자원환경지질, 제35권, 제3호, 257-271, 2002
Econ. Environ. Geol., 35(3), 257-271, 2002

우수관퇴적물에 함유된 탄산염광물이 산성환경에서의 중금속 용출거동에 미치는 영향 평가

이평구[1*] · 유연희[1,2]

[1]한국지질자원연구원 환경지질연구부, [2]전북대학교 지구환경과학과

The Effects of Carbonate Minerals in Gully-pot Sediment on the Leaching Behavior of Heavy Metals Under Acidified Environment

Pyeong-koo Lee[1*] and Youn-hee Yu[1,2]

[1]Dept. of Environmental Geology, Korea Institute of Geoscience and Minerals
[2]Dept. of Earth and Environmental Sciences, Chonbuk National University

One of the main interests in relation to heavily contaminated gully-pot sediment in urban area is the short term mobility of heavy metals, which depends on the pH of acidic rainwater and on the buffering effects of carbonate minerals. The buffering effects of carbonates are determined by titration (acid addition). Leaching experiments are carried out in solutions with variable initial HNO_3 contents for 24h. The gully-pot sediment appears to be predominantly buffered by calcite and dolomite. In case of sediment samples, which highly contain carbonates, pH decreases more slowly with increasing acidity. On the other hand, for the sediment samples, which less contain carbonate minerals, pH rapidly drops until it reaches about 2 then it decreases slowly. The leaching reactions are delayed until more acid is added to compensate for the buffering effects of carbonates. The Zn, Cu, Pb and Mn concentrations of leachate rapidly increase with decreased pH, while Cd, Co, Ni, Cr and Fe dissolutions are very slow and limited. The solubility of heavy metals depends not only on the pH values of leachate but also on the speciation in which metals are associated with sediment particles. In slightly to moderately acid conditions, Zn, Cd, Co, Ni and Cu dissolutions become increasingly important. As deduced from leaching runs, the relative mobility of heavy metals at pH of 5 is found to be: Zn > Cd > Co > Ni > Cu >> Pb > Cr, suggesting that moderately acid rainwater leach Zn, Cd, Co, Ni and Cu from the contaminated gully-pot sediment, while Pb and Cr would remain fixed. The buffering effects of Ca- and Mg-carbonates play an important role in delaying as well as limiting the leaching reactions of heavy metals from highly contaminated gully-pot sediment. The extent of such a secondary environmental pollution will thus depends on how well the metals in sediment can be leached by somewhat acidic rain water. Changes in the physicochemical environments may result in the severe environmental pollution of heavy metals. These results are to be taken into account in the management of contaminated sediments during rainstorms.

Key words : acid rain, leaching experiment, heavy metal, speciation

도시지역의 오염된 우수관퇴적물과 관련된 주요 관심사항 중의 하나는 산성비의 pH와 탄산염광물의 완충역할에 따른 중금속 원소의 단기적인 유동도이다. 탄산염광물의 완충역할은 적정법에 의해 평가되었다. 용출실험은 다양한 초기 질산농도를 갖는 용액으로 24 시간동안 실시하였다. 우수관퇴적물은 주로 방해석과 백운석에 의해 완충되는 것으로 나타났다. 탄산염광물을 많이 함유하고 있는 퇴적물 시료의 경우, pH가 산도(acidity)의 증가에 따라 서서히 감소하였다. 탄삼염광물을 덜 함유하고 있는 퇴적물 시료는 pH가 2 정도까지 급격하게 감소하다가 그 이후 천천히 감소하였다. 용출반응은 산용액이 더 첨가되어 탄산염광물의 완충역할을 완전하게 소모할 때까지 늦어졌다. pH가 감소됨에 따라 반응액의 아연, 구리, 납 및 망간 함량은 급격하게 증가하는 반면, 카드뮴, 코발트, 니켈, 크롬 및 철의 용해는 매우 느리며 제한적이었다. 중금속 원소의 용해도는 반응액의 pH값 뿐만아니라 퇴적물 입자와 수반된 금속원소의 존재형태에 의존한다. 약 산성환경에서, 아연, 카드뮴, 코발트, 니켈 및 구리의 용해작용이 점차적으로 증요해졌다. 용

*Corresponding author: pklee@kigam.re.kr

출실험으로부터, pH 5에서의 중금속 원소의 상대적인 유동도는 다음과 같다: 아연>카드뮴>코발트>니켈>구리>>납>크롬. 이는 약한 산성비가 오염된 우수관퇴적물로부터 아연, 카드뮴, 코발트, 니켈 및 구리를 용출시키는 반면에 납과 크롬은 용출시키지 못한다는 것을 지시한다. 방해석과 백운석 등의 탄산염광물의 완충역할은 심하게 오염된 우수관 퇴적물의 용출반응을 늦어지게 할 뿐 아니라 제한하는 데 중요한 역할을 하고 있다. 이와 같은 2차적인 환경오염은 퇴적물에 있는 금속원소가 산성비에 의해 얼마나 잘 용출되는 가에 의해 좌우된다. 물리화학적인 환경변화는 중금속에 의한 심각한 환경오염을 야기시킬 수 있다. 이런 연구결과는 오염된 퇴적물의 관리에 고려되어야 한다.

주제어 : 산성비, 용출실험, 중금속, 존재형태

1. 서 론

서울시 도로변에 퇴적된 먼지와 퇴적물은 아연(Zn), 구리(Cu), 납(Pb) 및 카드뮴(Cd) 등 중금속의 함량이 매우 높은 것으로 밝혀졌으며(Chon *et al.*, 1995; 이평구 외, 1999; Yun *et al.*, 2000; 이평구 외, 2001a, 2001b), 도로를 흐르는 빗물에서도 BTEX을 포함한 알킬벤젠(alkyl benzenes)류 13개 성분, 방향족탄화수소(aromatic hydrocarbons)류 3개 성분, MTBE 등 휘발유의 주요 성분과 유기용매로 사용되는 염화벤젠화합물(chlorobenzenes)의 할로겐화방향족(halogenated aromatics) 8개 성분, 할로겐화알칸(halogenated alkanes) 18개 성분, 할로겐화알킨(halogenated alkenes) 8개 성분 등도 검출되었다(이평구 외, 2001c). 자동차 배기가스와 타이어 및 브레이크로부터 마모된 미세물질들은 도로에 떨어져 퇴적되며, 자동차 통행으로 발생된 바람에 의해 비산되어 도로변 대기오염의 원인이 된다. 비가 오는 경우 대기에 비산된 먼지가 빗물에 부착되어 지상으로 퇴적되어 도로변 우수관을 통해 하천으로 유입되어 하천의 수질을 악화시키고, 중금속 등 오염물질이 부유물질에 흡착되거나 콜로이드 크기의 산화광물로 침전되어 하천 바닥을 오염시키게 된다(Ellis and Revitt, 1982; Oberts, 1985; Hoffman *et al.*, 1985; Dempsey *et al.*, 1993; Lee *et al.*, 1997a, 1997b; Lee and Touray, 1998). 그러므로, 유럽에서는 오염된 빗물로부터 야기될 수 있는 중금속오염으로부터 수질보전을 위한 빗물에 대한 관리 및 처리 방법에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다(Verbanck, 1990; Benoist and Lijklema, 1990).

대기 중에 부유된 미세먼지와 도로변에 쌓여 있는 퇴적물에 오염된 중금속은 산성환경에 유입되면 용해되기 때문에 중금속의 유동도가 크게 증가되는 것으로 알려져 있다. 도시지역에서 내리는 산성비에 기인하여 도로변 우수관과 하천 등의 수계환경은 산성화되어 퇴적물에 흡착되어 있거나 탄산염광물 혹은 산화광물의 형태로 존재하는 오염물질을 탈착 혹은 용해시켜 2차적으로 수계를 오염시키는 것으로 알려지고 있다(Davis and Leckie, 1978; Carignan and Tessier, 1988, Lee and Touray, 1998; 이평구와 이재호, 1999). 일반적으로 오염되지 않은 빗물의 pH는 6.5인 것으로 알려져 있으나, 대기오염이 심할수록 대기 중에 분포한 SO_2와 NOx로 인해 pH 5.6이하의 산성비가 내리게 된다. 서울의 경우 연도별 강우의 평균 pH는 97년 이후 pH4.8-5.8까지 측정되었고, 2000년도의 경우는 연평균 pH 4.8로 나타났다. 산성비가 내리는 계절은 여름이 겨울보다 우세한 것으로 나타났으나 큰 pH의 차이를 보이지 않았으며, 장마기간인 여름철에 내리는 빗물의 pH는 일반적으로 4.8에서 5.0의 범위를 보이는 것으로 기록되어 있다(환경부, 2001)

이번 연구의 목적은 탄산염광물을 포함하고 있는 우수관퇴적물을 대상으로 탄산염광물의 양적인 차이와 산도(acidity)의 변화가 중금속용출 특성에 미치는 영향을 평가하고자 하였다. 산성비와 접촉하는 것을 고려한 산성환경에서의 우수관퇴적물의 용출실험은 다음의 두 가지 면에서 중요하다고 판단된다. 첫째, 산성비와 접촉하였을 경우에 용해될 수 있는 각 중금속원소의 최대 용해 농도를 예측할 수 있으며, 상대적인 유동도의 변화를 예측할 수 있다. 둘째, 금속의 용해도에 미치는 지배요인 중 용액의 pH, 화학적 특성 및 금속의 존재형태 등의 물리화학적 특성이 각 중금속원소의 용해에 미치는 영향을 규명할 수 있다(Harrison *et al.*, 1981; Lee and Touray, 1998).

2. 시료선택 및 실험방법

2.1. 산성비를 고려한 용출실험

중금속으로 오염된 우수관퇴적물이 산성비와 접촉하게 될 경우 광물표면에 흡착된 중금속이 탈착되거나 혹은 중금속을 함유한 광물이 용해될 것으로 가정하여 인위적으로 산성환경을 만들어 중금속 용출실험을 실

시하였다. 이 용출실험을 위해서 퇴적물에 함유된 탄산염광물의 양, 중금속함량, 토양pH 값 등을 고려하여 모두 8개 시료를 선택하였다 : KD-1, KS-2, KJ-2, KJ-3, KU-6, NW-2, J-7, J-10.

