

안동댐 퇴적물의 중금속 용출 특성 연구

Studies on Heavy Metal Dissolution Characteristics from Sediments of Andong Dam

서정민(Seo Jeong Min)¹ · 김영훈(Young Hun Kim)² · 김정진(Jeong Jin Kim)^{1,*}

¹안동대학교 지구환경과학과

(Department of Earth and Environmental Sciences, Andong National University, Andong 36729, Korea)

²안동대학교 환경공학과

(Department of Environmental Engineering, Andong National University, Andong 36729, Korea)

요약 : 본 연구에서는 안동댐 퇴적물의 중금속 및 용출 특성을 분석하기 위하여 X-선 회절 분석, ICP 분석, 용출 실험을 수행하였다. X-선 회절 분석 결과 안동댐 퇴적물의 주구성 광물은 석영, 사장석, 녹니석, 일라이트이다. 퇴적물에 대한 ICP 분석 결과 비소와 카드뮴의 농도가 매우 높게 나타났다. 용출 실험은 교란 상태에서 호기성 및 혐기성 환경에서 수행하였다. 용출 실험 결과 혐기성보다 호기성 상태에서 더 많은 중금속이 용출되는 경향을 나타내었다. 호기성 상태에서 시간이 지남에 따라 농도가 증가하는 항목은 망간, 아연, 카드뮴이며 혐기성 상태에서는 망간, 철, 비소이다. 퇴적물 중금속 농도 대비 용출비는 호기성 및 혐기성 환경에서 각각 $Mn > Cd > Zn > Ni > Cu > As > Pb \approx Fe \approx Cr$ 이며 $Mn > As > Cu > Ni > Zn > Pb \approx Cd \approx Fe \approx Cr$ 이다.

주요어 : 안동댐, 퇴적물, 중금속, 용출, 호기성, 혐기성

ABSTRACT : In this study, X-ray diffraction, ICP analysis, and leaching experiments were performed to analyze the heavy metals and dissolution characteristics of Andong dam sediments. As a result of X-ray diffraction analysis, Andong dam sediment consists of quartz, plagioclase, chlorite and illite. ICP analysis of sediment showed very high concentrations of As and Cd. Leaching experiments were performed in aerobic and anaerobic condition in a disturbed state. The results of leaching experiment showed that more heavy metals were leached in aerobic than anaerobic conditions. Heavy metal that increased in concentration with time in aerobic conditions were Mn, Zn and Cd, and those in anaerobic conditions were Mn, Fe and As. The leaching ratio of heavy metal concentration in sediment was $Mn > Cd > Zn > Ni > Cu > As > Pb \approx Fe \approx Cr$ and $Mn > As > Cu > Ni > Zn > Pb \approx Cd \approx Fe \approx Cr$ in aerobic and anaerobic conditions, respectively.

Key words : Andong Dam, sediments, heavy metal, leaching, aerobic, anaerobic

*Corresponding author: +82-54-820-5038, E-mail: jjkim@andong.ac.kr

서 언

1976년에 완공된 안동댐은 낙동강 중·상류 지역에 건설된 다목적댐으로 안동시와 그 일원의 상수원일 뿐만 아니라 낙동강 수계의 수질오염 경감을 위한 유지용수로서의 기능을 담당하고 있다(Park *et al.*, 2008). 안동댐은 낙동강 상류의 청정 지역에 위치하고 있지만 높은 퇴적물 오염도, 상류 오염원의 존재로 인하여 환경적 관심의 대상이 되고 있다. 과거부터 안동호는 상류 유역에 위치한 휴폐광산 등 다수의 오염원에 의한 수질오염 문제가 제기되어 왔으며, 수자원에 대한 지역주민들의 불안감은 최근까지 점진적으로 축적되고 있다.

인간 활동으로 발생한 오염물질은 수계로 유입되어 순환과정을 거치면서 결과적으로 저장고 역할을 하는 퇴적물에 저장된다. 퇴적물에 의한 오염물질의 축적은 퇴적물 입자의 크기에 영향을 많이 받는데, 입자가 작고 표면적이 넓은 경우 중금속을 포함한 많은 오염물질을 흡착할 수 있으며 이온교환 능력 또한 커진다(Cho *et al.*, 1999). 퇴적물은 물속의 오염물질, 특히 인이나 중금속 등의 친토성 원소(lithophilic element)를 잘 흡착하여 침전, 퇴적시키기 때문에 일반적으로 유역의 토양이나 물에서 측정되는 농도보다 수심 배에서 수천 배까지 높은 농도로 관찰되는 경우가 많다. 특히 수 저층의 중금속은 퇴적물 입자에 흡착 침전되어 수층에서 대부분 제거되는 경우가 많지만 퇴적물 내에서 유기물 분해 등에 의한 pH나 ORP의 변화에 따라 퇴적물 입자로부터 탈착, 용해, 양이온의 치환, 가수분해 및 미생물의 활동 등에 의해 퇴적물로부터 용출되어 수질을 악화시킨다(Hakanson and Jansson, 1983).

퇴적물에 대한 중금속 용출과 관련된 연구는 퇴적물 내 중금속 존재 형태 및 용출 가능성 등이 있다(Lee *et al.*, 2004; Hwang *et al.*, 2007; Park and Jun, 2008; Kwon *et al.*, 2016). 호소의 퇴적물들은 대부분 수층에서 침강하여 형성된 것으로 일정 기간 축적되어 있다가 분해, 확산, 재 부유, 생물 교란 등의 생물·물리·화학적 과정에 의해 다시 수층으로 용출되어 수질 및 수생태계에 영향을 미칠 수 있다(Lee and Lee, 2004). 안동댐의 퇴적물과 유입 부유물질의 중금속 농도는 주변의 임하댐보다 훨씬 높은 값을 나타낸다(Seo *et al.*, 2019). 이는 퇴적물로부터 중금속 용출이 안동댐 퇴적물이 오염도가 낮은 타 수계보다 많이 될 가능성이 매우 크다.

