

도로변 토양의 오염 특성과 Pb, Zn, Cd 및 Mn의 침출거동에 미치는 pH와 반응시간의 영향

이평구* · 이재호*

Characteristics of Roadside Soils and Effects of pH and Time on Their Leaching Behaviors of Pb, Zn, Cd and Mn

Pyeong-Koo Lee and Jae Ho Lee

ABSTRACT : The possibility of heavy metal pollution by contaminated roadside soils was studied under controlled conditions. The soil samples from roadside and those from a retention pond consisting of settling particles were characterized by the XRD analyses and the sequential extraction experiments. Characterization by sequential extraction, for roadside soil, indicates elevated total concentrations of heavy metals (Pb: 1100~2000 $\mu\text{g/g}$; Zn: 2000~4600 $\mu\text{g/g}$; Cd: 2.2~3.2 $\mu\text{g/g}$). The leaching behavior of the samples under different pH and time conditions were also studied. Differences between both types of samples result mainly from the buffering effect of carbonates, present in roadside soils and lacking from settling particles. Acid leaching of the settling particles is equivalent to the sum of FI+FII+FIII, while the amounts leached from roadside soil are lower probably from kinetic reasons. The buffering effects of carbonates were found to greatly delay the onset of the leaching reactions and the extent of dissolution in most metals except for Ca and Mn. The study of leaching kinetics at pH of 6.5 and 5 showed that Cd and Zn reached the maximum possible concentration within 3 days, while Pb did not show any sign of dissolution at both pH values. The absolute amounts of dissolved Cd and Zn increased by 7 to 9 times by decreasing the pH from 6.5 to 5, indicating slightly acidified rain may result in significant metal dissolution. As deduced from both sequential extraction and leaching experiments, the relative mobility of heavy metals is found to be: $\text{Mn} \cong \text{Cd} > \text{Zn} \gg \text{Pb} > \text{Fe}$, in spite of large differences in heavy metal contents and localizations.

서 론

고속도로와 대도시 지역의 도로변 토양 (roadside soil) 및 먼지 (street dust)는 유기물질과 중금속 (Pb, Zn, Cd) 오염에 노출되어 있다. 도로변에 배출되는 오염물질은 주로 rust, 윤활유 유출, 타이어, 자동차 배기가스, 오래된 밧테리에서 유출된 물질, 자동차사고 등에 기인된다 (Harrison and Wilson, 1985a,b; Harrison *et al.*, 1981; Hewitt and Rashed, 1990). 이 외에도, 겨울철 결빙을 막기 위해 살포되는 염화칼슘 (CaCl_2)으로 인해 지표수 및 층적층 지하수의 염소오염이 날로 심각해지고 있다 (Lee, 1996; Lee *et al.*, 1995,1996). 특히, 영국의 경우 M1, M6 고속도

로변의 토양과 먼지에는 납이 895~1604 $\mu\text{g/g}$, 아연은 1760~2020 $\mu\text{g/g}$, 그리고 카드뮴이 3.8~6.8 $\mu\text{g/g}$ 함유되어 있어 중금속의 오염상태가 심각한 것으로 알려져 있다 (Ellis and Revitt, 1982; Harrison *et al.*, 1981).

산성비는 토양의 산성화를 촉진시킴으로써 토양에 오염되어 있는 중금속원소들이 화학적 반응을 통해 다시 용해되어 지표수 및 지하수를 오염시켜 수질을 악화시키는 주요 요인이 되고 있다 (Lee and Touray, 1997, 1998). 즉, 토양에 흡착된 미량원소들은 solid particles과 수반된 금속의 화학적 존재상태 및 수계의 물리화학적 환경의 변화를 통해 탈착 혹은 용해되어 다시 수계에 순환되기 때문에 오염된 퇴적물은 지표수 및 지하수의 2차적인 오염원이 된다 (Davis and Leckie, 1978; Sigg *et al.*, 1987; Carignan and Tessier, 1988).

본 연구의 목적은 프랑스 A-71 고속도로변 오염된 토양에 대한 중금속의 지화학적 특성을 규명하고 산성비로

* 한국지질연구소 (Korea Institute of Geology, Mining & Materials (KIGAM), 30 Kajung-dong, Yusung-ku, Taejon 305-350, Korea), E-mail: pklee@rock25t.kigam.re.kr

인한 토양의 산성화가 중금속의 침출행동에 미치는 영향을 파악하기 위해 약산성비 (pH 6.5~5.0)와 오염토양과의 반응실험을 통하여 중금속의 거동을 파악하였다. 또한, 오염된 정도가 미약하고 탄산염광물이 없는 부유 퇴적물 (retention pond에서 채취된 시료)에 대한 연구결과와 비교하였다.

시료채취 및 실험

시료채취

프랑스 A-71 고속도로 변에 축적된 오염토양을 대상으로 각기 다른 곳에서 지표 5cm 깊이까지 9개의 시료를 채취하였다. 오염된 도로변 토양과 비교하기 위해 retention pond 입구에서 채취된 2개의 부유퇴적물을 선택하였다. 오염되지 않은 background soil은 pond에서 제일 가까운 곳에서 오거를 이용하여 1 m까지 간이시추를 실시하여 채취하였다. 이 부유퇴적물과 도로변 오염토양에 대한 중금속의 지화학적 및 오염에 관한 자세한 연구는 이미 발표된 바 있다 (이평구, 이재영, 1997; 이평구, 1997b; Lee *et al.*, 1997a,b).

화학분석법

토양과 퇴적물에 함유된 중금속은 여러 고체입자와 수반되어 있다. 본 연구에서는 오염토양내 중금속의 지화학적인 존재상태를 파악하기 위해 sequential extraction methods (Tessier *et al.*, 1979)를 이용하여 분석하였다.

