

염화칼슘과 소금이 도로변 퇴적물의 중금속 용출에 미치는 영향

이평구^{1*} · 유연희² · 윤성택³

¹한국지질자원연구원 지질환경재해연구부, ²전북대학교 지구환경과학과, ³고려대학교 지구환경과학과

Effect of Calcium Chloride and Sodium Chloride on the Leaching Behavior of Heavy Metals in Roadside Sediments

Pyeong koo Lee^{1*} · Youn hee Yu² · Sung taek Yun³

¹Geological and Environmental Hazards Division, KIGAM

²Department of Earth and Environmental Sciences, Chonbuk National University

³Department of Environmental Geoscience, Korea University

ABSTRACT

Deicer operations provide traffic safety during winter driving conditions in urban areas. Using large quantities of de-icing chemicals (i.e., CaCl₂ and NaCl) can cause serious environmental problems and may change behaviors of heavy metals in roadside sediments, resulting in an increase in mobilization of heavy metals due to complexation of heavy metals with chloride ions. To examine effect of de-icing salt concentration on the leaching behaviors and mobility of heavy metals (cadmium, zinc, copper, lead, arsenic, nickel, chromium, cobalt, manganese, and iron), leaching experiments were conducted on roadside sediments collected from Seoul city using de-icing salt solutions having various concentrations (0.01-5.0 M). Results indicate that zinc, copper, and manganese in roadside sediments were easily mobilized, whereas chromium and cobalt remain strongly fixed. The zinc, copper and manganese concentrations measured in the leaching experiments were relatively high. De-icing salts can cause a decrease in partitioning between adsorbed (or precipitated) and dissolved metals, resulting in an increase in concentrations of dissolved metals in salt laden snowmelt. As a result, run-off water quality can be degraded. The de-icing salt applied on the road surface also lead to infiltration and contamination of heavy metal to groundwater.

Key words : deicer, CaCl₂, NaCl, heavy metals, leaching

요 약 문

제설제를 살포하는 것은 도시지역에서 자동차가 겨울철에 운행하는 동안 안전한 운전을 가능하게 한다. 하지만 많은 양의 제설제(염화칼슘과 소금)를 사용하는 것은 심각한 환경문제를 발생시키고 도로변 퇴적물에 함유된 중금속의 거동을 변화시키게 되며, 결과적으로 염소이온과의 착이온형성에 기인된 중금속의 이동성을 증가시키게 될 것이다. 제설제의 농도가 중금속(카드뮴, 아연, 구리, 납, 비소, 니켈, 크롬, 코발트, 망간 및 철)의 용출특성과 이동성에 미치는 영향을 연구하기 위하여, 서울시 주요 도로변에서 채취한 퇴적물을 대상으로 제설제의 농도(0.01-5.0 M)를 변화시켜 용출실험을 수행하였다. 연구결과, 도로변 퇴적물에 함유된 아연, 구리 및 망간은 쉽게 용해되어 이동되는 반면, 크롬과 코발트는 도로변 퇴적물에 강하게 고정되어 있음을 관찰하였다. 이번 용출실험에서 검출된 아연(최대 118.6 µg/g), 구리(최대 44.9 µg/g) 및 망간(최대 42.2 µg/g)의 함량은 상대적으로 높은 함량이었다. 제설제는 흡착(또는 침전)된 금속과 용해된 금속 사이의 분배를 감소시키며, 이는 제설제가 용해된 눈 녹은 물에 용존 중금속 함량을 증가시키게 되어 결과적으로 지표수의 수질을 악화시키게 된다. 또한, 도로에 제설제를 살포하는 것에 의해 중금속이 지하수까지 침투되어 지하수를 오염시키게 될 것이다.

주제어 : 제설제, 염화칼슘, 소금, 중금속, 용출

*Corresponding author : pkleee@kigam.re.kr

원고접수일 : 2004. 2. 13 게재승인일 : 2004. 9. 17

질의 및 토의 : 2005. 2. 28 까지

1. 서 론

서울시 도로변에 퇴적된 먼지와 퇴적물은 아연 (Zn), 구리 (Cu), 납 (Pb) 및 카드뮴 (Cd) 등 중금속의 함량이 매우 높은 것으로 밝혀졌다^{1,3)}. 대도시 도로변에서 발생하는 중금속 오염원인은 도로변 상가 (금속공구 가공업체, 인쇄소, 주유소, 등)와 자동차에서 발생하는 각종 오염물질 (자동차 배기가스, 자동차 엔진, 타이어 및 브레이크 등에서 발생하는 미세한 마모물질)에 기인하는 것으로 알려져 있다^{4,6)}. 비가 오는 경우 오염된 퇴적물은 도로변 우수관을 통해 하천으로 유입되어 하천의 수질을 악화시키고, 중금속 등 오염물질이 부유물질에 흡착되거나 콜로이드 크기의 산화광물로 침전되어 하천 바닥을 오염시키게 된다^{7,11)}.

국내에서는 겨울철 도로변에 얼어있는 눈을 녹이기 위해 제설제를 뿌리고 있는데 현재 가장 많이 이용되고 있는 것이 염화칼슘 (CaCl₂)이다. 29.8% 염화칼슘 수용액의 경우 어는점을 더욱 낮추기 때문에 (-51°C) 바닥에 얼어있는 눈을 녹이는데 매우 효율적이다. 그러나 염화칼슘은 부식성이 강해 콘크리트 속의 철근과 차체를 손상시키며, 도로변 가로수와 녹지, 문화재에도 피해를 주는 등 부작용이 적지 않다¹²⁾. 이 때문에 미국, 캐나다, 독일, 스위스, 네덜란드, 일본 등에서는 제설제로 염화칼슘대신 소금 (NaCl)을 주로 사용하고 있다¹³⁾. 국내에서도 염화칼슘 살포가 성수대교 붕괴요인의 하나로 지적됨에 따라 지난 94년부터 교량에 대한 염화칼슘의 사용을 자제시키고 있으나 기온격차가 심한 국내 여건상 염화칼슘이 부족할 때를 제외하고는 제대로 지켜지지 않고 있다. 국내 연간 염화칼슘의 사용량은 1999년 11월~2000년 3월까지는 22,399톤이었으나 2000년 11월~2001년 2월까지는 32,602톤으로 약 1.5배가량 사용량이 증가하였다¹⁴⁾.