본 연구에서는 중금속 농도가 높은 안동댐 퇴적물을 대상으로 교란 상태에서 호기성 및 혐기성 조건의 2가지 조건으로 용출 실험을 수행하여 안동댐 내에서 퇴적물로부터 수체로의 중금속 이동 가능성에 대해 제시하고자 한다.

연구 방법

시료 채취 및 분석방법

퇴적물 시료는 안동댐 저수 구역에서 그림샘플러를 이용하여 채취하였다. 채취한 시료는 100 mesh 체를 통과한 시료를 PE (poly ethylene) 광구병(PE bottle wide mouth)에 담아 다음 실험까지 냉장 보관하였다. 건조한 시료에 대하여 구성 광물을 알아보기 위하여 X-선 회절 분석을 실시하였으며, SIROQUANT (Ver. 3) 프로그램을 이용하여 정량 분석을 수행하였다. 퇴적물에 포함된 중금속 농도는 퇴적물이 완전 분해되도록 질산, 과염소산, 불산을 가하고 가열한다. 불산을 완전히 제거한 다음 질산용액(2%)으로 적절히 희석하여 ICP/AES 및 ICP/MS 분석을 수행하였다. X-선 회절 분석은 Rigaku사의 Ultima IV 모델을 이용하였으며, 분석 조건은 CuK α 주사선을 이용하여 5~60° 구간을 step 0.01, scan speed 1°/min, 35 kV, 20 mA이다. 퇴적물과 용출 후 수질 시료에 대한 중금속 분석은 각각 ICP/OES (Model: Agilent-5110)와 ICP/MS (Model: Agilent, 7800)을 이용하였으며 분석항목은 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 비소(As), 카드뮴(Cd), 납(Pb), 수은(Hg)으로 10개이다.

중금속 용출 실험 및 시료 채취

안동댐 퇴적물의 중금속 용출 실험은 호기성 및 혐기성 조건에서 500 rpm으로 교반하여 교란시키면서 온도 조절 없이 상온에서 실험을 진행하였다. 반응조는 지름 약 22 cm, 높이 60 cm 정도의 아크릴로 반응조를 설계하여 제작하였으며, 기체 흡입구, 토출구, 시료 채취 밸브 등으로 구성되어 있다(Fig. 1). 용출 실험의 원수는 증류수를 사용하였으며 퇴적물과 물의 비는 대략 1 : 10 정도로 퇴적물로부터 용출이 일어날 수 있도록 충분한 양의 퇴적물을 사용하였다. 반응조에 10 L의 증류수를 먼저 채운 후 각각 공기와 질소 가스를 약 30분 동안 주

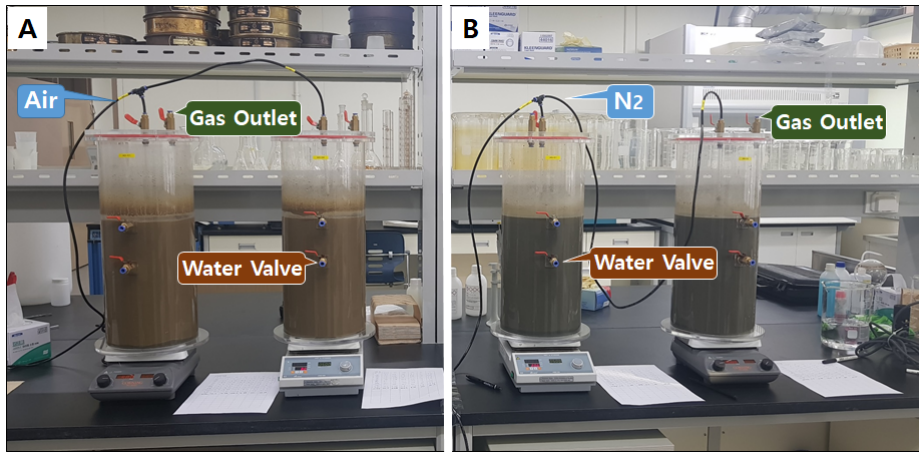


Fig. 1. Heavy metal leaching experimental system at aerobic (A) and anaerobic (B) condition.

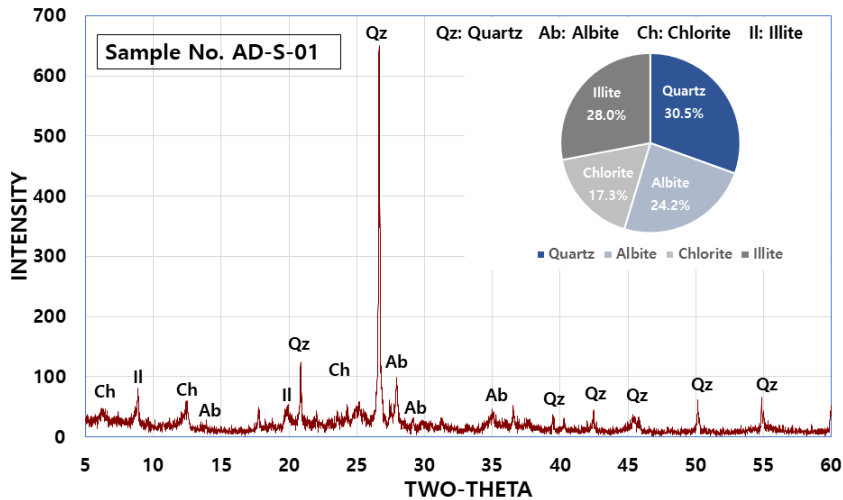


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of sediment corrected from Andong Dam.

