

## 퇴적물의 산성화에 따른 우수관 퇴적물의 중금속 용출특성과 존재형태 연구

이평구, 유연희

한국지질자원연구원 환경지질연구부 지구화학연구팀

e-mail : pklee@kigam.re.kr

### 요 약 문

퇴적물에 오염된 중금속의 지화학적 특성을 규명하고자, 연속추출방법을 이용하여 구성광물과의 지구화학적 수반관계와 산성화에 따른 중금속 용출특성을 연구하였다. 용출실험과 연속추출 실험을 종합한 연구결과, 서울시 도로변의 하수퇴적물이 산성비와 같은 요인에 의해 pH 5.0정도의 약산성환경과 접촉하였을 때 중금속의 상대적인 용출특성은  $Zn \gg Cd \geq Co > Ni > Cu \geq Pb > Cr$ 이며, 원소별 용출량은 Zn 40-90%, Cd 10-30%, Co 15-25%, Ni 5-25%, Cu 0-20%, Pb 0% 및 Cr 0% 이었다. 하수퇴적물에 오염된 Zn, Cd, Cu 및 Ni의 용출은 매우 우려할 만한 수준이며, 수계의 물리화학적 변화(pH 등)에 따라 이들 원소의 일부분이 용해되어 지표수 및 강물을 오염시킬 것으로 예상된다.

**주제어 : 중금속 용출비, 존재형태, 산성환경**

### 1. 서론

대도시 지역에서 발생하는 중금속의 오염은 대기 중에 오염된 물질이 퇴적되면서 발생하는 것이 가장 중요한 원인이 되고 있다. 서울과 같은 대도시 지역에는 인구와 경제활동의 증가에 기인되어 최근 교통량이 크게 증가되고 있는 실정이며, 이로 인하여 대기와 수질오염은 더욱 악화되고 있다. 그러나, 도로 및 주거환경의 먼지와 우수관 퇴적물의 중금속 오염 실태는 자세히 조사되지 않은 실정이다. 이 연구의 목적은 도로변의 빗물받이로 유입되는 오염된 하수퇴적물내 중금속의 지화학적 특성을 규명하고, 연속추출방법<sup>1)</sup>을 이용하여 구성광물과의 화학적 수반관계와 산성화에 따른 중금속의 상대적인 용출비를 연구함으로써 퇴적된 이후 발생하는 중금속원소의 거동을 규명하는 데 있다.

### 2. 시료채취 및 실험

도로에 축적된 먼지에 오염된 중금속오염을 평가하기 위해 서울시 동부지역을 대상으로 도로변에 설치된 빗물받이에 퇴적된 퇴적물을 채취하였다. 우수관에서 채취한 퇴적물에 함유되어 있는 중금속의 지화학적 존재상태를 비교하고, 물리화학적 환경의 변화(pH, Eh, 온도, 이온의 세기 등등)에 따라 발생할 수 있는 중금속의 거동을 평가하기 위해 41개 시료를 대상으로 하였다. 분석 대상 원소는 Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn 이었으며, 1g를 취하여 연속추출법을 이용하였다. 중금속 함량의 분석은 ICP-AES(Perkins-Elmer Optima 3000XL)를 이용하였다.

