

부산시 회동저수지 집수분지 내 국도도로변 퇴적물의 미량원소 오염 및 존재형태

이평구^{1*} · 강민주^{1,2} · 염승준¹ · 이인경² · 박성원¹ · 이육종^{1,2}

¹한국지질자원연구원 지질환경재해연구부, ²충북대학교 지구환경과학과

Trace Metal Contamination and Solid Phase Partitioning of Metals in National Roadside Sediments Within the Watershed of Hoidong Reservoir in Pusan City

Pyeong-Koo Lee^{*1} · Min-Joo Kang^{1,2} · Seung-Jun Youm¹ · In-Gyeong Lee²
Sung-Won Park¹ · Wook-Jong Lee^{1,2}

¹Department of Geological and Environmental Hazards, Korea Institute of Geoscience and
Mineral Resources

²Department of Earth and Environmental Sciences, Chungbuk National University

ABSTRACT

This study was undertaken to assess the anthropogenic impact on trace metal concentrations (Zn, Cu, Pb, Cr, Ni, and Cd) of roadside sediments ($N = 70$) from No. 7 national road within the watershed of Hoidong Reservoir in Pusan City and to estimate the potential mobility of selected metals using sequential extraction. We generally found high concentrations of metals, especially Zn, Cu and Pb, affected by anthropogenic inputs. Compared to the trace metal concentrations of uncontaminated stream sediments, arithmetic mean concentrations of roadside sediments were about 7 times higher for Cu, 4 times higher for Zn, 3 times higher for Pb and Cr and, 2 times higher for Ni and As. Speciation data on the basis of sequential extraction indicate that most of the trace metals considered do not occur in significant quantities in the exchangeable fraction, except for Cd and Ni whose exchangeable fractions are appreciable (average 29.3 and 25.8%, respectively). Other metals such as Zn (51.4%) and Pb (45.2%) are preferentially bound to the reducible fraction, and therefore they can be potentially released by a pH decrease and/or redox change. Copper is mainly found in the organic fraction, while Cd is highest in the exchangeable fraction, and Cr and Ni in the residual fraction. Considering the proportion of metals bound to the exchangeable and carbonate fractions, the comparative mobility of metals probably decreases in the order of Cd > Ni > Pb > Zn > Cr > Cu. Although the total concentration data showed that Zn was typically present in potentially harmful concentration levels, the data on metal partitioning indicated that Cd, Ni and Pb pose the highest potential hazard for runoff water. As potential changes of redox state and pH may remobilize the metals bound to carbonates, amorphous oxides, and/or organic matter, and may release and flush them through drain networks into the watershed of Hoidong Reservoir, careful monitoring of environmental conditions appears to be very important.

Key words : Hoidong Reservoir, Roadside sediments, Metals, Contamination, Partitioning

요약문

이 연구는 부산시 회동저수지의 집수분지 내 7번국도 도로변 퇴적물(70개 시료)의 미량원소(아연, 구리, 납, 크롬, 니켈 및 카드뮴) 함량에 미치는 인위적인 오염 및 연속추출방법을 이용하여 미량원소의 잠재적인 이동도를 평가하기 위하여 수행되었다. 이번 연구에서는 특히 아연, 구리 및 납의 함량이 높은 것으로 밝혀졌으며, 이들 원소가 인위적

*Corresponding author : pklee@kigam.re.kr

원고접수일 : 2006. 6. 10 개재승인일 : 2006. 8. 22

질의 및 토의 : 2006. 12. 31 까지

인 오염에 의해 영향을 받고 있음을 보여주고 있다. 오염되지 않은 회동저수지 집수유역 내 하천퇴적물의 미량원소 평균함량과 비교하면, 집수유역 내 국도 도로변 퇴적물은 구리가 7배, 아연이 4배, 납과 크롬이 3배, 비소와 니켈이 2배 높은 것으로 나타났다. 연속추출방법에 의한 존재형태 연구결과는 각각 전체 함량의 29.3%와 25.8%가 이온교환형으로 존재하는 카드뮴과 니켈을 제외하면 대부분의 미량원소는 이온교환형태로 존재하는 양이 크지 않음을 지시하였다. 아연(51%)과 납(45.2%)과 같은 금속은 주로 비정질산화광물과 수반된 형태이었으며, 따라서 pH가 감소하거나 산화환원전위의 변화에 의해 잠재적으로 용해될 수 있다. 구리는 주로 유기물형태로 존재하는 것으로 나타났으며, 카드뮴은 양이온교환형태가 가장 우세하였고 크롬과 니켈은 잔류형태가 우세하였다. 양이온교환형태와 탄산염광물과 수반된 형태의 금속함량 비율을 고려하면, 금속의 상대적인 이동도는 Cd > Ni > Pb > Zn > Cr > Cu의 순서로 감소한다. 총 함량자료로 볼 때 아연 함량이 높아 가장 해로운 원소일 것으로 보일지도라도, 금속의 존재형태에 관한 자료는 도로 유출수에 가장 유해한 미량원소는 카드뮴, 니켈 및 납일 것으로 예측되었다. 산화환원전위 및 pH가 변화한다면 탄산염광물, 비정질산화광물 혹은 유기물 등의 형태로 수반된 금속은 재이동할 수 있을 것이며, 용해된 금속이온은 회동저수지 집수분지 내 수계로 유입될 수 있으므로 환경적인 현황에 대한 정밀한 모니터링이 매우 중요한 것으로 보인다.

주제어 : 회동저수지, 도로변 퇴적물, 금속, 오염, 존재형태

1. 서 론

도로변 퇴적물은 금속함량이 높아 도로변 주변 생태계 및 인간에게 해로운 영향을 미치고 있다(Nriagu and Pacyna, 1988; Dietrich et al., 1990). 도로변 퇴적물 내 미량원소의 주요 오염원은 인근 산업단지와 자동차로부터 배출되는 물질 등이 있으며, 최근에는 중국으로부터 이동되는 미세분진에 의해서도 기인된다. 이외에도 도로의 차선 및 구조물의 도료(paint), 산업폐기물 및 광산폐기물을 이용한 포장, 도로 주변 제초제 사용 및 자동차 사고 등에 의해서도 오염이 가중되고 있다(Harrison et al., 1981; Hewitt and Rashed, 1990; Lee et al., 1997; Lee and Touray, 1998).

