

낙동강 퇴적물 내 중금속 존재 형태 및 용출 가능성

Speciation and Leaching Potential of Heavy Metals in Sediments of Nakdong River

황경엽¹ · 박성열¹ · 백원석² · 정제호³ · 김영훈⁴ · 신원식² · 이남주⁵ · 황인성^{1,*}

Kyung-Yup Hwang¹ · Seong-Yeol Park¹ · Won Suk Back² ·
Je-Ho Jung³ · Young-Hun Kim⁴ · Won Sik Shin² · Nam Joo Lee⁵ · Inseong Hwang^{1,*}

1 부산대학교 환경공학과

2 경북대학교 환경공학과

3 낙동강물환경연구소

4 안동대학교 환경공학과

5 경성대학교 토목공학과

(2006년 12월 18일 논문 접수; 2007년 1월 17일 최종 수정논문 채택)

Abstract

Experimental studies were performed to investigate speciation and leaching potential of heavy metals (Cu, Cd, Pb, Zn, Ni) in ten sediment samples collected from Nakdong River. Acid Volatile Sulfide (AVS) and Simultaneously Extractable Metals (SEM) measurements were used to estimate heavy metals that can be leached under anaerobic conditions. Sequential Extraction Procedure (SEP) and Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) were used to characterize speciation and leaching potential of heavy metals under aerobic conditions. The results show that total concentrations of Cu, Zn and Ni were relatively high in the sediments from points Seongseo industrial complex stream (upper stream) (D), Seongseo industrial complex stream (midstream) (E), Dalseo stream (F), and Nakdong river estuary (J), and that Cd concentrations were higher in all sampling points except for Goriung Bridge (G) and Soosan Bridge (H). SEM and AVS analyses reveal that samples from points Ilsun Bridge (A), Namgumi Bridge (C), and Soosan Bridge (H) have potential of heavy metals leaching, although leachable concentrations are relatively low. The leaching potential of heavy metals in other points was low because of higher concentrations of AVS than SEM. SEP results show that more than 50% of Cu, Zn and Ni were present in residual fraction, which means these metals are less amenable to leaching in anaerobic conditions. On the other hand, more than 50% of Pb and Cd were extracted during the first through third step of the SEP, which means substantial fraction of these metals can be leached upon changing of redox conditions. TCLP tests predict that leaching potential of heavy metals was generally low, which is consistent with the results obtained by AVS and SEM measurements.

Key words: Nakdong river, sediment, heavy metals, speciation, leaching

주제어: 낙동강, 퇴적물, 중금속, 존재형태, 용출

*Corresponding author Tel: +82-51-510-3523, FAX: +82-51-514-9674, E-mail: ihwang@pusan.ac.kr (Hwang, I.S.)

1. 서론

인간 활동에 의해 발생된 오염물질은 수계로 유입되어 순환과정을 거치면서 결과적으로 저장고 역할을 하는 퇴적물에 저장 된다. 퇴적물에 의한 오염물질의 축적은 퇴적물 입자의 크기에 영향을 많이 받는데, 입자가 작고 표면적이 넓을 경우 중금속을 포함한 많은 오염물질들을 흡착할 수 있으며 이온교환능력 또한 커진다(Cho et al., 1999). 또한 퇴적물내 유기탄소도 오염물질의 거동에 중요한 역할을 한다(Balks et al., 2001). 수계오염물질 중 미량으로도 큰 위해성을 초래할 수 있는 것이 중금속이며, 그에 따른 피해가 커질 수 있기 때문에 관심의 대상이 되어왔다(Zakrzewski, 1997). 중금속은 수계에 용존되어 있기 보다는 입자성 물질과의 친화도가 비교적 높기 때문에 퇴적물에 높은 농도로 축적될 가능성이 있으며 환경 변화에 따라 용출될 가능성도 지니고 있다.

우리나라는 몬순기후 지역으로 계절에 따른 수계 환경의 변화가 큰 것이 특징이다. 낙동강 유역의 연강수량은 1,200mm이고 50% 이상이 여름철에 집중되어 있으며, 매년 수차례에 걸쳐 태풍의 영향을 받는 지역이다. 이러한 물리적 영향은 낙동강 내 퇴적 환경에 상당한 변화를 초래할 가능성이 있다고 할 수 있다. 낙동강은 1,000만 명 이상의 사람들이 음용수로 사용하고 있으며, 농업용수와 공업용수의 원수로 사용되어지고 있는 주요 수자원이므로 낙동강 퇴적물에서 수계로의 중금속 용출 가능성과 잠재적 악영향을 파악하는 연구가 필요하다.

대부분의 퇴적물은 육상으로부터 유입된 유기물을 포함하고 있어 이러한 유기물의 분해과정에서 주변의 산소가 고갈됨에 따라 다량의 황화물(sulfides)이 축적됨과 동시에 혐기성 상태를 유지하는 경우가 많다. 혐기성 상태의 퇴적물에 존재하는 황화물과 중금속은 쉽게 결합하여 황화중금속(CuS, CdS, PbS, NiS, ZnS)을 형성하므로 중금속의 용해도를 낮추는 역할을 한다(Jung et al., 1996; Zaggia and Zonta, 1997). 그러나 혐기성 퇴적물에서 황화물의 농도가 중금속의 농도보다 높지 않다면 황화중금속을 형성하지 못하고 있는 여분의 중금속은 수계로 용출될 가능성이 높아지게 된다. 또한 혐기성 상태의 퇴적물에서 낮은 용

해도를 가지고 있는 황화중금속도 물리적 요인에 의해 퇴적물의 조건이 혐기에서 호기로 바뀐다면 황화물의 산화에 의해 황화중금속의 결합이 파괴되면서 수계로 용출된 가능성이 높아진다. 중금속과 쉽게 결합할 수 있는 황화물은 1 N HCl로 추출가능한 황화물인 AVS(Acid Volatile Sulfide)로 정량할 수 있으며 AVS 추출시 동시에 추출되는 중금속인 SEM(Simultaneously Extractable Metals)을 이용하여 혐기 조건의 퇴적물에서 용출 가능한 중금속에 대한 정량적 해석이 가능하다(Di Toro et al., 1990; Berry et al., 1996).