용출실험에 사용하는 반응용액은 빗물의 산도에 맞추기 위해 analytical grade(Merck)의 질산을 탈염수(deionized water)에 적당한 양을 첨가하여 질산농도를 0.00-0.1N(0-100 mmole/l)까지 0.01N 단위로 변화시켜 준비하였다. 용출실험은 반응용액 100 ml에 시료 5g를 혼합하여 24시간 동안 실온에서 교반하였으며, 시료와 반응용액을 혼합하는 즉시 parafilm으로 뚜껑을 덮었다. 교반 후, 용액의 pH를 측정하였으며, 즉시 0.45 μm 멤브레인으로 여과하였다.

2.2. 중금속 함량분석

중금속 함량의 분석은 ICP-AES(Perkins-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. ICP 분석시 사용된 Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn의 standard metal solution은 1,000 ppm stock solution(Merck)을 희석하여 사용하였다. 전 분석과정에 이용된 탈이온수를 얻기 위해 Milli-Q Millipore system을 사용하였다.

2.3. 조성광물 및 탄소함량 분석

용출실험시 pH에 대한 완충역할을 하는 광물의 형태와 광물학적 조성차이를 규명하기 위해 용출실험 반응전과 반응후의 시료에 대해 X-선 회절분석을 실시하였다. X-선 회절분석은 PHILIPS X'PERT MPD Diffractometer(Cu Kα; 40 KV, 25 mA)를 이용하였고, Cu target을 사용하여 3°-45° 도까지 2°/1분의 속도와 0.01의 간격으로 하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 용출실험에 사용된 시료의 특성

용출실험에 사용된 시료를 구성하는 주요 광물은 석영, 장석(albite, microcline) 및 운모(muscovite)였으며, 부성분광물로는 카올리나이트(kaolinite), 방해석(calcite) 및 백운석(dolomite)이 산출되었고, 소량의 녹니석과 각섬석이 수반되었다(Fig. 1). 산성환경에서 pH에 대해 완충역할을 할 수 있는 방해석과 백운석은 시료별로 차이가 있는 것으로 나타났다. 방해석은 시료 J-10, KD-1, KJ-3 및 KS-2에서는 소량으로 산출되었고, KU-6, KJ-2, NW-2와 J-7시료에서는 부성분 광물로 산출되었다. 백운석은 KU-6에서는 소량으로 산출되었고, KJ-3와 NW-2에서 부성분광물로 산출되었으며, J-7은 백운석이 주성분광물로 산출되었다(Table 1 및 Fig. 1). 용출실험에 사용한 시료의 토양산도(soil pH)를 측정한 결과 각 시료별로 차이가 크지 않았으며, 전체적으로 최소 6.99에서 최대 8.88이었다(Table 1).

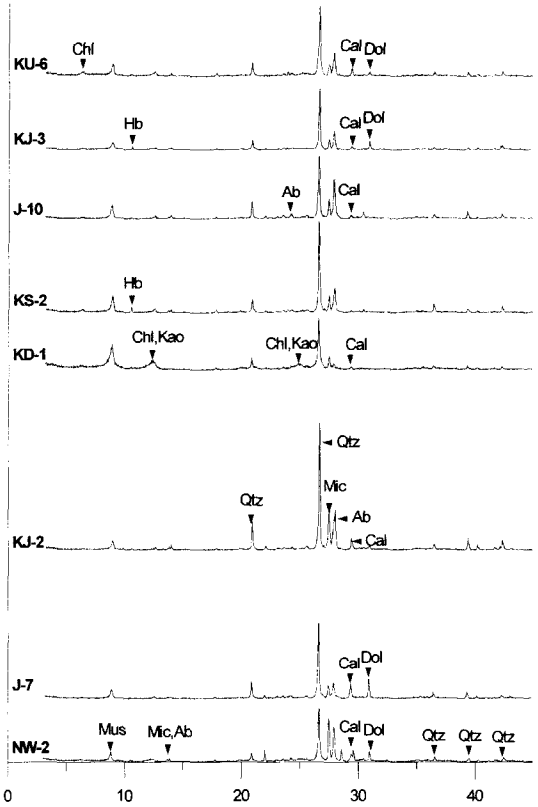

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of gully-pot sediment showing the occurrence of carbonate minerals. Qtz: quartz, Mic: microcline, Ab: albite, Mus: muscovite, Kao: kaolinite, Cal: calcite, Do: dolomite, Chl: chlorite, Hb: hornblende.

3.2. 용출용액의 산도(acidity) 변화에 따른 최종 pH값 변화

용출용액의 산농도변화를 0.00N에서 0.1N의 농도까지 0.01N 단위로 변화를 주어 우수관 퇴적물과 24시간동안 반응시킨 후의 최종 pH 값의 변화양상을 Fig. 2에 나타내었다. 용출용액의 산농도변화에 따른 최종 pH값의 변화형태는 크게 3가지로 구분할 수 있었다.

Type 1: 용출용액의 산농도가 0.01N-0.05N일때는 반

Table 1. The total concentrations of heavy metals and XRD data. (mg/kg)

Samples	J-10	KD-1	KJ-3	KS-2	KU-6	KJ-2	J-7	NW-2
Soil pH	7.93	7.69	7.78	8.15	6.99	7.87	7.57	8.88
Cd	3.19	2.66	2.01	1.46	2.31	1.83	2.44	1.28
Co	13.8	16.1	10.7	11.3	107.3	8.8	11.8	7.5
Cr	129.2	72.5	109.7	68.3	172.6	99.1	135.4	35.5
Cu	379.8	120.2	228.1	122.9	1545.1	327.3	379.7	113.3
Fe	33129	60458	41228	36975	36953	34445	33586	24567
Mn	471.2	464.9	706.5	490.8	326.9	457.8	407.9	665.2
Ni	77.9	32.2	40.2	33.3	86.2	41.4	77.5	19.7
Pb	130.2	60.7	109.2	65.4	198.3	167.1	226.9	118.5
Zn	805.5	673.3	1989	1892	1266	1821	3278	1050
Quartz	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
Albite	xxx	x	xx	xx	xx	xx	xx	xxx
Microcline	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xxx
Muscovite	xx	xxx	xx	xx	xx	xx	xx	xx
Chlorite	x	xx	x	x	x	x	x	x
Kaolinite	x	xxx	xx	x	x	xx	x	xx
Hornblende	x	x	x	x	-	x	-	x
Calcite	x	x	x	x	xx	xx	xx	xx
Dolomite	-	-	xx	-	x	-	xxx	xx

xxx : abundant ; xx : common ; x : rare.

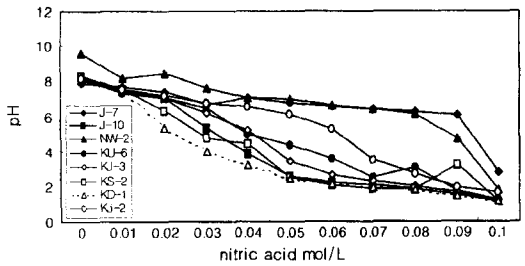

Fig. 2. pH established after 24h of interaction with HNO_3 solution of increasing acidity.

응후 최종 pH는 초기 pH 8.0에서 약 pH 3.0으로 급격하게 감소하고, 산농도가 0.05-0.1N일때는 pH값이 3.0에서 2.0이하까지 서서히 낮아지는 형태(KD-1, KS-2, J-10, KJ-3, KU-6).

Type 2: 용출용액의 산농도가 0.01N에서 0.05N까지는 반응후 최종 pH 값이 약 8.0에서 약 6.5까지 서서히 감소하다가, 0.06-0.1N과 반응하게 되면 급격하게 용출용액의 최종 pH값이 감소하여 약 pH 2.0까지 낮아지는 형태(KJ-2).

Type 3: 용출용액의 산농도가 0.08N 혹은 0.09N일 때까지는 최종 pH값의 변화가 거의 인지되지 않고 약 6.5-7.0정도로 유지되다가, 그 이상 농도의 용출용액과 반응하게 되면 최종 pH 값이 급격하게 떨어지게 되는 형태로, 0.1N의 용출용액과 반응하여도 최종pH가 2.0-3.0사이에 있는 형태(NW-2, J-7).

Type 1의 경우, 용출용액의 산농도가 0.02N에서 0.05N사이에서, 반응후 최종pH값은 5이하를 나타내고 있어, 용출실험에서 pH에 대해 완충역할을 할 수 있는 탄산염광물의 양이 적어 빠르게 소모되었다는 것을 지시한다(Fig. 1, 2). Type 3의 경우는 다른 시료에 비해 pH에 대해 완충역할을 하는 탄산염광물을 상대적으로 많이 함유하고 있으며(Fig. 1), 0.08 혹은 0.09N의 질산용액을 약 pH=7.0-6.5까지 중화시킬 수 있는 능력이 있다(Fig. 2). Type 2의 경우는 Type 1과 3의 중간의 특성을 띄고 있으며, 반응하는 용출용액의 산농도가 0.06N이 될 때까지는 용출용액의 최종 pH를 5.0까지 유지시킬 수 있는 만큼의 탄산염광물을 함유하고 있다(Fig. 1과 2).