입하여 호기와 혐기 상태의 조건을 만들어 준 후 각각의 반응조에 퇴적물 1 kg을 넣어 교반시키며 실험을 진행하였다. 실험 결과의 신뢰도를 높이기 위해 동일한 조건의 2개의 실험 장치로 실험을 수행하였다. 호기성 및 혐기성 반응 조는 각각 공기와 질소를 30 cm³/min로 주입하면서 10일간 수행하였다. 실험을 수행하는 동안 5분, 30분, 1시간, 2시간, 5시간, 12시간, 1일, 2일, 4일, 7일, 10일의 간격으로 각각 15 mL를 채취하였다. 채취한 시료는 시린지 필터(syringe filter)를 이용하여 부유물질을 제거한 후 분석용 시료로 사용하였다. 용출 용액은 퇴적물과 동일하게 중금속 10개 항목에 대하여 분석을 수행하였다.

결과 및 토의

퇴적물 X-선 회절 분석 결과

안동댐 퇴적물의 X-선 회절 분석 결과 주 구성광물은 석영(quartz)과 장석(albite), 녹니석(chlorite), 일라이트(illite)이며, SIROQUANT 프로그램을 이용하여 광물 정량분석 결과 석영이 30.5 %로 가장 많으며, 일라이트 28.0 %, 사장석 24.2 %, 녹니석 17.3 %로 구성되어 있다(Fig. 2). 기존의 연구에 의하면 안동댐 퇴적물의 중금속 중 비소와 카드뮴의 농도가 타 수계의 퇴적물보다 아주 높지만 X-선 회절 분석 결과에서 이 원소와 관련된 광물은 인지되

Table 1. Results of heavy metal concentration in sediments of Andong Dam

(단위: mg/kg)

Sample No.	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Hg
AD-S-01	47.24	2,068.20	33,894.00	36.80	40.66	606.28	117.15	7.17	61.15	0.17
Juam Dam*	61.8	687.0	-	34.7	30.7	87.9	14.9	0.8	63.3	-

*Mean concentration in sediment of Juam Dam (Lee *et al.*, 2005).

지 않는다. 연속 추출법에 의한 안동댐 퇴적물 분석 결과에 의하면 대부분의 중금속은 5단계에서 추출되는 것으로 나타났다(Seo *et al.*, 2019). 따라서 대부분의 안동댐 퇴적물에 포함된 중금속은 결정 구조 내에 포함되어 있다고 볼 수 있다.

퇴적물의 중금속

퇴적물의 중금속 분석 결과 비소 117.15 mg/kg, 카드뮴 7.17 mg/kg, 크롬 47.24 mg/kg, 구리 40.66 mg/kg, 납 61.15 mg/kg, 리튬 63.48 mg/kg, 망간 2,068.20 mg/kg, 니켈 36.80 mg/kg, 아연 606.28 mg/kg, 알루미늄 51,290.00 mg/kg, 철 33,894.00 mg/kg, 수은 0.17 mg/kg이다(Table 1). 이 중 비소와 카드뮴은 각각 퇴적물 오염 평가 기준의 4등급인 92.1과 6.09 mg/kg을 초과하여 심각하게 오염된 상태이며, 납과 아연, 수은은 각각 오염 평가 기준 2등급에 해당하는 것으로 나타났다. 보성강 유역의 주암댐 퇴적물에 대한 중금속 분석 결과의 평균값과 비교하면 주암댐이 높은 항목은 크롬과 납이며 비슷한 항목은 구리와 니켈이지만 안동댐이 높은 항목은 카드뮴 8.9배, 비소 7.8배, 아연 6.9배, 망간 3.0배로 안동댐 퇴적물의 비소, 카드뮴, 아연의 오염도는 매우 심각한 것으로 판단된다(Lee *et al.*, 2005). 또한, 안동댐 퇴적물의 중금속 농도가 타 수계의 댐 퇴적물보다 높은 것은 집중 강우 시 폐금속광산 등 다양한 오염원이 다수 분포하는 상류에서 유입되는 부유물질의 중금속 농도가 높기 때문이다(Seo *et al.*, 2019). 댐 내 퇴적물 및 유입 부유물질의 중금속 농도가 높을 경우 이들로부터 용출되는 중금속에 의해 댐 수체에 중금속 농도가 높아질 가능성이 있는 것으로 판단된다.

퇴적물의 색깔

용출 실험 전 퇴적물의 색깔은 Munsel color 10YR 3/2으로 흑회색이지만 호기성 상태에서 용출 실험 기간 동안에는 10YR 6/4로 회갈색을 나타내

었다. 혐기성 상태에서의 색깔은 5GY 3/1 흑녹색을 나타낸다. 반응이 진행되는 동안 퇴적물의 색깔은 거의 변하지 않았다. 일반적으로 퇴적물의 색깔 변화는 퇴적물 내의 Fe의 존재와 밀접한 관계가 있어 산화 상태환경에서는 주로 붉은색, 산소가 부족한 경우 녹색 내지 녹회색을 띠며, 흑회색 내지 흑색의 퇴적물은 혐기성 상태에서 나타난다. 따라서 외관상 반응 시간 동안 각 반응조의 산화 및 환원 환경은 잘 유지된 것으로 판단된다.

용출 실험 결과

호기성 상태

Table 2는 호기성 반응조에서 실시한 용출 실험 결과이다. 호기성 반응조에서의 온도는 실험 시작 초기 온도 14.20 °C에서 시작하여 2일 후 22.14 °C까지 증가하였다가 다시 낮아져 용출 실험 10일 후 13.39 °C로 낮아졌다. pH는 초기 7.67에서 시간이 지남에 따라 점차 낮아져 2일이 지났을 때 4.97로 가장 낮았으며, 그 후 약간 증가하여 10일 후 5.29이었다. DO는 실험 초기 농도 9.10 ppm에서 2시간 후 11.17 ppm, 7일 후에는 3.62 ppm, 10일 후 5.03 ppm이다. EC는 실험 시작 후 초기 농도 21 µS/cm에서 1일 후 53 µS/cm, 2일 후에는 271 µS/cm로 급격히 증가하였으며, 10일 후에는 308 µS/cm이다(Fig. 3). 호기성 상태에서의 중금속 용출 실험 결과에 의하면 EC가 시간이 지남에 따라 증가하는 경향은 Mn, Ni, Zn, Cd의 용출이 급격하게 증가하는 것으로 보아 이와 밀접한 상관관계가 있는 것으로 판단된다(Fig. 4).

