

낙동강 하상퇴적물의 중금속 오염특성

김은호 · 김형석* · 김석택
동아대학교 환경공학과 · 신라대학교 환경학과*

The Pollution Characteristics of Heavy Metals from Surface Sediment in Nakdong River

Ean Ho Kim · Hyeong Seok Kim* · Seok Taek Kim
Dept. of Environmental Engineering, Dong-A University
*Dept. of Environmental Science, Silla University**

Abstract

This study was carried out to investigate the contents of heavy metals with respect to the depth, particle size and Tessier et al. method in surface sediment of the Nakdong river. The contents of Cd, Cu & Pb were high or similar with increasing depth, but Mn & Zn were high to middle depth.

Generally, the contents of heavy metals were found to be high as the particle size become more small and more deep. Because the more particle size was small, the specific surface area was large, the contents of heavy metals was high for increasing affinity. It was estimated that the types of heavy metals contained in surface sediment by Tessier et al. method was dissimilar with anaerobic condition, pH and degradation of organic matter, etc.

I. 서론

하상퇴적물에 의한 수질오염은 하상퇴적물의 조성, 저서생물의 활동 및 오염물질의 존재형태 등에 따라 상이하며 이러한 요인중에서 특히 오염물질의 형태가 용존상태로 용이하게 변할 수 있는 조성을 가지고 있다면 하상퇴적물상부의 수층을 오염시킬 가능성은 크다¹⁾.

중금속이 하상퇴적물로의 침전되는 과정은 유역으로부터 이동한 채층성 광물의 퇴적, 자체 생성된 유기물질과의 결합에 의한 침전, 하상퇴적물표면에 존재하는 부착생물이나 다른 생물체에 의하여 동화된 경우 등으로 대별할 수 있으며 이와같이 침

전된 중금속은 점토 등의 입자표면전하에 의하여 흡착되는 경우, 착물을 구성하고 있는 경우, 광물의 결정내에 존재하는 경우, 생물의 몸체를 구성하는 경우 등의 형태로 하상퇴적물내에 존재하게 된다²⁾. 수환경에서 중금속은 하상퇴적물입자에 흡착, 침전되어 수층에서 대부분 제거되는 경우가 많지만 하상퇴적물내에서 유기물의 분해 등에 의한 pH나 ORP의 변화에 의하여 하상퇴적물로의 침전보다 수층으로의 용출이 더 많음으로써 수질을 악화시키는데 그 메카니즘을 보면 하상퇴적물입자로부터 탈착, 용해, 음이온의 치환, 가수분해 및 미생물의 활동 등에 의하여 하상퇴적물상부의 수층으로 이동한다^{1, 3)}.

그러므로, 하천이나 호소의 정화를 위한 준설 및 배수를 계획할 경우에는 오염의 직접적인 원인의 하나인 하상퇴적물내 중금속의 함량 및 그 존재형태를 파악해둌으로써 이로 인한 오염의 가능성을 평가하는 것은 수질관리에 아주 실용적인 방법중에 하나라고 여겨진다.

따라서, 본 연구에서는 낙동강 유역수계의 하상퇴적물중에 함유된 중금속류의 입도 및 심도별 분포특성과 Tessier 등⁴⁾의 연속추출법으로 중금속 존재형태를 조사함으로써 장래의 효과적인 하천수질관리를 위한 기초자료를 제시하고자 한다.

II. 조사 및 분석방법

1. 조사시기 및 지점

일반적으로 하상퇴적물의 성상은 유속 및 유량 등에 의하여 상이하고 하천수에 존재한 유황과 부유물질의 특성에 따라 상이한 분포를 나타낼 것이므로 유역 인근에 오염원이 위치해 있는 총 4개 지점을 시료채취지점으로 선정하였으며 그 위치는 Fig. 1에 나타난 바와 같다.