AVS와 SEM 분석은 많은 연구에서 그 실효성을 입증받고 있으며 $[ΣSEM] < [AVS]$ 인 경우, 황화물의 양이 중금속의 양보다 많으므로 수계로의 용출 가능성이 낮다고 할 수 있다. 그리고 각 중금속마다 황화물과의 결합력이 달라 $Cu > Pb > Cd > Zn > Ni$ 순으로 강력한 결합을 이루고 있는 것으로 알려져 있다(Di Toro et al., 1990; Huerta-Diaz et al., 1998). 중금속간의 결합력의 차이를 고려하여 각 중금속별로 용출가능한 양을 계산하는 방법이 아래와 같이 제시된 바 있다(Lee et al., 2000b).

$$[Cu_{leachable}] = [Cu SEM] - [AVS]$$

$$[Pb_{leachable}] = [Cu SEM] + [Pb SEM] - [AVS]$$

$$[Cd_{leachable}] = [Cu SEM] + [Pb SEM] + [Cd SEM] - [AVS]$$

$$[Zn_{leachable}] = [Cu SEM] + [Pb SEM] + [Cd SEM] + [Zn SEM] - [AVS]$$

$$[Ni_{leachable}] = [Cu SEM] + [Pb SEM] + [Cd SEM] + [Zn SEM] + [Ni SEM] - [AVS]$$

중금속의 이동도(mobility) 및 생이용성(bioavailability)은 퇴적물 내 총 함량 보다는 고형물과의 결합형태(binding phase)와 관련 있다(Stalika et al., 1999). Tessier 등(1979)은 고형물과의 결합력이 강해지는 순서로 exchangeable, carbonate, reducible, organic, residual의 5가지 결합형태를 제시한 바 있으며 이는 Sequential Extraction Procedure(SEP)를 이용하여 파악할 수 있다. SEP은 퇴적물로부터 중금속의 추출강도를 1단계(exchangeable)에서 5단계(residual)로 점차 증가시켜 각 단계에서 용출되는 중금속을 정

량하는 방법으로, 특히 5단계의 경우 강산에 의한 추출로서 퇴적물에 존재하는 중금속의 양을 측정하지만 이는 자연 상태에서 용출될 가능성은 매우 낮다고 볼 수 있으며, 추출강도가 약한 1~3단계에서 추출된 분율은 자연 상태에서 비교적 쉽게 용출될 수도 있는 부분이다.

또한 폐기물의 용출 가능성을 평가할 때 사용하는 방법으로 매립환경과 비슷한 조건을 고려한 방법인 TCLP(Toxicity Characteristic Leaching Procedure)를 이용하여 매립환경과 비교적 비슷하다고 할 수 있는 퇴적물에 적용함으로써 수계로의 용출 가능성을 파악할 수 있다(USEPA, 2003).

본 연구에서는 낙동강에서 퇴적물 오염이 우려되는 인구밀집 지역과 산업공단 지역 인근의 퇴적물 시료를 채취하여 AVS(Acid Volatile Sulfide) 및 SEM(Simultaneously Extractable Metals), SEP(Sequential Extraction Procedure)와 TCLP(Toxicity Characteristic Leaching Procedure)를 이용하여 다양한 조건에서 중금속의 용출가능성과 존재형태를 파악하고자 하였다.

2. 연구지역

낙동강 유역에서 유기물 및 중금속의 유입 가능성이 높으며 비교적 퇴적물의 축적이 용이하다고 사료되어 퇴적물 오염의 개연성이 높을 것으로 예상되는 본류와 공단천을 중심으로 연구지역을 선정하였다.

Fig. 1은 연구지역내 시료 채취지점의 위치를 보여주고 있으며 Table 1은 시료채취지점에 따른 정보를 제공하고 있다. 채취한 시료 중 일선교, 남구미대교, 수산교 지점 시료를 제외한 나머지 시료에서는 퇴적물

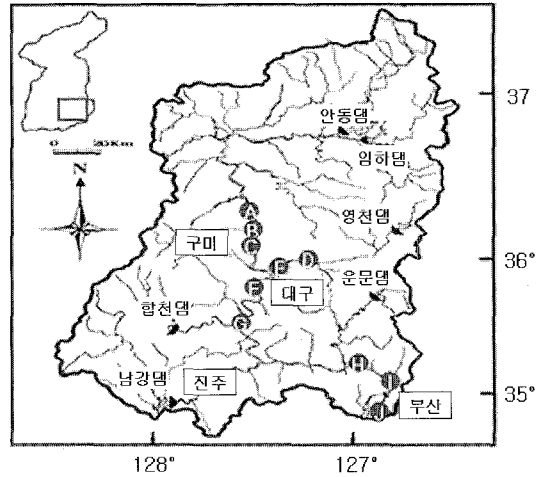


Fig. 1. Sampling points in Nakdong River.

의 색깔이 검정색으로 황화수소 냄새가 나는 것을 확인할 수 있었다.

3. 시료 채취 및 실험방법

3.1. 퇴적물 채취

2005년 12월 8일부터 10일까지 전술한 총 10개 지점에 대한 시료채취를 van veen grabber를 이용하여 실시하였다. 표층(약 0~10cm) 시료를 채취하였으며, 현장에서 공기와의 접촉이 없도록 휴대용 glove box(N₂ flushed) 내에서 밀봉하였다. 그리고 시료를 아이스박스에 냉장 보관하여 실험실로 이동하였으며 황화물의 산화를 최소화하기 위하여 모든 시료는 N₂ atmosphere 하의 glove box 내에서 시료 처리를 하여 7일 이내에 분석하였다.