한편, 대도시 및 주요 국도 등 도로에서 자동차 통행량과 차량의 속도가 증가 되면 난기류가 형성되므로 도로변 혹은 도로위에 퇴적된 미세한 입자의 오염된 퇴적물이 대기 중에 부유하여 대기 중 오염된 미세물질 농도를 크게 증가시키게 된다(Namdeo et al., 1999). 따라서 도로변에 거주하거나 인도를 따라 이동하는 주민들에게는 호흡을 통하여 오염된 미세물질이 폐에 유입되게 되며, 이로 인하여 호흡기 계통 및 심장혈관 질환 등에 심각한 영향을 주고 사망률과도 관련이 있는 것으로 알려져 있다(Schwartz et al., 1996; Hughes et al., 1998). 통행량이 높을 경우, 도로로부터 약 150 m 이내 지역이 미세한 도로변 퇴적물로부터 영향을 가장 크게 받는 것으로 밝혀진 바 있다(Wróbel et al., 2000). 특히, 어린이 등은 이러한 영향에 가장 취약한 것으로 알려져 있다(Schwartz et al., 1996; Hughes et al., 1998). 따라서 도로변 퇴적물의 미량원소 함량 및 거동에 대한 자세한 연구가 필요하며, 서

울시, 대전시, 의정부시 및 고양시 등 대도시 도로변 퇴적물에 대한 연구가 수행된 바 있다(Chon et al., 1995; Chon et al., 1998; Kim et al., 1998; Yun et al., 2000; Lee et al., 2005). 그러나 국내의 경우 도로변 퇴적물에 오염된 미량원소의 지구화학적 존재형태에 관한 연구 결과는 많지 않다(Chon et al., 1998; Kim et al., 1998; Lee et al., 2005).

도로변 퇴적물에 오염된 미량원소가 주변 생태계 환경 및 인간의 건강에 미치는 영향은 원소의 이동도(mobility)와 생체흡수도(bio-availability)에 따라 차이가 큰 것으로 알려져 있으며 이러한 특성은 도로변 퇴적물에 함유된 미량원소의 지구화학적 존재형태에 의해서 결정된다. 그러므로 도로변 생태계 및 인간의 건강에 미치는 영향을 평가하기 위해서는 미량원소의 총 함량뿐만 아니라 각 미량원소의 지구화학적 존재형태의 규명도 중요하다고 할 수 있다. 물론 지구화학적 존재형태 연구를 위하여 사용하는 연속추출방법(Sequential extraction procedure)(Tessier et al., 1979; Kersten and Förstner, 1986)은 선택성과 재흡착의 문제점이 지적이 되고 있는 실정이지만(Kheboian and Bauer, 1987 Belzile et al., 1989), 연속추출방법은 오염된 토양 및 퇴적물이 환경에 장기적으로 해로운 영향을 주는 것을 예측하고 환경의 변화에 따른 미량원소의 이동도 및 생체흡수도의 차이를 평가하는데 있어 유용한 방법으로 현재까지 사용되고 있다(Hursthouse, 2001).

연구지역인 부산시 회동저수지 집수분지 내 도로변 퇴적물은 빗물과의 물리화학적 작용에 의해 중금속이 이온 형태(dissolved phase)로 용출되어 우수관을 통해 수영강 및 회동저수지로 직접 유입됨으로써 하천 및 저수지 수질에 악영향을 끼칠 수 있다. 또한 세립질의 입자형태

(particulate phase)로 유입되어 중금속이 하천 및 저수지 바닥에 퇴적되어 다시 수중으로 재용출될 수 있으므로 잠재적인 수질 오염원으로 작용할 수 있다.

본 연구의 목적은 부산시민이 식수원으로 사용하고 있는 회동저수지 집수유역 내 도로변 퇴적물을 대상으로 미량원소의 함량을 파악하고 연속추출방법을 이용한 미량원소의 지구화학적 존재형태 연구를 수행함으로써 오염된 도로변 퇴적물이 빗물과 반응하거나 회동저수지에 퇴적된 이후 발생할 수 있는 미량원소의 재용출로 인한 이동도를 규명하고자 한다.

2. 연구방법

2.1. 시료채취 및 전처리

부산 지역 회동저수지 집수분지 내 주요 도로망으로는 7번 국도 및 지방도로 등이 있다. 집수분지 내 주요 도로인 7번 국도는 차량통행이 매우 많고 유출수를 배출시키는 배수로가 설치되어 있으며 7번 국도와 집수분지 내 마을을 연결하는 다수의 교량이 수영강에 건설되어 있다. 한편 수영강으로 유입되는 소규모의 지류를 따라 혹은 지류를 관통하는 지방도로가 있으며 회동저수지에 인접한 도로는 비포장 도로이다. 지방도로 중 고리 방향의 지방 도로 역시 비교적 차량 통행이 많은 편이다.