- Fraction I: "exchangeable"; 1M $MgCl_2$, pH=7,
- Fraction II: "bound to carbonate", 1M CH_3COONa , HOAc로 pH=5 조절, 5시간,
- Fraction III: "bound to amorphous Fe, Mn hydroxides", 0.04M $NH_2OH \cdot HCl + 25\%HOAc$, pH=2, 96°C, 6시간,
- Fraction IV: "bound to organic matters and sulfides", 30% $H_2O_2 + 0.02M HNO_3$, 85°C, 5시간, 3.2M $NH_4OAc + 20\% HNO_3$, 30분,
- Fraction V: "residual", $HNO_3 + HClO_4$, 증발, 6N HCl, 30분.

Sequential extraction methods로 분석한 결과 (Fraction I에서 Fraction V의 총 합계)와 비교하기 위해 전 함량분석을 Fraction V와 같은 방법으로 분석하였으며 이 함량을 Table 2에서 Mt로 표시하였다. 전 함량분석 결과

와 sequential extraction methods의 합계와 비교한 결과 오차범위는 약 10%였다 (Lee, 1996).

중금속 침출실험

pH 완충효과

침출실험에 사용된 시료는 2 종류이다: pH에 대해 완충역할을 할 수 있는 탄산염광물을 함유한 시료 (도로변 오염토양 시료: S20, S26)와 없는 시료 (부유퇴적물)이다. 각 시료 5 g에 탈염수 (deionized water) 100 ml를 테프론 용기에 혼합한 뒤 sludge에 질산용액을 첨가하여 0~100 mmole/L가 되도록 하였다. Sludge가 들어 있는 테프론 용기를 parafilm를 이용하여 덮어 공기를 차단한 뒤 실온에서 24시간 동안 교반시켰다. 교반 후 원심분리기를 이용하여 시료와 용액을 분리하였고, 다시 0.45 μm 의 Nuclepore filter로 여과하였다. 여과된 용액은 pH를 측정 한 뒤 산처리하여 분석을 실시하였다.

중금속 침출 kinetics

실험에 사용된 시료는 S16 (도로변 오염된 토양)이다. 시료 4 g과 탈염수 200 ml를 250 ml의 테프론 용기에 혼합하였으며, sludge의 pH는 autoburette를 이용하여 pH 6.5와 5.0 \pm 0.2로 조절하였다 (Fig. 1). pH는 각각 오염되지 않은 빗물과 약산성비의 pH값을 고려하여 결정하였다. 반응시간은 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 24 h, 48 h, 72 h, 96

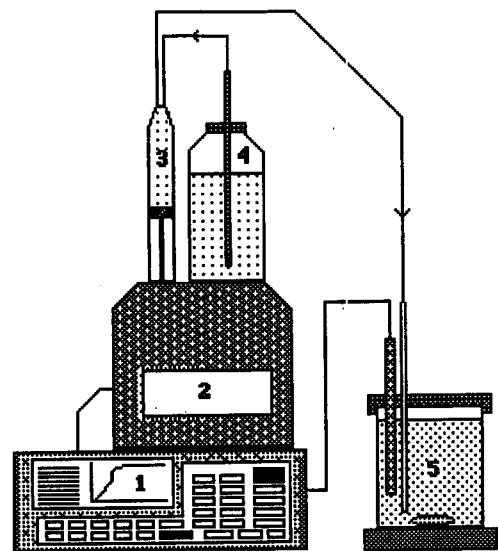


Fig. 1. Schematic view of the experimental device; (1) titrator; (2) autoburette; (3) burette; (4) reservoir of nitric acid; (5) 250 ml teflon reactor.

h, 120 h 및 144 h이다. 각 시료채취 시간별 분석시료는 최소한의 양을 채취하였으며 0.45 μm 의 Nucleopore filter로 여과하였다. 여과할 때 남은 시료는 회수하여 테프론 비이커에 넣어 오차를 최소화하였다.

실험기기

시료의 광물 조성 연구는 XRD (PHILIPS PW/1050 diffractometer, Cu K α)를 이용하였다. 토양 및 침출실험에서 채취한 분석용 시료 (solution)의 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 분석하였다. Graphite furnace의 analytical sensitivity는 Pb:2 ppb, Cd:0.2 ppb, Zn:5 ppb, Mn:20 ppb 및 Fe:50 ppb 이다. 사용된 시약은 analytical grade (Prolabo 또는 Merck) 였고, AAS 분석시 사용된 Pb, Zn, Cd, Fe, Mn standard metal solution은 1,000 ppm stock solution (Merck) 이었다. 탈염수를 얻기 위해 Milli-Q Millipore system (Type 1)을 사용하였으며 전 분석과정에 사용하였다.

퇴적물과 토양의 총 탄소함량과 유기탄소함량은 LECO CS225를 이용하여 분석하였으며 유기탄소함량은 시료를 염산으로 처리하여 탄산염광물을 제거한 뒤 분석하였다.

결 과

토양시료의 광물조성

도로변에서 채취한 오염된 토양의 주 구성광물은 석영, 장석 및 탄산염광물 (방해석, 백운석)이며, 이외 운모 (백

운모, 흑운모)와 점토광물 (녹니석, kaolinite, montmorillonite)이 산출된다. 부유퇴적물의 주 구성광물은 석영과 점토광물이고 부성분 광물로는 장석과 약간의 운모류가 관찰되었다. 산화철망간 광물은 X-선회절 분석에서 관찰되지 않았는데 이는 이들 광물의 양이 매우 적은 것에 기인하거나 비정질의 상태로 존재하기 때문인 것으로 보인다 (Table 1). 침출실험 후 도로변 토양 시료에 대해 XRD 분석 결과, 탄산염광물이 제거되었다.

탄소 함량

고속도로변에서 채취된 시료의 탄소 함량은 9.1~12.8%로 매우 높으며 이중 유기탄소 함량이 7.9~12.1%로 높게 나타났다. 이는 휘발유와 타이어 마모에 기인된 것으로 판단된다. 실험에 사용된 도로변 토양의 무기탄소의 함량도 0.2~1.6%로 변화가 크며 방해석을 기준으로 계산하면 2~13%로 추정된다 (Table 1). Pond에서 채취된 부유퇴적물의 유기탄소 함량은 1.3~6.9% (평균 3.6%)으로 도로변 오염토양 시료보다 낮으며 무기탄소 함량은 무시할 정도이다.