호기성 반응 실험에서 카드뮴과 망간, 니켈, 아연이 용출되었으며 이 중 망간의 용출량이 가장 높았다. 이들 중금속은 모두 용출 실험 시작 2일 후부터 용출이 시작되었으며, 용출량이 급격히 증가하는 경향을 나타내었다. 크롬은 초기 농도 1.43 µg/L에서 시간이 지남에 따라 약간 감소하는 경향을 나타낸다. 산화-환원 전위의 지시 원소로 사용되는 망간의

Table 2. Results of heavy metal concentration release from sediment at aerobic condition and disturbed state with reaction time

Condition	Time (days)	Temp. (°C)	pH	DO (ppm)	EC (μS/cm)	Cr (μg/L)	Mn (μg/L)	Fe (μg/L)	Ni (μg/L)	Cu (μg/L)	Zn (μg/L)	As (μg/L)	Cd (μg/L)	Pb (μg/L)	Hg (μg/L)
Aerobic	0.01	14.20	7.67	9.10	21	1.43	866.12	527.20	2.12	2.48	28.45	57.48	0.35	2.07	0.00
	0.02	14.59	6.96	8.88	24	0.59	1,022.44	365.04	1.36	1.52	11.96	41.65	0.09	1.61	0.00
	0.04	15.08	6.97	10.12	26	0.76	1,072.38	396.05	1.72	1.95	13.78	32.15	0.07	1.79	0.00
	0.08	15.96	6.78	11.17	28	0.48	1,039.59	246.11	1.24	1.35	6.46	29.70	0.10	1.30	0.00
	0.21	18.22	6.67	10.50	29	0.43	1,084.22	235.60	1.32	2.23	8.14	25.09	0.09	1.17	0.00
	0.50	20.87	7.55	11.05	33	1.30	1,202.69	600.72	2.30	4.30	19.71	24.62	0.21	2.24	0.00
	1.00	18.37	6.74	9.83	53	0.72	2,293.34	340.36	2.44	2.70	12.05	27.48	0.14	1.39	0.00
	2.00	22.14	4.97	8.49	271	0.16	21,268.13	13.58	29.12	1.51	650.82	7.21	4.77	0.13	0.00
	4.00	12.57	5.04	6.07	298	0.12	24,191.75	7.89	37.15	2.24	1,340.70	1.88	28.94	0.11	0.00
	7.00	14.80	5.21	3.62	317	0.17	24,848.25	9.18	41.79	3.45	1,492.06	1.86	35.35	0.15	0.00
10.00	13.39	5.29	5.03	308	0.19	25,456.39	4.06	44.44	2.78	1,545.12	1.86	35.95	0.11	0.00	

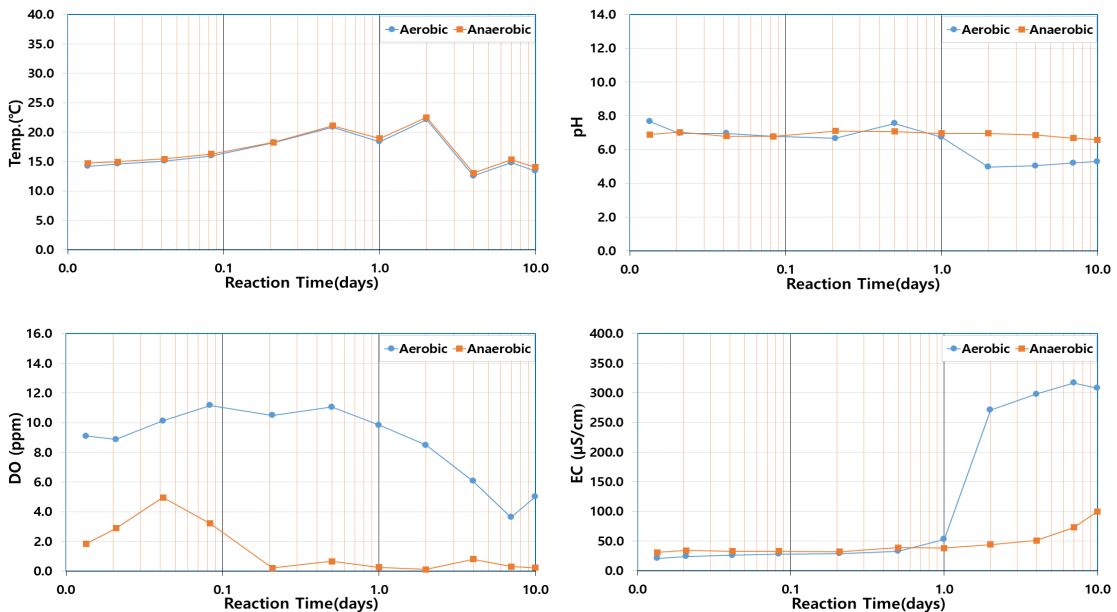


Fig. 3. Variations of temperature, pH, DO and EC at aerobic and anaerobic condition with reaction time.