회동저수지 집수분지 내의 차량 통행량을 고려하여 통

행량이 비교적 많은 7번 국도를 중심으로 총 34개 지점에서 2004년 5월과 7월 및 2005년 7월 등 3차례 도로변 퇴적물 시료를 채취하였다(Fig. 1). 도로변 퇴적물은 주로 도로변에 설치된 연석(curb)과 인접한 도로 표면에서 채취하였고(33개) 우수관에서 채취한 퇴적물 시료 1개가 포함된다. 시료채취 방법은 스테인레스 모종삽을 이용하여 한 지점에서 최소 5kg데 이상의 퇴적물을 모아 한 개의 복합시료를 채취하였다. 7번 국도에서는 차량의 속도가 빠른 곳(직선 도로)과 느린 곳(커브 지점 및 신호등 설치 지역) 및 차량통행이 비교적 적은 지역(인근 마을로 진입하는 우회 도로)을 고려하여 20개 지점에서 도로변 퇴적물 시료를 채취하였다. 한편 고리 방향의 지방도로에서 6개, 회동저수지 인접도로에서 2개의 도로변 퇴적물 시료를 채취하였다. 교량에서는 차량의 통행이 많은 한 물교와 임석교를 포함하여 6개의 시료를 채취하였다. 이외에 7번국도 도로변 주변 토양시료 2개를 채취하여 비교하였다. 중금속 함량은 2 mm 체(sieve)로 체질하여 통과한 시료를 대상으로 분석하였다.

2.2. 화학분석

2.2.1 총합량 분석을 위한 화학분석

총합량 분석 방법은 퇴적물에 함유되어 있는 총 중금속 함량을 측정하기 위해 실시되었다. 시료 1 g에 질산(HNO_3) 5 ml를 넣은 뒤 온도 110°C에서 완전히 증발시

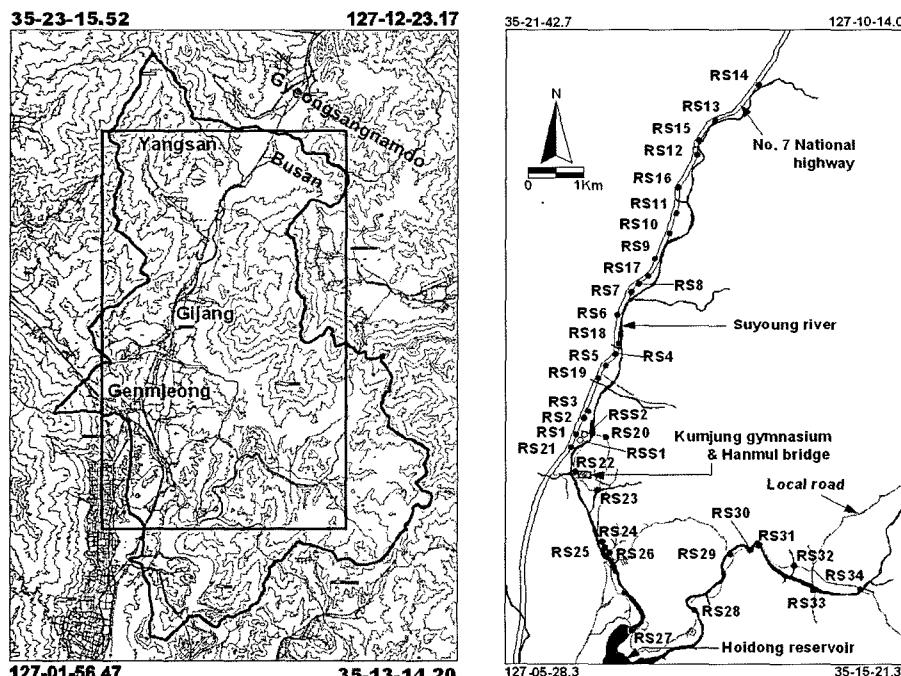


Fig. 1. Sampling sites of roadside sediments within the watershed of Hoidong Reservoir, Busan.

Table 1. Regional total concentrations of trace metals in roadside sediments within the watershed of Hoidong Reservoir, Busan(μg/g)

Metal	Statistics	Whole road	No. 7 National road	Bridge	Local road	Reservoir adjoining road	Roadside soil
As	Mean	7.3	8.3	6.7	6.4	2.1	15
	Median	6.8	8.0	5.3	5.8	2.0	15
	Stdev	5.1	5.2	4.7	5.1	2.5	4.2
	Min	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	12
	Max	28	228	16	18	4.5	18
	CV	0.70	0.62	0.70	0.80	1.16	0.28
Cd	Mean	1.8	1.9	1.7	1.6	1.1	2.5
	Median	1.5	1.8	1.8	1.5	1.3	2.5
	Stdev	0.7	0.8	0.7	0.5	0.5	0.0
	Min	0.5	1.0	1.0	1.0	0.5	2.5
	Max	4.0	4.0	3.0	2.5	1.5	2.5
	CV	0.40	0.40	0.38	0.33	0.43	0.00
Cr	Mean	49	50	36	72	16	27
	Median	43	49	35	42	17	27
	Stdev	49	20	18	108	5.2	0.7
	Min	9.0	14	9.0	18	10	26
	Max	408	96	69	408	21	27
	CV	0.99	0.40	0.50	1.50	0.32	0.03
Cu	Mean	160	192	147	91	88	32
	Median	141	176	107	97	45	32
	Stdev	113	120	107	36	106	2.8
	Min	18	56	44	40	18	30
	Max	795	795	397	157	244	34
	CV	0.71	0.63	0.73	0.40	1.20	0.09
Ni	Mean	30	28	29	40	13	24
	Median	26	28	26	25	14	24
	Stdev	24	9.2	13	52	3.2	0.0
	Min	10	10	16	16	10	24
	Max	205	49	69	205	16	24
	CV	0.80	0.32	0.46	1.31	0.24	0.00
Pb	Mean	131	157	102	107	33	57
	Median	123	146	94	100	34	57
	Stdev	73	77	42	41	4.7	4.2
	Min	26	65	60	54	26	54
	Max	550	550	213	210	37	60
	CV	0.55	0.49	0.41	0.38	0.14	0.07
Zn	Mean	577	733	413	375	112	137
	Median	490	700	375	364	97	137
	Stdev	331	325	193	104	44	0.7
	Min	78	266	186	228	78	136
	Max	1,770	1,770	945	555	176	137
	CV	0.57	0.44	0.47	0.28	0.40	0.01

* abbreviation : n.d.; not detected

킨 후, 과염소산(HClO₄)과 질산(1 : 5 비율)의 혼합물을 10 ml를 넣고 흰색의 연기가 완전히 없어질 때까지 증발시킨다. 이후, 6N HCl를 10 ml를 넣고 30분간 끓이며, 실온까지 냉각시킨 후 0.45 μm로 여과하여 ICP로 분석하였다. 중금속 함량의 분석은 AAS(Atomic Absorption Spectrometry, Perkin Erlmer 5100)를 이용하였다. 전 분석과정에 이용된 탈이온수를 얻기 위해 Milli-Q Millipore system을 사용하였다.