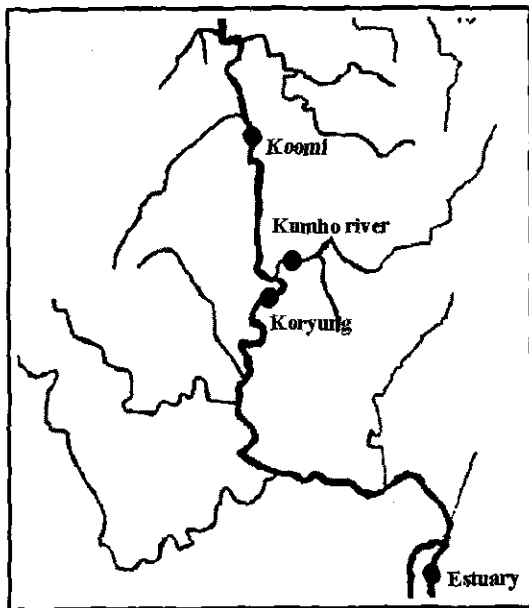


Fig. 1. Surface sediment sampling site in this study

2. 시료채취 및 조제

하상퇴적물은 직경 42mm, 높이 500mm로 제작한 아크릴제 원통형 시료채취기를 이용하여 각 지점마다 사행선 방법으로 5회 정도 임의로 채취하였다. 채취한 하상퇴적물은 현장에서 상층(0~5cm), 중층(5~10cm), 하층(10~15cm)으로 분리한 후에 폴리에틸렌병에 넣고 냉장보관하여 실험실로 운반하였다. 실험실로 운반된 하상퇴적물은 그늘진 곳에서 약 3주일간 충분히 자연건조시킨 후에 심도별 중금속 함량을 분석하였다.

또한, 상·중·하층의 하상퇴적물을 동일한 비율로 혼합하여 중금속 존재형태를 분석하였을 뿐만 아니라 표준체를 이용하여 >1.0mm, 1~0.5mm, 0.5~0.25mm 및 <0.25mm로 각각 분류하여 입경별 중금속 함량을 분석하였다.

3. 하상퇴적물중 중금속 함량 분석

하상퇴적물중 중금속 함량은 환경오염공정시험법⁵⁾의 HNO₃-HClO₄에 의한 유기물 분리법에 따라 전처리한 다음에 0.45μm membrane filter로 여과한 후에 그 여액을 ICP(Inductively Coupled Plasma)로 측정하였으며 그 분석과정은 Fig. 2에 나타난 바와 같다.

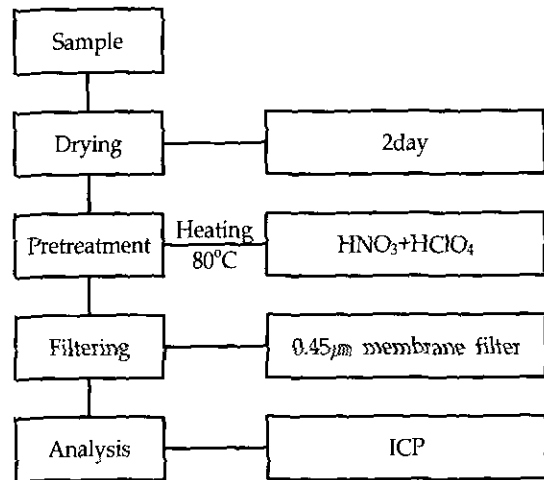


Fig. 2. Analytical procedures to determine heavy metals at surface sediment

4. 하상퇴적물중 중금속 존재형태별 분석

Tessier 등은 하상퇴적물중 중금속 존재형태는 입자표면에 흡착된 형태(Adsorbed fraction), 탄산염과 결합된 형태(Carbonate fraction), Fe와 Mn의 산화물과 공침되어 존재하는 형태(Reducible fraction), 유기물과 결합된 형태(Oxidizable fraction) 그리고 결정질내 존재하는 형태(Residual fraction)로 구분하였다.