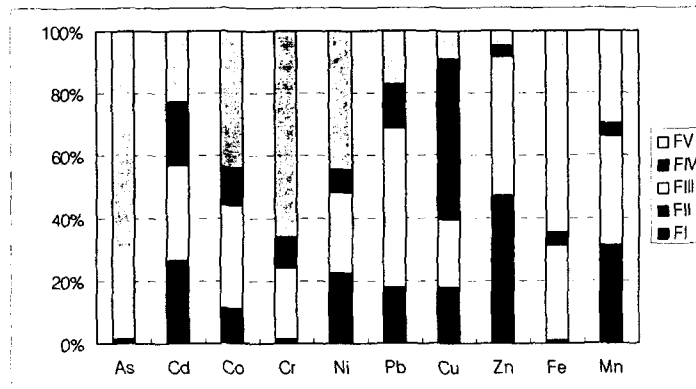
### 3. 결과

#### 1) 우수관퇴적물 중금속의 지구화학적 존재형태

Zn은 FII(전체 Zn함량의 47%)과 수반되는 함량이 가장 높고, 그 다음으로 FIII(전체 Zn 함량의

44%)이다. Cd는 FIII(전체 Cd 함량의 30%)에서 가장 많은 양이 검출되었다. FIII 다음으로 Cd을 운반하는 중요한 역할을 하는 것은 FII(전체 Cd 함량의 26%)과 FIV(전체 Cd 함량의 20%)이다. Pb는 주로 산화철광물이 용해되는 FIII(전체 Pb 함량의 51%), 탄산염광물과 수반되는 FII(전체 Pb 함량의 18%) 및 유기물/황화광물의 FIV(전체 Pb 함량의 14%)에서 주로 검출되었으며, 이들 세 fractions의 합은 전체 Pb 함량의 83%를 차지한다. Cu는 주로 FIV(전체 Cu 함량의 51%)에 수반되고, FII(전체 Cu 함량의 16%) 및 FIII(전체 Cu 함량의 22%)도 중요하다. Co는 FV에서 전체 함량의 43%가 검출되어 규산염광물이 Co를 운반하는 가장 중요한 역할을 하고 있다는 것을 지시하고, 이외, FIII(전체 Co 함량의 33%), FII(전체 Co 함량의 11%) 및 FIV(전체 Co 함량의 12%) 순서로 산출되었다. Ni는 전체함량의 45%가 FV와 수반되었고, FIII와 FII와 수반된 함량도 각각 전체 함량의 26과 22%가 되었다. Cr의 경우, FV(전체 Cr 함량의 66%)가 Cr의 운반에 중요한 역할을 하고, FIV와 FIII는 각각 전체 Cr 함량의 10%와 22%이다.

Fig. 1. Partitioning of heavy metals within different fractions(FI-FV) in sediments from gully pots.



## 2) 산성화에 따른 우수관 퇴적물의 중금속 용출특성

탄산염광물은 산성용액에서 쉽게 용해될 것이며, pH에 대한 완충역할을 할 것이다. 탄산염광물의 용해작용의 결과, 탄산염광물의 결정격자 혹은 표면에 흡착된 미량원소, 즉 Zn를 비롯한 중금속 원소들은 이온화될 것이다. 탄산염광물이 완전히 용해된 이후, 반응계의 pH 값은 높아지게 될 것이며, 이에 따라 기타 산화광물 등과 수반된 중금속 원소 등의 미량원소 용출작용에 크게 영향을 주게 될 것이므로 다음과 같은 용출실험을 수행하였다.

### (1) 시료선택 및 실험방법

퇴적물에 함유된 탄산염광물의 상대적인 양의 차, 중금속함량, 최종 pH 값 등을 고려하여 모두 8개 시료에 대해 실험을 실시하였다. 용출실험방법은 초기 질산농도를 0.00-0.1N (0-100mmole/l) 까지 0.01N 단위로 변화시킨 용액 100ml에 시료 5g를 혼합하여 24시간 동안 실온에서 교반하였으며. 교반이후, 용액의 pH를 측정하고, 용출된 중금속 함량은 ICP-AES로 분석하였다.

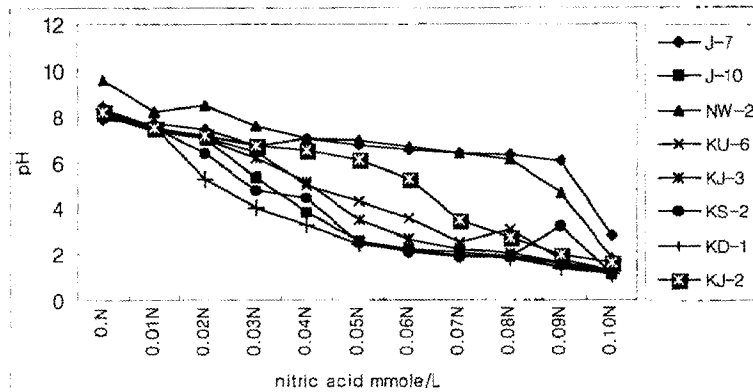
### (2) 결과

#### 질산용액의 농도변화(0.00-0.1N)에 따른 시료별 최종 pH값의 변화:

질산용액의 농도변화에 따른 최종 pH값의 변화형태는 크게 3가지로 구분할 수 있었다(Fig. 2). Type 1의 경우, 0-0.05N까지는 급격히 감소하다가 0.05-0.1N의 질산용액 첨가시 pH가 2이하로 서서히 감소하는 형태(KD-1, KS-2, J-10, KJ-3, KU-6)이다. 첨가된 질산용액의 농도가 0.02N에서 0.05N사이에서, 혼합용액의 pH값은 5이하를 나타내고 있어, 퇴적물에 함유되어 있던 탄산염