2.2.2 연속추출방법

연속추출법은 하상퇴적물 및 토양의 여러 구성광물과 수반되는 금속원소의 상대적인 결합세기(binding strength)와 물리화학적 환경 변화에 따라 발생될 수 있는 잡재적인 화학반응에 관한 정보를 제공한다. 퇴적물 중에 존재하는 중금속의 화학적 존재형태를 알아보기 위한 분석방법으로 많은 연속추출법이 제시되어 있으나(Kersten and Förstner, 1986; Tessier et al., 1979), 본 연구에서는 Tessier et al.(1979)이 제시한 연속추출법을 이용하여 중금속 원소의 화학적 존재형태를 연구하였다. 각 단계에서 회수된 시료는 다음 단계에서 분석하기에 앞서 탈염수(deionized water)로 세척하여 각 fraction 단계에서의 오염을 최소화하였으며 blank samples로 분석의 정확성을 검증하였다. 연속추출법에 사용된 시료들은 시료의 위치와 총함량을 고려하여 5개를 선택하였고 입도별 중금속의 존재형태 차이를 규명하기 위해 2개의 시료를 5단계(2 mm-200 μm, 200-100 μm, 100-63 μm, 63-20 μm 및 20 μm 이하) 입도로 분리하여 사용하였다.

중금속 함량의 분석은 ICP-AES(Perkins-Elmer Optima 3000XL)를 이용하였으며 분석조건은 RF Power 1300 watt, Plasma Flow 15 L/min, Coolant Flow 0.5 L/min, Nebulizer Flow 0.8 L/min이었다. 사용된 시약은 analytical grade(Prolabo 또는 Merck)였고, ICP 분석시 사용된 비소(As), 카드뮴(Cd), 크롬(Cr), 구리(Cu), 니켈(Ni), 납(Pb) 및 아연(Zn)의 standard metal solution은 1,000 ppm stock solution(Merck)을 희석하여 사용하였다. 전 분석과정에 이용된 탈이온수를 얻기 위해 Milli-Q Millipore system을 사용하였다.

3. 연구결과 및 토의

3.1. 도로변 퇴적물의 미량원소 총함량 분석

부산 회동저수지 주요 도로변 34개 지점에서 채취한 도로변 퇴적물의 미량원소 함량을 분석한 결과, 각각 아연

78-1,770 μg/g(평균 577 μg/g), 납 26-550 μg/g(평균 131 μg/g), 구리 18-795 μg/g(평균 160 μg/g), 니켈 10-205 μg/g(평균 30 μg/g) 및 크롬 9-408 μg/g(평균 49 μg/g)이었으며 각 미량원소의 CV(coefficient of variation) 값은 각각 아연 0.57, 납 0.55, 구리 0.71, 니켈 0.80 및 크롬 0.99로 시료 채취지점에 따라 함량의 변화가 비교적 크다는 것을 지시하고 있다(Table 1). 비소와 카드뮴 함량은 각각 n.d.(not detected)-27.5 μg/g(평균 7.3 μg/g)과 0.5-4.0 μg/g(평균 1.8 μg/g)이었으며 각각의 CV 값은 0.70과 0.40으로 카드뮴은 시료채취 지점에 관계없이 비교적 일정한 함량을 보이고 있는 것으로 분석되었다. 이러한 아연, 납, 구리, 니켈 및 크롬 등 미량원소의 CV 값의 변화가 큰 특성은 지방도로와 회동저수지 인근 비포장도로보다 7번국도와 교량 등에서 이들 미량원소의 함량이 특히 높았고, 7번국도 중에서도 커브길, 과속단속 지점, 횡단보도 등에서 미량원소 함량이 높았던 것을 반영하고 있는 것이며, 7번국도 등 도로에서 자동차의 통행 등과 같은 2차적인 오염원에 의한 이들 미량원소의 오염이 가중되고 있음을 지시한다(Table 1). 한편 오염되지 않은 회동저수지 집수유역 내 하천퇴적물의 미량원소 평균 함량은 구리 23 μg/g, 납 49 μg/g, 아연 133 μg/g, 니켈 16 μg/g, 크롬 16 μg/g, 카드뮴 1.5 μg/g 및 비소 4.9 μg/g이었다. 그러므로 오염되지 않은 회동저수지 집수유역 내 하천퇴적물의 미량원소 평균함량과 비교하면, 집수유역 내 국도 도로변 퇴적물은 구리 7배, 아연 4배, 납과 크롬 3배 및 비소와 니켈이 2배 높은 것으로 나타났으며 카드뮴 함량은 유사하였다.