Table 1. Description of sampling sites in Nakdong River

지점	지점명	위도	경도	비고
A	일선교	36°16' 12"	128°20' 49"	영남권 유역의 상류
B	구미공단천	36°06' 03"	128°24' 06"	공단의 영향을 받아 퇴적물의 오염이 있을 것으로 예상된 지점
C	남구미대교	36°04' 49"	128°23' 39"	생활하수와 하수처리장 방류수 합류
D	성서공단천 上	35°49' 22"	128°30' 52"	성서천 상류지점(월암교)
E	성서공단천 中	35°48' 53"	128°30' 19"	성서천 중류지점(대전교)
F	달서천	35°46' 59"	128°26' 02"	하수처리장과 대구삼공단 오·폐수의 영향을 받아 오염이 있을 것을 예상된 지점
G	고령교	35°44' 58"	128°23' 21"	유속이 느려지는 구간
H	수산교	35°21' 59"	128°42' 50"	농업지역
I	호포교	35°17' 13"	129°00' 41"	양산천과 본류와의 합류 전
J	하구언	35°06' 91"	128°57' 30"	하구둑의 영향으로 유속이 느려지는 구간

3.2. AVS(Acid Volatile Sulfide) 및 SEM (Simultaneously Extractable Metals)

AVS 분석은 Allen 등(1993)의 방법을 사용하였다. 혐기 조건에서의 실험을 위하여 100mL의 탈이온수(deionized water)를 round bottle flask에 넣고 질소가스로 10분간 100cm³/min의 유량으로 bubbling하여 용존 산소를 제거한 후, parafilm을 이용하여 산소의 차단을 막으면서 습시료 3~6g을 round bottle flask에 넣고 40cm³/min 유량의 질소가스를 10분 정도 주입하였다. 다음으로 20mL의 6N HCl을 주입한 후, flask septum을 통해 30분 정도 질소가스를 주입(20 cm³/min)하여 교반하며 bubbling 시켰다. 휘발된 황화물은 trap내 80mL의 0.5N NaOH 용액에 포집된 후 10mL의 MDR(Mixed diamine reagent) 용액과 반응시켜 발색하였다. 그 후 분광광도계(spectrophotometer)를 이용해 670nm에서 흡광도를 측정하였다. 그리고 round bottle flask 내의 잔류용액을 0.45μm polycarbonate 여과지에 통과시킨 후 여액내 중금속 농도를 ICP와 AAS를 이용하여 SEM 측정을 실시하였다.

3.3. SEP(Sequential Extraction Procedure)

퇴적물에서 중금속의 존재형태는 Tessier 등(1979)의 방법에 따라 exchangeable, carbonate, reducible, organic, residual의 5단계로 구분하여 호기 조건에서 Table 2에 나타낸 바와 같이 수행하였다.

3.4. TCLP(Toxicity Characteristic Leaching Procedure)

1:20의 혼합비로 퇴적물 시료와 추출 용매를 혼합하여 TCLP 교반기에서 30 ± 2rpm으로 18 ± 2시간 동안 교반한 후 여과한 여액을 분석하였다. 추출 용매는 Table 3과 같다. 용매 선택 방법은 시료 5g에 증류수 96.5mL를 넣고 5분간 교반한 후 pH를 측정하였을 때 5.0 미만일 경우 1번 용매를 사용하였다. pH가 5.0을 초과 할 경우에는 3.5mL의 1N HCl을 넣은 후 유리접시로 덮고 50°C에서 10분간 유지하였다. 용액을 방냉한 후 다시 pH를 측정하여 5.0 미만이면 1번 용매를 사용하고, 5.0을 초과한 경우는 2번 용매를 사용하였다(USEPA, 2003).

4. 결과 및 고찰

4.1. 낙동강 퇴적물 내 총 중금속 농도

낙동강 퇴적물 내 5개 항목(Pb, Ni, Cu, Zn, Cd)에 걸친 중금속 농도를 분석한 결과를 Table 4와 Fig. 2에 나타내었다. 각 중금속의 농도는 SEP 분석에서 1~5단계까지 추출된 중금속의 농도를 합산한 결과를 나타낸 것으로 미국의 퇴적물관리기준인 SQGs(Sediment Quality Guidelines, NOAA, 1999)와 비교하여 권고기준을 초과하는 경우 굵은 글씨로 표시하였다. 대도시 생활권이나 공업지역에 속해있는 지류 내 퇴적물의 중금속 농도가 높게 나타났으며, 본류의

Table 2. Sequential extraction procedure (Tessier et al., 1979)

추출 단계	실험조건
Step 1: Exchangeable	건조시료 1g을 pH를 7로 맞춘 1M MgCl ₂ 8mL로 추출한다(23±2°C, 2hr).
Step 2: Carbonate	pH 5로 조절한 8mL의 1M NaOAc를 넣어 추출한다(23±2°C, 5hr). pH 조절 시약: HOAc.
Step 3: Reducible	25%(V/V) HOAc를 사용하여 만든 20mL의 1M NH ₂ OH · HCl을 이용하여 추출한다(77°C, 6hr).
Step 4: Organic	0.02M HNO ₃ 3mL와 30% H ₂ O ₂ 8mL를 이용하여 추출한다(85°C에서 3hr 동안 교반). 이것을 냉각시켜 10mL의 3.2M NH ₄ OAc를 넣고 30min 동안 교반한다.
Step 5: Residual	4mL HClO ₄ 와 20mL HF(50%)를 넣어 추출한다(85°C, 용기는 polycarbonate 50mL 사용).

Table 3. TCLP extraction fluid (US EPA, 2003)

Sample pH	추출용액
pH < 5	Fluid #1: 초순수 500mL에 CH ₃ CH ₂ OOH용액 5.7mL를 혼합한다. 이 혼합 용액에 다시 64.3mL의 1N NaOH를 혼합한 후 정확히 1L로 한다(용액 pH는 4.93±0.05).
pH > 5	Fluid #2: 초순수에 CH ₃ CH ₂ OOH용액 5.7mL 혼합한 후 정확히 1L로 한다(용액 pH는 2.88±0.05).