광물이 빨리 소모되는 것을 지시하고 있다. 이들 시료는 탄산염광물의 양이 다른 시료에 비해 상대적으로 적은 경우인 것으로 판단된다. Type 3의 경우는 첨가된 질산용액의 농도가 약 0.08N 혹은 0.09N일 때까지 혼합용액의 최종 pH값이 약 6.5-7.0정도로 유지되다가, 그 이상의 농도의 질산용액을 첨가하게 되면 최종 pH 값이 급격하게 떨어지게 되는 형태로, 최종 농도인 0.1N의 질산용액을 첨가하여도 pH가 2.0-3.0사이에 있는 형태(NW-2, J-7)이다. 다른 시료에 비해 pH에 대해 완충역할을 하는 광물인 탄산염광물이 상대적으로 많이 함유하고 있는 것으로 추정할 수 있다. 이들 시료의 경우, 0.08 혹은 0.09N의 질산용액을 약 pH=7.0-6.5까지 중화시킬 수 있는 능력이 있다. Type 2의 경우는 0-0.05N까지는 최종 pH값이 서서히 감소하다가 0.06-0.1N의 질산용액 첨가시 급격히 낮아지는 형태이다(KJ-2). Type 1과 3의 중간형태의 시료이며, 첨가된 질산용액의 농도가 0.06N이 될 때까지는 혼합용액의 최종 pH를 5.0까지 유지시킬 수 있는 만큼의 탄산염광물을 함유하고 있다.

Fig. 2 pH established after 24h of interaction with HNO<sub>3</sub> solution of increasing acidity.



**질산용액의 농도변화(0.00-0.1N)에 따른 시료별 중금속 용출비 변화:**

질산용액의 농도변화(0.00-0.1N)에 따라 시료특성별 중금속원소의 용출비의 변화형태를 첨가된 질산농도의 변화와 각 원소의 용출비의 함수관계로 Fig. 3에 나타내었다. 첨가된 질산농도의 변화에 따라 용출되는 각 원소의 특성차이가 있다. 0.00-0.04N 질산용액이 첨가될 때의 상대적인 중금속 용출비는 Zn>Cd>Co>Ni>Cu>Pb>Cr이며, pH 5.0에서의 각 원소별 용출비는 Zn 40-90%, Cd 10-30%, Co 15-25%, Ni 5-25%, Cu 0-20%, Pb 0% 및 Cr 0%이었다. 0.05-0.10N 질산용액이 첨가될 때, 상대적인 용출비는 Zn>Cu>Pb>Cd>Co>Ni>Cr로, Cu와 Pb의 용출비가 급속하게 증가되는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 유기물과 수반된 Cu와 탄산염광물로 존재하는 Pb의 함량이 pH 5.0-2.0사이에서 용해되었기 때문인 것으로 판단된다.