미량 중금속의 존재 형태 : sequential extraction

A-71 고속도로 변에서 채취된 오염토양의 중금속 함량을 sequential extraction method (Tessier *et al.*, 1979)로 분석하여 Table 2에 정리하였다.

Pb:Pb는 주로 산화철광물이 용해되는 FIII에서 주로 검출되었으며, 전체 Pb 함량의 35~50%를 차지한다 (Fig. 2). 탄산염광물이 용해되는 FII는 FIII 다음으로 Pb를 운반하는 중요한 역할을 한다 (전체 Pb 함량의 27~41%). 이 결과는 영국 M1 고속도로에서 채취된 도로변 토양에 존재하는 Pb의 지화학적 존재형태를 연구한 결과

Table 1. Summary of mineralogical compositions and carbon contents of roadside soil, settling particles and Sologne soil.

	Sologne soil (12)*	Settling particles (32)*	Roadside soil			
			Mean	S16b	S20	S26
Quartz	+++	++	+++	+++	+++	+++
Feldspar	++	++	++	++	++	++
Carbonates	n.d.	n.d.	++	++	++	++
Clays	+	+++	+	+	+	+
Mica	+	+	+	+	+	+
organic carbon (%)	0.1~1.2	1.3~6.9	7.9~12.1	6.8	10.5	9.8
inorganic carbon (%)	n.d.	n.d.	0.2~1.6	1.2	1.6	0.7
calcite (%)	n.d.	n.d.	2.0~13.1	9.7	13.1	5.7

*; number of samples, **; equivalent weight percent of calcite, +; trace, ++; middle, +++; abundant, nd; not detectable.

Table 2. Average and range of the concentrations of Pb, Zn, Cd, Fe and Mn within fractions F I to F V, sum and Mt for nine samples of artificial roadside soil.

elements	F I*	FII	FIII	FIV	FV	sum	Mt
Pb (μg/g)	3.8 2~6	494.9 375~727	634.1 395~736	264.3 224~328	58.6 42~83	1455.7 1128~2008	1461.2 1162~1985
Zn (μg/g)	67.1 22~115	1308.2 700~2675	1193.8 900~1700	186.5 125~209	105.6 85~155	2861.2 2031~4642	2830.4 1975~4575
Cd (μg/g)	0.68 0.4~0.9	0.72 0.4~1.0	0.94 0.8~1.2	0.28 0.2~0.4	0.09 0.05~0.15	2.72 2.0~3.2	2.80 2.3~3.4
Fe (mg/g)	<0.01 <0.01	0.19 0.03~0.24	6.52 5.48~7.72	2.19 1.68~2.78	17.84 16.15~19.07	26.74 24.92~28.78	27.70 25.05~29.27
Mn (μg/g)	67.9 40~128	246.6 136~305	160.0 105~187	25.4 18~31	88.7 68~105	588.6 507~736	587.8 509~730

* FI: Fraction I; FII: Fraction II; FIII: Fraction III; FIV: Fraction IV; FV: Fraction V; Mt: (see Sampling and Experiment)