Tessier 등의 연속추출법은 충분히 건조된 하상퇴적물 1g을 원심분리관에 넣고 Fig. 3의 순서에 따라 각각의 추출액을 첨가하여 유출용액의 pH 및 온도를 조절한 후 일정한 시간동안 연속적으로 추출하였으며 추출된 용액을 1,000rpm에서 30분간 원심분리한 후 상등액을 ICP(Inductively Coupled Plasma)로 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 심도별 총중금속 분포특성

Table 1은 낙동강 유역 조사지점의 하상퇴적물 심도별 총중금속 분포특성을 보여주고 있다. Cd, Cu 및 Pb의 경우에는 하상퇴적물의 심도가 깊어질수록 중금속 함량 또한 증가하거나 거의 비슷한 경향을 보여주고 있지만 이와달리 Mn 및 Zn의 경우에는 중층까지는 하상퇴적물의 심도가 깊어질수록 높은 중금속 함량을 보여주고 있다.

이상과 같이 대체적으로 상층으로 갈수록 총중금속 함량이 높은 이유를 보면 상층에 입경이 작은 유기물질이 많이 존재하고 있고, 수계로 방출된 중금속이 수중 알칼리성 pH로 인하여 하상퇴적물 표층으로 흡착·농축되거나 하상퇴적물의 축적과 더불어 부분적인 탈수소화과정 및 유기물의 분해

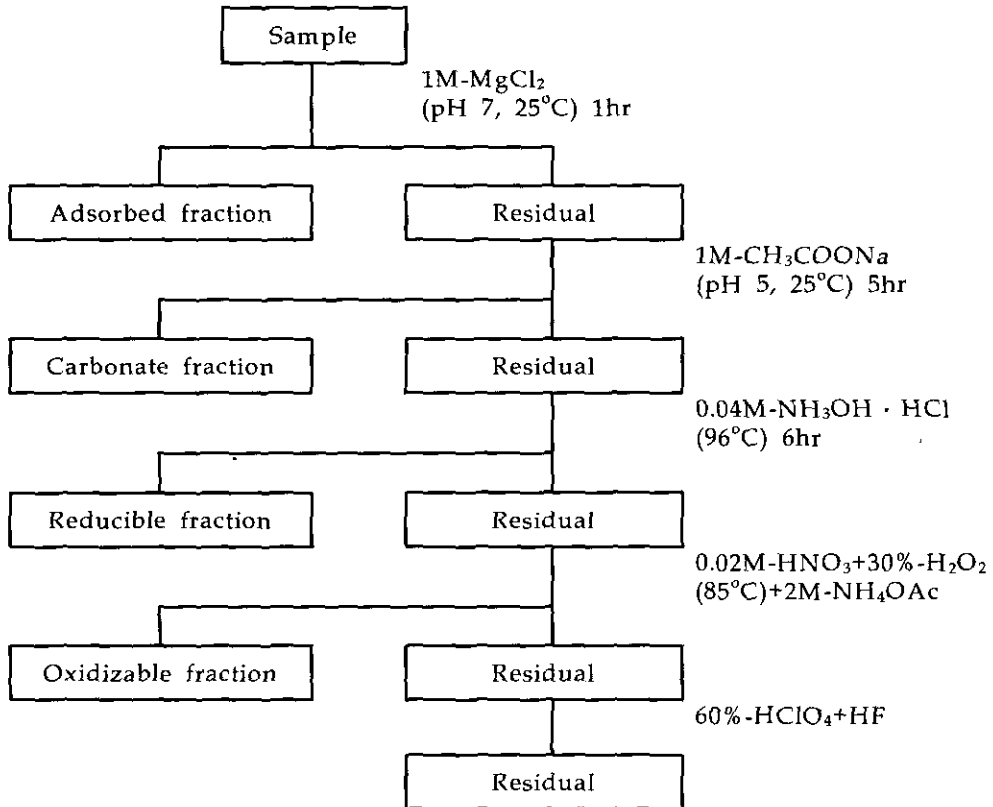


Fig. 3. Experimental procedures for the sequential fraction of heavy metals in surface sediment by Tessier method

Table 1. Contents of heavy metals with layer in sampling site of surface sediment