**Cu :** 첨가된 질산농도가 0.02N이 될 때까지 거의 0%에 가깝게 Cu의 용해가 일어나지 않으나 0.02N 이상 0.1N까지의 질산용액을 첨가하게 되면, pH증가 양상과 같이 3가지 유형으로 구분되었다.

**Zn:** pH의 변화양상과 거의 일치된 결과를 나타내고 있으며, 용출비의 변화양상은 대부분 낮은 질산농도에서도 용출비가 빠르게 증가하고 있으며 Cu와 유사하게 3가지의 증가형태를 보인다.

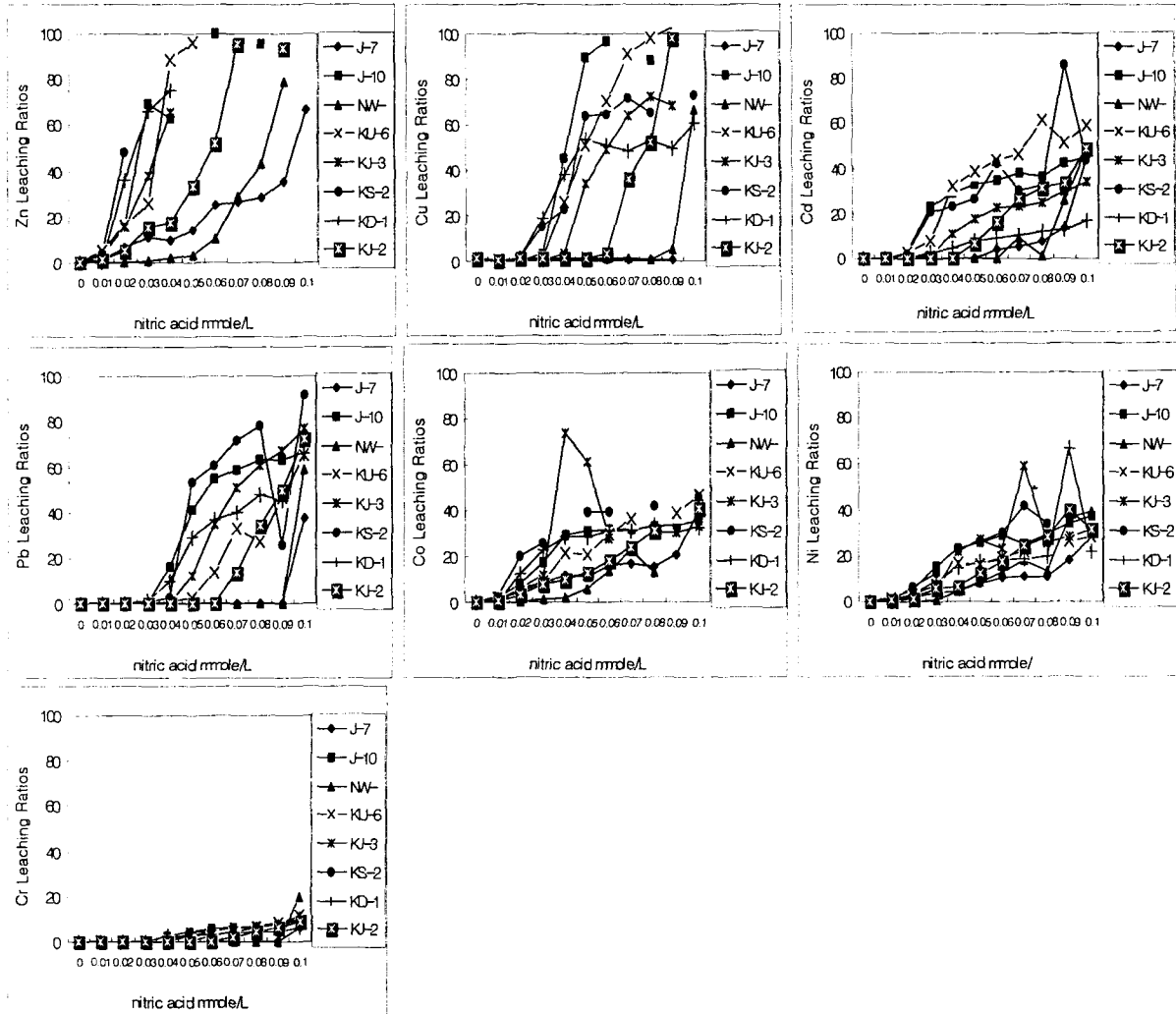
**Cd:** 0.02-0.06N의 질산용액과 반응되면서 용출비가 증가되기 시작하여, 0.1N의 질산용액과 반응할 때까지 지속적으로 느리게 증가하며 Zn, Cu과는 다르다.

**Pb:** 0.01-0.03N의 질산용액과 반응할 때까지 퇴적물에서 용해되는 Pb 함량은 거의 없는 것으로

밝혀졌다. 0.03-0.06N의 질산용액과 반응하면서 Pb의 용출비가 급격하게 증가하였으나, 질산농도가 0.07-0.1N되면서 용출비는 느리게 증가하는 형태와 0.09N와의 반응을 할 때까지도 거의 0%의 용출비를 보이고 있다가 그 이상의 질산용액과 반응할 때 급격하게 증가하는 형태이다.

Co: 0.02N의 질산용액과 반응하면서 Co의 용출비가 증가하기 시작하여 Zn의 용출특성과 유사하지만, 용출비의 증가속도는 상대적으로 느리다.

Fig. 3 Concentrations of heavy metals after 24h interaction with HNO<sub>3</sub> solution of increasing acidity.



Ni: 0.02N의 질산용액과 반응하면서 Ni의 용출비가 서서히 증가하기 시작하여 0.1N의 질산농도와 반응할 때까지의 용출비가 20-40%에 이른다.

