

대도시 지표수와 퇴적물의 환경지구화학적 특성:
중금속 및 VOCs 오염

Environmental Geochemical characteristics of urban runoff and
sediments from gully pot along the main roads in urban area: Heavy
metals and VOCs contamination

이평근, 박성원, 전치완, 신성천

한국자원연구소, 환경지질연구부
(pklee@kigam.re.kr)

ABSTRACT

Four types of land use were selected for sampling and study with different characteristics of heavy metal contamination during the period from August 1998 to June 2000. A series of studies have been carried out concerning the physicochemical characteristics of the sediments settling down in a gully pot to evaluate the contamination of Pb, Zn, Cd, Co, Cr and Cu. An examination of six elements indicated that Zn, Cu and Pb were the heavy metals severely impacted by anthropogenic input in Seoul. An assessment of 60 volatile organic compounds (VOCs) in urban runoff and ground water was conducted based on samples collected from 31 sites and 12 wells, respectively, in Seoul City. The higher levels of alkyl benzenes in urban runoff indicated that Seoul areas were mainly contaminated through traffic sources.

I. 서론

도시지역에서의 비점오염원에 의한 수질오염 문제는 최근에 가장 민감한 환경문제로 대두되고 있다. 특히, 인구 밀집지역의 수질오염의 원인은 매우 복합적인 환경요인이 작용한 결과이다. 중금속 오염원은 에어졸과 같은 대기침전물과 자동차 배기가스에 수반된 미세한 입자, 타이어 마모 및 브레이크 마모 등과 겨울철에 살포되는 염화칼슘으로 인한 자동차, 건물의 부식 등에 기인한다. 도시환경에서의 유기오염의 원인

은 자동차 유류 사용에 따른 누출 및 배기가스, 사고로 인한 윤활유 유출, 공장에서 배출되는 유기용매 및 비료와 각종 살충제에 이르기까지 유기오염물질의 배출요인은 매우 다양하다. 자동차 배기가스에 포함되어 배출되는 hydrocarbons의 종류는 200여 종류가 있는 것으로 알려져 있다¹⁾. 휘발성유기물질(VOCs) 중에는 일부 human carcinogen으로 구분된 것도 있으며, 이외 hexane, heptane 및 octane 등도 nervous system에 영향을 주고 있는 것으로 알려지고 있다²⁾. 도시환경에서의 주요 VOCs 오염원은 디젤 혹은 가솔린의 연소과정에 발생하는 것으로 알려져 있다³⁾. 도로주변에 퇴적되었던 각종 오염물질들을 씻어내기 때문에 지표수의 수질이 크게 악화되고 있는 것으로 알려져 있다. 이 연구의 목적은 도로변에 설치된 빗물받이로 유입되는 퇴적물에 오염된 중금속 함량의 시기적인 변화 양상을 조사하고 자동차 및 산업활동에 따른 빗물의 유기오염 특성을 규명하는 데 있다.

II. 시료채취 및 실험방법

II.1 시료채취

도로에 축적된 먼지에 오염된 중금속 함량의 시기적인 변화 양상을 조사하기 위해 도로변에 설치된 빗물받이에 퇴적된 퇴적물을 5차례에 걸쳐 178개 채취하였다. 시료 채취 지역은 상가지역, 사무실 밀집지역, 공단지역 및 거주지역으로 구분하여 각각 중구, 여의도, 구로구 및 도봉구지역 등이다. 도로변 빗물받이에 고인 빗물의 유기오염 특성을 조사하기 위해서 2000년 2월 (도로변 빗물받이에 고인 빗물 7개 시료 및 가양, 난지, 중랑 및 탄천 하수종말처리장의 유입수와 유출수에서 모두 7개 시료)과 2000년 6월 (동대문구, 중구, 중랑구, 강북구, 강서구, 구로구, 노원구, 송파구, 도봉구, 여의도 일대에서 모두 24개 시료) 등 2차례에 걸쳐 38개 시료를 채취하였고, 지하수의 유기오염을 조사하기 위해 12개의 시료를 암반관정을 대상으로 채취하였다. 채취된 퇴적물은 2mm 체로 여과한 뒤 50과 100mesh 체로 여과하여 60℃에서 2일 동안 건조하였으며 100mesh 체를 통과 한 시료에 대하여 구성광물 및 중금속과 유기물질 함량을 분석하였다. VOCs용 시료는 teflon system의 유리용기를 사용하여 zero head space로 시료를 채운후 HCl를 첨가한 후 4℃로 냉장보관 후 분석하였다.