Layer	Site	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn
Upper	Koomi	1.73	41.57	105.23	43.67	108.13
	Kumho	2.00	37.63	130.43	51.43	229.27
	Koryung	1.43	100	136.00	30.74	111.84
	Estuary	3.13	200.03	606.67	48.70	69.93
Middle	Koomi	2.20	65.03	236.40	34.73	94.34
	Kumho	2.53	58.60	162.22	70.37	306.27
	Koryung	1.93	58.67	203.13	40.83	187.58
	Estuary	3.13	19.10	533.33	47.47	69.87
Lower	Koomi	2.93	58.00	198.73	33.40	56.13
	Kumho	2.97	155.73	283.07	50.13	267.97
	Koryung	2.07	60.57	239.70	40.07	177.8
	Estuary	3.17	21.40	593.63	47.73	64.50

Unit : $\mu\text{g}/\text{kg}$, dry wt.

Table 2. Concentrations of heavy metals with particle sizes in sampling site of surface sediment

Particle size(mm)	Site	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn
1~0.5	Koomi	1.43	24.9	134.3	24.9	64.0
	Kumho	2.1	43.8	155.2	39.3	181.4
	Koryung	1.4	32.1	131.8	29.3	106.3
	Estuary	3.03	22.7	443.3	45.3	64.0
0.5~0.25	Koomi	1.67	43.9	160.5	33.2	82.1
	Kumho	2.43	68.8	179.6	56.3	265.1
	Koryung	1.97	45.7	165.0	32.2	181.2
	Estuary	3.4	24.0	468.0	48.8	68.6
<0.25	Koomi	2.76	94.2	245.5	53.6	127.5
	Kumho	3.2	124.8	213.1	73.1	311.1
	Koryung	2.0	88.7	247.6	53.4	205.5
	Estuary	3.7	25.9	523.3	51.7	73.8

Unit : $\mu\text{g}/\text{kg}$, dry wt.

과정이 일어남으로서 수중의 많은 중금속이 하상 퇴적물표층으로 이동되었기 때문이며 산업활동의 증가로 인한 배출량의 증가때문으로 여겨진다.

2. 입경별 총중금속 분포특성

낙동강 유역의 하상퇴적물중에 함유된 입경별 중금속 분포특성을 검토하기 위하여 1~0.5mm, 0.5~2.5mm 및 <0.25mm의 입자에 대한 전 조사 지점의 중금속 평균함량을 Table 2.에 나타내었다.

Table 2.에서 알 수 있듯이 대체적으로 입경이 적을수록 비표면적이 더 크기 때문에 친화력이 증가하여 중금속 함량이 높은 것으로 평가되며 하상 퇴적물의 입경에 따른 중금속 함량의 분포 경향이 일치하고 있음을 알 수 있다.

小林節子⁶⁾에 의하면 세립질의 퇴적물이 증가하거나 퇴적물의 입경이 작아질수록 단위부피당 표면적은 증가하며 중금속의 함량 또한 증가한다고 하였으며 심⁷⁾과 양⁸⁾에 의하면 퇴적물내 중금속의 분포는 흡착능이 조립질에 비하여 흡착면적이 세립질이 더 월등하기 때문에 미세한 입자에서 높은 중금속 함량을 나타내었다고 보고하였다. 이와 같은 중금속의 함량과 입경과의 관련성은 다양한 연구들을 통하여 보고되어온 현상으로 하상퇴적물에서 나타난 입경 의존적 함량변화 역시 퇴적물의 입경이 일차적으로 중금속 함량을 조절하는 주요한 인자로 작용하고 있음을 암시한다.

3. 지점별 중금속 존재형태

낙동강 유역의 하상퇴적물에 함유된 중금속의 존재형태를 Tessier 등이 제안한 연속추출법으로 각각 분획·정량하여 Fig. 4에 나타내었다. 미립자 표면에 흡착되어 존재하는 흡착성(Adsorbed) 형태에 있어서 Cu의 경우에 전 조사지점에서 검출되지 않았으나 그의 Cd, Mn, Pb 및 Zn의 경우에는 각각 9.5~24.2%, 6.2~14.5%, 9.3~17.7% 및 0.04~9.1%의 범위로서 지점에 따라 다소 상이한 양상을 보여주고 있다. 탄산염과 결합 형태의 경우에는 하상퇴적물내 무기탄소의 양이 많을수록 탄산염에 결합된 중금속 함량 또한 증가하는 것으로 알려져 있다⁹⁾.

