

(사) 한국 토양환경학회 1997년
춘계학술발표회 논문집 5월16일

프랑스 A-71 고속도로변 토양과 부유퇴적물의
중금속의 지화학적 거동과 오염 연구

이평구

한국자원연구소 환경지질부

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

Lee, Pyeong-Koo

Korea Institute of Geology, Mining & Materials

요 약 문

고속도로변에 설치된 retention pond는 drainage system의 일부분으로 우기에 빗물의 양을 조절하고 고속도로 노면에서 운반되어 retention pond에 유입된 오염된 입자를 침전, 제거시키기 위해 설치되었다. 빗물에 입자상태로 이동된 납, 아연, 카드뮴을 제거하기 위해 설치된 retention pond의 효과를 평가하기 위해 수리지질학적 연구 및 부유퇴적물의 물리화학적 특징을 규명하기 위한 연구가 수행되었다. 부유퇴적물과 비교하기 위해 심하게 오염된 roadside soil과 오염되지 않은 background soil에 대해서도 연구가 수행되었다. 부유퇴적물의 중금속함량은 background Sologne soil에 비해 원소에 따라 2-8배 높다. 그러나, roadside soil의 중금속함량은 부유퇴적물에 비해 7-26배 높다. Sequential extraction methods를 이용하여 분석한 결과 심하게 오염된 roadside soil에 존재하는 납, 아연, 카드뮴은 대부분 쉽게 용해될 수 있는 상태 (Fraction FII, FIII)로 존재하며 반면에 규산염광물과 수반되는 금속함량의 비율은 매우 낮다. 부유퇴적물에서는 규산염광물과 수반되는 금속함량이 전체 금속함량의 1/3까지 크게 증가한다. Roadside soil과 부유퇴적물사이의 중금속함량 차이가 매우 큰 것은 중금속의 대부분이 retention pond에 이르기전에 고속도로변과 배수로 일부에 축적되어 모두 상실하기 때문이다.

주제어 : 고속도로, retention pond, 도로변토양, 중금속, 오염

서론

고속도로변이나 대도시지역의 도로변 토양과 먼지는 자동차 배기가스, 유기물질 및 중금속 (Pb, Zn, Cd)오염에 노출되어 있다¹⁾²⁾. 특히 장마와 같은 우기에는 도로면에 있던 오염된 고체입자들이 빗물에 의해 씻겨 이동하여 도로변 배수로에 축적되고 나아가 하천과 강의 퇴적물을 오염시키는 주요원인이 되고 있다. 프랑스의 주요고속도로에는 10년전부터 retention pond를 일정한 간격으로 고속도로변에 설치하여 우기에 고속도로에서 흘러오는 빗물의 양을 조절하고 오염된 입자를 침전 제거하여 미량중금속과 유기물질의 오염확산을 최소화하고 있다.

이 연구의 목적은 연구기간동안 (1993년 10월-1995년 12월) retention pond에 유입되는 퇴적물의 중금속함량의 변화를 조사하고 고속도로에 의한 주변토양의 중금속오염 상태를 규명하고자 하였다.

실험방법

시료채취 방법

연구대상 retention pond는 프랑스 오를레앙 남쪽 약 20km 지점인 "Les Ardilleres" 지역의 A-71 고속도로변에 위치해 있다. 부유퇴적물은 연구대상 retention pond의 밑바닥에 stainless steel plates (반경 22.5cm)를 4군데 (trap P1, P2, P3, P4) 설치하여 주기적으로 9회에 걸쳐 채취하였다 (Fig. 1). 회수된 부유퇴적물은 315 μ m으로 체질한 뒤 60 $^{\circ}$ C에서 2일 동안 건조하여 무게를 재었다. Pond에서 회수된 부유퇴적물의 중금속함량과 비교하기 위해 고속도로 갓길에서 오염된 토양시료 9개와 오염되지 않은 Sologne soil를 hand augar를 사용하여 채취하였다.

한편, pond의 입구와 출구 및 sand filter의 출구에서 16차례에 걸쳐 지표수를 채취하여 지표수의 음이온과 중금속함량을 측정하였다. 채취된 시료는 현지에서 pH를 측정하고 질산을 이용하여 산성화하였다. 지표수의 중금속함량을 측정하기전에 실내에서 0.22 μ m Nuclepore filter를 이용하여 여과하였다.

