다 (Fig. 7).

Zn: 구로구와 중구의 경우, FII에 용해된 Zn의 함량은 전체 함량의 53~56%을 보이고 있어 geochemical speciation은 유사한 특징을 보이고 있는 (Fig. 7) 반면에, 여의도에서 채취된 시료의 경우, FII에서 용해된 Zn의 함량이 전체의 약 82%를 차지하여 대부분이 탄산염광물의 형태로 존재하고 있음을 지시하고 있다. 또한 구로구와 중구의 경우, FIII와 수반되는 Zn 함량이 32~33%를 차지하는 반면에 여의도의 경우에는 FIII의 역할이 크게 감소하였다 (전체 Zn 함량의 12%). 이 결과는 중구 및 구로구와 여의도를 비교 할 때 Zn이 오염되는 환경의 차이가 있음을 시사한다고 볼 수 있으며, 보다 세밀한 원인규명이 필요하다.

Cu: 유기물질/황화광물이 용해되는 FIV과 수반되는 Cu의 함량은 중구에서 가장 높으며 (전체 함량의 71%), 구로구 (47%)와 여의도 (52%)에서는 약간 낮아지는 경향이 있다. 또한, FIV의 비중이 낮아지면 질수록 탄산염광물과 수반된 (FII) Cu 함량이 커지는 경향을 보인다 (Fig. 7).

토 의

서울시 주요도로변 하수슬러지의 중금속오염 평가

중구, 구로구, 영등포구 및 도봉구에서 채취된 하수슬러지의 평균 Pb 함량은 프랑스 (Lee *et al.*, 1997a; Lebreton and Thévenot, 1992; Colandini *et al.*, 1995)와 영국의 도로변 토양과 먼지의 Pb 함량과 비교하면 Pb 오염이 매우 낮은 특징을 보이고 있다. 이는 1987년부터 국내에서 유연 휘발유의 사용을 금지한 결과로 해석되며 Kim *et al.* (1997)의 결과와도 유사하다. 이 결과, 서울시 전역의 하수슬러지와 도로변에서의 Pb 오염은 비교적 느린 속도로 진행되고 있음을 지시하는 것으로 판단된다 (Table 5). 서울시의 도로변 빗물받이에서 채취된 하수슬러지의 Zn와 Cd 평균 함량은 각각 2595.7 µg/g과 9.8 µg/g으로 프랑스 파리의 도로변 먼지와 aerosols의 Zn과 Cd의 함량과 유사하다. 파리의 도시순환고속도로의 터널에서 채취한 aerosols의 중금속함량은 Pb 4800 µg/g, Zn 2330 µg/g, Cd 26.6 µg/g 이었고 (Lebreton and Thévenot, 1992), 도로 청소할 때 발생한 sludge에서 채취한

clogging material의 Pb, Zn 및 Cd 함량 (각각 102-1429 µg/g, 125~848 µg/g, 0.57~2.82 µg/g)도 비교적 높게 나타났다 (Colandini *et al.*, 1995).

이번 연구에서 밝혀진 서울시 도로변 빗물받이에서 채취된 하수슬러지의 평균 중금속 함량을 미국, 영국, 스웨덴 및 캐나다의 하수슬러지의 중금속함량과 비교하여 검토하였다 (Table 5). 프랑스 및 영국의 도로변의 먼지 및 토양의 중금속오염에 대한 연구결과와 마찬가지로 미국, 영국 및 캐나다의 하수슬러지의 Pb 함량은 820~1832 µg/g으로 오염정도가 매우 심하다. 반면에, 서울시의 하수슬러지의 Pb함량은 265 µg/g으로 상대적으로 낮으며 스웨덴의 경우와 유사하다. 서울시 하수슬러지의 Cr와 Cd의 함량도 Pb에서의 경우와 같이 다른 선진국의 하수슬러지의 함량보다 매우 낮다. 그러나, Zn의 오염은 점차 진행되어 가고 있는 것으로 밝혀졌다.