용출실험에서 반응용액과 반응하여 pH에 대한 완충역할을 하는 광물을 확인하기 위해 용출실험 전 및 후에 회수한 시료에 대한 광물조성의 차이를 X-선 회절분석방법을 이용하여 조사하였다. 그 결과, 용출실험 전에는 방해석 및 백운석 등의 탄산염광물이 X-선 회절분석에서 관찰되었으나 용출실험 후 회수한 시료에서는 탄산염광물의 양이 급격하게 감소하거나 완전하

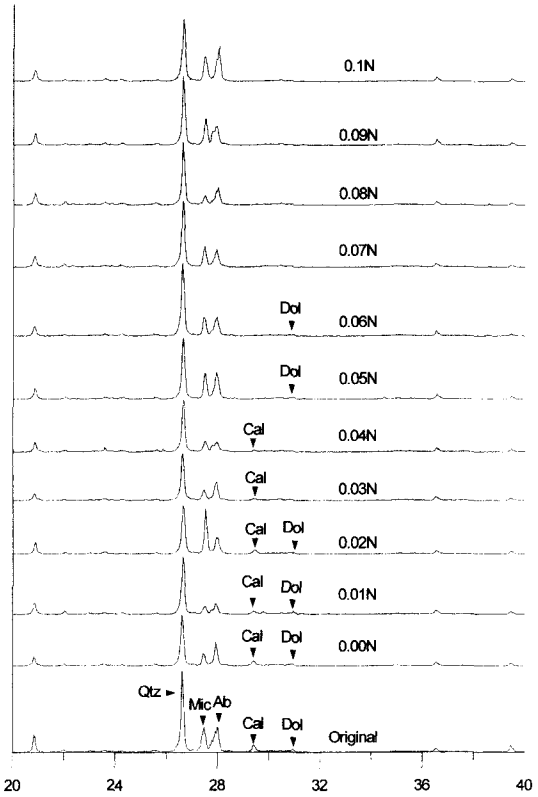

Fig. 3. X-ray diffraction patterns for untreated and 0.01N-0.1N HNO_3-treated gully-pot sediment (KJ-2). Qtz: quartz, Mic: Microcline, Ab: Albite, Cal: calcite, Dol: dolomite.

게 소멸된 것으로 나타났다(Fig. 3). 그러므로, 이상과 같은 용출실험과 광물조성연구 결과로, 우수관퇴적물에 함유되어 있는 탄산염광물이 pH에 대해 완충역할을 하는 것으로 확인되었으며, 탄산염광물이 완전하게 소멸될 경우 용출용액의 최종 pH가 급격하게 낮아지는 것으로 나타났다.

3.3. 용출용액의 농도변화(0.00-0.1N)에 따른 중금속 용출함량의 변화

용출용액의 산농도변화(0.00-0.1N)에 따른 시료특성별 중금속원소의 용출함량의 변화형태를 질산농도의 변화와 각 원소의 용출함량과의 함수관계로 Fig. 4에 나타내었으며, 다음과 같이 첨가된 질산농도의 변화에 따라 용출되는 각 원소의 특성차이가 관찰되었다.

Mn : 탄산염광물의 양이 가장 많은 것으로 추정되는 NW-2(Type 3)를 제외하면 모든 시료의 경우, 첨가된 질산의 초기농도인 0.01N에서도 다른 원소와 달리 Mn의 용출함량이 빠르게 증가하는 특징이 있었으며, Mn의 용출함량의 증가속도에 따라 2가지 형태로 구분할 수 있다(Fig. 4).

첫째, 용출용액의 산도가 0.01N에서 0.05N으로 증가되면 Mn의 용출함량이 초기에 빠르게 증가하다가 0.06N의 산농도 이상에서는 용출반응시스템의 pH가 계속 낮아지는 데에도 불구하고 용출함량의 증가속도가 거의 완만하여 용해반응이 거의 평형상태에 이른 것으로 판단되는 형태이다. 이런 종류의 시료는 KS-2, KJ-3, KD-1, KU-6, J-10 등과 같이 탄산염광물이 비교적 적은 Type 1의 형태와 KJ-2(Type 2) 시료이다. 0.06N 질산농도 이상에서는 pH에 대한 완충역할을 하는 광물이 완전하게 용해된 것을 지시하며, 0.1N 농도에서 용출된 Mn 함량은 전체 함량의 약 40-100%이었다. 둘째, 0.00-0.01N 농도의 용출용액과 반응할 때까지는 용해되는 Mn 함량이 거의 없다가 0.02N 이상의 농도에서 용출되는 Mn 함량이 서서히 증가하는 형태이다(NW-2, J-7: Type 3).

Zn : Zn 용출의 특징은 Mn의 용출특성과 거의 유사하며, 2가지의 Zn 용출형태가 관찰된다(Fig. 4).

첫째, 0.01N에서 0.05N 질산농도로 증가되면서 Zn의 용출농도가 초기에 빠르게 지속적으로 증가하다가 0.06N의 질산농도 이상에서는 용출반응시스템의 pH가 계속 낮아지는 데에도 불구하고 용출농도가 거의 유사하게 유지되는 형태이다. 이는 용해반응이 거의 평형상태에 이른 것으로, KS-2, KJ-3, KD-1, KU-6, J-10 등과 같이 탄산염광물이 비교적 적게 있는 Type 1의 형태인 시료이다.

둘째, 0.01-0.05N 질산농도에서는 Zn이 용해되는 속도가 상대적으로 느리게 진행되다가 질산농도 0.06-0.09N 농도에서는 용출되는 Zn 함량이 급격하게 증가되는 시료이다(KJ-2, NW-2, J-7: Type 2와 3). 이런 결과는 0.06N 이상의 농도에서 탄산염광물이 거의 소모되면서 반응용액의 pH가 낮아지기 때문이다. 특히, NW-2 시료는 0.05N의 질산농도에서도 용출되는 Zn농도가 검출되지 않아 우수관퇴적물에 함유되어 있는 탄산염광물의 역할이 Zn 용해반응에 매우 중요한 역할을 하고 있다는 것을 지시하고 있다.

Co : 지속적으로 용출함량이 증가하는 KU-6시료를 제외하면, Type 1 시료의 최초 Co 용출은 0.02N의 용출용액과 반응하면서 시작하며, 0.05N의 산농도 이후부터 용해되는 Co 함량이 일정하게 유지되어 평형을 이루는 것으로 추정된다. 이때 용출되는 Co 함량은 전체 함량의 30-40%이었다. Type 2와 3는 0.02-0.05N의 용출용액과 반응하면서 Co가 최초로 용출되

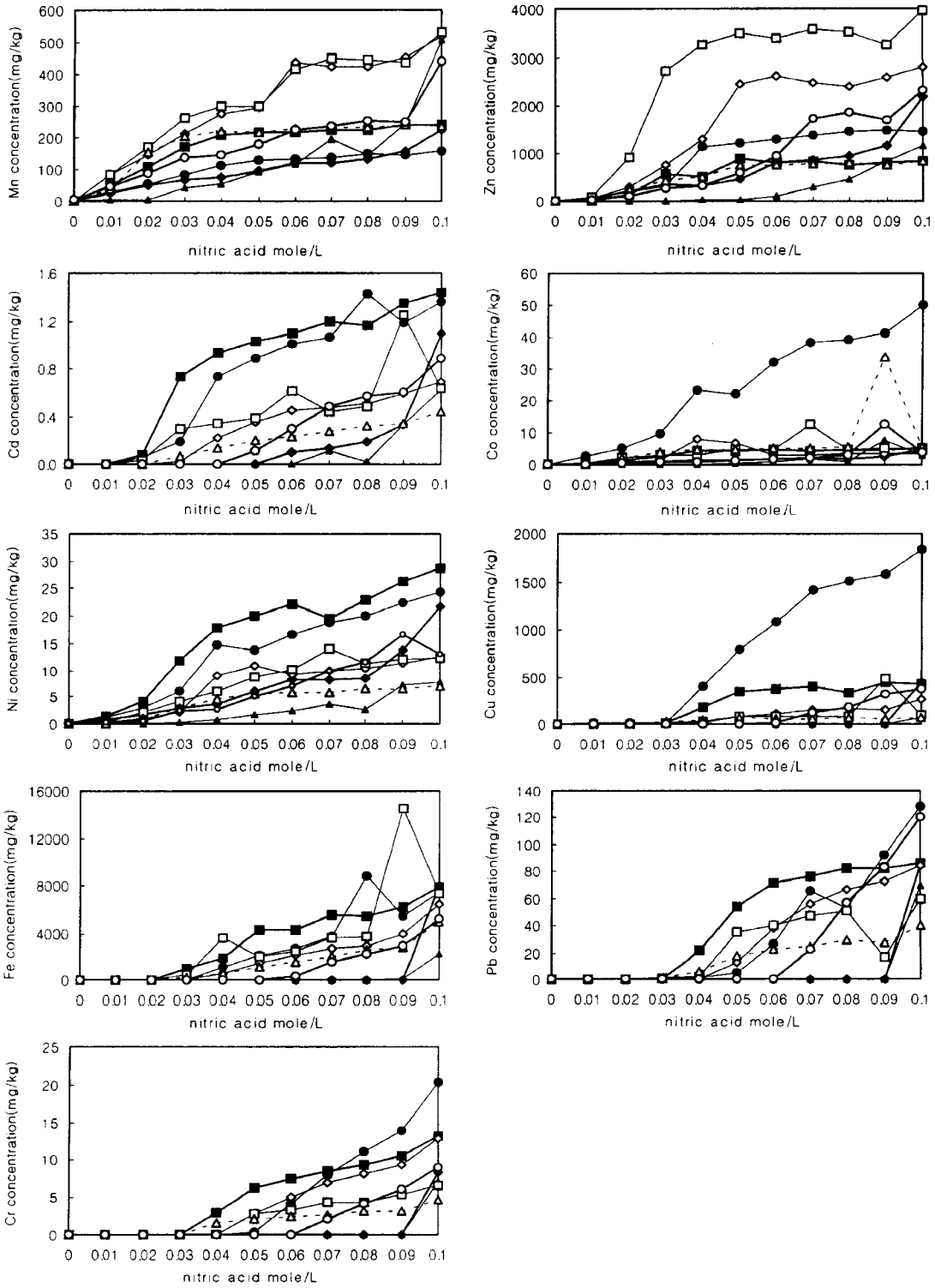

Fig. 4. Concentrations of heavy metals after 24h interaction with HNO_3 solution of increasing acidity (◆ : J-7, ■ : J-10 , ▲ NW-2, ● : KU-6 , ◇ : KJ-3, □ : KS-2 , △ : KD-1 , ○ : KJ-2).