3.2. 국내와 국외의 도로변 퇴적물, 토양 및 먼지 내 미량원소 함량과 비교

이번 연구에서 회동저수지의 수질에 영향을 미칠 수 있는 7번 국도변 퇴적물의 미량원소 함량을 기준 국내와 국외의 도로변 퇴적물, 먼지 및 토양의 함량과 비교하였다 (Table 2). 7번국도 도로변 퇴적물에 오염된 아연의 함량은 대전시, 의정부시 및 고양시에서 채취한 도로변 토양 및 퇴적물(Chon et al., 1998; Kim et al., 1998)의 아연함량보다 약 2-3배 높았으며, 서울시 도로변 퇴적물의 함량(Lee et al., 2005)보다 크게 낮은 것으로 나타났다. 국외의 경우와 비교하면 프랑스 A-71 고속도로변 토양(Lee et al., 1997), 홍콩(Hong Kong) 및 런던(London)에서 채취한 도로변 토양 및 퇴적물(Wang et al., 1998)에서 분석된 아연함량보다 낮은 것으로 나타났지만, 다른 국외 대도시 도로변 토양에서 채취된 아연함량보다는 높

Table 2. Comparison of individual heavy metal concentrations between domestic and foreign cities in roadside sediments(µg/g)

Cities	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	References
Busan No. 7 national road	1.9	50	192	28	157	733	this study area
Daejon	—	—	47-57	—	52-60	172-214	Kim et al. (1998)
Seoul	6	106	270	—	144	532	Yun et al. (2000)
Seoul	4.3	182	446	90	214	2,665	Lee et al. (2005)
Uijeongbu	1	41	124	29	534	334	Chon et al. (1998)
Koyang	2	43	83	39	86	265	Chon et al. (1998)
Birmingham, UK	2	—	467	41	48	534	Charlesworth et al. (2003)
Coventry, UK	1	—	226	130	47	386	Charlesworth et al. (2003)
London, UK	—	—	86-296	—	233-652	629-2,305	Wang et al. (1998)
Hong Kong	—	—	300-384	—	897-1,344	1,866-2,371	Wang et al. (1998)
Nante, France	1	—	59	—	314	465	Legret and Pagotto (1999)
Sologne, France	3	—	—	—	1,456	2,861	Lee et al. (1997)
Istanbul, Turkey	2	—	209	32	212	521	Sezgin et al. (2003)
Honolulu, Hawaii	—	273	167	177	106	434	Sutherland et al. (2000)
Oslo, Norway	1	—	123	41	180	412	De Miguel et al. (1997)
Madrid, Spain	—	—	188	44	1,927	476	De Miguel et al. (1997)

은 것으로 나타났다(Table 2). 구리의 경우 7번국도 도로변 퇴적물에서 검출된 함량은 대전시(Kim et al., 1998) 및 의정부시와 고양시(Chon et al., 1998)에서 검출되었던 함량보다는 높았지만 서울시 도로변 퇴적물의 함량(Lee et al., 2005)보다는 낮았다. 국외의 경우와 비교하면 영국의 버밍엄(Birmingham)(Charlesworth et al., 2003)과 홍콩(Wang et al., 1998)의 도로변 토양에서 검출된 함량보다는 낮은 구리함량을 보이고 있지만 다른 국외 대도시 도로변 토양에서 검출된 구리함량보다 높은 것으로 나타났다(Table 2). 국내 도로변 퇴적물, 토양 및 먼지에서 검출된 납 함량을 비교하면 가장 높은 함량을 보이는 곳이 의정부시 도로변에서 채취된 시료였으며(Chon et al., 1998), 이번 7번 국도에서 채취된 시료의 납 함량은 대전시(Kim et al., 1998)와 고양시(Chon et al., 1998)에서 채취된 시료에서 검출된 함량보다는 높았다. 국외의 경우와 비교하면 런던과 홍콩의 도로변 토양 및 퇴적물(Wang et al., 1998), 프랑스 A-71 고속도로변 토양(Lee et al., 1997) 및 마드리드(Madrid)(De Miguel et al., 1997) 도로변 퇴적물에 비교하면 매우 낮은 함량을 보이고 있다 (Table 2).

3.3. 미량원소의 지구화학적 존재형태

3.3.1. 7번국도 도로변 퇴적물의 미량원소의 지구화학적 존재형태

도로변 퇴적물(총 5개 시료)에 함유된 카드뮴, 크롬, 구

리, 니켈, 납 및 아연의 지구화학적 존재형태 결과는 각 단계별 용출함량을 합한 후 각 단계에서 용출된 함량을 나누어 단계별 백분율로 계산하였다(Table 3).

아연은 전체 아연 함량의 평균 $51.4 \pm 7.3\%$ (39.6-57.6%)가 비정질 산화철광물형태(F 3)와 수반된 것으로 밝혀졌으며 다음으로는 잔류형태(F 5)와 탄산염광물형태(F 2)로 존재하는 함량이 각각 평균 $22.1 \pm 15.0\%$ (10.2-43.0%) 및 $21.0 \pm 11.5\%$ (7.3-32.6%)로 서로 유사하였다(Table 3). 이 결과는 7번국도변 퇴적물에 존재하는 비정질 산화철광물과 탄산염광물의 침전반응이 2차적인 오염 원인으로 오염된 아연을 고정시키는 주요 메커니즘인 것임을 지시한다. 이는 도로변 퇴적물에 대한 기존 연구결과와 잘 일치한다 (Stone and Marsalek 1996; Lee et al., 1997; Wang et al., 1998; Norrström and Jacks, 1998; Banerjee, 2003; Lee et al., 2005). 유기물 및 황화광물형태(F 4)와 양이온교환형태(F 1)로 존재하는 아연함량은 전체 아연함량의 5% 미만이었다(Table 3).