미량원소의 상대적인 이동성

일반적으로 식물내의 금속함량을 결정하는 가장 중요한 요소는 토양내의 중금속 함량이지만, 토양내의 금속함량이 매우 높은 지역에서 자라고 있는 식물에서도 환경의 조건에 따라 식물내 금속함량이 다른 지역과 비교하여 낮은 경우도 종종 있다. 이는 토양에 존재하는 금속의 지화학적 존재형태 (geochemical species)의 차이에 의한 것으로 알려져 있다 (Tessier *et al.*, 1979). 토양에 존재하는 금속의 화학적 존재형태는 금속의 이동도 (mobility)에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있고, 이동도의 차이에 따라 식물이 흡수 가능한 (bioavailability) 금속의 양도 달라진다. Harrison *et al.* (1981)은 일반적으로 sequential extraction method의 extraction sequence의 순서에 따라 금속의 mobility가 감소한다고 하였다. sequential extraction method는 특히 생물학적 및 지화학적 과정을 이해하기 위하여 사용되어 왔다 (Harrison *et al.*, 1981; Salomons and Forstner, 1984; Lee *et al.*, 1997). 특히, Vieira e Silva *et al.* (1993)은 sewage sludge 시료에 대하여 sequential extraction을 실시하여 각 단계에서 용해될 수 있는 금속의 상대적인 양을 결정함으로써 이 sludge를 농업용으로 사용될 때 발생할 수 있는 2차적인 환경오염을 평가하였다.

서울지역 도로변 하수슬러지에 대한 연속추출 결과 (Table 4)를 근거로 보면 Mn과 Zn이 가장 이동성이 높으며 상대적인 이동성의 순서는 Mn>Zn>Cd>Cu>

Pb>Co>Cr>Fe로 나타난다. 이와 유사한 결과로서 Lee and Touray (1997, 1998)와 이평구, 이재호 (1999)의 연구에 의하면, Pb는 sludge의 pH가 3.5~5.0, Zn는 sludge의 pH가 6.5~7.0, 그리고 Cd는 sludge의 pH가 6.5~8.0에서부터 침출되기 시작한다고 하였으며, 따라서 약산성비는 토양에 오염되어 있는 Mn, Cd와 Zn를 쉽게 용해시킬 수 있다고 하였다. 산성비는 퇴적물에 함유되어 있는 중금속의 labile fractions (FI+FII+FIII)를 침출 (leaching) 시키며, 그 결과 빗물의 free dissolved metal species (특히, Electrochemically Available & Chelex Removable Fractions)의 함량이 크게 증가된다고 하였다 (Morrison *et al.*, 1989; Lee and Touray, 1998).

요약 및 결론

도로변에 설치된 빗물받이 (gully pot)는 drainage system의 일부분으로서 우기에 빗물의 양을 조절하고 도로 노면에서 운반되는 오염입자를 침전시키기 위해 설치되었다. 도로변 먼지와 토양의 중금속오염을 평가하기 위해 서울시 중구, 구로구, 여의도 및 도봉구에서 79개 하수슬러지가 채취되었다.

이번 서울시에서 채취된 하수슬러지의 평균 중금속 함량 (Zn 2595.7 µg/g; Cd 9.8 µg/g; Cu 602.5 µg/g; Pb) 265.0 µg/g)은 지금까지 연구된 서울시의 먼지 및 토양의 중금속 함량 (Chon *et al.*, 1995)과 비교하여 비교적 높은 함량을 보였다. 연구된 지역 중에서 가장 높은 Zn 함량을 보인 곳은 영등포구 여의도와 중구에서 채취된 하수슬러지로서 평균함량이 3262 µg/g-3873 µg/g이며, 이는 도봉구의 평균함량보다 4~5배 높게 나타났다. Cu 오염이 심한 곳은 중구 (평균 745 µg/g)와 구로구 (평균 596.7 µg/g)인 것으로 분석되었다. Cr 오염도 Cu와 유사한 특징을 보여준다. 중구 지역의 Pb함량은 평균 343.5 µg/g으로서 다른 지역 (평균 163~192.3 µg/g)보다 더 오염되었다.