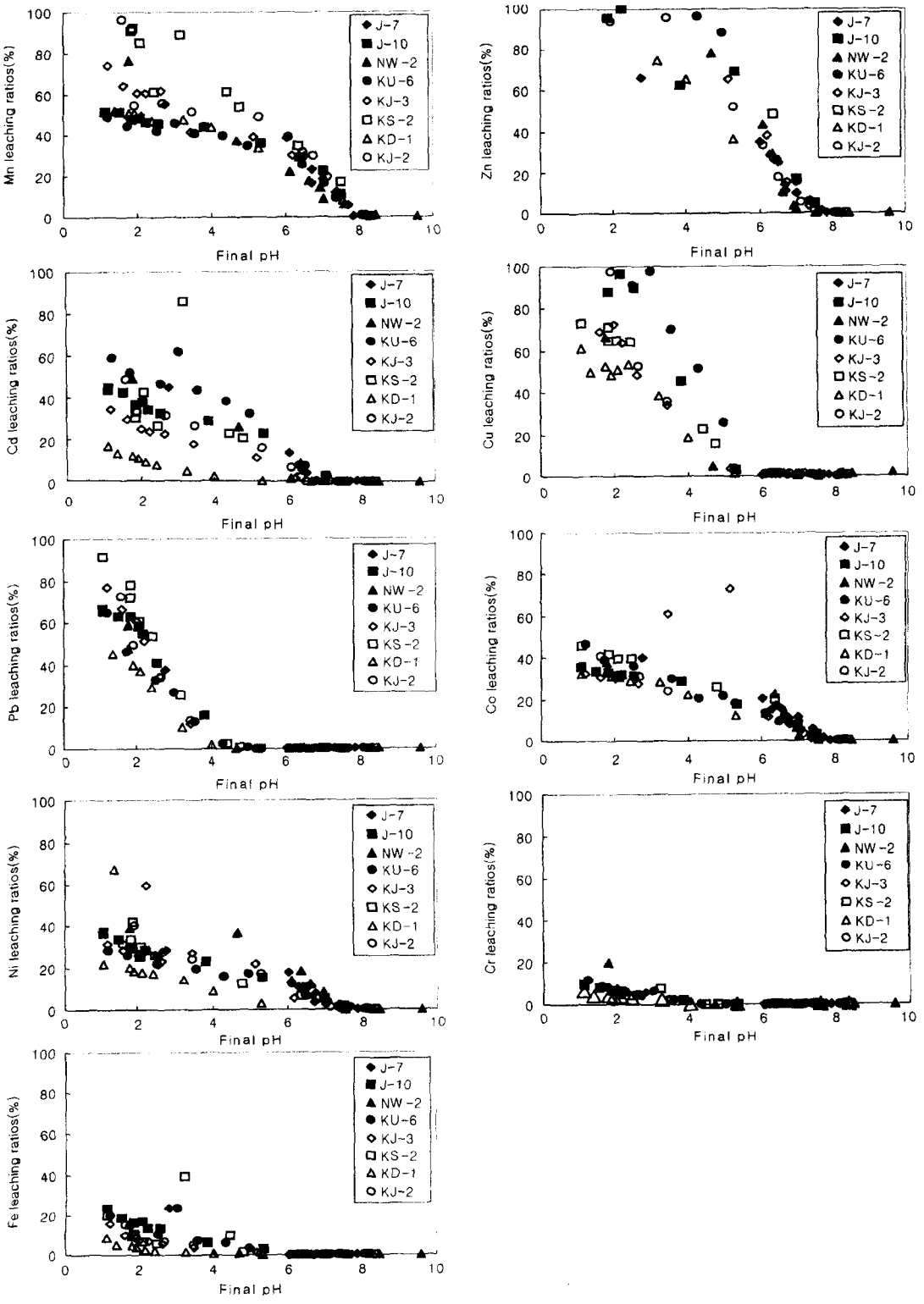

Fig. 5. Concentrations of heavy metals vs pH established after 24h interaction with HNO_3 solution of increasing acidity.

기 시작하지만 0.1N의 질산농도에서 용출되는 함량은 전체 함량의 약 40%에 이르고 있다(Fig. 4와 5). 이 결과로 유추하여 보면, 우수관퇴적물에 오염된 Co의 존재형태 중에서 탄산염광물(전체 Co 함량의 10.5%)과 비정질산화철망간광물(전체 Co 함량의 32.8%)과 밀접하게 수반된 Co함량이 용해되고, 결정질 산화광물 혹은 규산염광물과 수반된 Co 등은 용해되지 않는 것으로 추정할 수 있다(이평구 외, 2001b).

Ni : Ni은 산농도 0.01N의 용출용액과 반응하면서 초기 용해반응이 발생하고 있으며, 산농도가 증가하면서 Ni의 용해농도가 서서히 증가하는 특징이 관찰되었다(Fig. 4). 이와 같은 경향은 Type 1과 2는 물론이고 J-7과 NW-2 등 탄산염광물이 상대적으로 많았던 Type 3의 시료 형태에서도 같은 결과가 나타났다. 이 결과는 Ni의 용해반응이 pH에 의해 크게 통제되지 못하는 것을 지시하여 우수관 퇴적물에 탄산염광물이 많다고 하여도 산성비 등 빗물과 접촉하였을 때에는 일정 함량의 Ni가 지속적으로 용출될 것으로 판단된다. 0.1N의 용출용액과 반응할 때까지의 용해된 함량은 전체 함량의 20-40%에 이른다. 이는 우수관퇴적물에 오염된 Ni의 존재형태 중에서 탄산염광물(전체 Ni 함량의 22.3%)과 비정질산화철망간광물(전체 Ni 함량의 26.0%)과 밀접하게 수반된 함량의 합과 유사하다(이평구 외, 2001b).

Cu : 용출용액의 산농도가 0.03N이 될 때까지 Cu용출함량은 거의 0%에 가깝게 Cu의 용해가 일어나지 않는 것으로 나타났다. 0.03N 이상 0.1N까지의 질산용액을 첨가하게 되면, Cu의 용출함량의 증가하는 양상이 2가지 유형으로 구분된다(Fig. 4).

첫째, 0.04N 이상의 용출용액과 반응하면서 용출함량이 급격하게 증가하여 0.1N의 질산용액과 반응할 때 Cu 용출함량이 전체 Cu 함량의 50-100%에 이르는 형태이다(Fig. 4와 5). KU-6 시료는 전체 Cu 함량의 거의 대부분이 용출되었고, KJ-3, KD-1, KS-2 및 J-10 시료는 0.06N 이상의 용출용액과 반응하면서 반응용액의 pH가 지속적으로 낮아지는 데도 불구하고 용출된 Cu 함량은 일정하게 유지되었다(Fig. 5).

둘째, 0.06N 혹은 0.09N의 산농도와 반응할 때까지 Cu가 거의 용출되지 않다가, 그 이후 용출된 Cu 농도가 급격하게 증가되어 전체 Cu 함량의 거의60-95%에 이르는 형태로(Fig. 5), KJ-2, J-7와 NW-2 등 Type 2와 3에 해당되는 시료가 이에 해당된다. 이 경우에는 0.06-0.09N의 질산용액과 반응할 때까지 용출반응의 pH가 약 5-6.5이상으로 유지되고 있어 탄산염광물과 같은 pH에 대한 완충역할을 하는 광물이 Cu의 용해작용을 크게 조절하고 있는 형태이다.

Cd : 우수관 퇴적물에 오염된 Cd은 시료에 따라 용해가 시작되는 용출용액의 산농도에 차이가 있으며, Type 1에 해당되는 시료는 용출용액의 산농도가 0.01N, Type 2에 해당되는 시료는 0.04N, Type 3에 해당되는 시료는 0.05N 혹은 0.06N 까지 Cd가 용출되지 않았다. 우수관 퇴적물에 함유되고 있는 Cd의 용출특성은 용출함량으로 볼 때, Type 1, 2 및 3의 형태와 상관없이 0.02-0.06N의 용출용액과 반응되면서 용출함량이 증가되기 시작하여, 0.1N의 용출용액과 반응할 때까지 지속적으로 느리게 증가되고 있는 특징이 있다(Fig. 4). 0.1N의 용출용액과 반응할 때까지 Cd의 용출함량은 전체 Cd 함량의 약 20-60%에 이르고 있다(Fig. 5). 이것은 용출특성이 2가지 형태로 잘 구분되는 Mn, Zn, Cu과는 다르다.

Pb : 우수관 퇴적물에 오염된 Pb의 용출특성은 0.03N의 용출용액과 반응할 때까지 용해되는 함량이 거의 없는 것으로 밝혀졌다. Type 1 형태의 퇴적물은 0.03-0.06N의 용출용액과 반응하면서 Pb의 용출함량이 급격하게 증가하였으나, 산농도가 0.07-0.1N되면서 용출함량은 느리게 지속적으로 증가하여 Pb의 용해반응이 아직 평형에 이르지 못한 것을 지시한다(Fig. 4). Type 2와 3의 시료는 산농도가 0.06N 혹은 0.09N인 용출용액과 반응을 할 때까지도 거의 용출이 일어나지 않다가 그 이후의 농도부터 용출함량이 급격하게 증가하고 있다.

Cr : 우수관퇴적물에 오염된 Cr의 용출특성은 Pb의 용출특성과 매우 유사한 것으로 나타났다. 0.03N의 용출용액과 반응할 때까지 용해되는 Cr 함량은 거의 검출되지 않았으며, 0.04N의 용출용액과 반응하면서 Cr의 용출함량이 매우 느린 속도로 증가하고 있어, 분석된 중금속원소 중에서 가장 용해반응이 느린 원소인 것으로 밝혀졌다. Type 1과 2형태의 퇴적물은 0.03N의 용출용액과 반응하면서 Cr의 용출농도가 급격하게 증가하였으나, 0.06N 농도 이후 용출함량은 느리게 지속적으로 증가하여 0.1N에 이를 때까지 반응이 평형상태에 이르지 못하였다. Type 3의 시료는 산농도가 0.06N 혹은 0.09N인 용출용액과 반응을 할 때까지도 거의 용출이 일어나지 않다가 그 이후의 농도부터 Cr의 용출함량이 급격하게 증가하고 있다(Fig. 4).