구리의 지구화학적 존재형태는 유기물 및 황화광물형태가 가장 우세하며 평균 $41.1 \pm 14.5\%$ (22.8-54.2%)이었으며 다른 도로변 퇴적물 및 먼지를 대상으로 연구한 결과와도 일치한다(Lee et al., 1997; Wang et al., 1998; Banerjee, 2003; Charlesworth et al., 2003; Lee et al., 2005). 이는 도로변 퇴적물에서 구리를 고정시키는데 있어서 유기물이 가장 효과적임을 지시한다. 도로변에서 유기물 형태 다음으로 구리를 고정시키는 중요한 역할을 하

Table 3. The results of five-step sequential extraction of metals (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn) in roadside sediments in No. 7 national road. The data are shown as the percentages of the metals extracted during each step (F 1 to F 5) with respect to sum of all five fractions

	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr	Cd
F I (%)	Min	0.3	6.6	0.1	18.1	6.5
	Max	4.6	30.7	1.2	30.6	18.1
	Mean	1.9	14.9	0.7	25.8	11.8
	Median	1.8	12.5	0.7	26.6	10.6
	STD	1.6	9.3	0.4	4.7	4.3
F II (%)	Min	1.3	7.7	7.3	20.0	3.8
	Max	10.6	34.5	32.6	22.7	6.3
	Mean	6.9	17.6	21.0	21.2	4.8
	Median	8.7	18.0	26.6	21.0	4.5
	STD	4.1	10.9	11.5	1.0	0.9
F III (%)	Min	1.3	32.9	39.6	1.6	11.1
	Max	22.2	52.8	57.6	13.6	43.3
	Mean	14.8	45.2	51.4	8.0	30.4
	Median	18.4	49.1	52.6	9.0	32.9
	STD	9.1	7.9	7.3	5.0	12.1
F IV (%)	Min	22.8	4.7	3.5	3.3	4.7
	Max	54.2	10.4	7.1	6.4	10.3
	Mean	41.1	6.5	4.8	4.7	8.0
	Median	49.6	6.1	3.7	5.0	8.5
	STD	14.5	2.3	1.6	1.3	2.1
F V (%)	Min	11.8	5.2	10.2	35.0	31.4
	Max	57.0	29.0	43.0	47.3	55.6
	Mean	35.3	15.8	22.1	40.2	45.0
	Median	39.8	11.9	12.7	41.6	45.3
	STD	18.5	9.7	15.0	5.2	9.6

는 것이 규산염광물 등과 같은 잔류형태인 것으로 확인되었으며 전체 구리 함량의 $35.3 \pm 18.5\%$ (11.8-57.0%)를 차지하는 것으로 확인되었다(Table 3). 이러한 결과는 유기물 수반형태 다음으로 비정질 산화철광물형태 혹은 탄산염광물형태와 수반되는 것으로 알려진 기존의 연구 결과와 다소 차이가 있다(Lee et al., 1997; Wang et al., 1998; Banerjee, 2003; Charlesworth et al., 2003; Lee et al., 2005). 비정질 산화철광물형태 혹은 탄산염광물형태와 수반되는 구리 함량은 각각 전체 함량의 $14.8 \pm 9.1\%$ (1.3-22.2%) 및 $6.9 \pm 4.1\%$ (1.3-10.6%)이었다. 양이온 교환형태로 수반되는 구리의 함량은 평균 $1.9 \pm 1.6\%$ (0.3 - 4.6%)으로 도로변 퇴적물에서는 중요한 존재형태가 아님을 시사하고 있다(Table 3).

7번국도의 도로변에서 채취한 퇴적물의 납 평균 함량도 하천수계 퇴적물의 납 함량보다 2배 이상 높으므로 인위적인 오염에 의해 영향을 받고 있는 것으로 추정된다. 7

번국도 도로변 퇴적물에서 인위적인 납 오염을 고정시키는 것은 비정질 산화철광물형태이었으며, 평균 $45.2 \pm 7.9\%$ (32.9-52.8%)이었다(Table 3). 이러한 결과는 서울시 도로변에서 채취한 퇴적물의 존재형태 연구결과와 잘 일치한다(Lee et al., 2005). 비정질 산화철광물형태 다음으로 중요한 납의 존재형태는 탄산염광물, 잔류형태 및 양이온교환형태이었으며, 각각 $17.6 \pm 10.9\%$ (7.7-34.5%), $15.8 \pm 9.7\%$ (5.2-29.0%) 및 $14.9 \pm 9.3\%$ (6.6-30.7%)으로 유사한 비율을 나타냈다. 구리 및 아연과는 다르게 양이온 교환 형태로 존재하는 납의 함량 비율이 높은 것은 도로변 퇴적물에 함유된 납은 빗물 등과 같이 물과 반응하였을 때 쉽게 용출되어 오염이 확산될 가능성이 상대적으로 높은 것임을 시사하는 것이다. 유기물형태로 존재하는 납은 전체 납 함량의 평균 $6.5 \pm 2.3\%$ (4.7-10.4%)이었다(Table 3).

니켈은 도로변 퇴적물에 오염된 금속원소 중에서 잠재

적으로 생체흡수도(bioavailability)가 높은 원소일 가능성 이 높으며, 양이온교환형태로 존재하는 니켈 함량은 전체 니켈 함량의 평균 $25.8 \pm 4.7\%$ (18.1-30.6%)으로 카드뮴 다음으로 높은 것으로 나타났다(Table 3). 이러한 결과는 서울시에서 채취한 도로변 퇴적물의 존재형태 연구결과와도 잘 일치한다(Lee et al., 2005). 7번국도 도로변 퇴적물에 함유된 니켈은 평균 $40.2 \pm 5.2\%$ (35.0-47.3%)가 잔류형태로 존재하는 것으로 확인되었다. 양이온교환형태 및 잔류형태 다음으로 우세한 니켈의 존재형태는 탄산염광물 형태로 평균 $21.2 \pm 1.0\%$ (20.0-22.7%)이었으나 비정질 산화철광물 및 유기물형태로 존재하는 니켈은 각각 $8.0 \pm 5.0\%$ (1.6-13.6%) 및 $4.7 \pm 1.3\%$ (3.3-6.4%)이었다(Table 3). 도로변 퇴적물에 오염된 니켈이 잔류형태와 양이온교환형태가 우세한 경우는 기존 연구결과에서도 잘 보고된 바 있다(Stone and Marsalek, 1996; Sutherland et al., 2000; Banerjee, 2003; Lee et al., 2005).