Sequential Extraction Method

본연구에서는 pond에서 채취된 부유퇴적물, roadside soil, Sologne soil에 대한 체계적인 연구와 각 시료에서의 중금속의 지화화학적 존재상태를 비교할 목적으로 sequential extraction methods³⁾ (fractions FI : "exchangeable" ; FII : "bound to carbonates"; FIII : "bound to amorphous oxides"; FIV : "bound to organic matters"; FV: "residual")를 이용하여 분석하였으며 사용된 시료의 양은 1g이다. 한편, 전함량분석은 sequential extraction methods로 분석한 결과와 비교하기 위해 분석하였으며 오차범위는 약 10%였다⁴⁾. 토양, 퇴적물 및 지표수의 중금속함량은 polarized Zeeman background correction device가 장치된 Atomic Absorption Spectrophotometer (HITACHI Z-8100)를 이용하였다. 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.

실험결과

연구대상 retention pond의 수리지질

부피는 460m³ 이고 표면적은 약 500m² 인 연구대상 retention pond 부근 토양은 제 4기 지층으로 사질, 사질점토 및 점토층이 교호된 전형적인 Sologne Formation에 해당된다 (Fig. 1). 대수층은 약 3.5-6.5m 깊이에 존재하며 지하수 유동방향은 NNE 방향이었다. Pond에 유입유출된 물의 총량은 연간 약 55,000m³-58,000m³이며 평균 체류기간은 약 3일로 추정된다. 고속도로에서 사고로 인해 유출된 오염물질이 pond에 유입되어 sand filter의 출구까지 도달하는 시간은 물의 유입량이 10L/S일 때 약 3시간, 0.2L/S일 때 약 30시간으로 측정되었다.

지표수의 음이온 및 중금속함량

채취된 지표수의 음이온과 중금속함량 분석결과를 프랑스의 식수와 수자원 한계기준 및 오염되지 않은 하천의 중금속함량과 비교하였으며 Table 1에 정리하였다.

연구기간 동안 지표수의 pH값은 평균적으로 7.2-7.8이었으며 조류의 부영양화 기간동안

에는 CO₂의 소비가 증가된 결과로 최대값이 9.9까지 측정되었다. 부영양화 기간동안 증가된 미세한 조류에 기인되어 지표수 중에 함유된 부유물질함량은 pond 입구보다 출구에서 증가되었다. 고속도로 주변에는 겨울철 결빙제로 살포되는 CaCl₂의 영향으로 지표수 중 Cl⁻함량이 매우 높고 pond에서 Cl⁻함량이 낮아지는 데 비해 sand filter에서는 변화가 없다.

Table 1. 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)	-	-	-	-	-	0.02	0.35	0.005
unpolluted Swiss river	-	-	-	-	-	0.3-1.4	7-14	0.07-0.25
Drinking water	6.5-9	-	200	250	50	50	5000	5
Water Resource	-	-	250	250	100	50	5000	5

SM : suspended matter

Pb, Cd함량은 pond 입구에서 sand filter의 출구로 가면서 감소하는 반면에, Zn, Mn 함량은 일정하다. Pond에 유입되어 하천으로 흐르는 지표수의 중금속함량은 오염되지 않은 강물보다 Zn, Cd 함량만이 약간 높은 것으로 나타났으나 프랑스의 식수 및 수자원 수질 한계함량 기준치보다 낮다.

퇴적물의 특징과 중금속함량

부유퇴적물의 특징

연구기간동안 약 13톤이 퇴적된 부유퇴적물을 trap별로 일일유입량 (평균 하루 15.7kg)을 계산하여 Fig. 2에 정리하였다. Pond 입구에서 가까운 trpa P1에서 회수된 퇴적물의 양은 하루 약 0.2-7g으로 계절과 기후에 따라 변화가 심하다. 그러나, trap P3과 P4에서 회수된 부유퇴적물의 일일퇴적량은 상대적으로 일정한 편이다. 부유물의 평균퇴적속도 ($8.5 \pm 2g/m^2/day$)와 퇴적물의 수분함량을 고려하여 계산하면 최근에 pond에 축적되는 퇴적물의 두께는 연간 약 0.5cm이다.