Fe : Fe의 용출특성은 Cr과 Pb와 유사한 특성이 있으며, 0.01-0.1N의 용출용액과 반응하여 용출되는 Fe 함량은 Cr 다음으로 가장 적었다. Type 1의 시료는

0.01-0.03N의 용출용액과 반응 할 때까지 용해되는 Fe가 거의 검출되지 않았으며, Type 2시료는 0.06N의 용출용액과 반응 할 때까지 Fe가 용해되지 않았다. Type 3의 형태는 0.09N의 용출용액과 반응하면서 Fe가 용해되기 시작하였다(Fig. 4).

3.4. 반응시스템의 pH에 따른 중금속 용출비 변화

시료의 총 중금속 함량 대비 0.01N-0.1N의 약산농도에서 용출된 중금속의 비율을 파악하기 위하여, 각 약산농도에서 용출된 중금속함량을 강산분해로 처리하여 분석된 각 중금속원소의 총 함량으로 나누어, 다음과 같이 용출비(leaching ratio)를 계산하였다. 이는 분석된 원소의 용출비가 클수록 각 약산농도와 같은 산성환경에서 잘 용해되는 원소인 것으로 판단할 수 있다(Fig. 5).

용출비(leaching ratios) =

$([M]_{0.01N\text{-}0.1N\ HNO3}/[M]_{acid\ digestion} \times 100\%)$

Fig. 5에서는 중금속 원소에 따라 최초로 용해반응이 시작되는 초기 pH 값이 차이가 있는 것으로 관찰되었다. 즉, Mn성분이 최초로 용해되는 pH는 다른 원소에 비하여 가장 높은 pH 조건인 8.0으로, 비교적 약알칼리성 조건에서도 용해가 시작되었다. 또한, 용출실험의 pH가 1.0-2.0에 도달하였을 때까지의 Mn 용출비의 차이는 시료별로 다르게 나타났다. 즉, 용출실험의 pH가 1.0-2.0에 도달하였을 때까지의 Mn 용출농도가 급격하게 증가하여 전체 Mn함량의 약 90% 이상이 용출된 시료(KS-2), 전체 함량의 약 75% 정도가 용해되는 시료(KJ-3, NW-2), 및 Mn의 용해반응의 속도가 pH 8.0-5.0사이에서는 크게 증가하다가 pH 5.0이하에서는 용해반응 속도가 완만하게 증가되어 반응시스템의 최종 pH가 1.0-2.0에 도달하였을 때 전체 함량의 약 50%만이 용해되는 시료(J-10, KD-1, KU-6) 등 3가지 형태로 구분되었다. 이는 서울시에서 채취한 우수관퇴적물은 단순히 pH를 1에서 2까지 조절함으로써 쉽게 용해되는 형태와 0.1N의 질산농도까지 용출용액의 pH가 지속적으로 낮아지는 데에도 불구하고 용해되지 않고 혼합산(HNO_3-$HClO_4$)에 의해 용해되는 형태가 존재한다는 것을 지시하며, 이 2가지 형태의 Mn이 우수관 퇴적물에 적당한 비율로 혼합되어 있는 것을 지시한다(Fig. 5). 이 실험에서 pH 조절로 쉽게 용해된 Mn 함량은 방해석에 치환된 Mn이거나 혹은 망간을 함유한 탄산염광물(예를 들어, $MnCO_3$)로 존재하였던 것이 산성환경에서 용해된 것으로 판단된다. 특히, 일부 시료는 0.1N의 질산농도에서 Mn 함량이 증가되는 것이 관찰되는 데, 이는 용출반응의 pH가 1.0에 가까워지면서 일부 Mn-산화광물이 용해되기 때문인 것으로 추정된다.

Zn, Co 및 Ni은 중성의 pH 조건인 7.0-7.5에서 최초의 용해작용이 시작되었으나, pH 1.0-2.0에서 용해된 Zn, Co 및 Ni의 용출비는 원소별로 차이가 큰 것으로 나타났다. 즉, Zn은 pH가 낮아지면서 빠르게 용해되기 시작하여 pH 4.0-2.0사이에서는 거의 전체 Zn함량의 95-100%가 용해되었고, Co와 Ni의 용해반응의 속도는 pH가 감소하면서 서서히 증가되었으며, Co는 전체 함량의 약 30-50%, Ni은 전체 함량의 20-40% 정도가 용해되었다(Fig. 5). 이 결과는 대부분의 Zn이 pH 8이하에서 pH 2까지의 약한 산성환경에서 쉽게 용해되는 형태로만 존재하는 것에 비하여(예를 들어, 방해석의 결정격자에 Zn가 치환된 형태), Ni과 Co는 전체 함량의 약 20-50%정도가 산성 pH환경에서 용해되는 형태로 존재하고 나머지는 혼합산(HNO_3-$HClO_4$)을 이용해야 분해되는 형태로 존재한다는 것을 알 수 있다.

Cd과 Cu는 각각 pH 6.0과 5.0에서부터 용해작용이 발생하기 시작하며, 반응 시스템의 pH가 감소하면서 Cu의 용해속도는 급격하게 증가하는 데 비해 Cd의 용해속도는 서서히 증가하는 특성의 차이가 있다. 용출실험의 pH가 1.0-2.0에 도달하였을 때까지의 Cd 용출함량은 전체 Cd 함량의 20-60%으로, 산성 pH환경으로 조절함으로써 쉽게 용해되는 존재형태가 20-60%정도 포함되어 있는 것을 지시한다. 나머지는 혼합산(HNO_3-$HClO_4$)에 의해서만 용해되는 Cd도 존재한다는 것을 지시한다. Cu는 pH 5.0 이하의 산성환경에서는 pH 조절만으로 용해되는 함량이 전제 Cu 함량의 약 50-100%인 것으로 나타났다(Fig. 5). 이는 서울시에서 채취한 우수관퇴적물에 오염된 Cu는 단순히 pH를 1-2까지 조절함으로써 쉽게 용해되는 형태와 혼합산(HNO_3-$HClO_4$)에 의해 용해되는 형태가 혼합되어 있다는 것을 지시한다.

Pb의 경우, Mn, Zn, Co, Ni, Cd 및 Cu과 달리 낮은 pH환경에서 용해반응이 시작되는 것으로 나타났으며, 약 pH 4.0 이하에서부터 초기 용해작용이 발생하였다. 용출실험의 pH가 1.0-2.0에 도달하였을 때까지 용해된 Pb 함량은 지속적으로 증가하여 전체함량의 약 50-95%이었다(Fig. 5). 탄산염광물의 형태로 존재하는 Pb는 방해석과 같은 탄산염광물의 결정격자에 수반된 것이거나 cerussite($PbCO_3$)일 가능성이 있다. 그러나, Mn과 Zn의 용출특성과는 달리 pH 4.0 이하부터 용출

된 Pb가 미약하게 검출되기 시작하다가 pH 1.0-2.0 사이에서 급격하게 용출이 증가된 것을 보면, 방해석과 같은 탄산염광물의 결정격자에 수반되었기보다는 cerussite로 존재한다는 것을 지시한다.

Cr과 Fe의 용출특성은 다른 중금속원소와 매우 다른 것으로 나타났으며, 최초로 용해반응이 시작되는 pH는 각각 3.0과 5.0이하이었다. 용출실험의 pH가 1.0-2.0에 도달하였을 때까지 용해된 Cr과 Fe 함량은 전체 함량의 각각 10% 이하와 약 20%이었던 것으로 밝혀져, 단순하게 pH를 산성환경으로 조절함으로써 용해되는 Cr과 Fe 성분은 매우 낮았으며, 두 원소 모두 pH가 감소하면서 용해되는 함량은 천천히 증가하였다(Fig. 5).

이상의 용출실험의 결과로 보면, 용출반응시스템의 pH를 조절하는 광물은 방해석과 백운석 등의 탄산염광물인 것으로 밝혀졌으며, 우수관 퇴적물에 포함되어 있는 탄산염광물의 양의 차이에 따라 용출반응시스템의 pH도 변화되는 것으로 나타났다. 또한, 용출반응시스템의 pH가 낮아짐에 따라 용해되는 각 중금속의 함량은 증가되며, 중금속 원소에 따라서 급격하게 증가하거나(Zn, Cu, Pb, Mn) 혹은 서서히 증가하는(Cd, Co, Ni, Cr, Fe) 양상을 보이고 있었다. 우수관 퇴적물에 오염된 중금속의 용출특성을 제어하는 요인은 pH외에 각 중금속원소의 주요 존재형태의 특성 차이도 있는 것으로 밝혀졌다. 서울시 도로변 우수관에서 채취한 416개 퇴적물에 대한 중금속오염을 연구한 결과, 우수관퇴적물에서 가장 심하게 오염된 것으로 밝혀진 Zn, Cu 및 Pb(이평구 외, 2001a)는 pH 1-3의 강한 산성 pH환경에서 전체 함량의 대부분이 쉽게 용해되는 형태로 존재하였으나, Cd, Co 및 Ni 등은 전체 함량의 일부분만이 산성 pH 환경으로 조절함으로서 용해되는 함량이고 대부분이 혼합산을 이용하여 분해할 수 있는 존재형태인 것으로 나타났다. Cr과 Fe는 대부분이 오염되었기보다는 퇴적물 자체에 함유되어 있는 성분인 것으로 나타났다(이평구 외, 2001b).