II.2 화학분석

중금속함량분석을 위해서 산분해법(HNO₃-HClO₄-HCl)을 이용하였다. 하수퇴적물의 중금속함량은 ICP-AES (Perkin-Elmer Optima 3000XL)를 이용하였다.

II.3 VOCs 분석

본 실험에 사용한 기체 크로마토그래프는 Hewlett Packard 제품(Model No. 5890)이며, 검출기는 Hewlett Packard 제품의 질량분석기(MSD, Model No. 5971)를 사용하였다. 미국의 EPA에서 제시한 524.2 방법을 이용한, P&T 방식의 전처리는 수분조절 장치와 cryrefocusing module, 시료가열장치가 부착된 자동화된 Tecmar사의 LSC 2000을 사용하였다. GC컬럼은 Supelco사에 주문제작한 dimethyldiphenylpolysiloxane crosslinking moietycapillary 컬럼 (105m×0.25mm id, 1.5 μ m film thickness, 이하 VOCOL)과 Hewlett Packard사의 5% phenylmethyl silicon gum-fused silica capillary 컬럼(50m×0.25mm id, 0.11 μ m film thickness, 이하 Ultra-II)을 사용하였다.

본 실험에 사용한 각 화합물의 표준물질 및 내부표준물질은 Supelco사에서 구입하였다. 표준물질은 stock standard를 메탄올로 묽혀 2000 μ g/ml의 일차 표준물질을 만들고, 이것을 다시 메탄올로 묽혀 검정용 표준물질로 사용하였다.

III. 결과 및 토의

III.1 퇴적물의 중금속 오염

서울시 중구, 구로구, 여의도 및 도봉구의 도로변 빗물받이에서 채취한 퇴적물의 중금속 함량을 분석한 결과, Zn (2582 ppm)>> Cu (512 ppm)> Pb (212 ppm)> Cr (141 ppm)> Ni (81.8 ppm)> Co (18.2 ppm)> As (6.1 ppm)> Cd (4.3 ppm)의 순서로 오염이 감소하며, Zn, Cu 및 Pb 오염이 가장 심하다. 채취된 시료를 100mesh sieve로 입도를 분리하여 중금속을 분석한 결과를 Table 1에 정리하였다.

Table1 조사지역별/입도별 중금속 및 미량원소 함량 (단위: μ g/g)

	시료수	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe	Mn	
100 mesh 이하	구로구	54	7.2	5.9	30.7	196	773	132	190	1509	43545	521
	도봉구	20	3.7	3.6	5.7	67	225	28	183	1976	26124	388
	여의도	23	6.1	5.4	10.2	82	202	71	196	3471	33036	480
	중구	81	7.9	6.7	35.1	200	801	95	298	3375	37732	443
	평균	178	6.8	5.9	27.3	169	650	93	239	2671	37551	455
100 mesh 이상	구로구	10	2.3	0.3	28.4	128	525	45	66	507	18405	244
	도봉구	5	2.0	0.6	2.3	48	91	13	77	764	10077	200
	여의도	5	2.2	0.4	3.0	25	175	11	76	1094	20217	169
	중구	15	3.8	0.7	4.6	91	564	48	136	1498	20803	268
	평균	35	2.6	0.5	7.0	81	273	38	83	864	18611	228

서울시 중구와 구로구를 대상으로 시료채취 시기에 따른 퇴적물의 중금속 함량의 변화를 조사하였다 (Table2). 원소별로 시기에 따른 함량의 변화가 뚜렷한 양상을 보이고 있지 않으나, Zn 함량은 중구 및 구로구 모두 1998년 4월 이후 감소를 보이다가 2000년 2월과 6월 함량에서는 증가되고 있다. Cd 함량은 중구와 구로구 모두 시료채

취 이후 계속적으로 감소하는 경향을 띄고 있다. Cu 함량도 중구와 구로구에서 각각 1999년 12월 혹은 2000년 2월에 최대 값을 보인 이후 다시 감소하는 경향을 갖고 있다. 중구에서, Pb 함량은 시료채취 이후 계속적으로 감소하고 있으며, 구로구에서는 Pb, Co, Ni의 함량이 1998년 4월 이후 감소를 보이다가 2000년 6월 시료에서 갑자기 증가하였다. 이 결과는 2년동안 5차례의 시료 채취에 의한 결과이므로 향후 좀더 조밀한 시료채취를 실시하여 보다 자세한 결과를 제시할 예정이다.