물에 용해된 CaCl₂ 혹은 NaCl로 인해 용액 중에는 염소이온 함량이 크게 증가하게 되어 퇴적물의 응집력을 약화시키고, 퇴적물내의 중금속을 용해시켜 중금속과 염소화합물을 형성할 가능성이 높게 되며, 이에 따라 중금속의 이동성 (mobility)이 높아져 이온화된 중금속이 수질을 크게 악화시킬 것으로 예상된다. 제설제가 자동차와 도로변

중금속성분의 시정물질을 부식시키므로, 도로로부터 이동된 우수관내 퇴적물의 중금속 오염은 겨울철에 더욱 심각해질 것으로 예상된다. Legret and Pagotto (1999)가 프랑스 고속도로 A11를 대상으로 겨울철에 고속도로로부터 흘러나오는 지표수의 Cl 함량을 측정된 결과 평균 1,012 mg/L이었으며, 납과 아연의 함량도 증가한다고 하였다¹¹⁾. Williams 등 (1999)의 연구결과에서도 겨울철에 채취한 지하수의 Cl 함량은 최대 1,390 mg/L이었다¹⁵⁾. 이와 같이, 겨울철에 도로에 쌓인 눈을 녹이기 위해 살포되는 제설제에 의해 오염된 물이 토양으로 스며들게 되거나 하천으로 유입 되면, 토양과 퇴적물의 응집력을 약화시키기 때문에 지하로 쉽게 스며들게 되어 하천을 오염시키는 것은 물론이고 지하수를 오염시킬 가능성이 높아지게 된다.

이 연구에서는 제설제로 이용되는 염화칼슘과 소금이 도로변 퇴적물 내 중금속의 용출특성에 어떠한 영향을 미치는지를 조사하기 위해 농도별로 용출실험을 실시하였으며, 용출된 중금속 함량 및 각 원소의 용출 거동을 규명하고, 중금속의 이동도 (mobility)를 평가하고자 하였다.

2. 시료채취 및 실험

2.1. 시료채취

자동차 도로변에 퇴적된 퇴적물의 중금속 오염평가를 위해 1998년 4월부터 2002년 4월까지 4년 동안 서울시 25개구를 대상으로 채취된 도로변 퇴적물 중 중금속 총 함량을 고려해 3개 시료를 선별하였다. 선별된 시료의 총 중금속 함량은 Table 1과 같다. 퇴적물은 모종삽을 이용하여 채취하였고, 채취된 퇴적물은 미리 산용액으로 세척한 고밀도 폴리에틸렌 시료병에 담아 아이스박스에 보관하였다. 시료는 2 mm 체로 여과한 후 다시 100 mesh (150 μm) 체로 여과하여 50°C 에서 2일 동안 건조되었다.

2.2. 실험 및 분석방법

2.2.1. CaCl₂와 NaCl을 이용한 용출실험

CaCl₂와 NaCl을 이용한 용출실험 모두 동일한 조건으로 수행하였다. 실험에 이용된 용출액은 0~5 M 까지 농도변화를 주어 실험하였는데 0.01~1.0 M까지는 0.02 M

Table 1. Total concentrations of heavy metals in the samples (unit : μg/g)

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe	Mn
DJ-1	8.4	2.3	11.2	79.4	323.3	40.8	153.2	2475.0	22011.7	472.2
KA-1	9.7	2.6	11.5	81.7	350.0	44.9	157.2	2492.0	22187.5	488.2
KA-5	6.6	2.2	12.2	83.6	268.4	46.2	146.5	2337.9	20871.1	468.0

간격으로 1.0~5.0 M까지는 1 M 간격으로 농도를 조절하였다. 실험은 도로변 퇴적물 2.5 g에 50 ml의 용출액을 첨가해 상온에서 항온수평진탕기로 (100 회/분, 진폭 10 cm) 24시간동안 진탕한 후 0.45 μm 의 membrane filter로 여과하여 ICP로 납 (Pb), 아연 (Zn), 카드뮴 (Cd), 구리 (Cu), 비소 (As), 니켈 (Ni), 크롬 (Cr) 및 코발트 (Co) 등 중금속 원소와 철 (Fe)과 망간 (Mn) 등 미량원소를 분석하였다.

2.2.2. 분석기기

중금속 함량의 분석은 ICP-AES (Perkins-Elmer Optima 3000 XL)를 이용하였으며, 분석조건은 RF Power 1300 watt, Plasma Flow 15 L/min, Coolant Flow 0.5 L/min, Nebulizer Flow 0.8 L/min 이었다. 사용된 시약은 analytical grade (Prolabo 또는 Merck)을 사용하였고, ICP 분석시 사용된 각 중금속 원소의 표준용액은 1,000 ppm stock solution (Merck)을 희석하여 사용하였다. 전 분석과정에 이용된 탈이온수를 얻기 위해 Milli-Q Millipore system을 사용하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 염화칼슘 농도변화에 따른 중금속 거동 특성

겨울철에 제설제로 살포하는 염화칼슘이 중금속으로 오염된 퇴적물과 반응함으로써 용출되는 중금속의 함량을 파악하기 위하여, 0.0-5.0 M 농도의 염화칼슘용액과 반응하여 용출된 중금속 농도를 Table 2에 정리하였다.

염화칼슘 농도의 변화에 따라 용출된 중금속의 함량을 비교하여 보면, 용출된 함량이 가장 높은 원소는 아연이며 (최대 118.61 $\mu\text{g/g}$), 다음으로는 구리 (최대 44.87 $\mu\text{g/g}$)와 망간 (최대 42.20 $\mu\text{g/g}$)이었다. 납, 비소, 니켈, 카드뮴의 용출함량은 수 $\mu\text{g/g}$ 이하였으며, 크롬, 코발트 및 철의 용출함량은 검출한계 이하였다 (Table 2).

염화칼슘 농도에 따라 용출된 중금속의 함량은 중금속 원소의 종류에 따라 용출거동에 차이가 있는 것으로 관찰되었다. 중금속의 용출거동의 차이는 크게 3가지 형태로 구분될 수 있다. 첫 번째 형태는, 염화칼슘의 낮은 농도에서 급격하게 용출이 발생하다가 염화칼슘의 농도가 높아지면서 오히려 용출함량이 갑자기 낮아지는 원소로 망간, 카드뮴 및 니켈이 속하며, 두 번째 형태는 낮은 염화칼슘 농도에서는 거의 용출이 발생하지 않다가 염화칼슘의 농도가 약 3-4 M이 될 때 용출되는 중금속 함량이 크게 증가하고, 그 보다 더 높은 염화칼슘의 농도에서는 용출되

는 중금속 함량이 서서히 감소하는 형태로 아연, 납, 구리 및 비소가 이에 속한다. 세 번째 형태는, 염화칼슘에 의해 거의 용출이 발생하지 않는 원소로 철, 코발트 및 크롬이 이에 속한다 (Table 2).