Zn의 오염원으로는 자동차의 통행에 의한 마모된 자동차 타이어의 입자에 기인된 것으로 판단되며, Cu와 Cr의 경우는 주로 도로주변의 산업/경제활동에 기인하는 것으로 판단된다. 서울시 하수슬러지와 도로변 토양의 Pb 함량은 지금까지 외국에서 연구된 결과와 비교할 때 매우 낮으며 이는 1987부터 유연 휘발유의 사용을 금지한 결과로 해석되어 진다.

Sequential extraction methods를 이용하여 분석한 결과, Cu는 주로 FIV에 대부분이 수반되는 것으로 밝

혀졌다. Zn의 경우, FII과 수반되는 경향이 매우 높으며 Cu와는 다르게 FIV에서 용해된 함량은 상대적으로 적다. Pb는 주로 F III, FII 및 FIV에서 검출되었다. Cd와 Cr의 경우, Pb, Cu 및 Zn과는 달리 주로 FV에서 용해되는 것이 특징이다. Co는 주로 F III, FII 및 FIV에서 유사한 비율로 검출되었다.

따라서, 자동차사고 등에 의해 야기될 수 있는 빗물받이 (gully pot)의 퇴적물 (하수슬러지)과 지표수의 물리화학적 환경 변화 (특히, pH 변화)는 하수슬러지에 오염된 Zn과 Cu의 상당량을 용해시킬 수 있을 것이며, 이 결과 지표수와 강물의 오염을 야기할 수 있을 것으로 예상된다.

사 사

본 연구는 한국자원연구소 98 기초기반과제 및 한국 과학 재단 특정기초 연구(1999-2-131-001-3)의 지원으로 수행되었다. 아울러 화학분석은 고려대학교 전략광물자원연구센터 (CMR)의 지원을 받았다. XRD 및 탄소함량 분석에 많은 도움을 주신 한국자원연구소 안기오 기술원과 김학주 기술원께 감사드리며, 시료채취에 많은 도움을 준 고려대학교 김상열 석사, 정헌복 석사 등에게 감사드립니다.

참고문헌

- 이평구 (1999) 도로변 (서울시 및 일부 고속도로 주변)의 유독 중금속 및 유기물질의 오염평가 연구, 한국자원연구소 98 기초기반과제, pp. 83.
- 이평구, 이재호 (1999) 도로변 토양의 오염특성과 Pb, Zn, Cd 및 Mn의 침출거동에 미치는 pH와 반응시간의 영향, 자원환경지질학회지, 제 32권, No. 1, p. 341-352.
- 이평구 (1997) 프랑스 A-71고속도로변 토양과 부유퇴적물의 중금속 거동 및 오염연구, 한국토양환경학회지, 제 2권, No. 1, 21-34.
- 서울시 (1998) 제38회 서울통계연보.
- 환경부 (1998) 환경통계연감, pp. 581.
- Benoist, A.P. and Lijklema, L. (1990) Distribution of sedimentation rates of suspended solids and heavy metals in combined sewer overflows, *Wat. sci. tech.*, v. 22, p. 61-68.
- Carignan, R. and Tessier, A. (1988) The co-diagenesis of sulfur and iron in acid lake sediments of southwestern Quebec. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 52, p. 1179-1188.
- Chon, H.T., Kim, K.W. and Kim, J.Y. (1995) Metal contamination of soils and dusts in Seoul metropolitan city, Korea, *Environmental Geochemistry and Health*, v. 17, p. 139-146.
- Colandini V., Legret M., Brosseau Y. and Balad s J.D.