토양과 부유퇴적물의 중금속함량

Roadside soil은 Pb, Zn, Cd 함량이 (Pb : 1100-2000 μg/g ; Zn : 2000-4600 μg/g ; Cd : 2.21-3.21 μg/g) 매우 높은 것으로 특징지어지며 Sologne soil에 비교하면 각각 61배, 85배, 54배 높다. 부유퇴적물의 평균중금속함량은 Pb 55 μg/g, Zn 141 μg/g, Cd 0.39 μg/g으로 Sologns soil에 비해 다소 높지만 roadside soil에 비하면 매우 낮다. Trap P1 (pond의 입구)에 퇴적되는 퇴적물에 수반된 중금속함량이 계절에 영향을 거의 받지 않고 일정한 traps P2, P3, P4에 비해 비교적 높게 나타났다 (Table 2).

Table 2. Mean concentration of Pb, Zn and Cd in settling particles

	Pb (μg/g)	Zn (μg/g)	Cd (μg/g)
Trap P1	62.2	177.3	0.38
Trap P2	52.3	131.9	0.33
Trap P3	53.3	121.4	0.34
Trap P4	57.2	162.3	0.34

Sequential Extraction 실험결과

부유퇴적물, roadside soil, Sologne soil를 대상으로 sequential extraction method를 이용하여 분석한 결과를 각 fraction별로 Fig. 3에 정리하였다.

Pb : Roadside soil에서의 Pb의 대부분은 fractions FIII, FII, FIV의 순서로 용출되며 fraction FV의 역할은 매우 미약하다. 부유퇴적물과 Sologne soil의 경우 fraction FV와 FIII이 중요한 운반자의 역할을 한다. 부유퇴적물과 roadside soil에서와 달리, Sologne soil의 경우 fraction FI이 FV, FIII와 함께 중요한 운반자 역할을 하고 있다.

Zn : Zn의 지화학적 존재상태는 일반적으로 Pb와 유사하다. Zn을 운반하는 중요한 fraction은 부유퇴적물과 Sologne soil의 경우 fraction FV인 데 반해 심하게 오염된 토양인 roadside soil의 경우 fraction FII, FIII가 중요한 역할을 하고 있다. 3종류 시료를 비교한 결과 시료의 오염된 정도가 심해질수록 fraction FII, FIII의 역할이 중요해 진다.

Cd : Cd의 지화학적 존재상태는 시료의 종류에 관계없이 fraction FII, FIII가 중요하다. 한편, roadside soil의 경우 Cd은 양이온교환에 의해 용출되는 fraction FI이 상대적으로 중요한 운반자의 역할을 하고 있다.

토의

Fraction IV에서 용출되는 중금속함량과 퇴적물의 유기탄소 함량과 직선상의 양의 상관 관계를 갖고 있으며 (Fig. 4). 유기탄소 %당 Pb와 Zn 함량은 각각 2.5ppm/%과 3.3ppm/%이다. 계절적으로 자동차통행량의 변화가 심한데도 불구하고, Pb, Zn함량은 계절적으로 거의 변화 없이 일정하며, Cd은 계절적으로 4, 5월에 미약한 함량의 변화가 인지 되었다 (Fig. 5).

고속도로변 아스팔트 경계선으로부터 1m 범위내에서 25cm 간격으로 채취한 roadside soil의 중금속함량을 요약하면 Pb, Zn, Cd의 함량은 고속도로변 갓길에서 25-50cm 되는 곳에서 가장 높고 그이후 중금속함량이 급속하게 감소하며 1m 이상 떨어진 거리에서 채취된 시료의 미량중금속함량은 매우 낮아져 Sologne soil과 유사하다. 이 결과는 갓길로부터 약 1m 지점에 자갈크기의 석회석으로 구성된 인위적인 barrier가 있어 빗물이 더 이상 흐르지 않고 스며들기 때문이다. 한편, 영국의 M6 motorway를 대상으로 Pb, Cd, Cu의 오염확산범위를 연구한 결과에 의하면 고속도로에 의한 중금속의 오염은 고속도로부터 20-40m까지 좁은 범위내에 한정되어 오염이 확산되었다고 하였다⁵⁾.

한편, 입도 $\phi < 315 \mu m$ 및 $\phi < 20 \mu m$ 의 roadside soil과 부유퇴적물 사이의 중금속함량 차이는 매우 크다 (Table 3). 이 결과는 중금속오염물질들이 빗물에 씻겨 배수로를 통해 부유퇴적물로 pond에 유입되는 양이 극히 적거나 혹은 유입되지 않는 것을 의미한다. 첫째, 빗물이 갓길의 토양으로 흐르지 않도록 구조물을 설치하지 않았기 때문이다. 둘째, 배수로나 아스팔트나 시멘트로 만들어지지 않았기 때문에 배수로내 오염되지 않은 토양과 혼합되어 희석되고 오염이 배수로의 일부분에 국한되어 있기 때문이다.