각 원소별 용출특성을 살펴보면, 망간의 경우 낮은 염화칼슘 농도에서 가장 빠르게 최대용출량을 보였다. 망간은 다른 원소들보다 가장 낮은 농도인 0.1-0.3 M에서 용출함량이 최대 (23.18-42.20 $\mu\text{g/g}$)를 기록하였다. 0.1-0.3 M 이상의 염화칼슘 농도에서는 용출되는 망간함량이 급격하게 감소되는 경향이 관찰되었으며, 5 M의 염화칼슘의 농도에서는 용출되는 망간함량은 5 $\mu\text{g/g}$ 이하를 나타내었다. 카드뮴은 망간보다 약간 높은 농도인 0.3-0.5 M의 염화칼슘 농도에서 가장 높은 용출함량 (0.10-0.23 $\mu\text{g/g}$)을 기록하였다. 니켈의 용출특성은 망간 및 카드뮴과 매우 흡사하지만, 최대 용출 함량을 보이는 염화칼슘의 농도는 0.9 M이었으며, 시료에 따라 0.24-0.62 $\mu\text{g/g}$ 에 이르는 것으로 나타났다 (Table 2).

아연의 용출특성은 납, 구리 및 비소와는 매우 유사한 것으로 나타났다. 퇴적물에 오염된 아연은 0.01 M의 염화칼슘 농도에서 최초로 용해되기 시작하며, 1 M 농도에 가까워짐에 따라 급격하게 증가되었으며, 3 M의 염화칼슘 농도에서 용출되는 아연함량이 최대에 이르렀다. 이때 용해된 아연 함량은 시료에 따라 최대 24.65-118.61 $\mu\text{g/g}$ 이었다. 구리 (Cu)의 용출특성은 아연과 유사한 특성이 관찰되었으며, 용출함량이 가장 높은 염화칼슘의 농도는 3.0-4.0 M일 때 용해된 구리농도는 시료별로 23.24-44.87 $\mu\text{g/g}$ 이었다. 용출된 납 (Pb)의 함량이 가장 높은 염화칼슘의 농도는 3.0 M일 때이며, 6.23-8.24 $\mu\text{g/g}$ 이 용해되어 아연과 구리에 비교하여 용출된 함량이 현저하게 낮았다. 비소 (As)의 용출특성은 비교적 낮은 염화칼슘 농도에서부터 용해반응이 빠르게 시작되었다는 것이며, 반응용액에서의 염화칼슘 농도가 지속적으로 증가함에 따라 용해되는 비소 함량도 지속적으로 증가하였다. 퇴적물에 오염된 비소는 0.01 M의 낮은 염화칼슘 농도에서부터 용해되기 시작하였으며, 용출된 비소함량이 최대에 이르는 염화칼슘 농도는 4.0-5.0 M (2.45-2.69 $\mu\text{g/g}$) 이었다 (Table 2).

이들 원소들의 용출 형태와는 달리, 철, 코발트 및 크롬 등의 원소는 염화칼슘에 의한 용출이 거의 발생하지 않았다 (Table 2).

3.2. 소금 농도변화에 따른 중금속 거동 특성

소금 (NaCl)이 중금속으로 오염된 퇴적물과 반응하여 용출시킬 수 있는 중금속의 함량을 파악하기 위하여, 염

Table 2. Leaching concentrations of heavy metals in different CaCl₂ concentrations (unit : µg/g)