Table 2. 시료채취 시기별 As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb 및 Zn 함량변화 .

시료채취	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
1998. 4		10.7	11.8	201	686		363	3402
1998. 11		8.9	11.5	179	882		279	3034
중구 1999. 12	8.6	3.8	10.9	261	1103	107	284	2962
2000. 2	8.6	3.5	9.8	210	933	105	252	3795
2000. 6	5.9	2.1	15.5	124	414	65	214	3664
1998. 4		9.6	23.7	144	669		194	1738
1998. 11		11.3	18.6	126	452		188	889
구로구 1999. 12	7.5	2.6	19.0	182	697	109	175	1304
2000. 2	7.5	2.1	18.5	183	1276	89	159	1652
2000. 6	6.7	2.4	75.3	364	772	195	229	1678

III.2 지표수의 유기물 오염 조사 결과

도로에 오염된 유기물질은 빗물에 용해되어 지표수를 오염시키게 되는 데, 이번 연구에서는 빗물에 함유되어 있는 유기물질의 함량과 오염원을 추정하였다. 분석된 성분은 휘발유에 첨가된 벤젠유도체와 세척제, 소독제 등의 solvents를 중심으로 60종류를 분석하였다. 분석결과, 벤젠유도체인 aromatic hydrocarbons류와 alkyl benzenes류로 주로 오염된 것으로 밝혀져 도로변을 흐르는 빗물은 휘발유에 의한 유기물 오염이 심각할 것으로 추정된다. 가장 오염농도가 심한 성분은 Toluene으로 평균 71.3ppb(중앙값 15ppb)이었으며, 그 다음으로 함량이 많은 것은 Xylene으로 약 25.7ppb를 나타내었다(Table 3). 이외, ethylbenzene과 1,2,4-trimethylbenzene 함량도 평균 약 3ppb를 나타냈다. 이외, 산화제로 휘발유에 첨가되어 최근 수질오염 분야에서 가장 관심이 고조되고 있는 MTBE(methyl *tert*-butyl ether)의 함량은 평균 1.7ppb로 오염 수준이 낮았다. MTBE는 1970년대 이후부터 tetraethyl lead 대신 산화제로 휘발유에 첨가되어 일산화탄소의 발생량을 감소시키고자 사용되었다⁴⁾. PAHs 성분인 naphthalene의 경우도 비교적 1ppb로 낮은 함량을 보였다. 그러나, 이번 조사는 비가 온 다음날 도로변 우수관에 고여 있는 빗물을 채취하였기 때문에 빗물에 용해된 초기농도는 아니라고 판단된다. 빗물에 오염된 solvents의 함량을 조사한 결과, halogenated alkanes에서 8종류와 halogenated alkenes에서 3종류가 검출되었다(Table 3). 휘발유에 포함된