3.5. 중금속원소의 상대적인 유동성(mobility)

용출비를 기준으로 Mn과 Fe를 제외한 각 중금속원소의 유동도를 추정하면 다음과 같다.

pH 5.0 : Zn>Cd>Co>Ni>Cu>Pb>Cr
pH 3.0 : Zn>Cu>Cd>Co>Ni>Pb>Cr
pH 1.0 : Zn>Cu>Pb>Cd>Co>Ni>Cr

pH 1-5 사이에서는 분석대상 중금속원소 중에서 Zn이 가장 용출비가 큰 것으로 나타나 약산성 환경에서 유동도가 가장 높은 원소인 것으로 밝혀졌다. 우수관 퇴적물에 오염된 Zn은 용출실험의 결과에서와 같이 pH 4.0-2.0사이에서는 거의 전체 Zn함량의 95-100%가 용해되었으며, 이 결과는 대부분의 Zn이 약한 산성환경에서 쉽게 용해되는 형태(예를 들어, 방해석의 결정격자에 Zn과 Mn이 치환된 형태)로 존재한다는 것을 지시한다. pH 5.0에서는 Zn 다음으로 Cd의 유동도가 높은 것으로 나타났으나, pH가 3.0 이하로 낮아지면서 Cu의 유동도가 급격하게 증가되어 Zn 다음으로 커지는 것으로 나타났다. 이런 용출결과는, Cu의 존재형태 연구결과 우수관퇴적물에 오염된 Cu는 전체 Cu 함량의 51.4%가 유기물과 수반되는 것으로 밝혀졌으며(이평구 외, 2001b), 용출실험에서 pH가 3.0이하로 낮아지게 되면 유기물이 분해되면서 유기물과 수반된 Cu가 용출되었기 때문인 것으로 추정된다. 한편, Pb의 경우도 pH 3.0-5.0에서는 용출비가 매우 낮아 Cr 다음으로 유동도가 매우 낮은 원소인 것으로 나타났으나, pH 1.0에서는 Cu 다음으로 유동도가 작고 Cd보다 큰 것으로 나타났다. 이런 결과는 Pb의 존재형태 때문인 것으로 추정된다: 우수관퇴적물에 오염된 Pb의 존재형태 연구결과 전체 Pb 함량 중에서 약 17.8%와 14.1%가 각각 탄산염광물과 유기물과 수반된 형태로 존재하는 것으로 밝혀진 바 있다(이평구 외, 2001b). 한편, Co, Ni 및 Cr의 용출비는 pH 1.0-5.0 사이에서는 이들 원소들사이의 유동도 변화가 없이 항상 Co>Ni>Cr의 순서인 것으로 나타났다.

용출비와 관계없이 초기 용출이 발생하는 pH값을 기준으로 각 원소의 상대적인 유동도를 추정하면, Mn>Zn>Co>Ni>Cd>Cu>Pb>Fe>Cr의 순서이다.

이 결과는 서울시에서 채취한 41개 우수관퇴적물에 대해 Tessier *et al.*(1979) 방법을 이용하여 우수관퇴적물에 오염된 각 중금속원소의 존재형태를 연구하여 각 원소의 유동도를 평가한 이평구 외(2001b)의 연구결과와도 유사하였다. 연속추출 중 fraction I과 II의 결과를 근거로 금속의 상대적인 유동도를 추정하여 보면 Zn>Cd>Ni>Cu=Pb>Co>Cr의 순서였으며(이평구 외, 2001b), 이런 결과는 pH 5.0에서의 용출비를 기준으로 한 유동도의 결과와도 유사하였다. 또한, 환경변화에서의 중금속 유동도를 추정하기 위해서는 이들 광물 및 유기물과 수반된 중금속의 함량을 모두 고려하여야 하는 것이 좋으며, 그러기 위해서는 연속추출결과의 fraction I에서 fraction IV까지 용해된 각각의 중금속 함량을 모두 합하여 유동도를 추정하는 것이 합

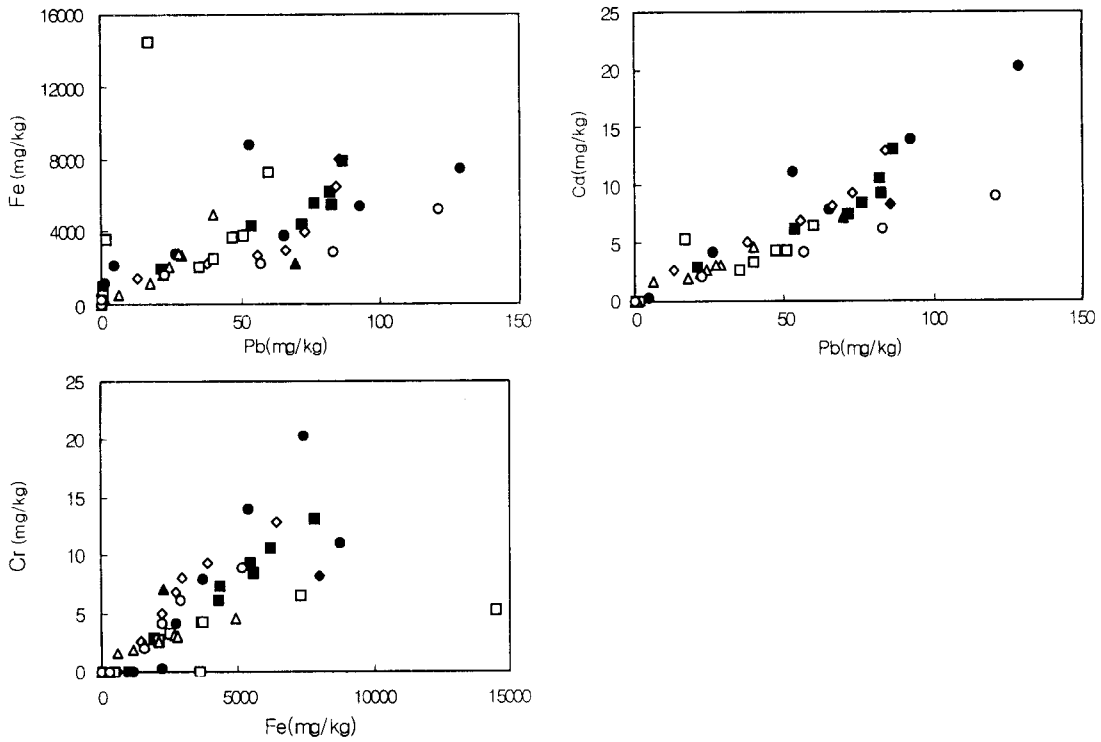

Fig. 6. Correlation between Pb, Cr and Fe (◆: J-7, ■: J-10, ▲: NW-2, ●: KU-6, ◇: KJ-3, □: KS-2, △: KD-1, ○: KJ-2).

리적이다. 그 결과 Zn>Cu>Pb>Cd>Co>Ni>Cr 인 것으로 보고되었으며(이평구 외, 2001b), 이는 이번 연구결과에서 pH 1.0에서의 용출비를 기준으로 한 유동도의 결과와 일치하였다. 이 결과에서는 Cu와 Pb의 유동도가 크게 증가된 것으로 평가되었는데, 이는 주로 유기물과 수반된 Cu와 산화광물의 형태로 존재하는 Pb의 함량이 고려되었기 때문이었다(이평구 외, 2001b).

Tessier *et al.*(1979)에 따른 연속추출방법으로 얻은 중금속원소의 상대적인 유동도 평가는 산성 pH 환경에서의 중금속의 유동도 평가와 유사한 결론을 얻게 되었다. 연속추출의 fraction I과 II에서 용출된 중금속 함량의 합에 의해 얻은 상대적인 유동도는 pH 5.0인 환경에서 용해되는 중금속원소의 유동도와 같으며, fraction I에서부터 IV까지 중금속 함량의 합에 의해 얻은 상대적인 유동도는 pH 1.0인 환경에서의 중금속의 상대적인 유동도라고 할 수 있다.

3.6. 용출된 중금속 간의 친화력(affinity)

0.01-0.1M 질산용액으로 실시한 용출실험으로부터 용출된 중금속 함량의 원소 상호간의 상관관계를 검토한 결과, 두 가지 유형이 나타났다.

pH 8.0-2.0사이에서 우수관퇴적물로부터 용해된 Pb는 Cr 및 Fe과 밀접한 양의 상관관계를 갖고 있어 용출특성이 서로 유사한 것으로 나타났다(Fig. 6). Fig. 7에는 Mn-Zn-Ni-Cd의 상관관계를 나타낸 것으로, Zn는 Mn과 또한 Ni은 Cd과 직접적으로 양의 상관관계가 매우 좋은 것으로 나타났다. 즉, pH가 8.0에서 2.0으로 낮아지면서 Mn의 용출함량이 증가하면 Zn의 용출함량도 같이 증가하고, Ni의 용출함량이 증가하면 Cd의 용출함량도 같이 증가하여, 이들 원소간에는 친화력이 매우 높은 것으로 나타났으며, 존재형태도 서로 유사한 것으로 추정된다.