CaCl ₂ [M]	Sample	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe	Mn
0	DJ-1	0.24	0.02	0.00	0.00	1.55	0.00	0.02	0.00	0.00	1.47
	KA-1	0.10	0.01	0.00	0.00	1.03	0.00	0.00	0.00	0.00	1.14
	KA-5	0.18	0.02	0.00	0.00	0.81	0.00	0.00	1.33	0.00	2.28
0.01	DJ-1	0.16	0.04	0.00	0.00	1.03	0.00	0.00	4.76	0.00	17.31
	KA-1	0.13	0.03	0.00	0.00	0.44	0.06	0.00	14.92	0.00	14.62
	KA-5	0.04	0.02	0.00	0.00	0.55	0.00	0.00	0.36	0.00	11.88
0.03	DJ-1	0.14	0.05	0.00	0.00	1.15	0.00	0.00	10.61	0.00	29.13
	KA-1	0.07	0.05	0.00	0.00	0.63	0.18	0.00	29.09	0.00	19.76
	KA-5	0.04	0.04	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	2.00	0.00	14.54
0.05	DJ-1	0.33	0.07	0.00	0.00	1.24	0.07	0.00	14.30	0.00	33.13
	KA-1	0.17	0.07	0.00	0.00	0.77	0.29	0.00	40.78	0.00	22.68
	KA-5	0.11	0.06	0.00	0.00	0.75	0.05	0.04	3.98	0.00	20.72
0.07	DJ-1	0.00	0.09	0.00	0.00	1.52	0.06	0.00	16.13	0.00	34.39
	KA-1	0.22	0.10	0.00	0.00	0.93	0.33	0.03	45.79	0.00	21.96
	KA-5	0.05	0.08	0.00	0.00	0.89	0.08	0.00	4.39	0.00	20.36
0.09	DJ-1	0.32	0.10	0.00	0.00	1.79	0.10	0.00	16.71	0.00	36.26
	KA-1	0.18	0.12	0.00	0.00	1.22	0.38	0.08	50.06	0.00	23.17
	KA-5	0.13	0.08	0.00	0.00	1.01	0.11	0.02	5.72	0.00	22.18
0.1	DJ-1	0.25	0.10	0.00	0.00	1.90	0.08	0.00	17.20	0.00	36.29
	KA-1	0.19	0.13	0.00	0.00	1.31	0.41	0.00	51.67	0.00	23.34
	KA-5	0.34	0.09	0.00	0.00	1.08	0.09	0.00	6.32	0.00	23.18
0.3	DJ-1	0.39	0.14	0.00	0.00	4.41	0.20	0.20	21.24	0.00	42.20
	KA-1	0.16	0.23	0.00	0.00	3.86	0.54	0.11	64.23	0.00	22.69
	KA-5	0.34	0.10	0.00	0.00	2.79	0.20	0.13	7.73	0.00	22.18
0.5	DJ-1	0.44	0.14	0.00	0.00	5.02	0.23	0.23	24.98	0.00	41.64
	KA-1	0.57	0.23	0.00	0.00	5.30	0.58	0.32	72.54	0.00	21.52
	KA-5	0.40	0.10	0.00	0.00	3.92	0.19	0.24	7.87	0.00	20.11
0.7	DJ-1	0.68	0.12	0.00	0.00	5.61	0.22	0.27	29.45	0.00	38.28
	KA-1	0.68	0.22	0.00	0.00	6.66	0.58	0.35	78.42	0.00	19.94
	KA-5	0.87	0.09	0.00	0.00	4.83	0.23	0.33	8.07	0.00	18.24
0.9	DJ-1	0.66	0.08	0.00	0.00	5.98	0.24	0.59	33.75	0.00	37.14
	KA-1	1.03	0.22	0.00	0.00	9.15	0.62	0.49	89.23	0.00	18.56
	KA-5	0.81	0.06	0.00	0.00	4.88	0.24	0.67	9.19	0.00	16.90
1.0	DJ-1	0.84	0.10	0.00	0.00	5.91	0.22	0.64	31.42	0.00	33.02
	KA-1	1.40	0.21	0.00	0.00	10.55	0.62	0.89	92.90	0.00	17.57
	KA-5	1.11	0.07	0.00	0.00	5.18	0.22	0.57	9.72	0.00	16.39
2.0	DJ-1	1.55	0.06	0.00	0.01	18.38	0.26	4.37	59.66	0.00	22.96
	KA-1	1.77	0.13	0.00	0.00	25.35	0.35	4.36	118.49	0.00	11.11
	KA-5	2.00	0.03	0.00	0.00	13.35	0.20	3.91	21.26	0.00	10.92
3.0	DJ-1	2.25	0.02	0.00	0.00	28.72	0.16	6.44	64.96	0.00	15.55
	KA-1	2.24	0.07	0.00	0.00	44.87	0.29	8.24	118.61	0.00	7.67
	KA-5	2.20	0.02	0.00	0.00	23.24	0.19	6.23	24.65	0.00	7.63
4.0	DJ-1	2.12	0.02	0.00	0.00	32.84	0.13	5.97	54.48	0.00	10.31
	KA-1	2.13	0.04	0.00	0.00	44.54	0.21	6.67	85.84	0.00	4.70
	KA-5	2.69	0.02	0.00	0.00	21.15	0.14	5.10	20.24	0.00	4.80
5.0	DJ-1	2.56	0.02	0.00	0.00	28.43	0.12	3.87	33.03	0.00	5.18
	KA-1	2.45	0.02	0.00	0.00	34.69	0.11	4.20	55.34	0.00	2.76
	KA-5	2.50	0.00	0.00	0.00	14.22	0.10	2.90	10.58	0.00	2.59
Average		0.84	0.08	0.00	0.00	9.08	0.20	1.43	33.00	0.00	19.22
Minimum		0.00	0.00	0.00	0.00	0.44	0.00	0.00	0.00	0.00	1.14
Maximum		2.69	0.23	0.00	0.01	44.87	0.62	8.24	118.61	0.00	42.20

화칼슘을 이용한 용출실험과 동일한 방법으로 용출실험을 실시하였다 (Table 3).

소금 농도의 변화에 따라 용출된 중금속의 절대적인 함량을 비교하여 보면, 아연의 용출함량 (최대 78.10 µg/g)

Table 3. Leaching concentrations of heavy metals in different NaCl concentrations(unit : $\mu\text{g/g}$)

0	DJ-1	0.24	0.02	0.00	0.00	1.55	0.00	0.02	0.00	0.00	1.47
	KA-1	0.10	0.01	0.00	0.00	1.03	0.00	0.00	0.00	0.00	1.14
	KA-5	0.18	0.02	0.00	0.00	0.81	0.00	0.00	1.33	0.00	2.28
0.01	DJ-1	0.38	0.01	0.01	0.00	1.56	0.00	0.13	0.00	0.00	2.26
	KA-1	0.23	0.01	0.00	0.00	0.82	0.04	0.00	2.17	0.00	3.23
	KA-5	0.23	0.01	0.01	0.00	1.19	0.05	0.00	0.00	0.00	2.69
0.03	DJ-1	0.27	0.01	0.00	0.00	1.84	0.00	0.00	0.14	0.00	3.39
	KA-1	0.36	0.01	0.00	0.00	0.92	0.00	0.04	2.58	0.00	3.93
	KA-5	0.30	0.02	0.00	0.00	1.24	0.00	0.05	0.00	0.00	3.22
0.05	DJ-1	0.54	0.01	0.00	0.00	1.83	0.00	0.03	0.00	0.00	3.86
	KA-1	0.52	0.02	0.00	0.00	0.90	0.05	0.03	2.98	0.00	4.65
	KA-5	0.42	0.02	0.00	0.00	1.40	0.00	0.12	0.00	0.00	3.91
0.07	DJ-1	0.76	0.02	0.00	0.00	2.19	0.00	0.00	0.69	0.00	4.58
	KA-1	0.60	0.01	0.00	0.00	0.97	0.00	0.06	2.98	0.00	4.95
	KA-5	0.66	0.01	0.00	0.00	1.37	0.00	0.00	0.00	0.00	4.24
0.09	DJ-1	0.60	0.02	0.00	0.00	2.37	0.00	0.00	0.00	0.00	4.85
	KA-1	0.39	0.02	0.00	0.00	1.09	0.05	0.04	3.44	0.00	5.42
	KA-5	0.32	0.02	0.00	0.00	1.53	0.00	0.07	0.00	0.00	4.67
0.1	DJ-1	0.36	0.02	0.00	0.00	2.36	0.00	0.00	0.00	0.00	5.05
	KA-1	0.43	0.03	0.00	0.00	1.31	0.04	0.00	3.45	0.00	5.43
	KA-5	0.19	0.01	0.00	0.00	1.48	0.00	0.06	0.00	0.00	4.79
0.3	DJ-1	0.16	0.05	0.00	0.02	6.50	0.00	0.00	0.00	0.00	6.44
	KA-1	0.12	0.08	0.00	0.00	5.02	0.05	0.00	2.84	0.00	7.03
	KA-5	0.11	0.05	0.00	0.04	3.03	0.00	0.00	0.00	0.00	5.15
0.5	DJ-1	0.13	0.04	0.00	0.00	3.96	0.00	0.00	0.00	0.00	7.43
	KA-1	0.16	0.06	0.00	0.00	2.61	0.04	0.00	4.56	0.00	7.97
	KA-5	0.21	0.03	0.00	0.01	2.27	0.00	0.00	0.00	0.00	5.90
0.7	DJ-1	0.06	0.04	0.00	0.01	5.74	0.00	0.00	0.00	0.00	6.63
	KA-1	0.24	0.07	0.00	0.00	3.71	0.04	0.00	3.73	0.00	7.73
	KA-5	0.19	0.05	0.00	0.05	2.83	0.01	0.00	0.00	0.00	5.81
0.9	DJ-1	0.16	0.06	0.00	0.01	6.27	0.00	0.00	0.00	0.00	6.99
	KA-1	0.10	0.08	0.00	0.00	4.96	0.04	0.00	2.61	0.00	6.77
	KA-5	0.16	0.05	0.00	0.03	3.49	0.01	0.00	0.00	0.00	4.91
1.0	DJ-1	0.09	0.06	0.00	0.02	6.45	0.00	0.00	0.00	0.00	6.74
	KA-1	0.17	0.09	0.00	0.00	5.96	0.06	0.00	2.37	0.00	6.52
	KA-5	0.16	0.06	0.00	0.04	4.35	0.02	0.00	0.00	0.00	4.96
2.0	DJ-1	0.07	0.11	0.00	0.01	4.63	0.02	0.00	0.57	0.00	7.86
	KA-1	0.11	0.20	0.00	0.00	5.12	0.06	0.00	5.29	0.00	6.37
	KA-5	0.10	0.10	0.00	0.04	4.44	0.01	0.00	0.00	0.00	3.22
3.0	DJ-1	0.01	0.14	0.00	0.00	4.52	0.03	0.00	4.71	0.00	7.82
	KA-1	0.00	0.22	0.00	0.00	6.02	0.04	0.00	17.85	0.00	5.54
	KA-5	0.05	0.12	0.00	0.00	4.03	0.03	0.00	0.00	0.00	2.83
4.0	DJ-1	0.07	0.13	0.00	0.00	6.05	0.03	0.00	15.59	0.00	7.06
	KA-1	0.02	0.21	0.00	0.00	8.82	0.07	0.06	45.70	0.00	4.57
	KA-5	0.04	0.11	0.00	0.00	4.99	0.03	0.00	2.26	0.00	3.12
5.0	DJ-1	0.11	0.13	0.00	0.00	10.32	0.00	0.72	42.69	0.00	7.20
	KA-1	0.09	0.20	0.00	0.00	12.95	0.05	0.97	78.10	0.00	3.58
	KA-5	0.10	0.12	0.00	0.00	8.36	0.04	0.49	7.20	0.00	2.87
Average		0.23	0.06	0.00	0.01	3.69	0.02	0.06	5.33	0.00	4.98
Minimum		0.00	0.01	0.00	0.00	0.81	0.00	0.00	0.00	0.00	1.14
Maximum		0.76	0.22	0.01	0.05	12.95	0.07	0.97	78.10	0.00	7.97