Cr: 0.03N의 질산용액과 반응 할 때까지 용해되는 Cr 함량은 거의 0%이며, 0.04N의 질산용액과 반응하면서 Cr의 용출비가 매우 느린 속도로 증가하고 있어, 분석된 중금속원소 중에서 가장 용출이 느린 원소인 것으로 밝혀졌다.

질산용액의 변화에 따라 혼합용액의 최종 pH값이 조절되므로, 용출된 각 중금속원소의 용출비도 최종 pH값에 따라 변화하게 된다. 이것은 혼합용액의 pH값에 따라 각 중금속원소의 상대적인 이동도(relative mobility)가 변화될 수 있다는 것을 지시한다. 용출비와 관계없이 초기 용출이 발생하는 pH값을 기준으로 각 원소의 상대적인 이동도를 추정하면, Zn>Co>Ni>Cd>Cu>Pb>Cr의

순서이다.

### 3) 존재형태 결과에 따른 중금속원소의 상대적인 이동성

이번에 연구된 연속추출의 결과를 기준으로 우수관퇴적물의 퇴적환경에서 발생할 수 있는 중금속 및 미량원소의 거동과 상대적인 이동도를 예측하고자 하였다. 퇴적물이 퇴적된 이후, 우수관의 수분이 증발되어지는 과정에서 산화환경으로 변화되면서 유기물 분해가 발생될 것으로 추정되며, 산화광물의 침전과 산화광물에 의한 중금속 등의 미량원소의 흡착반응이 예상되어진다. 우수관퇴적물이 산성비와 반응하게 되면, 침전된 탄산염광물이 용해되어 빗물을 오염시키게 되므로 상대적인 이동도를 예측하기 위해서는 연속추출결과의 fraction I과 fraction II에서 용출된 중금속 함량의 합한 것을 이용하여야 할 것으로 판단된다. 또한, 우수관퇴적물이 빗물에 의해 한강과 같은 수계로 유입되어 퇴적하여 쌓이게 되면, 산화-환원환경의 변화로 인해 탄산염광물, 산화광물 및 유기물이 분해될 것이므로, 이들 광물과 수반된 금속원소는 이온화된다. 그러므로, 이 경우에는 연속추출의 fraction I에서 fraction IV까지의 중금속함량을 모두 합한 것으로 미량원소의 상대적인 이동도를 예측하여야 할 것으로 판단된다.

일반적으로 연속추출법의 추출단계의 순서에 따라 금속의 상대적인 이동도(relative mobility)가 감소한다고 하였다(Harrison et al., 1981; Lee and Touray, 1998). 그러므로 연속추출 중 fraction I(이온교환성 함량)과 II(탄산염광물과 수반된 함량)의 결과를 근거로 금속의 상대적인 이동도를 추정하여 보면  $Zn > Cd > Ni > Cu = Pb > Co > Cr$ 의 순서이다. 그러나, FI에서 FIV까지 용출된 중금속의 함량을 합하여 상대적인 이동도를 추정하여 보면,  $Zn > Cu > Pb > Cd > Co > Ni > Cr$ 이다. 이런 중금속의 지화학적 특성은 질산용액의 농도변화에 따른 중금속의 용출특성과 매우 밀접한 관련성이 있는 것으로 판단된다. 특히, 0.04-0.1N 질산용액을 첨가될 때의 상대적인 용출비의 순서와 연속추출방법의 FI에서 FIV까지 합한 중금속 함량의 순서는 완전히 일치한다.

### 3. 결론

용출과 연속추출 실험결과, 퇴적물에 함유되어 있는 탄산염광물은 약산성환경에서 pH에 대한 완충역할을 하여 중금속의 용해작용을 최소화할 수 있는 것으로 나타났다. 용출실험 시, 혼합용액의 최종 pH값에 따라 중금속의 용출량과 용출속도가 변화되는 것을 관찰할 수 있었다. 특히, 탄산염광물과 수반되는 Pb와 유기물과 수반되는 Cu는 pH 5.0-2.0 사이에서 용출되는 것으로 판단된다. 우수관 퇴적물이 산성비와 접촉하게 되면, 퇴적물에 오염된 Zn, Cd, Cu의 용출은 매우 우려할 만한 수준이 될것으로 예측되며, 수계의 물리화학적 변화(pH 등)에 따라 이들 원소의 대부분이 용해되어 지표수 및 강물을 오염시킬 것으로 예상된다.

### 4. 참고문헌

- 1) 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.
- 2) 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.
- 3) 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.