Mn-Cd 및 Mn-Ni 또는 Zn-Cd 및 Zn-Ni의 상관관계는 매우 큰 차이가 있다. pH가 낮아지면서 Mn과 Zn의 용출함량이 증가하게 되면 Cd과 Ni의 용출함량이 제한되고, 이와 반대로 Ni과 Cd의 용출함량이 크게 증가하면 Mn과 Zn의 용출함량이 제한되었다(Fig. 7). 이런 결과는 두 가지로 설명이 가능하다. 첫째, Mn-Ni 혹은 Mn-Cd이 존재하는 형태가 서로 유사하여 서로

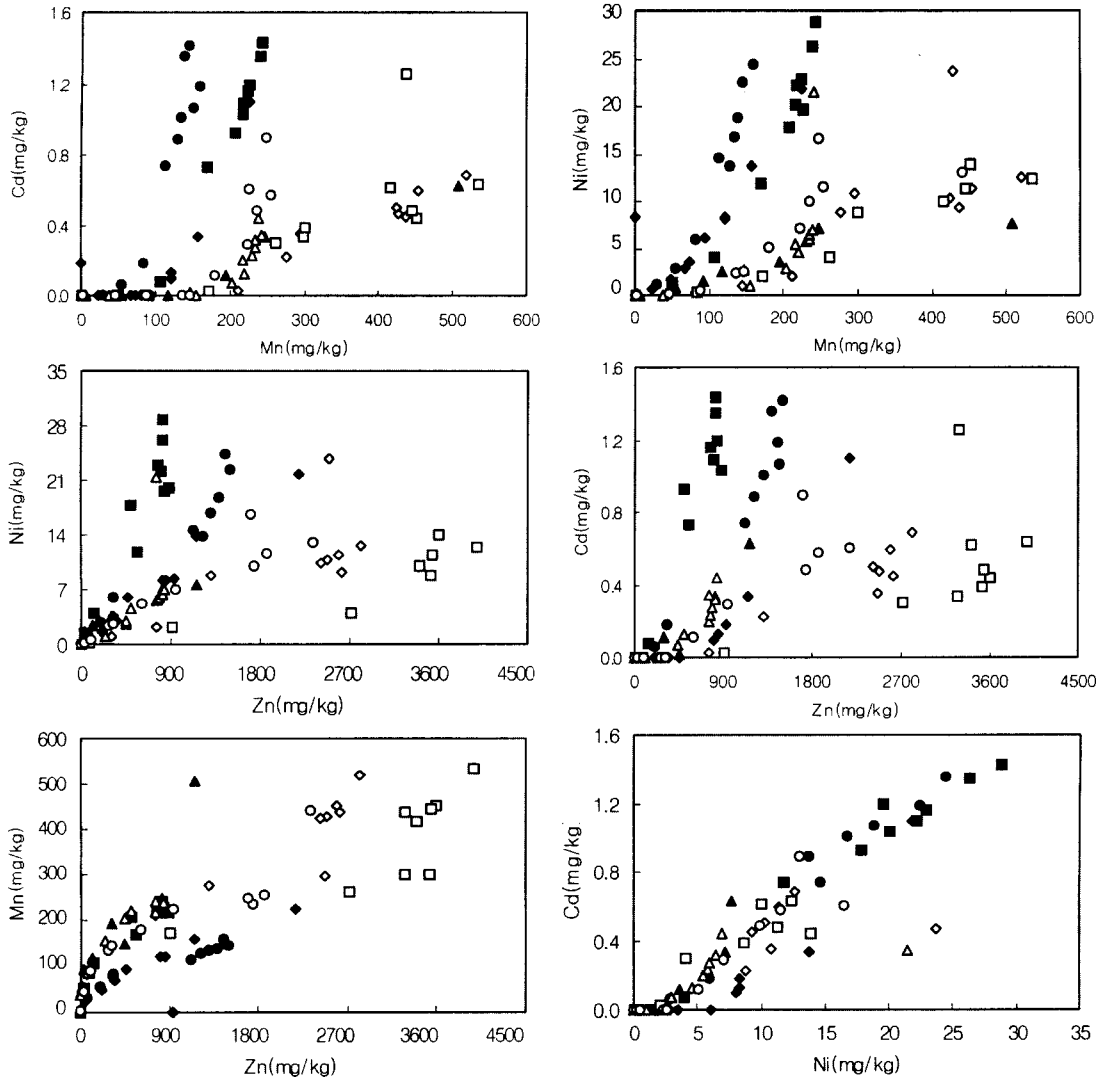

Fig. 7. Correlation between Mn, Cd, Ni, and Zn (◆: J-7, ■: J-10, ▲: NW-2, ●: KU-6, ◇: KJ-3, □: KS-2, △: KD-1, ○: KJ-2).

경쟁하는 관계일 것으로 추정된다. 즉, 우수관퇴적물에서 Mn이 흡착 혹은 광물형태로 침전될 때 Ni 혹은 Cd이 Mn-광물에 치환되거나 Ca-탄산염 광물에 치환될 때 서로 치환될 수 있는 결정위치에서 경쟁하기 때문일 것으로 판단된다. Zn도 탄산염광물에 치환 혹은 흡착할 때 Cd과 Ni과 서로 같은 위치를 갖고 경쟁할 것으로 추정된다. 둘째, 지역적으로 서로 다른 지역에서 채취한 우수관퇴적물이 서로 다른 오염특성을 나타내기 때문이다. 즉, Ni과 Cd의 용출함량이 크게 증가할 때 Zn와 Mn의 용출함량이 제한되는 시료는 J-10과 KU-6번 시료이며, 반대로 Zn와 Mn의 용출함량이 크게 증가할 때 Ni과 Cd의 용출함량은 제한되는 시료는 KS-2와 KJ-3시료로 채취된 지역이 서로 다른 특징이 있다. 결과적으로, 0.01-0.1M까지 연속적으로 농도를 증가시킨 용출실험의 연구결과를 근거로 원소간의 상관관계를 구분하면 Fe-Cr-Pb와 Mn-Zn-Cd-Ni 상관관계 형태로 구분된다.

한편, 토양환경보전법의 전처리 방법인 0.1N 염산 용출방법에 의해 용출된 중금속의 함량의 원소별 상관관계를 고찰한 결과, Cr, Pb, Cu, Fe 형태와 Co, Zn,

Mn, Cd 형태로 구분된 바 있으며(이평구 외, 2001b), 이는 이번 연구결과와도 잘 일치하였다. 이런 결과는 서울시 도로변에 퇴적된 우수관퇴적물에 오염된 중금속 원소의 오염특성의 차이를 반영한 것으로 추정되며, Pb는 Cr, Cu 및 Fe와 오염원이 유사하고, Zn는 Cd, Ni, Co 및 Mn과 오염원이 서로 유사할 것으로 판단된다. 그러므로, 우수관퇴적물에 오염된 이들 원소는 이들 원소 상호간에 서로 유사한 존재형태를 갖는 것으로 추정되며, 이로 인해 산성환경에서의 용출특성이 서로 유사한 것으로 나타났다.

우수관 퇴적물의 중금속의 존재형태연구 결과에서도, 탄산염광물과 밀접하게 수반되는 Zn, Mn, Cd 및 Ni는 각각 전체 금속함량의 평균 46.6%, 25.1%, 25.8% 및 22.3%이었던 것으로 나타났으며, 산화광물과 밀접하게 수반된 함량도 각각 평균 44.3%, 34.9%, 30.4% 및 26.0%이었던 것으로 연구되어 전체 함량의 최소 50%에서 최대 90%가 산성환경에서 비교적 용출이 잘되는 광물형태로 존재하는 것으로 나타나(이평구 외, 2001b), 이들 원소들의 존재형태가 서로 유사하였다. 우수관퇴적물에 존재하는 Fe, Cr 및 Pb는 전체 함량의 각각 64.7%(30.2-84.5%), 66.1%(38.2-87.7%) 및 17.0%(0.0-70.1%)가 결정질 산화광물 혹은 규산염광물의 구성원소로 존재하였다(이평구 외, 2001b).

4. 우수관퇴적물의 관리방안

자동차 배기가스, 마모에 의해 발생하는 미세한 타이어 및 브레이크물질들은 도로환경에서 자연상태 또는 자동차 통행에 의해 발생된 바람에 의해 다시 공기 중으로 비산되며, 이로 인해 인근 주택가와 상가지역을 크게 오염시키고, 도로를 통행하는 보행자와 도로변에서 생활하는 사람들의 호흡을 통해 인체에 흡입될 수 있다. 특히, 바람과 자동차에 의해 공기 중으로 부유되는 퇴적물은 매우 미세한 크기의 입자이며, 미세한 입자들일수록 중금속과 유기물질의 함량이 입자가 큰 퇴적물보다 수배 정도 높은 것으로 알려져 있다(Lee and Touray, 1998). 비가 내리게 되면 빗물에 도로변 퇴적물이 씻겨 하수관 혹은 우수관을 통해 이동되기 때문에 일시적으로 도로변 퇴적물의 양이 줄어드는 효과도 기대할 수 있다. 그러나, 우리나라는 여름과 일정 기간에 일시적으로 많은 양의 비가 내리는 특징이 있으므로 비가 내리지 않는 건조기후가 지속되는 봄과 가을 혹은 겨울과 같은 계절일수록 도로변의 퇴적물의 양이 크게 증가되는 것을 관찰할 수 있었으며, 이 결과로 도로에서 대기 중으로 부유되어 분산되는 미세한 먼지 입자의 양도 증가되어 인체에 흡수되는 양도 증가될 것으로 추정된다.

약산성환경에서의 중금속 용출실험을 실시한 결과, 중금속 원소에 따라 최초로 용해반응이 시작되는 pH 값의 차이가 있는 것으로 관찰되었다. 즉, Mn은 약알칼리환경인 pH 8.0에서 최초로 용출되었다. Zn, Co 및 Ni은 중성의 pH 조건인 7.0-7.5, Cd과 Cu는 각각 pH 6.0과 5.0, Pb는 약 pH 4.0 이하에서부터, Cr과 Fe는 각각 pH 3.0과 5.0이하부터 최초의 용해작용이 시작되었다(Fig. 5). 이 결과는 산성비와 같은 약산성환경에서, 중금속의 초기 용해작용이 발생하는 pH 조건이 원소에 따라 차이가 있다는 것을 지시한다. 서울의 경우 연도별 강우의 평균 pH는 97년 이후 pH 4.8-5.8까지 측정되었고, 2000년도의 경우는 연평균 pH 4.8로 나타났다. 장마기간인 여름철에 내리는 빗물의 pH는 일반적으로 4.8에서 5.0의 범위를 보이는 것으로 기록되어 있다(환경부, 2001). 서울시에서 내리는 빗물의 pH를 고려하여 볼 때, 우수관 퇴적물에 오염된 Mn, Zn, Co, Ni, Cd 및 Cu는 쉽게 용해되어 빗물의 수질을 악화시킬 것으로 판단된다. 또한, 우수관 퇴적물에 포함된 탄산염광물이 산성비와 반응하여 빗물의 pH에 대해 완충역할을 한다고 하여도 중성 pH에서조차 Mn, Zn, Co 및 Ni이 용해되며, 약산성환경인 pH 5.0에서는 Cd과 Cu의 용해가 발생할 것이다. 이들 원소의 용출거동 특성으로 볼 때, 산성비와 오염된 퇴적물이 상호반응을 할 경우에 탄산염광물이 반응용액의 pH를 7.0-8.0이상으로 증가시킬 수 있을 정도로 충분하게 퇴적물에 포함되어 있지 않다면 산성비에 의한 Mn, Zn, Co, Ni 용출을 제어할 수 없다는 것을 지시한다. 그러므로, 일반적으로 탄산염광물의 중화능력만으로는 산성비와 반응한 오염된 퇴적물에서의 중금속 용해작용을 억제하기 어렵다고 할 수 있다.