카드뮴은 7번 국도에 있는 도로변 퇴적물에서 잠재적인 생체흡수도가 가장 높은 원소인 것으로 나타났으며, 니켈 및 납과 함께 함량은 낮지만 오염확산 및 생태계에 미치는 해로운 영향이 가장 우려되는 원소이다. 양이온교환형태로 존재하는 카드뮴은 전체 함량의 평균 $29.3 \pm 7.0\%$ (17.1-34.0%)으로 가장 우세한 것으로 나타났으며, 다음으로는 탄산염광물 및 비정질 산화철광물 형태가 각각 $22.9 \pm 3.4\%$ (17.1-25.5%) 및 $21.3 \pm 7.0\%$ (17.3-33.7%)로 유사하였다. 그러므로 도로변 퇴적물에 오염된 카드뮴은 상대적으로 이동도(mobility)가 높을 것으로 판단되는 F 1, F 2 및 F 3 단계에서 용출되는 함량이 전체 카드뮴 함량의 평균 73.5%를 차지하였다(Table 3). 이러한 결과는 서울시에서 채취한 도로변 퇴적물에 오염된 카드뮴의 존재형태가 양이온교환형태를 제외한 탄산염광물, 비정질 산화철광물, 유기물형태 및 잔류형태로 균등하게 존재하는 연구결과와 차이가 분명하게 있는 것으로 확인되었으나(Lee et al., 2005) 기존의 다른 연구결과는 유사한 것으로 나타났다(Stone and Marsalek 1996; Lee et al., 1997; Norrström and Jacks, 1998; Sutherland et al., 2000; Banerjee, 2003). 아연과 카드뮴은 지구화학적으로 유사한 이온구조, 이온화에너지 및 electro-negativities를 갖는 것으로 알려져 있으나(Fuge et al., 1993), 이번에 연구된 지구화학적 존재형태 연구결과는 차이가 현저한 것으로 확인되었다.

크롬은 주로 잔류형태로 존재하는 것으로 나타났으며, 전체 함량의 평균 $45.0 \pm 9.6\%$ (31.4-55.6%)이었다(Table 3). 이러한 결과는 서울시 도로변 퇴적물을 대상으로 연구

한 결과와 잘 일치한 것으로 크롬이 주로 규산염광물의 결정격자에 수반된 것임을 지시한다(Lee et al., 2005). 비정질 산화철광물 형태로 존재한 크롬 함량이 평균 $30.4 \pm 12.1\%$ (11.1-43.3%)으로 규산염광물 등 잔류형태로 존재하는 크롬 외에 2차적인 오염으로 인한 크롬은 주로 비정질 산화철광물로 고정되는 것임을 지시하고 있다. 이 외에도 양이온교환형태로 존재한 크롬 함량이 전체 크롬 함량의 $11.8 \pm 4.3\%$ (6.5-18.1%)로 높은 존재 비율을 보이고 있으며, 이와 같은 결과는 기존의 연구결과와 상이한 것이다(Lee et al., 2005).

3.3.2. 7번국도 도로변 퇴적물과 서울시 도로변 퇴적물의 존재형태 비교연구

서울시 도로변에서 채취한 퇴적물의 경우 양이온교환형태로 존재하는 카드뮴의 함량이 매우 낮은 것으로 나타났으나(Lee et al., 2005) 7번국도에 있는 도로변 퇴적물에서는 양이온교환형태가 매우 높아 잠재적인 생체흡수도가 가장 높은 원소인 것으로 나타났으며, 니켈 및 납과 함께 함량은 낮지만 오염확산 및 생태계에 미치는 해로운 영향이 가장 우려되는 원소인 것으로 밝혀졌다. 탄산염광물형태로 존재하는 카드뮴 함량은 두 시료 모두 유사하였으나 7번국도에서 채취한 도로변 퇴적물에서 비정질 산화철광물형태, 유기물형태 및 잔류형태와 수반된 카드뮴 함량의 비율이 모두 서울시 도로변에서 채취한 퇴적물보다 더 낮았다(Fig. 2). 이러한 결과는 서울시에서 채취한 도로변 퇴적물에 오염된 카드뮴보다 7번국도에 오염된 퇴적물의 카드뮴이 약산성의 빗물 등과 반응하였을 때 상대적으로 더 쉽게 용출될 수 있는 것임을 지시하고 있다.

서울시 및 7번국도에서 채취한 도로변 퇴적물 시료에 검출된 크롬은 주로 잔류형태와 비정질 산화철광물형태로 존재하는 것으로 나타나 두 시료 모두 유사한 것으로 나타났으나 7번국도에서 채취한 퇴적물에 비정질 산화철광물형태로 존재하는 크롬 함량이 더 높으며 잔류형태로 존재하는 크롬은 서울시에서 채취한 퇴적물에 더 높은 것으로 나타났다. 서울시에서 채취한 퇴적물의 경우 양이온교환형태로 존재한 크롬 함량이 검출되지 않은 반면에 7번국도에서 채취한 퇴적물에서는 전체 크롬 함량의 약 12% 가 검출되어 기존의 연구결과(Lee et al., 2005)와 상이한 존재형태를 갖는 것으로 나타났다(Fig. 2).