경우 초기 농도는 866.12 μg/L에서 계속 증가하여 1일 후 2,293.34 μg/L이며, 용출 실험 10일 후 25,456.39 μg/L로 검출되어 중금속 항목들 중 가장 많이 용출되었다. 수용액 중에서 망간은 pH 4~7에서는 Mn²⁺ 상태로 존재하고 산화환원전위와 pH가 증가할 경우 Mn⁴⁺ 형태로 존재한다. 자연수에서 망간의 농도 범위는 매우 넓으며 1~130 μg/L정도이다(Jablonska-Czapla, 2015). 안동댐 퇴적물에서 용

출되는 망간의 양은 초기 농도 866.12 μg/L에서 10일 후 25,456.39 μg/L로 상당히 많은 양이 용출되었으며 pH 범위를 고려하면 Mn²⁺ 형태로 존재한다.

철의 경우 초기 농도는 527.20 μg/L에서 점차 감소하는 경향을 나타내었으며 10일 후에는 4.06 μg/L로 낮아졌다. 이는 초기에 용출된 철이 시간이 지남에 따라 다른 화학종으로 침전되어 제거된 것으로 판단된다. 자연수에서 철의 함량 및 화학종은

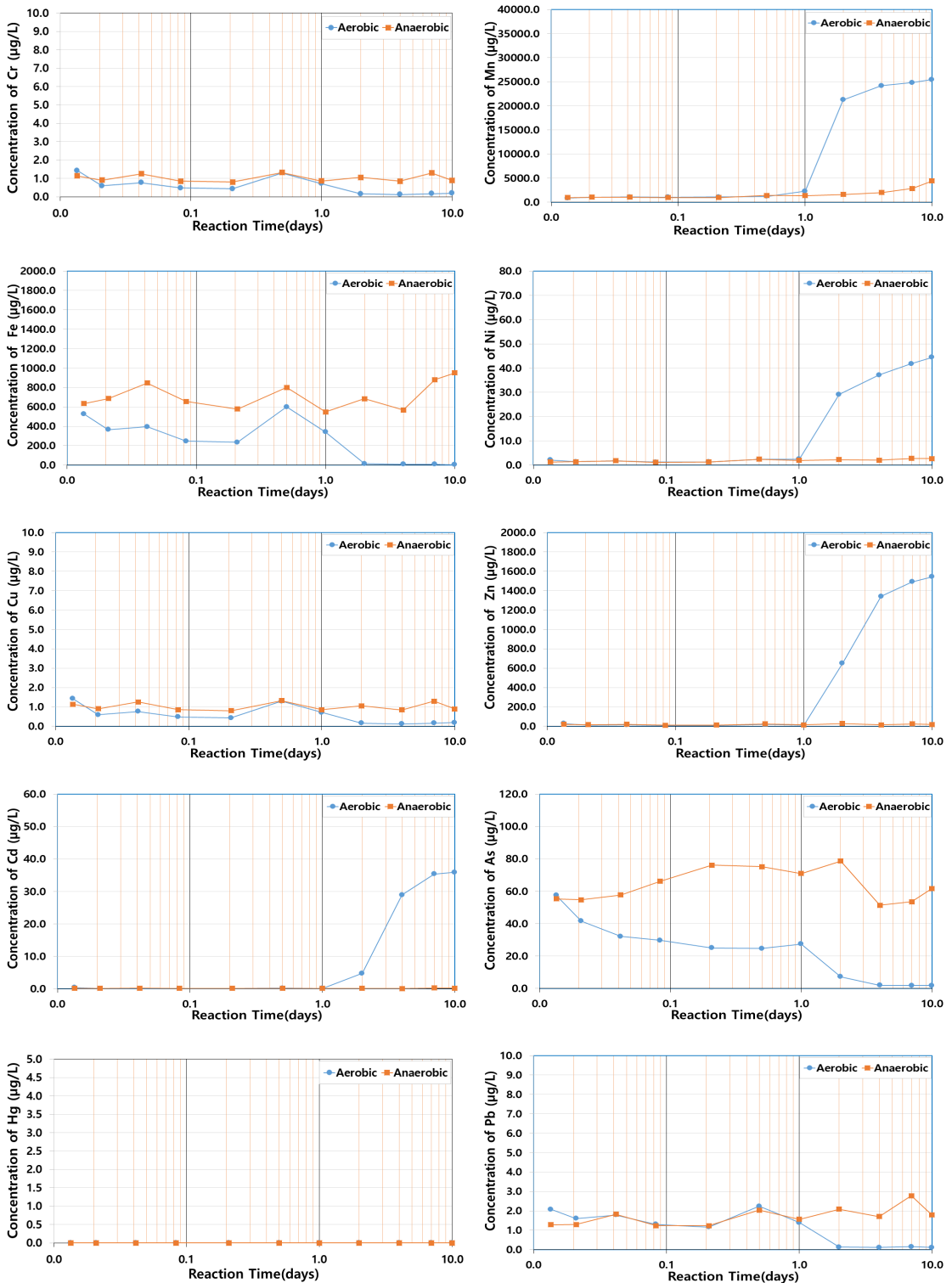


Fig. 4. Variations of heavy metal concentration at aerobic and anaerobic condition with reaction time.

Table 3. Results of heavy metal concentration release from sediment at anaerobic condition and disturbed state with reaction time