Table 3. Comparison of concentration of Pb, Zn, Cd between settling particles and roadside soil

	<315 μm		<20 μm	
	roadside soil	settling particles	roadside soil	settling particles
Pb ($\mu g/g$)	1456	55	2915	73
Zn ($\mu g/g$)	2861	141	6650	168
Cd ($\mu g/g$)	2.72	0.39	5.2	0.30

5. 결론

프랑스 A-71 고속도로변 오를레앙 (Orleans) 20km 남쪽 “Les Ardières” 지역에 위치한 retention pond를 선정하여 pond에 유입된 부유퇴적물의 오염상태를 roadside soil과 Sologne soil과 비교하여 연구하였다.

지표수의 수질은 프랑스 식수한계허용치보다 크게 낮으나 오염되지 않은 하천과 비교할 때 Zn와 Cd이 오염되어 있다. 빗물에 의해 유입된 퇴적물의 양은 연구기간동안 약 13톤으로 하루 약 15.7kg이 유입되었으며 부유퇴적물의 중금속함량은 계절적으로 변화가 인지되지 않았다.

Roadside soil의 중금속 (Pb, Zn, Cd)함량은 토양오염우려수준보다 매우 높아 오염상태가 심각한 반면에 부유퇴적물과 Sologne soil의 중금속함량은 토양오염우려수준 이하이다. 자동차통행에 의한 고속도로변 토양의 중금속오염은 도로변 1m지점 까지 매우 심각한 상태이며 오염된 토양과 입자는 빗물에 의해 운반되지 않고 대부분 도로변에 축적되고 배수로의 일부에 한해 국부적으로 오염되고 있다. 오염된 roadside soil의 Pb, Zn, Cd은 대부분 fractions FII, FIII 및 FIV에서 용해되며 규산염광물과 수반된 중금속은 매우 미약하다. 부유퇴적물과 Sologne soil의 Pb, Zn는 규산염광물과 비정질의 산화철망간광물이 주요 운반자의 역할을 하고 있다. 만일 토양중 완충 역할을 할수 있는 광물성분이 없다면 Fraction FII와 FIII에 수반된 중금속은 약한 산성비에서도 쉽게 용해된다.

Retention pond의 효과를 높이기 위하여 고속도로 갓길에 빗물을 모으기 위한 구조물과 배수로를 시멘트로 설치할 필요가 있다. 또는 고속도로변의 오염된 토양에는 석회석을 살포하여 완충효과 (buffer effects)를 높여 산성비에 의해 야기될 수 있는 용해작용으로 인한 중금속오염을 감소 시킬 수 있다⁴⁾.

참고문헌

1. R.M. Harrison and S.J. Wilson, The Chemical Composition of Highway Drainage water: II. Chemical Associations of Metals in the Suspended Sediment, Sci. Total Environ., 43 (1985) 79-87.
2. C.N. Hewitt and M.B. Rashed, An Integrated Budget for Selected Pollutants for a Major Rural Highway, Sci. Total Environ., 93 (1990) 375-384.
3. A. Tessier, P.G.C. Campell and M. Bisson, Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, Anal. Chem., 51 (1979) 844-851.
4. P.K. Lee, Doctoral thesis, Univ. of Orleans, France, 1996.
5. 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., Vol. 46, pp 121-135, (1985)