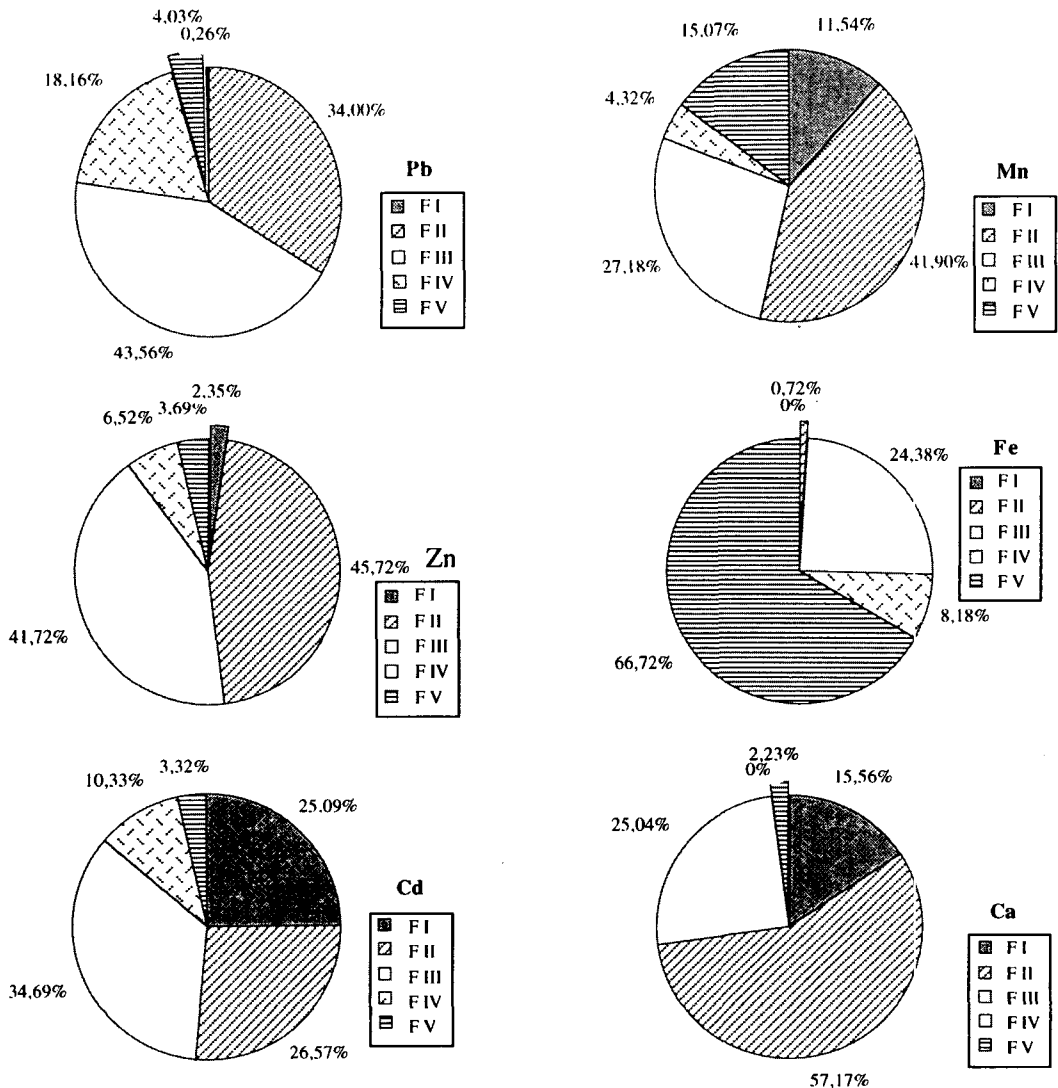


Fig. 2. Partitioning of Pb, Zn, Cd, Mn, Fe and Ca within different fractions in roadside soil.

(전체 Pb 함량의 약 80%가 FII & III)와도 일치한다 (Harrison *et al.*, 1981). 다른 중금속 (Zn, Cd)과는 달리, Pb를 운반하는 매체로서의 FIV (유기물과 황화광물과 수반)의 역할도 중요하며, 전체 Pb 함량의 16~21%를 차지한다. 이는 노킹현상을 방지하기 위해 tetraethyllead/tetramethyllead가 첨가된 유연휘발유에 의한 오염을 지시하는 것으로 판단된다. Retention pond에서 채취한 부유퇴적물에 존재하는 Pb는 규산염광물로 대표되는 FV (전체 Pb 함량의 35~38%, 이평구, 1997b)에서 주로 용해된 반면에 도로변 토양은 전체 납 함량의 약 4% 만이 FV에서 용해되어 상대적으로 중요성이 매우 낮아졌다.

Zn:Zn 함량은 모든 시료에서 매우 높게 나타나며 Pb의 지화학적 존재형태 연구 결과와도 유사하다. Zn의 대부분은 FII과 III에서 용해되며, 각각 전체 Zn 함량의 평균 45.7%와 40%를 차지한다 (Fig. 2). 이 결과는 Harrison *et al.* (1981)과도 일치한다.

Cd:Cd은 FI, II 및 III에서 전체 Cd 함량의 86~93%가 용해된다. Exchangeable fraction에서 용해되는 Cd은 전체 함량의 19~35%를 차지하는 반면에 F I에서 용해되는 Pb과 Zn은 거의 무시할 정도이다 (Fig. 2). 한편, 오염되지 않은 background soil의 Cd은 주로 규산염광물 (FV)에 수반되는 반면에 오염이 진행될수록 FI, II 및 III에 수반되는 Cd함량이 크게 증가되는 경향이 있다 (이평구 1997b).

Mn & Fe:Mn의 주요 운반자 역할은 FII (전체 Mn 함량의 27~51%), FIII (약 19~34%), 및 FI (3~23%) 등이다. Fe는 대부분 FV (전체 함량의 64~68%)에서 용해된다.

Sequential extraction 연구를 통해 얻은 결과로 보면 토양오염이 심해질수록 FII와 III에 수반되는 중금속 함량이 크게 증가되는 것을 알 수 있으며, 이 결과는 탄산염광물과 Fe-hydroxides가 Pb, Zn, Cd 및 Mn의 scavengers로서 중요한 역할을 하고 있다는 것을 지시한다. 토양에 있는 유기탄소는 Pb를 제외하고는 중금속 원소의 주요 운반자 역할을 하지 못하고 있으며, 이는 Pb가 첨가된 유연휘발유에 의한 오염이 축적된 것을 지시한다.

침출실험 결과

침출실험에 사용된 시료의 중금속 함량과 sequential extraction를 이용하여 분석한 결과를 Table 3에 정리하였다.

pH 완충효과와 중금속의 용해도

pH에 대해 완충 능력 (buffer capacity)이 있는 탄산염

Table 3. Heavy metal concentrations of the samples used during leaching experiments in the different fractions of the sequential extraction (Particle size <315 μm).

element	fraction	S20	S26	P11	P13
Pb (μg/g)	I	3	2	1.2	1.3
	II	375	405	9.2	7.5
	III	602	760	18	24.3
	IV	245	312	10.5	14.8
	V	53	32	17.3	13.5
	sum	1278	1511	56.2	61.4
Zn (μg/g)	I	21	23	9.9	9
	II	700	1125	49.4	52.5
	III	1100	1460	42.1	45
	IV	125	193	16	18
	V	85	155	33.5	30.5
	sum	2031	2956	150.9	155
Cd (μg/g)	I	0.60	0.46	0.02	0.04
	II	0.95	1.14	0.22	0.19
	III	1.18	0.81	0.19	0.15
	IV	0.44	0.34	0.01	0.01
	V	0.04	0.06	<0.01	<0.01
	sum	3.21	2.81	0.44	0.39

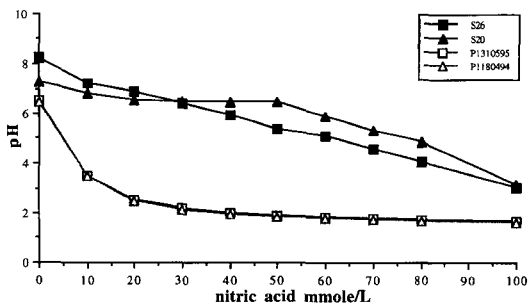


Fig. 3. Variations of pH-values (titration curves) of suspensions (4 g/100 ml) of studied samples after addition of nitric acid.