Table 4. Total concentration of heavy metals in sediment from Nakdong River (mg/kg, dry)

구분	총 농도										권고기준	
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	ERL	ERM
Pb	37.11	36.65	18.81	29.04	29.31	21.79	33.47	32.15	27.09	29.95	46.70	218
Ni	1.78	9.58	2.88	173.4	45.59	210.9	17.28	4.56	5.42	43.72	20.90	51.60
Cu	3.43	14.89	2.93	136.3	49.35	43.08	15.24	3.46	10.06	42.75	34	270
Zn	29.65	62.79	24.22	397.2	149.4	300.8	80.44	26.67	114.1	171.9	150	410
Cd	1.38	1.24	1.27	1.77	1.84	1.37	0.66	1.16	1.63	2.32	1.20	9.60

*ERL(Effect Range Low): 최소영향농도

ERM(Effect Range Median): 중간영향농도

자료출처: NOAA, Sediment Quality Guidelines, 1999.

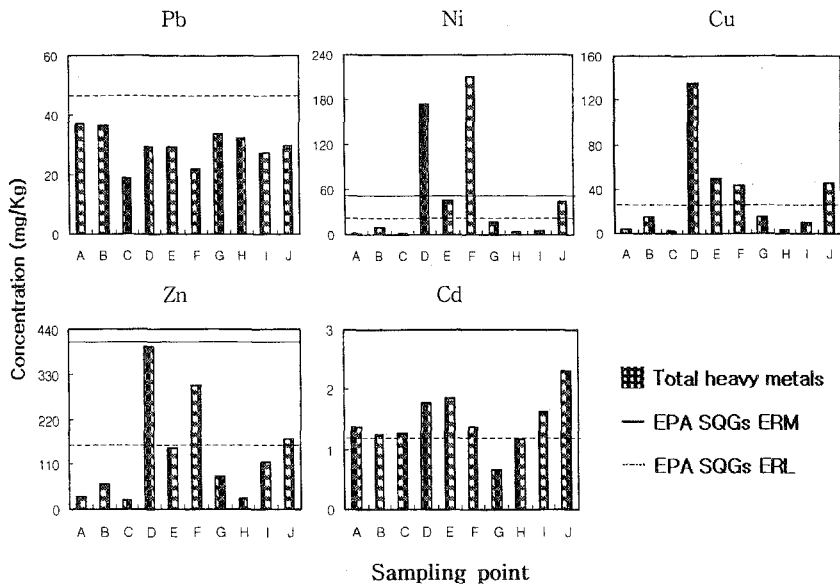


Fig. 2. Distribution of heavy metal concentrations in sediments of Nakdong River.

경우는 하구둑의 영향으로 유속이 느려지는 하구 주변 지점에서 중금속의 농도가 비교적 높은 것을 볼 수 있다. Pb의 경우는 분석한 전 지점에서 SQGs (Sediment Quality Guidelines)의 권고기준 보다 낮은 농도를 보였다. E(성서공단천 中)와 J(하구연) 지점에서는 Ni의 농도가 45.59mg/kg과 43.72mg/kg으로 SQGs의 ERL(Effect Range Low) 기준인 20.9mg/kg을 초과하였고, D(성서공단천 上)와 F(고령교) 지점에서는 Ni의 농도가 173.4mg/kg과 210.9mg/kg으로 ERM(Effect Range Median) 기준인 51.6mg/kg과 비교하여 상당히 높은 농도를 보여준다. Cu의 경우도 D, E, F, J 지점에서 ERL 기준인 34mg/kg을 초과하여 각각 136.3mg/kg, 49.35mg/kg, 43.08mg/kg, 42.75

mg/kg을 나타내었다. Zn은 D, F, J 지점에서 각각 397.2mg/kg, 300.8mg/kg, 171.9mg/kg으로 ERL 기준인 150mg/kg을 초과하는 농도를 보이며 E지점 또한 ERL 기준에 불과 0.6mg/kg이 미달되어 D, E, F, J 지점에서 Ni, Cu, Zn의 오염이 다른 지역에 비해 비교적 심각한 것으로 사료된다. 그리고 Cd의 경우는 G(고령교)와 H(수산교) 지점을 제외한 전 구간에서 ERL 기준인 1.20mg/kg을 초과하였다.

본 실험의 연구지역과 비교적 비슷한 오염의 개연성을 가지고 있다고 판단되는 영산강과 인근의 도심 하천 퇴적물 내 중금속의 농도분포에 대해 연구한 오강호 등(2003)의 보고에서 Cu의 경우 1~290mg/kg으로 지역에 따라 상당히 큰 편차를 보인다. Pb의 경

Table 5. Potential of heavy metals leaching from sediment under anaerobic conditions

지점	SEM($\mu\text{mol/g}$)					ΣSEM	AVS ($\mu\text{mol/g}$)	$\Sigma\text{SEM}/\text{AVS}$	[SEM-AVS]				
	Cu	Pb	Cd	Zn	Ni				Cu	Pb	Cd	Zn	Ni
A	0.0095	0.018	0	0.044	0.016	0.086	0.0030	29	0.0065	0.018	0	0.044	0.017
B	0.024	0.014	0	0.12	0.026	0.18	34.73	0.0053	0	0	0	0	0
C	0.0059	0.013	0	0.024	0.0048	0.048	0.0030	11	0.0029	0.012	0	0.024	0.0048
D	0.021	0.011	0.00040	0.42	0.10	0.55	19.30	0.029	0	0	0	0	0
E	0.079	0.016	0.00060	0.53	0.13	0.76	30.08	0.025	0	0	0	0	0
F	0.23	0.023	0.00070	1.9	0.68	2.83	28.45	0.10	0	0	0	0	0
G	0.052	0.037	0.00020	0.27	0.026	0.39	21.20	0.018	0	0	0	0	0
H	0.021	0.012	0.00010	0.096	0.013	0.14	0.0060	23	0.015	0.012	0.00010	0.096	0.013
I	0.036	0.00090	0.00090	0.34	0.027	0.41	3.13	0.13	0	0	0	0	0
J	0.095	0.0014	0.0014	0.54	0.083	0.72	25.69	0.028	0	0	0	0	0