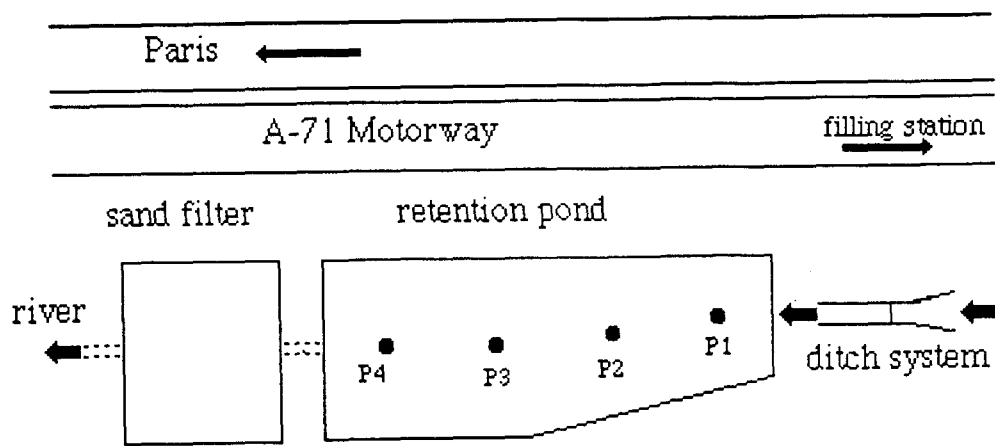


Fig. 1. Localization of the studied retention pond on the A-71 Motorway at Les Ardilleres Sologne France.

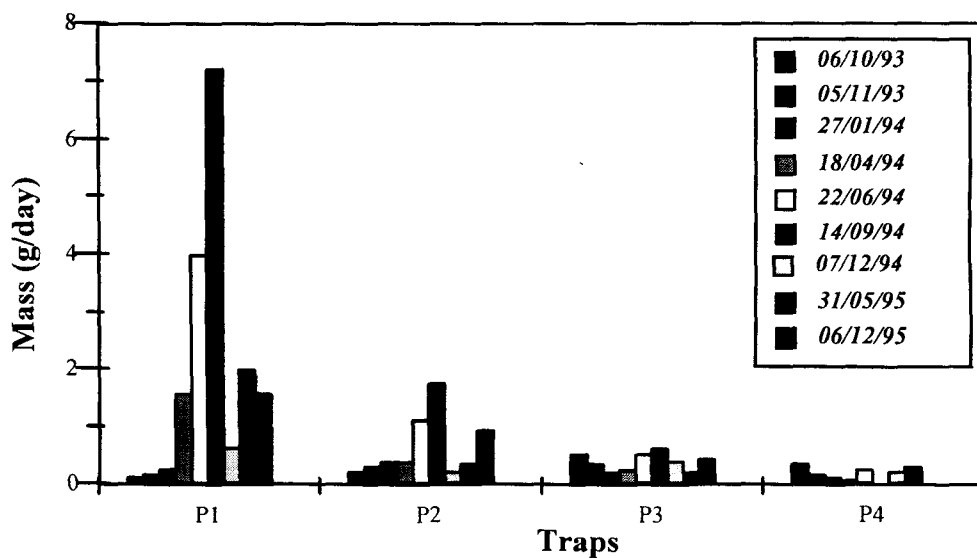


Fig. 2. Sedimentation rates of each trap on the different sampling date.