광물을 함유한 도로변 토양시료 (S20, S26)와 탄산염광물이 없는 부유퇴적물 2시료를 비교하여 sludge의 최종 pH값을 측정하여 Fig. 3에 도시하였다. 함 탄산염광물 시료인 S20과 S26의 경우, sludge가 산성으로 변화되면서 탄산염광물이 분해되어 pH에 대한 완충역할을 나타내었다. 그 결과, sludge의 최종 pH 값은 천천히 낮아지며 100 mmole/L까지 산을 첨가하여도 3.0이하로 낮아지지 않는다. 그러나, 탄산염광물이 없는 부유퇴적물의 경우, 산을 10 mmole/L만 첨가하여도 sludge의 pH값이 3.5이하로 떨어지며 30 mmole/L을 첨가하면 pH값이 2 이하로 낮아진다.

Fig. 4는 첨가된 산의 농도에 따라 sludge에 용해된 Mn, Ca, Cd, Zn 및 Pb 함량을 각 원소의 total 함량과 비교하여 백분율로 표시하였다.

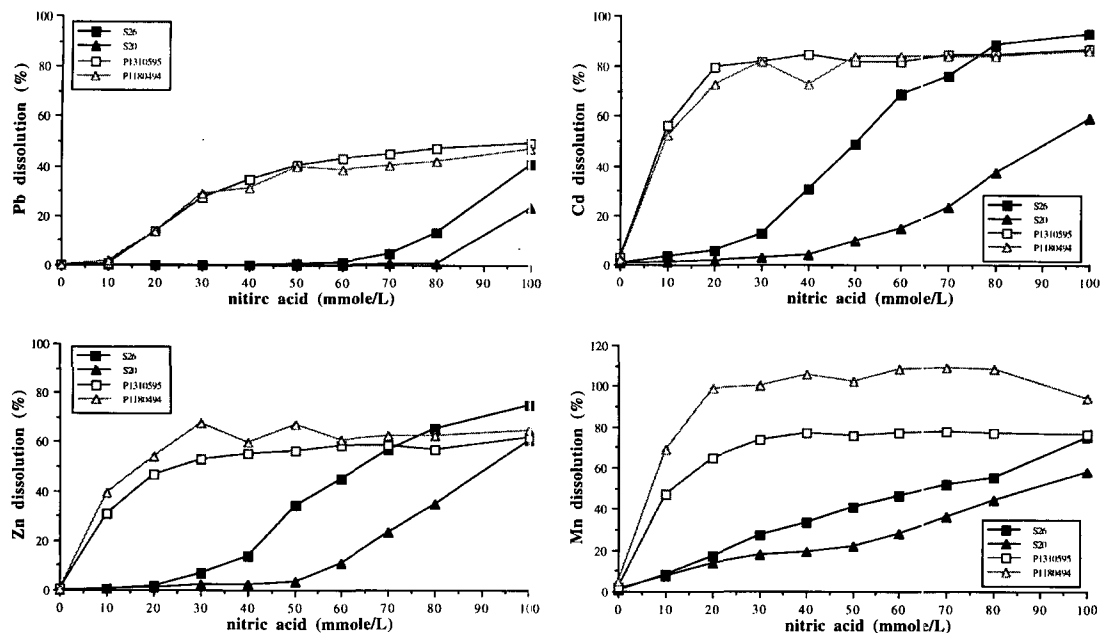


Fig. 4. Amounts of leached trace metals (Pb, Zn, Cd and Mn) as a function of acid addition.

Table 4. Concentrations of Pb, Zn, Cd, Mn and Fe in the roadside soil and the settling particles.

Sample identification		P1180494	P1310595	S20	S26
pH (at 100 mmole/L acid addition)		1.62	1.67	3.17	3.01
Pb	F I+F II+F III (%)	50.5	53.9	76.6	77.2
	leaching (%)	47.0	49.3	23.1	40.8
Zn	F I+F II+F III (%)	67.2	68.7	89.7	88.3
	leaching (%)	64.6	61.7	60.7	75.0
Cd	F I+F II+F III (%)	97.7	97.3	85.1	85.8
	leaching (%)	86.4	87.2	58.9	92.9
Mn	F I+F II+F III (%)	85.0	95.6	81.8	74.6
	leaching (%)	94.0	76.7	58.0	75.1
Fe	F I+F II+F III (%)	16.2	19.4	25.3	34.4
	leaching (%)	12.2	15.7	4.0	5.2

부유퇴적물: Cd은 질산을 10 mmole/L을 첨가하면 용해가 시작되고 Zn은 20 mmole/L이 첨가되어야 용해가 시작된다. 반면에 Pb는 50~60 mmole/L의 질산을 첨가하여야 침출이 시작된다 (Fig. 4). 한편, Mn과 Cd는 20 mmole/L, Zn은 30 mmole/L 및 Pb는 80 mmole/L의 질산이 첨가되었을 때 용해된 각 금속원소의 양이 최대값에 이르게 된 후 일정해진다. 용해된 Fe 함량이 질산농도 100 mmole/L까지 계속해서 증가되는 것은 Fe-hydroxides가 존재함을 지시한다. Mn의 침출량이 빠르게 평행상태에 이르는 것은 Mn-rich phases가 초기에 용해된 것을 의미한다. Mn과 Fe의 침출 행동 (leaching behaviour)이 서로 다른 것은 퇴적물에 존재하는 두 원소의 지화학적 존재형태에 차이가

있기 때문인 것을 의미한다 (Fig. 4). 침출실험 결과 pH가 약 1.6 (첨가된 산의 농도가 100 mmole/L)일 때 용해된 중금속의 함량과 FI, II 와 III에서 용해된 중금속 함량의 함과 유사하다 (Table 4). 즉, pH에 대해 완충역할을 할 수 있는 광물이 없는 토양과 퇴적물의 경우, FI, II 및 III에 수반된 중금속은 일반적으로 약산성 용액에서도 쉽게 용해될 것으로 판단된다.