이 가장 높았으며, 구리 (최대 12.95 $\mu\text{g/g}$)와 망간 (최대 7.97 $\mu\text{g/g}$)도 용출된 함량이 높은 것으로 관찰되었다. 납, 비소, 카드뮴, 니켈, 크롬 등의 용출함량은 모두 최대용출

함량이 1 $\mu\text{g/g}$ 이하였으며, 크롬, 코발트 및 철의 용출함량은 거의 인지되지 않았다 (Table 3).

이런 결과로 볼 때, 겨울철에 소금을 제설제로 살포할

Table 4. Leaching ratio of heavy metals(unit : %)

		As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe	Mn
CaCl ₂	average	10.43	3.41	0.00	0.00	2.85	0.46	0.94	1.33	0.00	4.04
	minimum	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23
	maximum	40.55	8.87	0.00	0.01	12.82	1.38	5.24	4.76	0.00	8.94
NaCl	average	2.84	2.62	0.00	0.01	1.17	0.04	0.04	0.21	0.00	1.04
	minimum	0.00	0.31	0.00	0.00	0.24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23
	maximum	10.02	8.24	0.10	0.05	3.70	0.15	0.62	3.13	0.00	1.67

Leaching ratio = [leaching concentration (μg/g) / total concentration (μg/g)] × 100

경우, 도로변에 흐르는 소금물에는 아연, 구리 및 망간 등의 용해된 함량이 상대적으로 높을 것으로 추정된다. 그러나 소금물에서 용해될 것으로 예상되는 아연, 구리 및 망간의 평균 용출함량을 염화칼슘이 용해된 물에서 용해될 중금속의 평균 용출 함량과 비교하여 보면, 소금에서 아연은 6.19배, 구리는 2.46배, 망간은 3.86배 낮게 용출될 것으로 예상된다.

소금 농도에 따라 용출된 중금속의 함량과 용출경향은 염화칼슘을 이용한 결과와 매우 다르게 나타났다 (Table 3). 소금 농도 변화를 이용한 중금속의 용출실험에서도 중금속 원소의 종류에 따라 용출거동의 차이가 관찰되었다. 망간, 카드뮴, 니켈 및 비소는 낮은 소금 농도에서 용출이 증가하다가 소금 농도가 높아지면서 오히려 용출함량이 낮아지는 경향이 관찰되었으며, 아연, 납 및 구리는 낮은 농도에서는 용출함량이 미약하다가 농도가 약 2-5 M로 높아지면서 용출되는 중금속 함량이 크게 증가하였고, 철, 코발트 및 크롬은 소금용액에 의해 거의 용출이 발생하지 않았다 (Table 3).

망간의 용출함량은 소금의 농도가 증가함에 따라 급격히 증가하여 소금농도가 0.5 M일 때 가장 높았으며 (최대 5.90-7.97 μg/g), 0.5 M 이상의 소금농도에서는 용출함량이 약간 감소되거나 거의 일정한 경향이 관찰되었다. 카드뮴의 용출함량은 소금 농도가 증가함에 따라 지속적으로 증가하다가 3.0 M에서 최대값 (0.12-0.22 μg/g)을 보이며, 그 이상에서는 약간 감소하는 경향이 관찰되었다. 소금용액에서 용출된 니켈의 용출함량도 염화칼슘에 비하여 매우 낮으며, 시료에 따라 용출된 농도 차이가 큰 것으로 나타났다. 비소의 용출함량은 0.07 M 소금농도에서 최대 (0.60-0.76 μg/g)에 이르다가 소금의 농도가 더 증가하면서 용출되는 비소 함량이 급격하게 감소하였다 (Table 3).