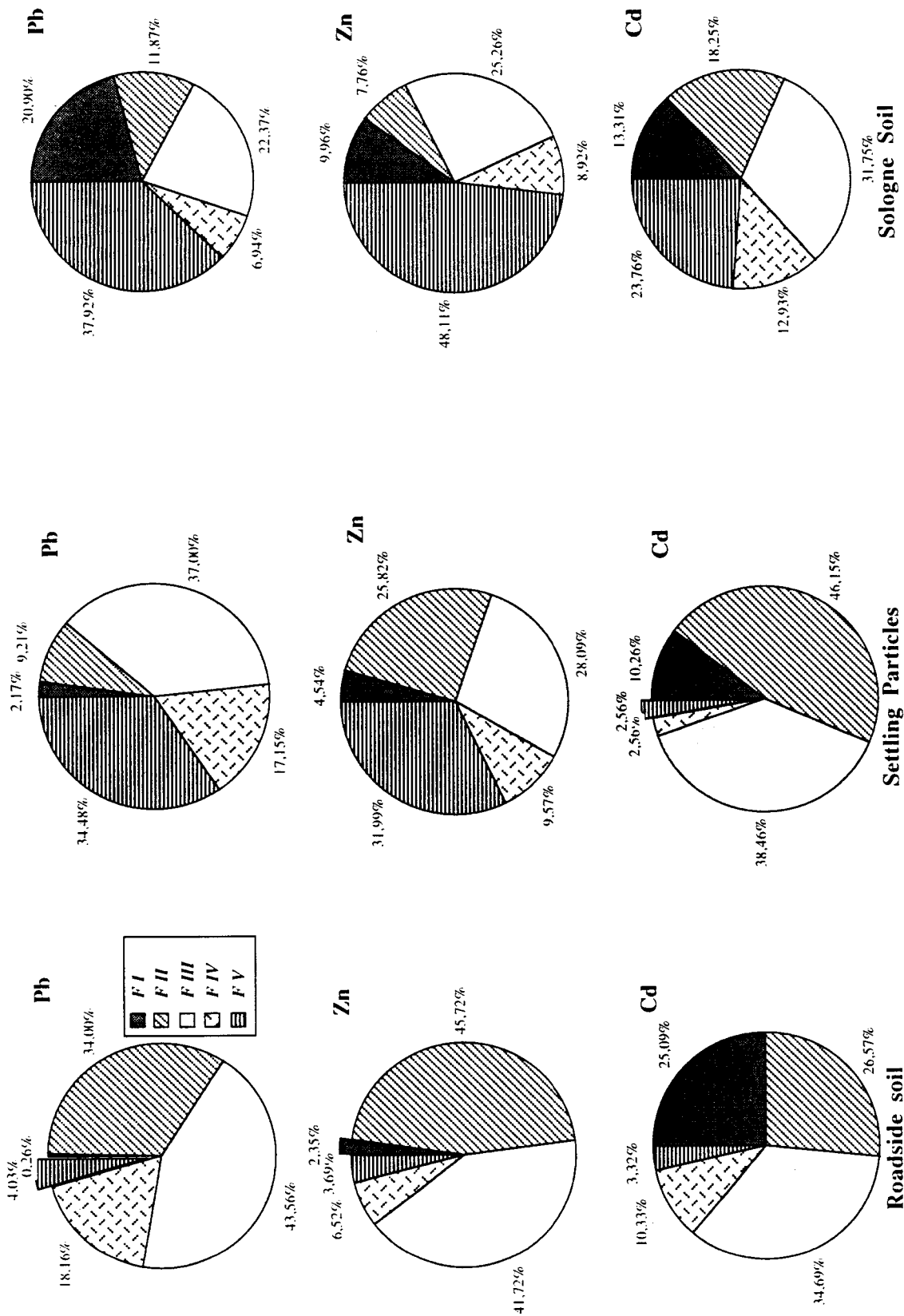


Fig. 3. Partitioning of Pb, Zn and Cd within different fractions (F I-F V) in settling particles. Comparison with Sologne soil and roadside soil.

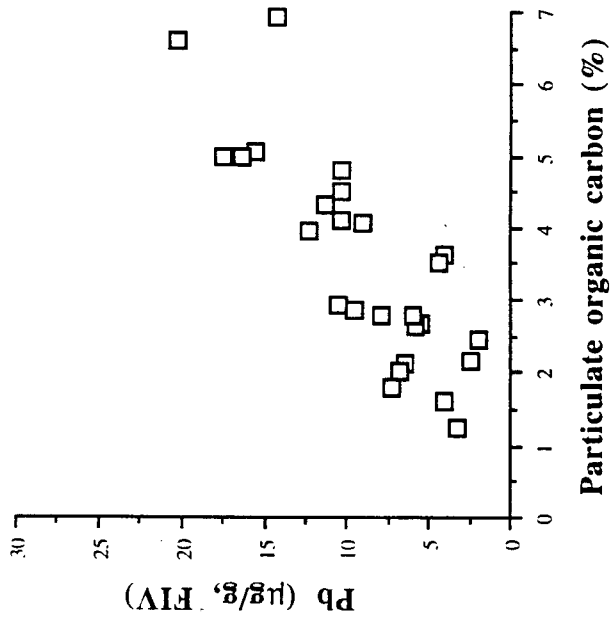
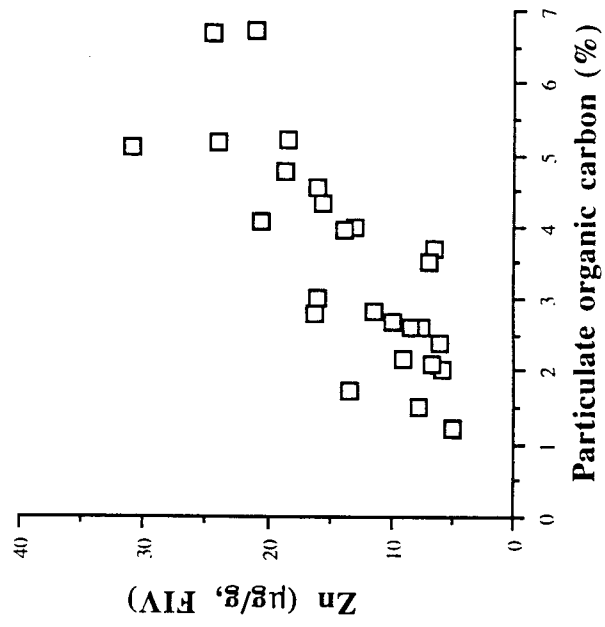


Fig. 4. Correlation between Pb and Zn from fraction FIV and particulate organic carbon content.