또한, 이번 실험에서 용출된 각 중금속원소의 농도를 평가하여 보면, 퇴적물에 오염된 중금속이 산성비와 접촉하였을 때 용출반응의 pH가 낮아지면서 용해되는 농도가 가장 높은 원소는 Zn, Mn 및 Cu이었으며, 시료에 함유되어 있는 탄산염광물의 함량과 각 중금속원소의 주요 존재형태의 특성 차이에 따라 용출된 중금속함량의 차이가 큰 것으로 밝혀졌다. 특히, 서울시 도로변 우수관에서 가장 심하게 오염된 것으로 밝혀진 Mn, Zn 및 Cu는 산성 pH환경에서 전체 함량의 대부분이 쉽게 용해되는 형태로 존재하였고, Cd, Co 및 Ni는 전체 함량의 일부분이 산성 pH 환경에서 쉽

게 용해되는 것으로 나타났다. 그러므로, 우수관 퇴적물이 산성비와 접촉하게 되면, 퇴적물에 오염된 Mn, Zn와 Cu의 용출은 매우 우려할 만한 수준이 될 것으로 예측되며, 수계의 물리화학적 변화(pH 등)에 따라 이들 원소의 대부분이 용해되어 빗물을 비롯한 지표수 및 강물을 오염시킬 것으로 예상되므로 도로변에서 발생하는 퇴적물에 대한 관리의 필요성이 크게 대두되었다.

선진외국에서 도로변의 오염된 퇴적물을 관리하는 방안으로 가장 일반적으로 쓰이는 것이 주기적인 청소와 세척이다. 특히, 이번의 연구로 오염이 심하다고 판단되는 지역은 물을 이용하여 도로를 정기적으로 세척하여야 한다. 그러나, 도로변의 퇴적물은 중금속과 유기오염물질의 함량이 높으므로 우수관을 통해 한강과 같은 하천으로 유입될 경우, 하천의 수질을 크게 오염시키게 되고, 오염된 퇴적물이 하천바닥에 퇴적되게 되면 퇴적환경에서 서식하는 동식물 등의 생태계를 오염시키게 될 것이다. 그러므로, 오염된 도로변 퇴적물이 빗물에 씻기거나 혹은 도로세척과정에서 발생된 우수관퇴적물이 그대로 하천에 유입되지 말아야 한다. 우수관이 합류식(combined sewer system)인 경우 빗물과 함께 우수관으로 유입된 퇴적물은 하수종말처리장에서 침전과정을 통해 오염된 퇴적물이 제거된 뒤 한강으로 방류되므로 오염된 우수관퇴적물에 의한 환경오염 확산 문제가 크지 않을 것이다. 합류식이 아닌 지역에서는 환경친화적인 유수지를 건설하여 우수관을 유수지로 연결하고, 유수지에서 오염된 퇴적물을 침전시켜 제거하며, 유수지는 정기적으로 준설하여 주는 것이 바람직하다.

5. 결 론

1. 서울시 우수관에서 채취한 퇴적물에 오염된 중금속이 산성비와 접촉하였을 때 용출될 수 있는 함량을 측정하기 위해 용출용액의 산농도를 0.00N에서 0.1N의 농도까지 0.01N 단위로 변화를 주어 용출실험을 한 결과, 산농도 변화에 따른 최종 pH값의 변화형태는 크게 3가지로 구분되었으며, 이는 시료에 포함되어 있는 탄산염광물의 함량차이에 따른 pH에 대한 완충정도의 변화 때문이었다.

2. 용출반응의 pH가 낮아짐에 따라 용해되는 각 중금속의 함량은 증가하며, 탄산염광물의 함량과 각 중금속원소의 존재형태의 특성차이에 따라 용출된 중금속함량은 급격하게 증가하거나(Zn, Cu, Pb, Mn) 혹은 서서히 증가하는(Cd, Co, Ni, Cr, Fe) 양상을 보인다.

3. 약산성환경에서의 용출실험 결과, 중금속 원소에 따라 최초로 용해반응이 시작되는 pH 값의 차이가 인지되었으며, pH 1-2에서의 각 원소의 용출비도 원소에 따라 크게 차이가 있는 것으로 밝혀졌다. 즉, 약 알칼리환경인 pH 8.0에서 Mn이 최초로 용출되었고, Zn, Co 및 Ni은 중성의 pH 조건인 7.0-7.5, Cd과 Cu는 각각 pH 6.0과 5.0, Pb는 약 pH 4.0, Cr과 Fe는 각각 pH 3.0과 5.0에서 용해반응이 시작하였다.

4. Mn, Zn, Co와 Ni의 용출거동 특성으로 볼 때, 산성비와 오염된 퇴적물이 상호반응을 할 경우에 탄산염광물이 반응용액의 pH를 7.0-8.0이상으로 증가시킬 수 있을 정도로 충분하게 퇴적물에 포함되어 있지 않다면, 이들 원소들의 용출을 제어할 수 없다는 것을 지시한다. 그러므로, 우수관 퇴적물에 함유되어 있는 탄산염광물은 약산성환경에서 pH에 대한 완충역할로 중금속의 용해작용을 최소화할 수 있으나, 일반적으로 탄산염광물의 pH에 대한 중화능력만으로는 이들 원소들의 용해작용을 억제하기 어렵다고 할 수 있다.

5. 용출비를 기준으로 각원소의 유동도를 추정하면, pH 5.0에서 Zn>Cd>Co>Ni>Cu>Pb>Cr, pH 3.0에서 Zn>Cu>Cd>Co>Ni>Pb>Cr, pH 1.0에서 Zn>Cu>Pb>Cd>Co>Ni>Cr 이었으며, 이는 Tessier *et al.*(1979)에 따른 연속추출방법으로 얻은 중금속원소의 상대적인 유동도 평가와 유사하였다.

6. pH 8.0-1.0사이에서 우수관퇴적물로부터 용해된 원소의 친화력을 관찰한 결과 Pb-Cr-Fe 형태와 Mn-Zn-Ni-Cd형태로 구분되며, 각 형태별로 양의 상관관계를 갖고 있었다. 이들 원소간에 친화력이 높은 것은 우수관퇴적물에서 각 형태별로 존재형태가 서로 유사하기 때문인 것으로 추정된다. 이런 결과는 서울시 도로변의 우수관퇴적물에 오염된 중금속 원소의 오염특성에 따른 차이를 반영한 것으로 추정되며, Pb는 Cr 및 Fe와 오염원이 유사하고, Zn는 Cd, Ni 및 Mn과 오염원이 서로 유사할 것으로 판단된다.

7. 우수관 퇴적물이 산성비와 접촉하게 되면, 퇴적물에 오염된 Mn, Zn, Cu의 용출은 매우 우려할 만한 수준이 될 것이며, 수계의 물리화학적 변화(pH 등)에 따라 이들 원소의 대부분이 용해되어 빗물을 비롯한 지표수 및 강물을 오염시킬 것으로 예상된다.

사 사

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(1999-2-131-001-3)지원으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

이평구, 윤성택, 최병영, 최상훈 (1999) 서울시 도로변의 빗물받이에서 채취한 하수슬러지의중금속 오염평가. 자원환경지질, 32권(6호), p. 633-644.

이평구, 이재호 (1999) 도로변 토양의 오염특성과 Pb, Zn, Cd 및 Mn의 침출거동에 미치는 pH와 반응시간의 영향. 자원환경지질, 32권(1호), p. 53-62.

이평구, 김성환, 윤성택 (2001a) 도로변 우수관 퇴적물의 중금속오염 (I) : 서울시 동부지역. 한국지하수토양환경학회지, 6권(4호), p. 25-40.

이평구, 김성환, 소칠섭 (2001b) 서울시 우수관퇴적물의 중금속 오염평가 및 연속추출방법을 이용한 중금속 유동도 평가. 지질학회지, 37권(4호), p. 629-652.

이평구, 박성원, 전치완, 신성천 (2001c) 서울시 도로변 빗물과 지하수의 VOCs 오염. 한국지하수토양환경학회지, 6권, p. 73-91.

환경부 (2001) 대기환경연보 2000, p. 49.

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.

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.

Carignan, R. and Tessier, A. (1988) The co-diagenesis of sulfur and iron in acid lake sediments of southwestern Qubec. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 52, p. 1179-1188.

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.

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.

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, v. 17, p 87-100.

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.

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.

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, n. 11, p. 3425-3435.

Lee, P.K. and Baillif, P., Touray, J.C. and Ildefonse, J.P. (1997a) Heavy Metal Contamination of Settling Particles in an Retention Pond along the A-71 Motorway in Sologne, France. The Science of the Total Environment, 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, v. 32, p. 142-152.

Oberts, G.L. (1985) Magnitude and problems of non-point pollution from urban and urbanizing areas. In Novotny V. (ed.) Non-point pollution abatement symposium, Marquette University, USA, p. KIII-1 to KIII-19.

Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal. Anal. Chem., v. 51, p. 844-850.

Verbanck, M. (1990) Sewer sediment and its relation with the quality characteristics of combined sewer flows. Wat. Sci. Tech., v. 22, p. 247-257.

Yun, S.T., Choi, B.Y. and Lee, P.K. (2000) Distribution of heavy metals (Cr, Cu, An, Pb, Cd, As) in Roadside Sediments, Seoul Metropolitan City, Korea. Environmental Technology, v. 21, p. 989-1000.

2002년 4월 27일 원고접수, 2002년 6월 14일 게재승인.