도로변 토양: 탄산염광물이 있는 도로변 토양 (S20, S26)은 원소에 따라 10-60 mmole/L의 산을 첨가할 때까지도 카드뮴, 이연, 납의 용해가 일어나지 않는다. 이는 pH에 대해 완충효과를 갖는 탄산염광물이 각각 13.0%와 5.7%이 포함되어 있기 때문이다. 부유퇴적물과는 달리,

첨가된 산농도가 100 mmole/L 일 때 침출된 금속의 함량은 acid-labile fractions (F I, II, III)의 합과 차이가 있다 (Table 4). 한편, 첨가된 산의 농도가 100 mmole/L이 될 때까지 sludge에 용해된 Pb, Zn, Cd 함량이 계속 증가되며, 중금속의 전체 함량의 각각 23-41%, 61-75%, 60-93%가 침출되었다 (Fig. 4). 중금속과 Ca, Mn, Fe의 침출행동의 형태를 크게 두 가지로 구분할 수 있다.

Ca, Mn type : Ca와 Mn의 용해는 탄산염광물의 완충효과에 영향을 크게 받지 않고 acid solution에서 쉽게 용해되고 있다. 즉 Mn은 대부분이 방해석 격자 내에 수반된 것으로 보인다.

Zn, Cd, Pb & Fe type : 탄산염광물의 완충효과가 거의 소진 될 때까지 이들 원소의 침출을 늦추는 효과가 있으며 이후 차츰 용해된 양이 증가되어 탄산염광물이 없는 부유퇴적물과 유사한 거동을 갖는다 (concave 혹은 sigmoidal shapes) (Fig. 4).

반응시간에 대한 중금속의 용해도

용액과 시료의 혼합물인 sludge의 pH를 6.5와 5.0으로 일정하게 조절한 실험결과를 반응시간과 중금속 침출량과의 관계로 Fig. 5에 표시하였다. Sludge에 용해된 Cd, Zn, Pb 함량은 두 pH에서 모두 3일 이후 거의 일정하게 유지되는 것으로 밝혀졌다. pH6.5의 정상적인 빗물과 반응시킨 실험에서조차도 카드뮴과 망간은 침출량이 매우 높은 것으로 나타났으며 (각각 약 12.7%와 17.2%) 아연도 약 6%가 용해된 반면에 납은 0.1%이하의 침출량을 보여 거의 용해가 이루어지지 않은 것으로 나타났다. pH 5.0의 약산성 빗물과 반응시킨 실험에서는 카드뮴의 침출이 크게 증가되어 약 70%의 카드뮴이 용해되었으며 용해된 아연도 37%로 증가되었다. 납의 침출량은 pH 5.0에서도 거의 용해가 되지 않고 토양에 남아 있다. 망간과 카드뮴과 같이 상대적으로 지화학적 mobility가 높은 원소가 약산성 용액 혹은 산성비에서 가장 용해가 잘 되는 것으로 나타났다. 이들 원소의 상대적인 mobility를 추정하면 다음의 순서이다 : Mn>Cd>Zn>>Pb>Fe.

토 의

Table 2에 따르면 연간 자동차 통행량이 3,600,000대인 프랑스 A-71 고속도로변 토양시료는 미량 중금속 (Pb, Zn, Cd)의 오염이 매우 심각하게 진행되고 있다는 것을 지시한다. Pb 오염은 유연휘발유에 anti-knocking을 위해 tetraethyllead 혹은 tetramethyllead로 첨가되는 납이 배

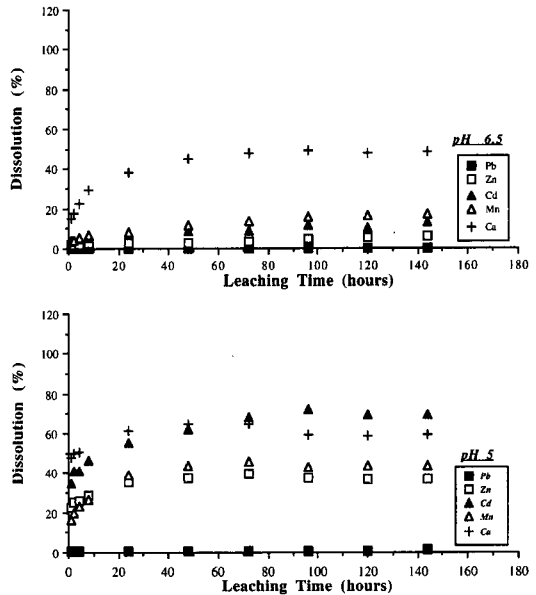


Fig. 5. Concentrations of Pb, Zn, Cd, Mn and Ca vs leaching time for the suspension (5 g/200 ml) of S16b.

기가스와 함께 대기에 PbBrCl과 미량의 ammonium halides (PbBrCl·NH₄Cl, PbBrCl·2NH₄Cl and PbBrCl(NH₄)₂·BrCl) 등의 형태로 배출된 뒤 공기중의 황산과 반응하여 PbSO₄, PbSO₄(NH₄)₂SO₄ 및 PbBrCl(NH₄)₂BrCl로 퇴적되어 토양에 존재하는 것으로 알려졌다. 또한, 자동차에서 배기가스로 배출된 납의 크기는 약 0.015 μm로 알려져 있으며 대기에 존재하는 aerosols과 응결작용을 하여 고속도로 주변에서 발견되는 납의 크기는 약 0.03~0.05 μm 가 되는 것으로 알려져 있다 (Biggins and Harrison, 1979; Harrison and Johnston, 1985; Hewitt and Rashed, 1992). 아연과 카드뮴은 자동차타이어에 약 1%정도 첨가된 ZnO 가 주요 오염원으로 알려져 있다 (personal communication with Michelin).