본 조사에 의하면 Cu의 경우에 전반적으로 검출되지 않거나 아주 낮은 값을 나타내었으며 Mn의 경우에는 2.3~4.8%의 범위로서 아주 낮은 값을 보인 반면에 Cd와 Pb의 경우에는 각각 8.1~31.2%와 2.3~25.7%로서 비교적 광범위한 값을 보이면서 흡착성 형태와 거의 유사한 특성을 보여주고 있다. Cd와 Pb의 경우에 Lehman의 중성부근에서 Carbonate와 Carbonate 광물에 대한 특수한 친화력을 가지고 있기 때문에 Cu와 Mn에 비하여 높은 값을 나타낸 것으로 평가되어진다.

하상퇴적물로부터 Mn이 용출될 때 Mn 산화물이나 수산화물의 환원에 의하여 하상퇴적물표면으로 Mn^{2+} 의 확산이나 Oxygenated로 하상퇴적물표면에 산화물이나 수산화물로 재침전되어 형성된 환원성(Reducible) 형태는 Mn, Pb와 Zn의 경우에는 각각 11.9~61.3%, 5.2~32.9%와 23.5%~38.3%로서 아주 높은 함유율을 나타내었다. 그러나, Cd는 하구언 지점에서 40%로 아주 높았으나 그외 지점에서는 검출되지 않았으며 Cu의 경우에는 불검출인 금호강 지점을 제외하고 4.6~13.1%의 범위로 다른 중금속에 비하여 낮은 함유율을 나타내었다.