- (1995) Metallic pollution in clogging materials of urban porous pavements, *Wat. Sci. Tech.*, v. 32, p. 57-62.
- Davis, J.A. and Leckie, J.O. (1978) Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. *Environ. Sci. Technol.*, v. 12, p. 1309-1315.
- Dempsey, B.A., Tai, Y.L. and Harrison, S.G. (1993) Mobilization and removal of contaminants associated with urban dust and dirt, *Wat. Sci. Tech.*, v. 28, p. 225-230.
- Ellis J.B. and Revitt D.M (1982) Incidence of Heavy Metals in Street Surface Sediments : Solubility and Grain Size Studies, *Water, Air, and Soil Pollution*, 17, pp 87-100.
- Harrison R.M. and Wilson S.J. (1985) The Chemical Composition of Highway Drainage water: II. Chemical Associations of Metals in the Suspended Sediment, *Sci. Total Environ.*, v. 43 p. 79-87.
- Harrison, R.M., Laxen, D.P. and Wilson, S.J. (1981) Chemical Associations of Lead, Cadmium, Copper, and Zinc in Street Dusts and Roadside Soils. *Environ. Sci. Technol.*, v. 15, p. 1378-1383.
- Hewitt C.N. and Rashed M.B. (1990) An Integrated Budget for Selected Pollutants for a Major Rural Highway", *Sci. Total Environ.*, 93, pp 375-384.
- Hoffman, E.J., Latimer, J.S., Hunt, C.D., Mills, G.L. and Quinn, J.C. (1985) Stormwater runoff from highways, *Water Air Soil Pollut.*, v. 25, p. 349-364.
- Kim, K.H., Kim D.S. and Lee, T.J. (1997) The temporal variabilities in the concentrations of airborne lead and its relationship to aerosol behavior, *Atmospheric Environment*, v. 31, p. 3449-3458.
- Lebreton L. and Thévenot D. (1992) Pollution métallique relargable par les sols d'origine autoroutière, *Environmental Technology*, 13, 35-44
- Lee, P.K. and 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 Research*, v. 32, No 11, p. 3425-3435.
- Lee, P.K. and Touray, J.C. (1997) Mis en solution des métaux lourds (Zn, Cd, Pb) par lessivage de sols et de sédiments pollués en domaines autoroutier : approche expérimentale, *Hydrogéologie*, no 1, 3-11.
- Lee, P.K., Baillif, P., Touray, J.C. and Ildefonse, J.P. (1997a) Heavy Metal Contamination of Settling Particles in a Retention Pond along the A-71 Motorway in Sologne, France. *Sci. Total Environ.*, v. 201, p. 1-15.
- Lee, P.K., Baillif, P. and Touray, J.C. (1997b) Geochemical behavior and relative mobility of metals (Mn, Cd, Zn and Pb) in recent sediments of a retention pond along the A-71 Motorway in Sologne, France. *Environmental Geology*, vol. 32/2, 142-152.
- Morrison G.M., Revitt D.M. and Ellis J.B. (1989) Sources and storm loading variations of metal species in a gullypot catchment. *Sci. Total Environ.*, v. 80, p. 267-278.
- Oberts, G.L. (1985) Magnitude and problems of non-point pollution from urban and urbanizing areas. In : V. Novotny (Ed.), *Non-point pollution abatement symposium*, Marquette University, USA, p. KIII-1 to KIII-19.
- Salomons, W. and Forstner, U. (1984) *Metals in hydro-cycle*. Springer-Verlag, Berlin, New York, 349p.
- Sparks, D.L. (1995) *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, San Diego, 267p.
- Tessier, A., Campell, P.G.C. and Bisson, M. (1979) Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Anal. Chem.*, v. 51, p. 844-851.
- Verbanck, M. (1990) Sewer sediment and its relation with the quality characteristics of combined sewer flows, *Wat. Sci. Tech.*, v. 22, p. 247-257.
- Vieira e Silva, J.M., Domingues, H. and Mesquita, M E. (1993) Sequential extraction of copper and zinc from sewage sludges. Use of organic solvents, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, v. 51, p. 109-112.