우는 12~81mg/kg이며, Cd은 대부분의 지점에서 불검출 되었으며 검출된 지점 중 최대 농도가 3mg/kg이었다. Ni는 2~67mg/kg의 농도 분포를 보이며, Zn의 경우는 17~951mg/kg으로 Cu와 마찬가지로 상당히 큰 편차를 보이고 있다. 이와 같이 상대적으로 큰 편차가 발생하는 이유는 영산강 인근의 도심하천인 광주천의 지류가 유입되는 지점에서 중금속의 오염이 상당히 심하기 때문이다. 낙동강 유역의 중금속 분포는 Cu의 경우 3.43~136.3mg/kg으로 비교적 큰 편차를 보이고 있으며, Pb은 18.81~33.47mg/kg의 농도 분포를 나타내고 있다. Cd은 0.66~2.32mg/kg으로 비교적 작은 편차를 보이며, Ni과 Zn의 경우는 1.78~210.9mg/kg과 24.22~397.2mg/kg으로 큰 편차를 보이고 있다. 낙동강 유역 역시 영산강 유역과 비슷한 오염 경향을 보이고 있으며 도심 주변에 흐르는 지천의 퇴적물에서 상대적으로 높은 중금속 분포를 보이고 있다.

Fig. 2를 보면 Pb의 경우는 조사한 전 지점에서 비슷한 농도 분포를 보이고 있는 것이 특징이며, Cd 역시 Pb과 비슷한 분포 경향을 보이고 있으나 공단 지역인 D, E, F와 하구 지점인 J에서 다소 높은 농도를 보이고 있다. Ni, Cu, Zn은 특히 공단천에서 상당히 높은 농도를 보이고 있어 이들 원소의 주 배출원이 공단임을 간접적으로 확인할 수 있으며, 특히 성서공단천 상 지점인 D와 달서천 지점인 F에서 Ni과 Zn의 농도가 높은 특징을 보이고 있다. 하구 주변 지역에서도 공단 지점을 제외한 타 지점과 교차했을 경우 다소 높은 경향을 나타내었다.

5.2. AVS와 SEM을 이용한 중금속 용출 가능성 평가

전술한 바와 같이 AVS와 SEM의 농도 차이를 이용하여 혐기성 조건하에서 각 중금속별로 용출가능한 양을 계산하여 Table 5에 나타내었다. 채취한 퇴적물에서 용출 가능한 중금속이 존재하는 것으로 나타난 지점은 비교적 중금속의 오염도가 낮으며 시료 채취 시에도 퇴적물에서 황화수소 냄새를 확인할 수 없었던 지점인 A(일선교), C(남구미대교), H(수산교) 지점이었다. 이 지점에서는 미미한 양이지만 중금속의 용출 가능성이 있는 것으로 확인되었다. A와 C 지점에서는 분석한 항목 중 Cd을 제외한 모든 항목인 Cu, Pb, Zn, Ni의 용출가능성이 존재하는 것으로 판명되었으며, H(수산교) 지점에서는 분석한 모든 중금속 항목의 용출 가능성이 존재하는 것으로 나타났다. 타 지점의 경우는 시료 채취 당시 확인할 수 있었던 퇴적물의 색과 황화수소 냄새를 통해 산소가 고갈된 혐기성 상태인 것을 간접적으로 확인할 수 있었던 곳에서 비교적 중금속의 오염도가 높은 것을 확인할 수 있었다. 그러나 퇴적물이 혐기성 상태로 존재하고 있을 경우에는 중금속이 유기물 분해과정에 의해 발생된 AVS와 결합하여 CuS, CdS, PbS, ZnS, NiS와 같은 형태로 binding되어 용출 가능성이 낮아진다. 결과적으로 A, C, H 지점을 제외한 타 지점에서는 중금속의 농도보다 높은 AVS의 농도로 인하여 퇴적물에서 수제로의 중금속 용출 가능성은 낮은 것으로 예측할 수 있다. SEM/AVS의 비를 이용하여 용출가능성을 평가한 결과를 살펴보면(Table 5) A지점이 29로 용출가능성이 가장 높다고 할 수 있고, H지점, C

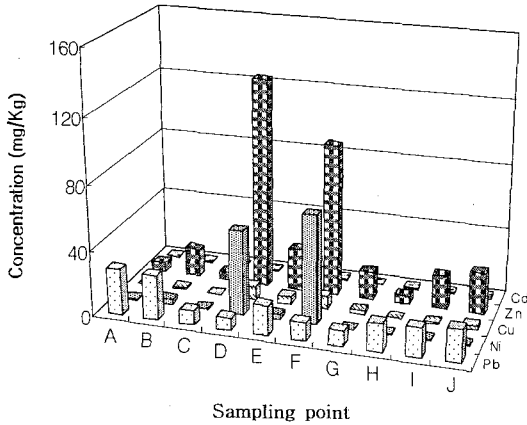


Fig. 3. Concentration of metals determined from sequential extraction (1+2+3 step).

지점 순으로 나타났다. B지점 (구미공단천)의 SEM/AVS 비는 0.0053으로 중금속 용출 가능성이 가장 낮은 것으로 나타났다.

5.3. SEP를 이용한 중금속 존재형태 해석 및 용출 가능성 평가

혐기성 조건의 퇴적물에서 유기물의 최종 분해산물인 황화물(sulfides)이 존재할 경우 대부분의 중금속들은 황화물과 쉽게 결합을 하므로 SEP(Sequential Extraction Procedure)의 5단계 중 4단계에 해당하는 organic fraction으로 존재하고 있을 가능성이 높다

(Forstner et al., 1982). 그러나 본 연구에서는 SEP 실험이 호기조건에서 이루어 졌으므로 황화물의 산화로 인하여 중금속과의 결합이 파괴되면서 4단계보다 낮은 단계에서 황화물과 binding되어 있는 중금속이 용출이 될 가능성이 높다. 따라서 호기성 퇴적물의 SEP 실험을 통해서 혐기성 퇴적물이 호기성 퇴적물로 변화되었을 경우 용출 가능한 중금속을 예측해 볼 수 있을 것이다.