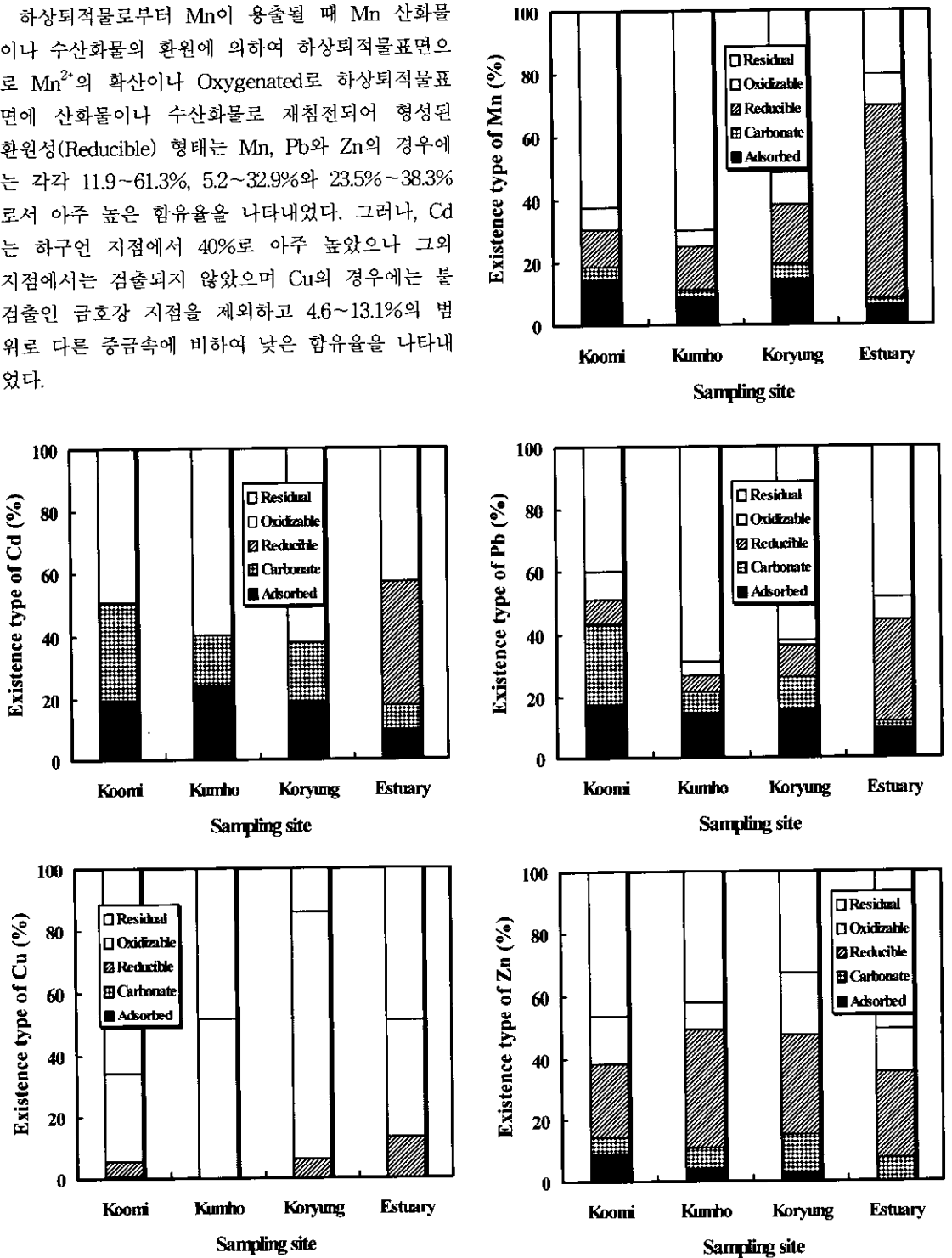


Fig. 4. Fractions of heavy metal in sediment sampling site

일반적으로 산화물내에 존재하는 중금속은 pH가 높을 경우에 수산화물이 $R(H_2O)_n + nOH^- \rightarrow R(OH)_n^{n-} + nH_2O$ 의 음으로 하전되어 있으며¹⁰⁾ 양이온에 대한 친화력이 크고 수산화물에 대한 Mn, Pb와 Zn의 평형상태로 고·액체중의 중금속 함량비가 크기 때문에 이들 중금속의 함유율이 높은 것으로 평가된다. 수중의 산화조건하에서 유기물질이 분해될 때 용해성 중금속이 용출될 가능성이 있는 산화성(Oxidizable) 형태의 경우에는 전 조사 지점에서 Cd은 검출되지 않았으며 Cu, Mn, Pb와 Zn에 대한 함유율을 보면 각각 28.6~80%, 5.4~10.1%, 1.5~7.4%와 9.0~20%의 범위였으며 특히 Cu의 경우에는 산화성 형태의 비율이 다른 중금속에 비하여 상당히 높은 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 산화성인 유기물이 Cu 이온에 대한 Complexing capacity 때문이며¹¹⁾ Cu가 주로 유기물과 밀접한 관계가 있음¹²⁾을 암시해준다. 일반적으로 광물의 결정내 존재하는 잔존성(Residual) 형태는 자연적인 수환경에서는 용출될 가능성이 아주 낮은 것으로 알려져 있다. 조사지점의 하상퇴적물에 존재하는 중금속별 잔존성 형태에 대한 함유율을 보면 Cd 42.8~62%, Cu 14~66%, Mn 20.2~69.6%, Pb 40~70%와 Zn 33%~50.7%의 범위로서 하상퇴적물내 중금속의 다른 존재 형태에 비하여 전반적으로 아주 높은 함유율을 나타내었으며 이 결과는 대상 중금속의 대부분이 광물 Matrix내에 존재함을 의미한다. 이상과 같이 하상퇴적물에 함유된 중금속의 존재형태는 혐기성 환경, pH 및 유기물의 분해 등 수환경의 변화에 따라 용출이나 이동 가능성이 있는 형태는 다양한 것을 알 수 있다. 또한, 오염된 하천 하상퇴적물은 용출 및 이동 가능성이 높은 형태가 많이 존재한다고한 Schalscha 등¹³⁾의 연구결과와 거의 일치하였다. 반면에 오염하천은 외부에서 유입되어 중금속의 함량이 많고 혐기성 분해 등의 수환경 변화에 따라 용출 및 재침전이 일어나기 때문에 하상퇴적물내 점토광물의 결정격자내에 고정되는 양이 적게 나타난 것으로¹⁴⁾ 여겨진다.