아연과 납은 비교적 낮은 소금농도에서 거의 용출되지 않았으며, 각각 2 M 과 4 M 이상의 소금농도부터 용출이 급격하게 증가되어 5.0 M에서 최대 (각각 7.20-78.10과 0.49-0.97 μg/g)에 이르렀다. 구리는 낮은 소금농도부터 용

출되다가 2.0-3.0 M의 소금농도에서 용출되는 함량이 낮아졌으며, 3 M 이상의 소금 농도에서부터는 급격하게 다시 증가하는 특징이 관찰되었다. 철, 크롬 및 코발트 등의 원소는 소금에 의해 거의 용출이 발생하지 않았다 (Table 3).

3.3. 염화칼슘 및 소금에 의한 중금속 용출특성 비교

염화칼슘과 소금에 의해 용출된 중금속 함량을 총 중금속 함량에 대한 용출율로 계산하여 Table 4에 나타내었다. 염화칼슘에 의한 평균 용출률 (%)은 비소 (10.43%) > 망간 (4.04%) > 카드뮴 (3.41%) > 구리 (2.85%) > 아연 (1.33%) > 납 (0.94%) > 니켈 (0.46%) 순으로 나타났으며, 철, 코발트, 크롬은 거의 용해되지 않았다. 소금에 의한 평균 용출율도 염화칼슘에 의한 용출율과 유사하다.

염화칼슘과 소금에 의한 카드뮴의 용출 특성을 비교한 결과, 0.01-1.0 M의 농도에서는 소금에 의한 것보다 염화칼슘에 의한 카드뮴 용출 효과가 더 우수하였다. 그러나 1.0-5.0 M로 두 용액의 농도가 증가되면서 염화칼슘에 의한 카드뮴 용출효과가 급격하게 감소하는 데 비하여 소금에 의한 용출효과는 반대로 더 증가하였고, 3.0 M 이상의 소금농도에서 카드뮴의 용출함량이 평형상태에 이르는 것으로 나타났다. 5.0 M 이상의 염화칼슘의 농도에서는 카드뮴의 용출함량은 거의 인지되지 않을 것으로 추정되었다 (Fig. 1).

두 용액에 의한 아연의 용출효과를 비교하여 보면, 염화칼슘의 용출실험에서는 0.01-3.0 M의 농도까지 용출된 아연함량이 증가하다가 그 이상의 농도에서는 용출된 아연함량이 감소하였다. 소금으로 용출실험을 한 경우에는 반대로 0.01-3.0 M 농도에서 아연 용출이 발생하지 않다가 3.0 M 이상 농도에서부터 용출함량이 급격하게 증가하였다. 5.0 M 이상의 농도에서는 오히려 소금에 의한 아연의 용출함량이 더 높을 것으로 추정되었다 (Fig. 1).

구리의 용출효과를 비교하여보면 염화칼슘 및 소금의 반응용액 농도가 0.01-1.0 M인 경우, 용출된 구리 함량이 유사하여 차이가 없었으나, 두 반응용액의 농도가 증가되면서 용출된 구리 함량은 차이가 현저하였다. 1.0-3.0 M의

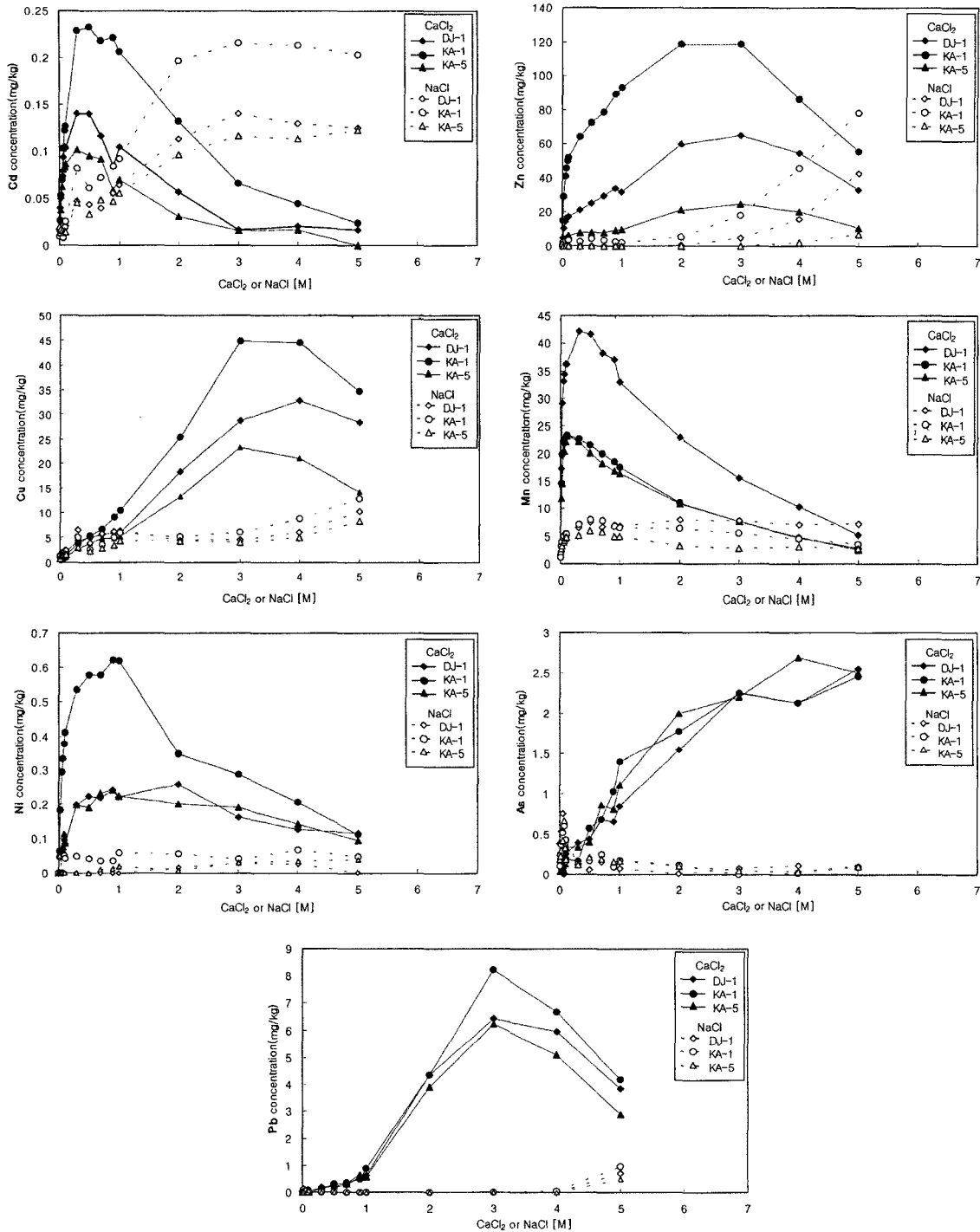


Fig. 1. The comparison between CaCl₂ and NaCl concentration.