Table 3. 지표수(빗물)와 생활폐수의 유기오염물질 함량

($\mu\text{g/L}$)	주요용도	mean	sd	median	max	min	가양1	가양2	가양3	중량1	중량2	난지1	탄천1	cancer rating	먹는물 ($\mu\text{g/L}$)	DWEL ($\mu\text{g/L}$)
1. Aromatic hydrocarbons																
benzene	gasoline	1.95	5.83	0.90	33.00	0.05	0.3							A	10	
naphthalene	gasoline	1.01	2.76	0.56	17.20	0.06	1.2	0.6	0.7	0.7	0.7	0.2	0.42	D	100	
styrene	organic synthesis	1.15	2.49	0.44	14.20	0.01	0.5	0.4	0.5	0.4	0.4	0.86		C	7,000	
2. Alkyl benzenes																
n-butylbenzene	gasoline	0.92	2.25	0.14	8.70	0.01	0.3			0.3						
ethylbenzene	gasoline	3.18	14.54	0.51	89.00	0.05	0.7	0.3	0.4	0.3	0.7	0.2	0.64	D	3,000	300
isopropylbenzene	organic synthesis	0.38	0.77	0.08	2.70	0.01										
1,2,4-trimethylbenzene		3.85	13.55	0.59	80.00	0.02	1.3	0.7	1.1	2.1	2.1	1.2	0.7	-	-	
methylbenzene(toluene)	gasoline	71.31	233.13	15.00	1400.00	0.40	5.9	30	30	9.6	9.9	25	17	D	7,000	700
m-xylene, p-xylene	gasoline	6.04	21.40	1.20	130.00	0.12	1	1	1.1	0.9	0.9	0.3	2	D	60,000	500
o-xylene	gasoline	19.70	88.78	0.70	470.00	0.07										
n-propylbenzene					1.00	1.00										
1,3,5-trimethylbenzene		1.54	5.34	0.22	29.50	0.02	0.4	0.2	0.3	0.8	0.8	0.3	0.22	-	-	
tert-butylbenzene		0.95	2.52	0.23	11.00	0.01				0.3	0.3	0.14				
sec-butylbenzene					0.21	0.21										
4-isopropyltoluene		0.73	1.71	0.30	9.60	0.04	2	0.2		0.7	0.7					
3. Halogenated aromatics																
chlorobenzene	solvent	0.10	0.07	0.06	0.18	0.05										
1,3-dichlorobenzene	solvent	0.44	0.90	0.20	4.90	0.01	0.5	0.2	0.4	0.7	0.7	0.3	0.26	D	3,000	
1,4-dichlorobenzene	fumigant				0.19	0.19										
1,2,3-trichlorobenzene	organic synthesis	0.26	0.33	0.26	0.50	0.03										
bromobenzene		0.65	0.87	0.27	2.20	0.01										
1,2-dichlorobenzene		0.56	0.48	0.56	0.90	0.22	0.9						0.22	D	3,000	
2-chlorotoluene		1.97	5.02	0.10	19.50	0.00										
4-chlorotoluene		0.70	1.56	0.40	6.30	0.04	0.2			0.4	0.4					
4. Ethers																
MTBE	oxygenate	1.70	1.83	1.00	6.50	0.24										
5. Halogenated alkanes																
bromodichloromethane	organic synthesis	0.30	0.07	0.30	0.35	0.25										
1,1,2-trichloroethane	solvent	3.55	3.61	3.55	6.10	1.00										
1,2,3-trichloropropane	fumigant				0.02	0.02										
methylene chloride	solvent	0.48	0.41	0.36	1.50	0.04				0.8	0.7					
trichloromethane(chloroform)	solvent	1.19	0.96	1.30	2.80	0.08	1.9	2.1	2.6	2.4	1.6	2.1				
1,1,1-trichloroethane	solvent				0.90	0.90	0.9									
1,2-dichloroethane	solvent				1.50	1.50										
1,1,2,2-tetrachloroethane		0.59	0.72	0.59	1.10	0.09										
6. Halogenated alkenes																
trichloroethylene(TCE)	solvent	0.62	0.74	0.25	2.40	0.03	1.7	2.4	0.7	0.7						
tetrachloroethylene(PCE)	solvent	0.55	0.57	0.43	1.30	0.06	0.7	1.3								
cis-1,2-dichloroethene	solvent	1.13	0.81	1.30	2.50	0.10	0.7	1.3	1.6							
Total							15.9	39.9	42.1	21	21.7	29.24	24.4			

aromatic hydrocarbons과 alkyl benzenes에 비해 농도가 낮게 검출되었으며, 이 결과는 서울시 도로변에 흐르는 빗물이 solvent에 의한 오염보다 휘발유에 의한 오염이 더 심할 것이라고 나타낸다. Solvents에서 농도가 비교적 높게 검출된 성분은 1,1,2-trichloroethane과 chloroform이었으며, 세탁소등에서 많이 사용되어 환경오염 문제를 일으키는 TCE와 PCE 함량은 비교적 낮았다. 이런 유기오염물질이 한강과 같은 대형 수계에 유입되는 양을 측정하기 위해 가양, 중랑, 탄천 및 난지 하수종말처리장의 유입수와 유출수의 유기오염물질을 측정한 결과, 지표수와 거의 같은 성분이 검출되었으며, 지표수와 마찬가지로 Toluene이 가장 높은 함량을 보이고 있다. 또한, 하수종말처리장에서 처리된 유출수의 유기오염물질의 함량은 유입수의 함량과 거의 유사하여 하수종말처리자의 처리과정으로는 제거되지 않는 것으로 판단된다.