이 결과는 도로변 aerosols과 clogging material의 중금속 오염을 연구한 결과와도 일치한다. 프랑스 파리의 도시순환고속도로의 터널에서 채취한 areosols의 중금속 오염이 매우 심각한 것으로 밝혀졌다 : Pb: 4800 μg/g, Zn: 2330 μg/g, Cd: 26.6 μg/g (Lebreton and Thévenot, 1992). 이 aerosols 시료에 대한 sequential extraction 결과, 입자에 강하게 결합된 Pb에 비해 Zn과 Cd이 높은 mobility를 갖는다고 하였다. 또한, 도로 청소할 때 발생한 sludge에서 채취한 clogging material의 Pb, Zn 및 Cd 오염도 비교적 높게 나타났으며 (각각 102~1429 μg/g, 125~848 μg/g, 0.57~2.82 μg/g) 금속의 상대적인 mobility도 위의 결과와 같았다 (Colan-dini et al., 1995).

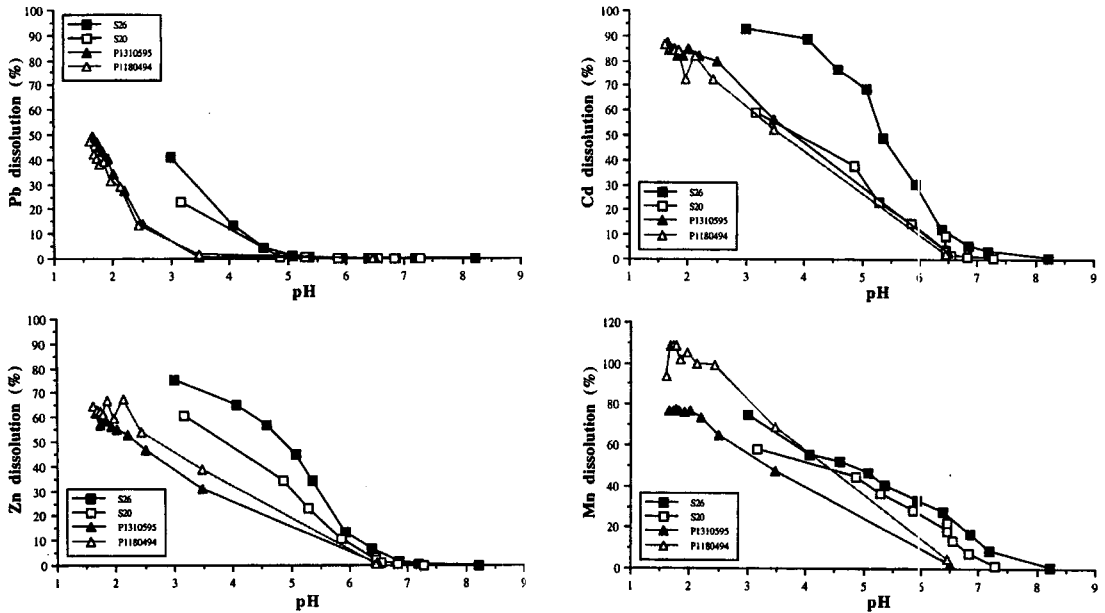


Fig. 6. Amounts of leached Pb, Zn, Cd, Mn, Fe and Ca as a function of pH.

금속의 mobility

각 sludge의 최종 pH 값과 침출된 중금속의 함량을 Fig. 6에 비교한 결과, Pb는 sludge의 pH가 3.5~5.0, Zn는 sludge의 pH가 6.5~7.0, 그리고 Cd는 sludge의 pH가 6.5~8.0에서부터 침출되기 시작한다. S20의 침출실험 결과, 첨가된 산의 농도가 30~50 mmole/L로 증가됨에도 불구하고 sludge의 pH는 6.5에서 일정하게 유지된다(Fig. 3). 이때, sludge에 용해된 Ca, Mn 및 Cd의 용해도가 크게 증가되는 반면에 Pb의 용해도는 미약하다(Fig. 6). S26 (calcite의 함량: 5.7%)의 pH 완충효과는 S20 (calcite의 함량: 13.1%)보다 매우 미약하다. 부유퇴적물 (P1180494 & P1310595)의 pH에 대한 완충효과는 없으며 sludge에 용해된 중금속의 함량도 초기에 급격히 증가된다 (Fig. 6). 그러므로, 이 결과를 토대로 하면 약산성비는 토양에 오염되어 있는 Mn, Cd와 Zn를 쉽게 용해시킬 수 있을 것으로 판단되며 상대적인 mobility는 $Ca > Mn > Cd > Zn >> Pb$ 이다.

Retention pond의 중금속 유입량

산성비는 도로변 토양에 오염된 중금속을 용해시키거나 물리적인 방법으로 오염을 확산시키게 될 것이다. 즉 약산성 비 (약 pH 5.0)는 토양에 오염된 중금속 중에 상대적으로 용해가 쉬운 원소인 Cd와 Zn을 용해시켜 빗물에 용해된 상태로 이동시킨다. 토양에 비교적 강하게 결

Table 5. The estimated mass of dissolved pollutants in input of Retention Pond for one year comparison with the net mass of particulated pollutants associated with suspended matter.

	Annual dissolved mass in input of RP (g/year)	Annual deposition of particulated heavy metals (g/year)
Pb	40.6	328
Zn	2536	766
Cd	41.2	2.2

RP; retention pond

합된 원소 (예, Pb)는 토양입자와 함께 물리적인 방법으로 이동, 확산되기도 한다.

Retention pond에 유입된 중금속원소를 용해된 상태 (dissolved phases)와 토양 입자와 결합된 고체상태 (solid phases)로 구분하여 계산한 결과 (이평구, 1997b; Lee *et al.*, 1997a)에 의하면, 납의 대부분은 입자형태로 부유퇴적물과 유입되는 반면에 아연과 카드뮴은 용해된 상태로 유입되고 있는 것으로 나타났고, 특히 카드뮴은 입자상태로 유입되는 양보다 용해된 상태로 유입되는 양이 약 20배 정도 많은 것으로 나타났다 (Table 5). 이 결과는 금속의 상대적인 mobility와 침출실험 결과와 매우 잘 일치한다.