Condition	Time (days)	Temp. (°C)	pH	DO (ppm)	EC (µS/cm)	Cr (µg/L)	Mn (µg/L)	Fe (µg/L)	Ni (µg/L)	Cu (µg/L)	Zn (µg/L)	As (µg/L)	Cd (µg/L)	Pb (µg/L)	Hg (µg/L)
Anerobic	0.01	14.74	6.89	1.85	31	1.14	971.31	634.33	1.30	1.64	19.99	55.32	0.15	1.28	0.00
	0.02	14.95	7.03	2.89	34	0.91	1,050.56	686.43	1.37	1.65	15.59	54.71	0.15	1.29	0.00
	0.04	15.45	6.79	4.96	33	1.25	1,068.23	846.22	1.78	1.82	20.10	57.71	0.17	1.83	0.00
	0.08	16.29	6.78	3.21	33	0.85	984.25	656.72	1.12	1.38	11.26	66.17	0.12	1.24	0.00
	0.21	18.27	7.10	0.21	32	0.80	960.81	578.39	1.29	1.55	12.50	76.13	0.12	1.24	0.00
	0.50	21.08	7.08	0.66	39	1.32	1,415.62	801.22	2.44	2.77	24.97	75.20	0.16	2.04	0.00
	1.00	18.93	6.97	0.26	38	0.85	1,366.23	547.86	1.90	1.96	14.41	70.98	0.12	1.56	0.00
	2.00	22.50	6.97	0.11	44	1.06	1,615.70	684.87	2.24	2.73	29.20	78.68	0.12	2.09	0.00
	4.00	13.02	6.87	0.81	51	0.85	2,024.17	567.93	2.03	2.95	15.03	51.39	0.08	1.70	0.00
	7.00	15.33	6.68	0.31	73	1.30	2,864.49	879.82	2.73	3.98	23.80	53.57	0.23	2.77	0.00
	10.00	14.05	6.59	0.22	100	0.89	4,400.06	951.51	2.63	2.95	17.41	61.76	0.20	1.79	0.00

pH와 산화환원전위와 밀접한 관계가 있으며, 이온 상태로 존재하는 철은 Fe^{3+} , $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, Fe^{2+} , $FeOH^+$ 등으로 pH 변화에 따라 수용액에서 $Fe(OH)_3$ 형태의 침전이 일어나며 pH 10 이상인 경우 산화환원전위에 따라 $Fe(OH)_2$ 형태의 침전물이 형성될 수도 있다(Huber and Garrels, 1953; Gayer and Leo, 1956).

니켈은 초기 농도는 각각 2.12 µg/L이지만 시간이 지남에 따라 증가하는 경향을 나타내며 10일 후 44.44 µg/L로 나타났다. 구리는 초기 농도 2.48 µg/L에서 10일 후 2.78 µg/L로 아주 소량 용출되지만 시간이 지남에 따라 큰 변화가 없어 초기만 용출이 일어난 것으로 판단된다. 아연은 초기농도 28.45 µg/L로 검출되었으나 1일 후까지의 약간 감소하였으나, 2일 후 급격히 증가하여 650.80 µg/L이며, 4일 후 1,340.70 µg/L, 10일 후 1,545.12 µg/L 시간이 지남에 따라 계속 용출이 일어난 것으로 판단된다. 비소는 초기 농도 57.48 µg/L이었으나 실험 기간 동안 감소하여 10일 후에는 1.86 µg/L로 감소하였다.

타 수계의 퇴적물에 비해 높은 농도값을 나타내는 비소의 경우 초기에 57.48 µg/L로 용출되었으나 시간이 지남에 따라 급격히 감소하는 경향을 나타낸다. 수용액 상태에서 양이온으로 존재하는 대부분의 중금속 원소와는 달리 용존 비소의 경우, As(III)는 H_3AsO_3 및 $H_2AsO_3^-$, As(V)는 $H_2AsO_4^-$ 및 $HAsO_4^{2-}$ 등 산화 음이온 또는 중성의 상태로 존재하며, 대부분의 비금속 원소의 경우 pH가 증가하면

이동도가 감소하는데 반해 비소는 용존 함량이 증가하는 경향이 있다(Slooff *et al.*, 1990; Richardson and Vaughan, 1989; Inskip *et al.*, 2002). 카드뮴의 초기에는 0.35 µg/L로 소량 검출되었으나 실험 시작 1일 뒤 4.77 µg/L, 10일 후 35.95 µg/L로 증가하여 실험 기간 동안 계속 용출이 일어난 것으로 판단된다. 납은 초기에 2.07 µg/L로 소량 용출되었으나 시간이 지남에 따라 감소하였으며, 수은은 실험 초기부터 10일 동안 검출되지 않아 퇴적물로부터 용출되지 않는 것으로 판단된다. 안동댐 퇴적물로부터 용출이 잘 일어나는 항목은 망간, 아연, 카드뮴으로 퇴적물에도 각각 2,068.20, 606.28, 7.17 mg/kg으로 타 수계의 퇴적물에 비해 매우 높은 값을 나타낸다.

혐기성 상태

Table 3은 혐기성 반응조에서 실시한 용출 실험의 결과이다. 혐기성 상태에서의 온도는 호기성 상태일 때와 거의 비슷하며 반응 초기 온도 14.54 °C로 시작하여 2일 후 22.39 °C로 가장 높았으며, 이후 온도가 내려가 용출 실험 10일 후 13.79 °C로 낮아졌다. pH는 실험 시작 초기에는 6.89에서 용출 실험 10일 후 6.59로 큰 변화는 없었다. DO는 용출 실험 시작 초기농도는 1.85 ppm이었으며 실험 시작 1시간 후 4.96 ppm까지 증가하였지만 다시 농도가 낮아졌으며, 5시간 후 0.21 ppm, 4일 후 0.81 ppm, 10일 후 농도는 0.22 ppm이다. EC는 실험

시작 초기 농도 31 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 에서 시작하여 시간이 지남에 따라 서서히 증가하였으며, 용출 실험 10일 후 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 으로 증가하였다(Fig. 3).

호기성 및 혐기성 상태에서의 온도 변화는 유사하며, pH 변화는 혐기성 조건에서는 큰 변화가 없지만 호기성에서는 낮아지는 경향을 나타낸다. DO는 혐기성 상태에서 약간 증가한 경우도 있지만 반응 시간 동안 1.0 ppm 이하로 유지되었으며, 호기성 상태에서는 2일 후 8 ppm 이하로 약간 낮은 농도를 유지하였지만 혐기성과 호기성 상태는 뚜렷한 차이를 나타낸다. EC는 혐기성 상태에서 1일 후부터 서서히 증가하지만 호기성 상태에서는 2일 후 급격히 증가하는 경향을 나타낸다.