반응용액 농도에서는 염화칼슘에 의한 용출함량이 크게 증가하지만, 소금에 의한 용출함량은 거의 증가하지 않아 두 반응 용액간 용출함량의 차이는 크게 나타났다. 그러나 3.0-5.0 M 사이에서는 염화칼슘에 의한 구리 용출함량이 감소하지만 소금에 의한 구리의 용출함량은 서서히 증

가하였으며, 5.0 M 이상의 반응용액에서는 구리의 용출은 소금에 의해 더 커질 것으로 추정되었다 (Fig. 1).

염화칼슘과 소금의 농도가 0.01-4.0 M일 경우, 용출된 망간 함량을 비교하여 보면 염화칼슘에 의해 용출된 망간의 함량이 소금에 의해 용출된 망간의 함량보다 최대 5배

까지 큰 것으로 나타났다. 두 반응용액의 농도가 증가하면서 염화칼슘에 의해 용출되는 망간함량이 현저하게 감소하고, 소금에 의해 용출되는 망간의 함량은 거의 일정하게 유지되기 때문에, 두 반응용액에 의한 용출된 망간함량의 차이가 줄어드는 것으로 나타났다. 4.0-5.0 M의 반응용액에서는 염화칼슘에 의해 용출되는 망간의 함량이 소금에 의해 용출되는 함량보다 낮아지고 있다 (Fig. 1). 0.3 M 염화칼슘 농도에서 최대 용출된 망간함량은 5.0 M에서 8배 이하로 급격하게 감소하였다.

염화칼슘에 의해 용출된 니켈 함량은 소금에 의해 용출된 함량보다 최대 10배까지 큰 것으로 나타났다. 용출된 함량의 차이는 두 반응용액의 농도가 0.01-0.9 M 사이에서 가장 현저하게 나타났다. 1.0 M 이상에서는 두 반응용액에서의 용출함량의 차이가 줄어들고, 5.0 M의 반응용액에서 용출된 니켈함량의 차이는 약 3배 정도였다. 염화칼슘에 의해 용출된 니켈의 함량은 증가하였다가 크게 감소하는 등 변화가 크게 있으나, 소금에 의해 용출된 니켈 함량은 상대적으로 거의 일정한 것으로 나타났다 (Fig. 1).

소금과 염화칼슘에 의해 용출된 비소의 용출특성은 서로 매우 다른 특성이 관찰되었다. 매우 낮은 농도 (0.01-0.09 M)에서는 소금에 의해 용출된 비소함량이 갑자기 증가하였으며, 염화칼슘에 의해 용출된 함량보다 더 높은 것으로 나타났다. 0.1 M 농도보다 높은 반응용액에서는 염화칼슘에 의한 비소 용출함량이 크게 증가하였고, 5.0 M에서 최대 용출함량을 기록하였으며, 5.0 M이상의 염화칼슘 농도에서도 용출되는 비소 함량은 지속적으로 증가될 것으로 예상된다 (Fig. 1). 소금에 의해 용출된 비소 함량은 지속적으로 더 낮아져 5.0 M의 소금농도에서는 무시할 정도의 함량만이 용출되었다.

소금과 염화칼슘에 의해 용출된 납의 용출특성은 비소와 유사하였다. 염화칼슘에 의한 용출실험에서는 0.01-1.0 M 사이에서 납의 용출이 서서히 증가되다가 1.0-3.0 M의 농도에서 갑자기 용출된 함량이 증가하였고, 4.0 M 이상의 농도에서는 급격하게 감소하였다. 소금에 의한 용출실험에서는 용출된 납 함량은 4.0 M의 소금농도까지 전혀 용출되지 않았으며, 5.0 M 이상부터 미량의 용출된 납이 검출되기 시작하였다 (Fig. 1).

3.4. 지표수 및 지하수 수계환경에 미치는 영향

이평구 등 (2003)¹⁶⁾이 서울시 25개 행정구역에서 채취한 633개 도로변 퇴적물을 대상으로 카드뮴, 코발트, 크롬, 구리, 니켈, 납 및 아연의 전함량을 분석한 결과, 서울시 도로변에 퇴적된 퇴적물에서 가장 오염이 심한 원소

는 아연으로 평균함량은 $2,665.0 \pm 1,815.0 \mu\text{g/g}$ 이었다. 다음으로 구리 평균함량이 $445.6 \pm 708.0 \mu\text{g/g}$, 납의 평균함량은 $214.3 \pm 147.9 \mu\text{g/g}$, 크롬 평균함량 $182.1 \pm 268.8 \mu\text{g/g}$ 이었다. 도로변 퇴적물에 함유된 니켈과 코발트의 평균함량은 각각 $89.6 \pm 206.4 \mu\text{g/g}$ 와 $68.9 \pm 126.2 \mu\text{g/g}$ 이었으며, 카드뮴의 평균함량은 $4.3 \pm 3.3 \mu\text{g/g}$ 이었다¹⁶⁾. 이처럼 많은 중금속들을 포함하고 있는 도로변 퇴적물과 제설제가 녹은 물이 반응할 때 퇴적물로부터 용해되는 중금속 함량과 각 중금속들의 용출거동 특성을 고찰하는 것은 한강과 같은 하천수계 및 지하수의 중금속 오염 확산가능성을 평가하는 데 있어 중요하다.

이번 연구결과를 통해, 제설제로 살포되는 염화칼슘과 소금이 퇴적물로부터 아연, 구리, 납 등의 중금속과 망간을 용출시키는 역할을 하고 있다는 것을 실험적으로 확인하였다. 그러나 철, 코발트 및 크롬은 염화칼슘과 소금에 의해 용출이 되지 않았다. 그러므로 겨울철에 도로에 살포된 염화칼슘과 소금이 용해된 물이 우수관과 하천으로 흘러들어가면 퇴적물에 함유된 아연, 구리 및 망간 등의 중금속 원소의 용출을 발생시키게 되고, 이로 인해 한강과 같은 지표수의 수질을 크게 악화시키게 될 것으로 예상된다. 또한 염화칼슘 성분이 높은 물이 지하로 스며들면 지하수의 수질오염도 예상할 수 있다.