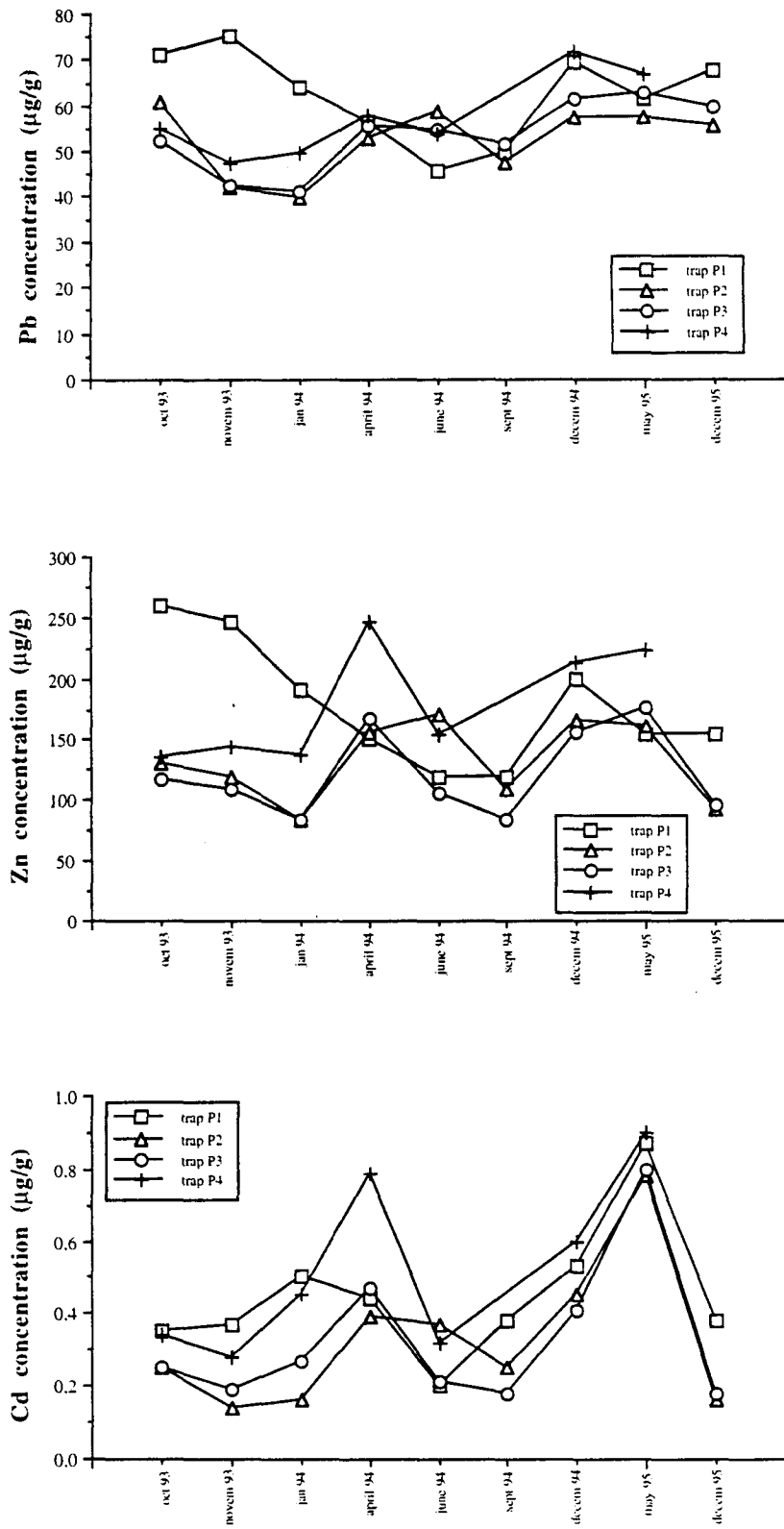


Fig. 5. Variation through time of Pb, Zn and Cd contents in settling particles (from October 1993 to December 1995).