크롬은 초기 농도 1.14 $\mu\text{g}/\text{L}$ 에서 시간이 지남에 따라 큰 변화가 없어 시간이 지나도 용출은 일어나지 않는 것으로 판단된다. 망간의 경우 호기성 반응조에서와 마찬가지로 중금속 항목 중 가장 많은 양이 용출되어 반응 초기 농도 971.31 $\mu\text{g}/\text{L}$ 에서 4일 후 2,024.17 $\mu\text{g}/\text{L}$, 10일 후 4,400.06 $\mu\text{g}/\text{L}$ 로 시간에 따라 증가했지만 호기성 조건일 때보다는 낮은 용출량을 나타낸다. 철은 초기 농도는 634.33 $\mu\text{g}/\text{L}$ 에서 점차 증가하는 경향을 나타내었으며 10일 후에는 951.51 $\mu\text{g}/\text{L}$ 로 증가하였다. 철은 환원 환경 하에서 용출될 철은 시간이 지남에 따라 다른 화학종으로 침전되어 제거되는 산화상태와 다르게 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 형태로 침전되지 않는 것으로 판단된다. 니켈은 초기 농도는 각각 1.30 $\mu\text{g}/\text{L}$ 이지만 시간이 지남에 따라 약간 증가하는 경향을 나타내며 10일 후 2.63 $\mu\text{g}/\text{L}$ 로 나타났다. 구리는 초기 농도 1.64 $\mu\text{g}/\text{L}$ 에서 10일 후 2.95 $\mu\text{g}/\text{L}$ 로 호기성 상태와 유사한 경향을 나타낸다.

아연은 초기농도 19.99 $\mu\text{g}/\text{L}$ 로 검출되었으며, 시간에 따라 약간의 증가 혹은 감소하는 경향이 있지만 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. 비소는 초기 농도 55.32 $\mu\text{g}/\text{L}$ 이었으나 시간이 지남에 급격하게 감소하는 경향을 나타내는 호기성 상태와는 다르게 거의 일정하게 유지된다. As는 초기 용출 경향은 호기성과 혐기성 비슷하지만, 시간이 지남에 따라 호기성 상태일 때는 감소하지만 혐기성 상태에서는 증가하는 경향을 나타낸다. 비소의 거동은 산화 상태인 경우 As^{5+} 상태로 존재하며, 호수 바닥이나 지하수와 같은 환원 상태의 경우 독성과 이동성이 훨씬 큰 As^{3+} 형태로 존재한다(Biterma *et al.*, 2007; Burton *et al.*, 2008; Irgolic, 1982; Cui and Liu, 1988; Lemmo *et al.*, 1983; Welch *et al.*, 1988). 본

실험에서 As는 호기성 상태에서는 시간이 지남에 따라 감소하지만 환원 환경인 혐기성 상태에서는 증가하는 경향을 나타낸다. 따라서 환원 환경 상태이고 As의 농도가 높은 안동댐 퇴적물로부터 As가 용출될 경우 독성이 높은 As^{3+} 가 수체로 용출될 가능성은 매우 높다. 비소는 호기성 상태에서는 수용액으로부터 제거되지만 혐기성 상태일 때는 수체로 용출되는 경향을 나타내기 때문에 혐기성 상태인 호수 바닥의 퇴적물에 비소의 농도가 높을 경우 수체로 용출될 가능성이 매우 높은 것으로 판단된다. 카드뮴과 납은 각각 초기 농도 0.20, 1.28 $\mu\text{g}/\text{L}$ 로 소량 용출되었으며 시간이 지남에 따라 큰 변화를 나타내지 않는다. 수은은 호기성 상태와 같이 실험 초기부터 10일 동안 검출되지 않아 퇴적물로부터 용출되지 않는 것으로 판단된다.

결 론

타 수계의 댐에 비해 안동댐 퇴적물의 비소, 카드뮴, 아연의 오염도는 매우 심각하며, 댐으로 유입되는 오염된 부유물이나 댐 내 퇴적물로부터 용출되는 중금속은 수체에 큰 영향을 미칠 수 있다.

안동댐 퇴적물을 이용한 용출실험 결과 다량의 중금속이 용출되었다. 호기성 및 혐기성 두 조건 모두 망간이 가장 많은 용출량을 나타내었으며, 호기성 반응조가 혐기성 반응조보다 더 많은 중금속이 용출되었다. 안동댐 퇴적물이 타 수계의 퇴적물에 비해 매우 높은 농도값을 나타내는 망간, 아연, 카드뮴의 경우 호기성 상태에서 용출이 매우 잘 일어난다. 혐기성 상태에서 중금속 용출은 초기에 용출된 후 대체로 약간 감소하거나 큰 변화가 없어 시간이 지남에 따라 퇴적물로부터 계속 용출되지는 않는 것으로 판단된다. 호기성 상태에서 시간이 지남에 따라 대체로 농도가 증가하지만 감소하는 중금속은 Fe, As, Pb로 이들은 산화 환경 하에서는 퇴적물에 흡착되거나 채침전되어 제거되는 것으로 사료된다. 안동댐 퇴적물 중금속 농도 대비 용출비는 $\text{Mn} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{As} > \text{Pb} \approx \text{Fe} > \text{Cr}$ 이며 $\text{Mn} > \text{As} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Pb} \approx \text{Cd} \approx \text{Fe} \approx \text{Cr}$ 로 호기성과 혐기성 모두 망간의 용출이 가장 많았다. 안동댐 퇴적물에 높은 오염도를 나타내는 카드뮴은 호기성 조건에서 잘 용출되며 비소는 호기성 상태에서는 수용액으로부터 제거되지만, 혐기성 상태일 때는 수체로 용출되는 경향을 나타낸다. 안동댐의 경우 바닥의 퇴적물은 비소의 농

도가 매우 높고 혐기성 상태이기 때문에 퇴적물로부터 비소가 용출될 경우 독성이 강한 As³⁺가 수체로 부가될 가능성이 매우 높은 것으로 판단된다.