Fig. 3에서는 SEP 실험에서 비교적 용출이 용이한 부분인 1~3 단계에서 추출된 중금속의 합을 지점별로 나타내었다. 결과는 D와 F지점에서 Ni의 농도가 SQGs의 ERL 기준인 20.9mg/kg을 초과한 51.3 mg/kg, 66.4mg/kg으로 나타났으며, 특히 F지점은 ERM 기준인 51.6mg/kg을 초과하는 것으로 나타나 Ni에 의한 퇴적물 오염도가 높은 것으로 나타났다.

Fig. 4에서는 SEP를 이용하여 결정된 퇴적물내 각 중금속의 5가지 존재형태를 백분율로 표시하였다. Pb과 Cd의 경우에는 대부분의 지점에서 SEP의 1~3 단계에서 추출가능한 형태의 비율이 50% 이상으로 존재하므로 퇴적물이 혐기 조건에서 호기 조건으로 변화된다면 비교적 쉽게 낙동강 수계로 용출될 수 있으리라 사료된다. Ni, Cu, Zn의 경우는 50% 이상이 SEP의 5단계에 해당하는 residual의 형태로 존재하고 있어 전반적으로 수계로의 용출 가능성은 낮다고도 볼 수 있지만 D, E, F, J 지점의 경우는 기본적으로

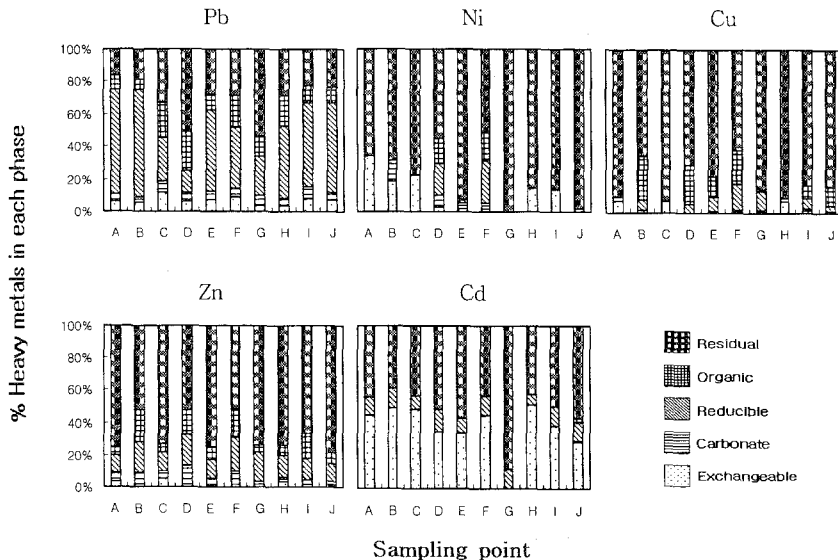


Fig. 4. Speciation of heavy metals determined by Sequential Extraction Procedure.

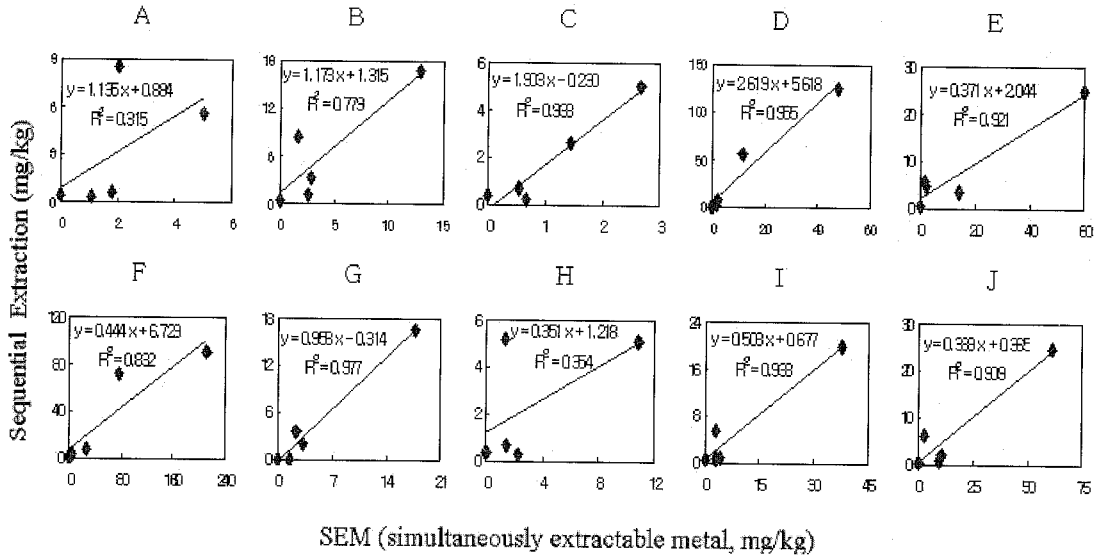


Fig. 5. Correlation between SEM and SEP concentrations.

타 지점에 비해 상당히 높은 중금속 농도를 가지고 있어 전함량에 비해 작은 분율만 용출된다고 하여도 수질에 영향을 미칠 수 있을 것으로 사료된다.

호기성 조건에서의 중금속 용출특성에 대해 정리해 보면 Cd와 Pb이 비교적 쉽게 수계로 용출될 가능성이 있으며, Zn은 중간정도의 용출 가능성을 가지고 있다. 그리고 Cu와 Ni은 residual fraction이 상대적으로 높아 조사한 중금속 중 수계로의 용출가능성이 낮다고 할 수 있다. 이 결과는 슬러지내에서 일반적으로 이동성이 높은 Zn, Cd의 경우 가장 쉽게 추출되며 다음으로 Cu, Ni이 추출되고 Pb의 경우 가장 낮은 pH에서 추출된다는 Alvarez 등(2002)의 실험결과와 비교하였을 경우 Pb을 제외한 나머지 항목의 결과는 비슷하다고 볼 수 있다.