IV. 결 론

낙동강 유역수계의 하상퇴적물중에 함유된 중금속류의 심도 및 입경별 분포특성과 Tessier 등의 연속추출법으로 중금속 존재형태를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Cd, Cu 및 Pb의 경우에는 하상퇴적물의 심도가 깊어질수록 중금속 함량 또한 증가하거나 거의 비슷하지만 Mn 및 Zn의 경우에는 중층까지는 하상퇴적물의 심도가 깊어질수록 높은 중금속 함량을 보여주고 있다.
2. 하상퇴적물의 입경이 작을수록 비표면적이 더 크기 때문에 친화력이 증가하여 중금속 함량이 높은 것으로 평가되며 하상 하상퇴적물의 입도에 따른 중금속 함량의 분포 경향이 일치하고 있음을 알 수 있다.
3. Tessier 등의 연속추출법에 따른 하상퇴적물에 함유된 중금속 존재형태는 혐기성 환경, pH 및 유기물의 분해 등 수환경의 변화에 따라 상이한 것으로 평가되었다.

참 고 문 헌

1. Martynova, M. V. : Bottom sediment as source of nitrogen and phosphours in water, Institute of water problems, Academy of science of the USSR, Translated from Vodnye Resursy, 1, 164~182, 1981.
2. Friberg, L. and Vostal, J. : Mercury in the environment, CRS press(Cleveland), 1st., 17, 1972.
3. Forstner, U. and Wittmann, G. T. W. : Metal pollution in the aquatic environment, Springer-Verlag, Berlin, 486, 1979.
4. Tessier, A., Campbell, P. G. C. and Bisson, M. : Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, Analytical Chemistry, 51, 7, 844~850, 1979.
5. 환경부고시 1991-97호 : 환경오염공정시험법, 1991.
6. 小林節子, 宇田川理 : 東京灣 底質の粒度分布, 用水と廢水, 11, 1398~1406, 1977.

7. 심무준, 김은수, 김경태, 이기복, 강화성 및 이광우 : 시화호 퇴적물의 유기탄소, 황 및 중금속 분포, 한국물환경학회지 14(4), 469~482, 1998.
8. 양재삼, 정주영, 강정원 및 황갑수 : 울산만의 중금속 분포, 한국수질보전학회지, 12(4), 351~358, 1996.
9. 권오역 : 오염된 하천 저니에 함유된 중금속 존재형태, 한국환경위생학회지, 22(2), 25~31, 1996.
10. Modak, D. P., Singh, K. P., Chandra, H. and Ray, P. K. : Mobile and bound forms of trace metals in sediments of the lower Ganges, *Wat. Res.*, 26, 1541~1548, 1992.
11. Robert, J., Davies-Colley, Nelson, P. O. and Williamson, K. J. : Copper and cadmium uptake by estuarine sedimentary phases., *Envir. Sci. Technol.*, 18, 491~499, 1984.
12. Hung, T. C., Meng, P. J. and Wu, S. J. : Species of copper and zinc in sediments collected from the Antarctic ocean and the Taiwan Erhjin Chi coastal area, *Envir. Pollut.*, 80, 223~230, 1993.
13. Schalscha, E. B., Morales, M., Vergara, I. and Cang, A. C. : Chemical fractionation of heavy metals in wastewater affected soil, *J. Water Pollut.*, 11, 117~135, 1986.
14. Chester, R., Kudoja, W. M., Thomas, A. and Towner, J. : Pollution reconnaissance in stream sediments using non-residual trace metals, *Envir. Pollut., Ser. B10*, 213~238, 1985.