각종 유기오염물질에 오염된 지표수가 지하로 스며들어 지하수를 오염시키는 경우가 많이 보고되어 있어, 서울시의 일반 암반관정을 대상으로 지표수와 마찬가지로 유기오염물질을 분석하여 Table 4에 정리하였다. 예비조사 결과, 대부분의 aromatic hydrocarbons과 alkyl benzenes 종류는 검출농도 이하를 나타내어 이들 성분에 의한 지하수 오염 가능성은 미약할 것으로 추정된다. 그러나, 오랫동안 solvents로 사용되어 왔던 halogenated alkanes과 halogenated alkenes의 일부 성분은 오염 가능성이 높을 것으로 추정되어 대형 암반관정의 지하수의 경우 solvents 오염 가능성에 대한 정밀조사가 필요하다. 이외, 일부 관정에서 Freon 12 (CFC 12)와 Freon 113 (CFC 113)이 검출되어, 냉매제로 사용된 물질에 의한 지하수 오염 가능성을 나타내었다.

Table 4. 지하수의 유기오염물질의 함량

($\mu\text{g/L}$)	CR-2	GR-2	JG-5	KA-1	JG-3	KCH-1	CR-3	CR-4	GR-4	KD-1	KD-3	SP-3
cis-1,2-dichloroethene						1.8						
chloroform	2.8	4.7	17	2.9								
1,1,1-trichloroethane					990							
1,1-dichloroethene					130							
1,1-dichloroethane					135	38						
chlorodifluoromethane (Freon 12, CFC 12)						5.9						
1,1,2-trifluoro-1,2,2-trichloroethane (Freon 113, CFC 113)									~20			

IV. 결론

1. 서울시 중구, 구로구, 여의도 및 도봉구의 도로변 빗물받이에서 채취한 퇴적물의 중금속 함량을 분석한 결과, Zn (2582 ppm) >> Cu (512 ppm) > Pb (212 ppm) > Cr (141 ppm) > Ni (81.8 ppm) > Co (18.2 ppm) > As (6.1 ppm) > Cd (4.3 ppm)의 순서로 오염이 감소한다.

2. 벤젠유도체로 많이 사용되는 aromatic hydrocarbons과 alkyl benzenes이 주로 오염된 것으로 밝혀져 도로변을 흐르는 빗물은 휘발유에 의한 유기물 오염이 심각할 것으로 추정되며 solvent에 의한 오염보다 휘발유에 의한 오염이 더 심할 것으로 판단된다.
3. 산화제로 휘발유에 첨가되어 최근 수질오염 분야에서 가장 관심이 고조되고 있는 MTBE와 PAHs 성분인 naphthalene의 경우 비교적 낮은 함량을 보였으나, 이번 조사는 비가 온 다음날 도로변 우수관에 고여 있는 빗물을 채취하였기 때문에 빗물에 용해된 초기농도는 아니라고 판단된다. Solvents에서 농도가 비교적 높게 검출된 성분은 1,1,2-trichloroethane과 chloroform이었으며, 세탁소등에서 많이 사용되어 환경오염 문제를 일으키는 TCE와 PCE 함량은 비교적 낮았다.
4. 서울시, 대형 암반관정의 지하수에 대한 예비조사 결과, 대부분의 휘발유 첨가제의 종류는 검출농도 이하를 나타내어 이들 성분에 의한 지하수 오염 가능성은 미약할 것으로 추정되며, solvents와 Freon 12 등이 검출되어 solvents 오염 가능성에 관한 정밀조사가 매우 필요로 한다.
5. 하수종말처리장에서 처리된 유출수의 유기오염물질의 함량은 유입수의 함량과 거의 유사하여 하수종말처리장의 처리과정으로는 제거되지 않는 것으로 판단된다.

사사 : 본 연구는 한국자원연구소 기관고유사업의 지원으로 수행되었다.

참 고 문 헌

- 1) Römmelt H., Pfaller A., Fruhmann G. and Nowak D., 1999, Benzene exposures caused by traffic in Munich public transportation systems between 1993 and 1997. *Sci. Total Environ.*, vol 241, p. 197-203.
- 2) Srivastava P.K., Pandit G.G., Sharma S. and Mohan Rao A.M., 2000, Volatile organic compounds in indoor environments in Mumbai, India. *Sci. Total Environ.*, vol. 255, p. 161-168.
- 3) Nelson P.F. and Quigley S.M., 1983, The hydrocarbon composition of exhaust emitted from gasoline fueled vehicles. *Atmos. Environ.*, vol. 18, p. 79-84.
- 4) Bradley P.M., Landmeyer J.E. and Chapelle F.H., 1999, Aerobic Mineralization of MTBE and *tert*-Butyl Alcohol by Stream-Bed Sediment Microorganisms. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, p. 1877-1879.