5.4. SEM과 SEP의 상관관계

혐기성 조건에서 추출된 SEM 농도와 호기성 조건에서 추출된 SEP의 1~3단계 농도의 합과의 상관관계를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 두 농도는 비교적 높은 상관관계를 보여주고 있다. 이 결과는 황화물(sulfides)이 존재하는 혐기성 조건의 퇴적물에서는 상당 부분의 중금속들이 황화물과의 결합을 통해 황화중금속을 형성하고 있으며 퇴적물이 호기성 조건으로 변화된다면 황화물과 중금속과의 결합이 파괴되면서 퇴적물로부터 수계로의 중금속 용출

이 용이해질 가능성이 존재한다는 것을 보여주고 있다.

5.4. TCLP를 이용한 용출가능성 평가

Fig. 6는 폐기물의 매립환경에서 중금속 용출 평가에 주로 사용되는 TCLP를 퇴적물에 적용하여 중금속 분석을 실시한 결과이다. Zn과 Ni이 공단지역이 형성되어 있는 낙동강의 지류와 하구둑의 영향으로 유속이 느려지는 하구 주변 지역에서 상대적으로 높게 검출되는 특징을 보여주고 있다. 한국과 미국의 지정폐기물 용출시험 기준(국립환경연구원, 2002)을 살펴보면 한국의 경우 본 연구의 분석항목중 Ni과

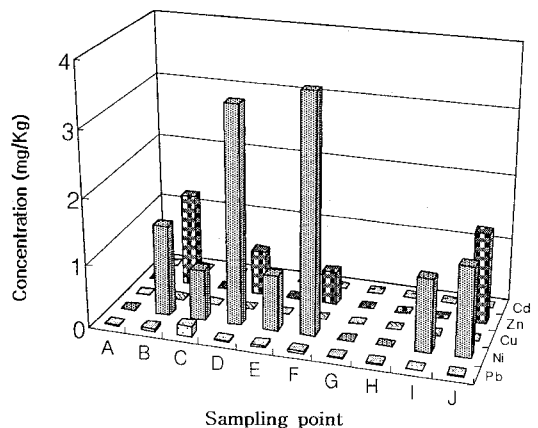


Fig. 6. TCLP extractable concentrations.

Zn을 제외한 항목인 Cu, Pb, Cd에 대해서 각각 1.0 mg/kg, 3.0mg/kg, 0.3mg/kg의 기준(Korean Leaching Test)을 두고 있으며, 미국의 경우 Cd과 Pb에 대해서 각각 1.0mg/kg과 5.0mg/kg의 기준을 두고 있다. 정과 이 등(1998)의 보고에 의하면 두 방법 간의 추출강도 비교에서는 TCLP가 KLT보다는 대체적으로 강하다. TCLP를 이용한 본 실험결과와 비교해 본다면 추출 강도가 약한 한국의 기준에도 미치지 못하는 결과를 보이고 있으므로 자연계 내에서 중금속의 용출가능성은 낮다고도 해석할 수 있다.

호기조건의 퇴적물에서 중금속 용출 가능성을 평가한 TCLP와 Fig. 3의 SEP 실험에서 비교적 용출이 용이한 1~3단계 추출농도의 합과 비교하면 TCLP가 상대적으로 낮은 값을 보이고 있으나 Pb의 경우를 제외한다면 두 방법에 의해 추출되는 중금속 농도는 비슷한 경향을 보여주고 있다. 호기성 조건과 비슷한 추출강도를 가지고 행해진 두가지 실험의 결과치가 큰 차이를 보이고 있는 이유는 실험 조건의 차이 때문이라고 생각해 볼 수 있다. TCLP는 퇴적물의 인위적인 전처리 과정 없이 습시로 그대로를 사용하였기 때문에 실험을 하는 18시간 동안 혐기성 퇴적물에서 황화중금속을 이루고 있는 결합의 파괴가 SEP 실험에서 보다 적게 이루어 졌다고 볼 수 있으며, SEP는 전처리 과정에서 퇴적물을 인위적으로 건조하기 때문에 혐기 조건을 가지고 있던 퇴적물이 건조과정에서 비교적 장시간 동안 산소와 접하게 되어 황화중금속의 결합이 상당량 파괴되어 TCLP 결과치보다 상당히 높은 중금속 용출이 일어났다고 사료된다.

6. 결 론

낙동강 퇴적물에서 중금속의 존재형태 및 용출 가능성에 대한 고찰을 위해 혐기성 조건하에서 AVS 및 SEM 실험, 호기성 조건하에서 SEP와 TCLP 실험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 퇴적물내 총 중금속 함량에 대한 실험 결과에서 성서공단천 上(D), 성서공단천 中(E), 달서천(F)과 같이 공단이 인접한 지점과 흐름의 정체를 보이는 하구연(J)에서 Zn, Cu, Ni이 고농도로 검출되는 것으로 보아 대구지역 공단으로부터의 중금속 배출 가능

성이 높은 것으로 추측되며, 오염물이 최종적으로 침전될 가능성이 높은 하구에서 중금속의 축적이 비교적 용이한 것으로 사료된다. 그리고 Cd의 경우 고령교(G)와 수산교(H)를 제외한 전지점에서 USEPA의 Sediment Quality Guidelines(SQGs)를 초과하는 것으로 나타나 낙동강에서 Cd은 비교적 퇴적물에 쉽게 축적될 가능성이 높은 것으로 사료된다.

2) AVS와 SEM을 이용한 혐기조건의 퇴적물 분석에서는 일선교(A), 남구미대교(C), 수산교(H)에서 SEM/AVS가 각각 29, 11, 23으로 계산되어 SEM 농도에 비해 AVS 농도가 낮음으로 인하여 중금속의 용출이 가능한 것으로 나타났다.