사 사

이 논문은 안동대학교 기본연구지원사업에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다. 그리고 논문의 질적 향상을 위해 조연해 주신 경상대 김순오 교수님과 익명의 심사위원님께 감사를 포함합니다.

REFERENCES

- Biterna, M., Arditoglou, A., Tsikouras, E., and Voutsas, D. (2007) Arsenate removal by zero valent iron: Batch and column tests. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 548-552.
- Burton, E.D., Bush, R.T., Sullivan, L.A., Johnston, S.G., and Hocking, R.K. (2008) Mobility of arsenic and selected metals during re-flooding of iron- and organic-rich acid sulfate soil. *Chemical Geology*, 253, 64-73.
- Cho, Y.G., Lee, C.B., and Choi, M.S. (1999) Geochemistry of surface sediments off the southern and western coasts of Korea. *Marine Geology*, 159, 111-129 (in Korean with English abstract).
- Cui, C.G. and Liu, Z.H. (1988) Chemical speciation and distribution of arsenic in water, suspended solids and sediment of Xiangjiang River, China. *The Science of the Total Environment*, 77, 69-82.
- Gayer, K.H. and Leo, W. (1956) The solubility of ferrous hydroxide and ferric hydroxide in acidic and basic media at 25°. *Journal of Physical Chemistry*, 60, 1569-1571.
- Hakanson, L. and Jansson, M. (1983) *Principles of Lake Sedimentology*.-With 187 figs. Berlin-New York: Springer-Verlag 1983. ISBN 3-540 (Berlin) 0-387 (New York)-12645-7, 320p.
- Huber, N.K. and Garrels, R.M. (1953) Relation of pH and oxidation potential to sedimentary iron mineral formation. *Economic Geology*, 48, 337-357.
- Hwang, K.Y., Park, S.Y., Baek, W.S., Jung, J.H., Kim, Y.H., Shin, W.S., Lee, N.J., and Hwang, I.S. (2007) Speciation and leaching potential of heavy metals in sediments of Nakdong River. *Journal of the Korean Society of Water and Wastewater*, 21, 113-122 (in Korean with English abstract).
- Inskip, W.P., McDermott, T.R., and Fendorf, S. (2002) Arsenic (V)/(III) Cycling in Soils and Natural Waters: Chemical and Microbiological Processes W.T. Frankenberger (Ed.), *Environmental chemistry of arsenic*, Marcel Dekker, New York (2002), 183-215pp.
- Irgolic, K.J. (1982) *Speciation of arsenic compounds in water supplies*. Research Triangle Park, NC, United States Environmental Protection Agency (EPA-600/S1-82-010).
- Jablonska-Czapla, M. (2015) Manganese and its speciation in environmental samples using hyphenated techniques: A review. *Journal of Elementology*, 20, 1061-1075.
- Kwon, S.H., Kim, S.M., Gwak, G.D., Lee, C.H., and Park, Y.K. (2016) Experiment of elution characteristics about swamp reservoirs sediments. *Journal of Korean Society of Environmental Technology*, 7, 410-416 (in Korean with English abstract).
- Lee, P.K., Yu, Y.H., and Yun, S.T. (2004) Effect of calcium chloride and sodium chloride on the leaching behavior of heavy metals in roadside sediments. *Journal of Soil and Groundwater Environment*, 9, 15-23 (in Korean with English abstract).
- Lee, P.K., Youm, S.J., Chi, S.J., Kim, J.W., Oh, C.W., and Kim, S.O. (2005) Vertical distribution of heavy metal concentrations in sediment cores and sedimentation rate using ²¹⁰Pb dating technique in the Juam Dam reservoir. *Journal of Soil and Groundwater Environment*, 10, 43-57 (in Korean with English abstract).
- Lee, Y.S. and Lee, K.S., (2004) Organic sediment distribution and release characteristics on Lake Daecheung. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 26, 665-669 (in Korean with English abstract).
- Lemmo, N.V., Samuel, D.F., Thomas, B., and Robert, T. (1983) Assessment of the chemical and biological significance of arsenical compounds in a heavily contaminated watershed. Part 1. The fate and speciation of arsenical compounds in aquatic environments - A literature review. *Journal of Environmental Science and Health*, 18, 335-287.
- Park, G.O. and Jun, S.H. (2008) Chemical forms and release potential of heavy metals from the lime treated sediments. *The Korean Society Of Limnology*, 41, 166-173 (in Korean with English abstract).
- Park, J.W., Yu, S.H., Kim, S.Y., Lee, J.E., and Seo, E.W. (2008) Dynamics of phytoplankton community by the water depth in Andong reservoir. *Journal of Life Science*, 18, 1249-1256 (in Korean with English abstract).
- Richardson, S. and Vaughan, D.J. (1989) *Arsenopyrite*:

A spectroscopic investigation of altered surfaces. Mineralogical Magazine, 53, 223-229.

Seo, J.M., Kim, Y.H., Kwon, H.J., and Kim, J.J. (2019) A study on heavy metal characteristics of sediments and inflow suspended solid of Andong and Imha-Dam. Journal Mineralogical Society of Korea, 32, 103-111 (in Korean with English abstract).

Slooff, W. Haring, B.J.A, Hesse, J.M, and Janus, J.A. (1990) Integrated criteria document arsenic. Bilthoven, National Institute of Public Health and Environmen-

tal Protection (Report No. 710401004)

Welch, A.H., Lico, M.S., and Hughes, J.L. (1988) Arsenic in ground water of the western United States. Ground. Water, 26, 333-347.

Received December 5, 2019, Revised December 18, 2019, Accepted December 19, 2019, Associate Editor: Yeong Kyoo Kim