결론

1. 프랑스 A-71 고속도로변 오염토양에 대한 중금속의

존재형태에 대한 연구는 탄산염광물과 Fe-hydroxides가 Pb, Cd, Zn, & Mn의 중요한 scavengers의 역할을 하고 있음을 시사해주고, 유기탄소는 납 (Pb-rich gasoline) 및 아연 (tire dust)과 밀접히 수반된다.

2. 도로변 오염토양과 부유퇴적물에 대한 침출실험결과 탄산염광물이 있는 도로변 토양은 pH 완충효과에 의해 탄산염광물이 소모될 때까지 중금속 용해도가 작으며, 침출량을 제한시키고 있다. 탄산염광물이 없는 부유퇴적물의 pH는 2까지 급격히 낮아지고 중금속의 용해도를 크게 증가시키며, 용해된 중금속의 양은 sequential extraction의 Fraction I, II & III의 합과 잘 일치된다.

3. Sludge의 pH를 6.5와 5.0로 조절하여 실험한 kinetics 결과, 최대 침출량은 3일내에 이르며 pH 5.0에서 Cd와 Zn의 침출량이 매우 높은 데 반해 Pb는 거의 침출되지 않는다. 침출실험과 sequential extraction 연구결과를 종합하면 오염된 도로변 토양이 산성비와 반응할 경우 중금속이온의 상대적인 mobility는 $Mn \approx Cd > Zn >> Pb > Fe$ 의 순서이다.

4. 산성비가 오염된 토양에 스며들면, 약산성 (pH 5.0)에서도 Cd와 같은 mobility가 높은 중금속원소는 상당량이 침출되어 지하수 및 지표수를 오염시키게 되는 것을 시사하며, 공업단지과 매립지의 지하수 오염의 중요한 원인이 될 것으로 판단된다.

5. 탄산염광물에 의한 pH에 대한 완충효과는 도로변 토양에 오염된 중금속의 leaching reaction를 제한시키며 속도를 늦추어 주는 효과가 있다. 그러므로, 고속도로변의 오염된 토양에는 석회석을 살포하여 완충효과 (buffer effects)를 높여 산성비에 의해 야기될 수 있는 용해작용으로 인한 중금속오염을 감소시킬 수 있다.

사 사

원고의 미비점을 세심하게 검토해 주신 한국자원연구소의 지 세정 박사님께 깊이 감사드립니다.

참고문헌

이평구 (1997a) 프랑스 A-71고속도로변에 설치된 침전조에서 채취된 간극수와 퇴적물에 함유된 Pb, Zn, Mn 및 Cd의 지화학적 행동과 오염에 관한 연구. 자원환경지질학회지, 제 30권, No. 4, p. 341-352.
 이평구 (1997b) 프랑스 A-71고속도로변 토양과 부유퇴적물의 중금속 거동 및 오염연구. 한국토양환경학회지, 제 2권, No. 1, p. 21-34.
 이평구, 이재영 (1997) 프랑스 A-71 고속도로변 Retention pond의 기능 평가. 한국토양환경학회지, 제 2권, No. 1, p. 73-81.
 Bellinger, E.G., Jones, A.D. and Tinker, J. (1982) The cha-

racter and dispersal of motorway runoff water. *Wat. Pollut. Control.* v. 81, p. 372-390.
 Biggins P. D. E. and Harrison R. M., (1979) Atmospheric Chemistry of Automotive Lead, *Environ. Sci. Technol.*, v. 13, p. 558-565.
 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.
 Colandini V., Legret M., Brosseaud Y. and Baladés J.D., (1995) Metallic pollution in clogging materials of urban porous pavements. *Wat. Sci. Tech.*, 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.
 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. and Johnston W.R. (1985) Deposition Fluxes of Lead, Cadmium, Copper and Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAH) on the verges of Major Highway. *Sci. Total Environ.*, v. 46, p. 121-135.
 Harrison, R.M. and Wilson, S.J. (1985a) The chemical composition of highway drainage waters; 1. Major ions and selected trace metals. *Sci. Total Environ.*, v. 43, p. 63-77.
 Harrison R.M. and Wilson S.J., (1985b) The Chemical Composition of Highway Drainage Waters: III. Runoff Water Metal Speciation Characteristics. *Sci. Total Environ.*, v. 43, p. 89-102.
 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. (1992) Removal Rates of Selected Pollutants in the Runoff water from a Major Rural Highway. *Wat. Res.*, v. 26, p. 311-319.
 Hewitt C.N. and Rashed M.B. (1990) An Integrated Budget for Selected Pollutants for a Major Rural Highway. *Sci. Total Environ.*, v. 93, p. 375-384.
 Lebreton L. and Thévenot D., (1992) Pollution métallique relargable par les aérosols d'origine autoroutière. *Environmental Technology*, v. 13, p. 35-44
 Lee, P.K. (1996) Doctoral thesis. Univ. of Orléans, France.
 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, 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 autoroutiers : approche expérimentale. *Hydrogéologie*, no 1, 3-11.
 Lee, P.K., Baillif, P. and Touray, J.C. (1997a) 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. 32/2, p. 142-152.
 Lee, P.K., Baillif, P., Touray, J.C. and Ildefonse, J.P. (1997b) 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., Touray J.C., Lepiller M. and Galet M., (1996) Un système de décantation-filtration des eaux pluviales dans le domaine autoroutier (A 71): le site des Ardillères ouest, *Revue générale des routes et aérodromes*. n. 741, p. 24-30.
- Lee, P.K., Touray, J.C., Baillif, P. and Lepiller, M. (1995) Contamination of recent sediment by Pb, Zn and Cd in relation with motoring : French examples. In PASAVA J. *et al.*, ed., *Mineral Deposits : From Their Origin to Their Environmental Impacts*, Proceedings of the third biennial SGA Meeting, Prague, p. 671-674.
- Sigg, L., Sturm, M. and Kistler, D. (1987) Vertical transport of heavy metals by settling particles in Lake Zurich. *Limnol. Oceanogr.* v. 32, p. 112-130.
- 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.
-

1998년 8월 28일 원고접수, 11월 16일 게재승인.