3) 대부분의 지점에서 Pb, Cd의 50% 이상이 SEP의 1~3단계에서 추출되어 퇴적물이 호기성 조건으로 변화한다면 상당량이 용출될 가능성이 있는 것으로 나타났으며, 특히 Cd의 경우는 농도가 SQGs 기준을 초과하는 것으로 나타나 용출된다면 수계에 영향을 미칠 가능성이 높은 것으로 추측된다. Zn, Ni, Cu의 경우 50% 이상이 SEP의 5단계인 residual 단계에서 추출되어 상대적으로 용출가능성이 낮은 것으로 나타났다. 그러나 Zn, Ni, Cu의 경우 성서공단천 上(D), 성서공단천 中(E), 달서천(F), 하구연(J) 지점에서 타 지점에 비해 상당히 높은 총농도를 보이고 있기 때문에 SEP의 1~3단계 추출 분율이 적더라도 용출이 일어난다면 수계에 영향을 끼칠 수도 있으리라 사료된다.

4) TCLP에 의해서 추출된 중금속의 농도는 국내와 미국의 용출기준에 미치지 못하는 것으로 나타나 퇴적물로부터 중금속의 용출이 자연조건에서 그다지 용이하지 않을 수도 있음을 시사하였다.

5) 낙동강의 퇴적물이 혐기 상태를 유지하고 있을 경우에는 수계의 중금속 용출 가능성이 낮지만 여름철 집중 호우와 태풍 등으로 인하여 퇴적물의 교란이 발생할 경우 황화중금속이 산소와 접하여 산화될 가능성이 높으므로 오염도가 타 지점에 비해서 높게 측정되었던 성서공단천 上(D), 성서공단천 中(E), 달서천(F), 하구연(J)지점에서는 수계에 영향을 끼칠 수도 있을 것이라 추측된다.

사 사

본 연구는 2005년도 낙동강 수계 환경기초조사사업 연구비와 2004년도 부산대학교 신임교수연구 정착금 지원으로 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 국립환경연구원 (2002) 각 국의 지정폐기물 용출 시험 기준, pp. 1-2.
2. 오강호, 김주용, 고영구, 윤석태, 신상은, 박배영, 문병찬, 김혜경 (2003) 광주광역시 하천의 표층퇴적물에 대한 지구화학적 특성과 오염, *한국지구과학회지*, **24**(4), pp. 346-360.
3. 정준오, 이장훈 (1998) TCLP와의 비교를 통한 폐기물 용출시험법에 관한 연구, **15**(7), pp. 721-728.
4. Allen, H.E., Fu, G., Deng, B. (1993) Analysis of acid-volatile sulfide and simultaneously extracted metals for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments, *Environ. Toxicol. Chem.*, **12**, pp. 1-13.
5. Ivarez, E.A., Moch n, M.C., S nchez, J.C.J., Rodr guez, M.T. (2002) Heavy metal extractable froms in sludge from wastewater treatment plants, *Chemo.*, **47**, pp. 765-775.
6. Balkis, N., Cagatay, M.N. (2001) Factors controlling metal distributions in the surface sediments of the Erdek Bay, sea of Marmara, Turkey, *Environ. International*, **27**, pp. 1-13.
7. Berry, W.J., Cantwell, M., Edwards, P., Serbst, J.R., Hansen, D.J. (1996) Predicting the toxicity of metal-spiked laboratory sediment using acid-volatile and interstitial water normalization. *Environ. Toxicol. Chem.*, **15**, pp. 2067-2079.
8. Cho, Y.G., Lee, C.B., Choi, M.S. (1999) Geochemistry of surface sediments off the southern and western coasts of Korea, *Marine Geology*, **159**, pp. 111-129.
9. Di Toro, D.J., Mahony, J.D., Hansen, D.J., Scott, K.J., Hicks, M.B., Mayr, S.M., Redmond, M.S. (1990) Toxicity of Cadmium in Sediments: The Role of Acid Volatile Sulfide, *Environ. Toxicol. Chem.*, **9**, pp. 1489-1504.
10. Forstner, U. (1982) Accumulative phases for heavy metals in limnic sediment, *Hydrobiologia*, **91**, pp. 269-284.
11. Huerta-Diaz, M. A., Tessier, A., Carignan, R. (1998) Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments, *Appl. Geochem.*, **13**, pp. 213-233.
12. Jung, H.S., Lee, C.B., Cho, Y.G., Kang, J.K. (1996) A mechanism for the enrichment of Cu and depletion of Mn in anoxic marine sediments, Banweol intertidal flat, Korea, *Mar. Pollut. Bull.*, **32**, pp. 782-787.
13. Lee, J.S., Lee, B.G., Luoma, S.N., Koh, C.H., Brown, C.L. (2000b) Influence of acid volatile sulfides and metal concentrations on metal partitioning in contaminated sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, pp. 4511-4516.
14. Lee, J. S., Lee, J. H. (2005) Influence of acid volatile sulfides and simultaneously extracted metals on the bioavailability and toxicity of a mixture of sediment-associated Cd, Ni, and Zn to polychaetes *Neanthes arenaceodentata*, *Sci. Total Environ.*, **388**, pp. 229-241.
15. NOAA (1999) Sediment Quality Guidelines Developed for the National Status and Trends Program.
16. Stalika, C.D., Pilidis, G.A., Tzouwara-Karayanni, S.M. (1999) Use of a sequential extraction scheme with data normalization to assess the metal distribution in agricultural soils irrigated by lake water. *Sci. Total Environ.*, **236**, pp. 7-18.
17. Tessier, A., Capmbell, P.G.C., Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, **51**, pp. 844-850.
18. USEPA (2003) Method 1311: Toxicity Characteristic Leaching Procedure, In: Test Methods for the Evaluation of Solid Waste: Laboratory Manual Physical Chemical Methods. SW 846, Office of Solid Waste, Washington, DC, USA.
19. Wagner, T.P. (1998) *The Complete Guide to the Hazardous Waste Regulation* (3th editon), pp. 49.
20. Zaggia, L., Zonta, R. (1997) Metal-sulphide formation in the contaminated anoxic sludge of the Venice canals, *Appl. Geochem.*, **12**, pp. 527-536.
21. Zakrzewski, S.F. (1997) *Principles of Environmental Toxicology*. 2th edition, American Chemical Society, Washington, DC.