염화칼슘과 소금에 의한 중금속 원소들의 용출을 비교하여 보면 소금보다는 염화칼슘에 의해서 더 많은 중금속이 용출되는 것으로 나타나, 겨울철 제설제로써 염화칼슘보다는 소금을 사용하는 것이 수계환경에 미치는 영향 (중금속오염 확산 등)이 상대적으로 감소시킬 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

1) 염화칼슘과 소금에 의해 가장 잘 용출되는 원소는 아연 (각각 최대 $118.61 \mu\text{g/g}$, $78.10 \mu\text{g/g}$)이었으며, 용출된 구리와 망간함량도 최대 각각 $44.87 \mu\text{g/g}$ 과 $12.95 \mu\text{g/g}$ 및 $42.20 \mu\text{g/g}$ 과 $7.97 \mu\text{g/g}$ 이었다. 용출된 납, 비소, 니켈, 카드뮴의 함량은 최대 수 $\mu\text{g/g}$ 이하였다. 철, 코발트 및 크롬 등의 원소는 염화칼슘과 소금에 의해 용출이 발생하지 않았다.

2) 낮은 염화칼슘 농도에서 용출이 잘되는 원소는 망간, 카드뮴 및 니켈이며, 아연, 구리, 납 및 비소는 높은 염화칼슘 농도에서 용출된 함량이 높았다. 낮은 소금농도에서 용출이 잘되는 원소는 망간과 비소이며, 카드뮴, 구리, 아연 및 납은 높은 소금농도에서 용출된 함량이 높았다.

3) 염화칼슘에 의해 용출된 구리, 망간, 카드뮴, 납, 아연

및 니켈의 용출률은 각 원소의 총합량에 대해 최대 12.82%, 8.94%, 8.87%, 5.24%, 4.76% 및 1.38%이었으며, 철, 코발트 및 크롬은 거의 용해되지 않았다. 한편, 소금에 의해 용출된 각 원소의 용출률은 각각 총합량에 대해 최대 3.70%, 1.67%, 8.24%, 0.62%, 3.13% 및 0.15%가 용해되었으며, 카드뮴을 제외한 다른 원소의 용출율은 크게 감소하고 있다.

4) 겨울철에 도로에 살포된 염화칼슘과 소금이 우수관과 하천으로 흘러들어 가면 퇴적물에 함유된 아연, 구리 및 망간 등의 중금속 원소의 용출을 발생시키게 되고, 이에 따라 한강과 같은 지표수의 수질을 크게 악화시키게 될 것으로 추정된다. 또한 이런 염화칼슘 성분이 높은 물이 지하로 스며들면 지하수의 수질오염도 예상할 수 있다.

5) 염화칼슘에 의해 더 높은 중금속 함량이 용출되는 것으로 나타나, 제설제로 염화칼슘보다 소금을 사용하는 것이 수계환경에 미치는 영향(중금속오염 확산 등)이 상대적으로 적을 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구 (1999-2-131-001-3)지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 이평구, 김성환, 윤성택, “도로변 우수관 퇴적물의 중금속오염 (I): 서울시 동부지역”, 한국지하수도양환경학회지, **6**(4), pp. 25-40 (2001).
2. 이평구, 김성환, 소철섭, “서울시 우수관퇴적물의 중금속 오염평가 및 연속추출방법을 이용한 중금속 유통도 평가”, 지질학회지, **37**(4), pp. 629-652 (2001).
3. 이평구, 윤성택, 최병영, 최상훈, “서울시 도로변의 빗물받이에서 채취한 하수슬러지의 중금속 오염평가”, 자원환경지질학회지, **32**(6), pp. 633-644 (1999).
4. Harrison, R.M., and Wilson, S.J., “The Chemical Composi-

- tion of Highway Drainage water: II. Chemical Associations of Metals in the Suspended Sediment”, *Sci. Total Environ.*, **43**, pp. 79-87 (1985).
5. Hewitt, C.N., and Rashed, M.B., “An Integrated Budget for Selected Pollutants for a Major Rural Highway”, *Sci. Total Environ.*, **93**, pp. 375-384 (1990).
6. Lee, P.K., Baillif, P., Touray, J.C., and Ildefonse, J.P., “Heavy Metal Contamination of Settling Particles in a Retention Pond along the A-71 Motorway in Sologne, France”. *Sci. Total Environ.*, **201**, pp. 1-15 (1997).
7. Ellis, J.B., and Revitt, D.M., “Incidence of Heavy Metals in Street Surface Sediments : Solubility and Grain Size Studies”, *Water Air Soil Pollut.*, **17**, pp. 87-100 (1982).
8. Oberts, G.L., “Magnitude and Problems of Non-point Pollution from Urban and Urbanizing Areas”, In : V. Novotny (Ed.), *Non-point pollution abatement symposium, Marquette University, USA*, pp. KIII-1-KIII-19 (1985).
9. Hoffman, E.J., Latimer, J.S., Hunt, C.D., Mills, G.L., and Quinn, J.C., “Stormwater Runoff from Highways”, *Water Air Soil Pollut.*, **25**, pp. 349-364 (1985).
10. Dempsey, B.A., Tai, Y.L., and Harrison, S.G., “Mobilization and Removal of Contaminants Associated with Urban Dust and Dirt”, *Wat. Sci. Tech.*, **28**, pp. 225-230 (1993).
11. Legret, M., and Pagotto, C., “Evaluation of Pollutant Loadings in the Runoff Waters from a Major Rural Highway”, *Sci. Total Environ.*, **235**, pp. 143-150 (1999).
12. 천인숙, 심미자, 김상욱, “공업화학: 동결융해시 초속경 시멘트 경화체에 미치는 염화칼슘의 영향”, 한국화학공학회, **1**(1), pp. 69-72 (1995).
13. 건설교통부 도로국 도로관리과, “해외제설관련자료”,(2004).
14. 박찬범, “특집 / 설해 - 집중조명 : 도로제설 문제점 및 개선방안”, 한국토목학회지, **49**(2), pp. 45-51 (2001).
15. Williams, D.D., Williams, N.E., and Cao, Y., “Road Salt Contamination of Groundwater in a Major Metropolitan area and Development of a Biological Index to Monitor its Impact”, *Wat. Res.*, **34**, pp. 127-138 (1999).
16. 이평구, 유연희, 윤성택, 신성천, “서울시 우수관에서 채취한 도로변 퇴적물의 중금속 오염의 공간적 변화”, 한국지하수도양환경학회지, **8**(2), pp. 19-35 (2003).