구리의 경우 두 시료에서 모두 유기물 및 황화광물형태가 가장 우세하다는 것과 양이온교환형태로 존재하는 구리의 존재형태가 다른 존재형태보다 월등하게 미약하다는 결과는 공통된 연구결과이다. 그러나 7번국도의 도로변에

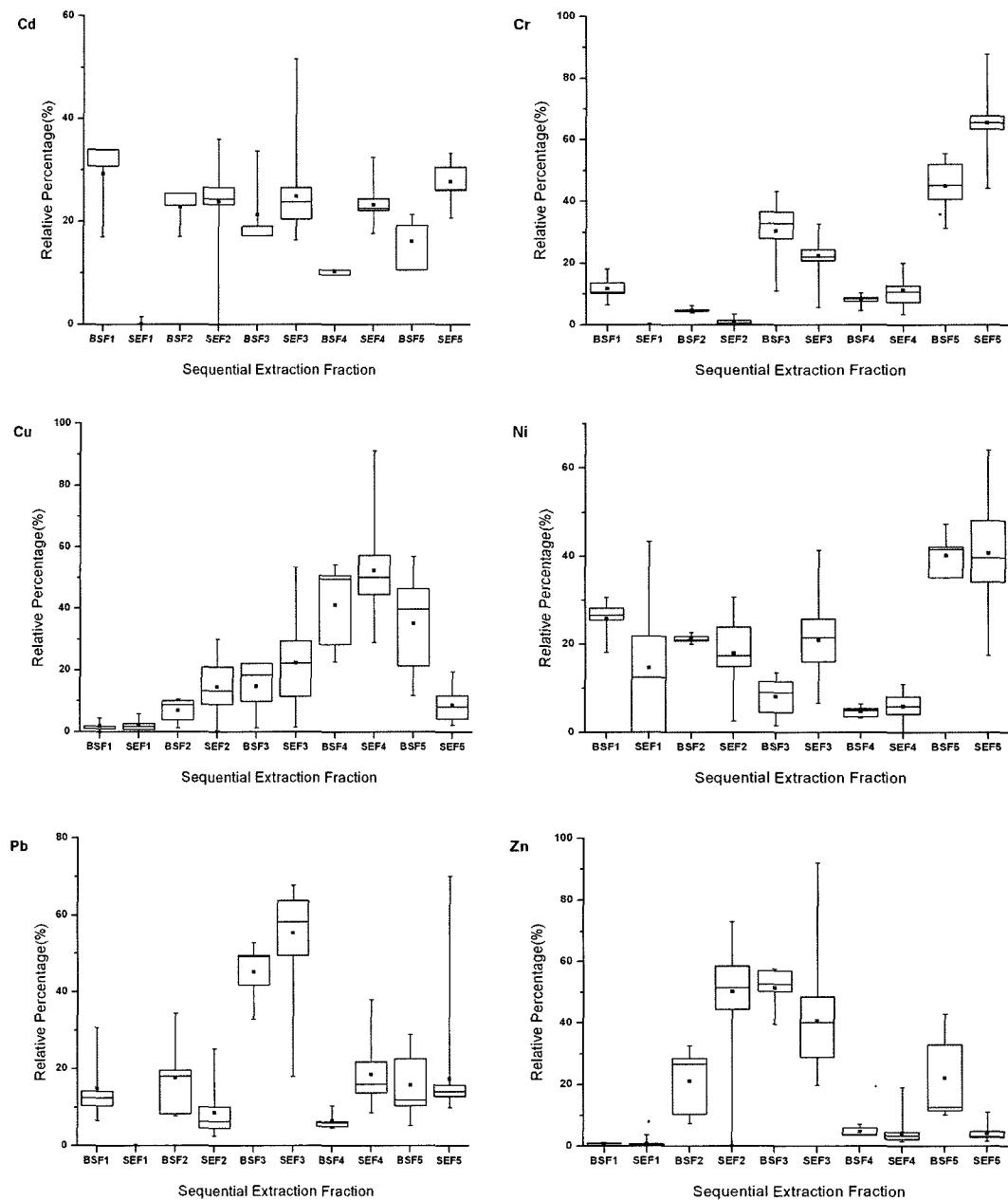


Fig. 2. Solid phase partitioning of trace metals within different fractions of roadside sediments from Busan No. 7 National road, compared to those of data from roadside sediments from Seoul (BSF: Busan sample, SEF: Seoul sample).

서는 유기물형태 다음으로 구리를 고정시키는 중요한 역할을 하는 것이 규산염광물 등과 같은 잔류형태인 것으로 확인되었으나 서울시에서 채취한 퇴적물의 경우에는 비정질 산화철광물형태이라는 점이 가장 큰 차이라 할 수 있다. 또한 비정질 산화철광물형태와 탄산염광물형태와 수반되는 구리 함량 비율은 서울시에서 채취한 퇴적물이 7번 국도에서 채취한 시료보다 더 큰 것으로 나타났다 (Fig. 2).

니켈(Ni)은 서울시 및 7번국도에서 채취한 도로변 퇴적

물에서 공통으로 양이온교환형태로 존재하는 니켈의 함량 비율이 높아 잠재적으로 생체흡수도가 높은 원소인 것으로 확인되었다. 서울시에서 채취한 도로변 퇴적물과 비교할 때, 7번국도 도로변 퇴적물에 함유된 니켈은 비정질 산화철광물로 존재하는 니켈은 적고 양이온교환형태로 존재하는 니켈은 큰 것으로 확인되었다(Fig. 2).

7번국도 도로변 퇴적물에 함유된 납의 존재형태는 서울시에서 채취한 도로변 퇴적물의 존재형태와 유사한 것으로 확인되었으며, 비정질 산화철광물형태로 존재형태가 우

세하다는 것은 일치된 결과이었으나 서울시에서 채취한 도로변 퇴적물보다는 탄산염광물형태와 양이온교환형태로 존재하는 납의 비율이 상대적으로 큰 것으로 나타났다 (Fig. 2).

서울시 도로변에서 채취한 퇴적물에서 가장 우세한 아연의 존재형태는 탄산염광물형태로 존재하는 것인데 반해 7번국도에서 채취한 도로변 퇴적물에서는 비정질산화철광

불형태로 존재하는 아연이 가장 우세하다는 점이 가장 큰 차이점이다. 그러나 두 시료에서 모두 비정질산화철광물과 탄산염광물로 존재하는 아연이 전체 아연 함량의 70%를 넘는다는 점은 공통된 결과이며, 이는 도로변 퇴적물에 존재하는 비정질 산화철광물과 탄산염광물의 침전반응이 2차적인 오염 원인으로 오염된 아연을 고정시키는 주요 메커니즘이 것임을 지시한다. 한편 7번국도에서 채취

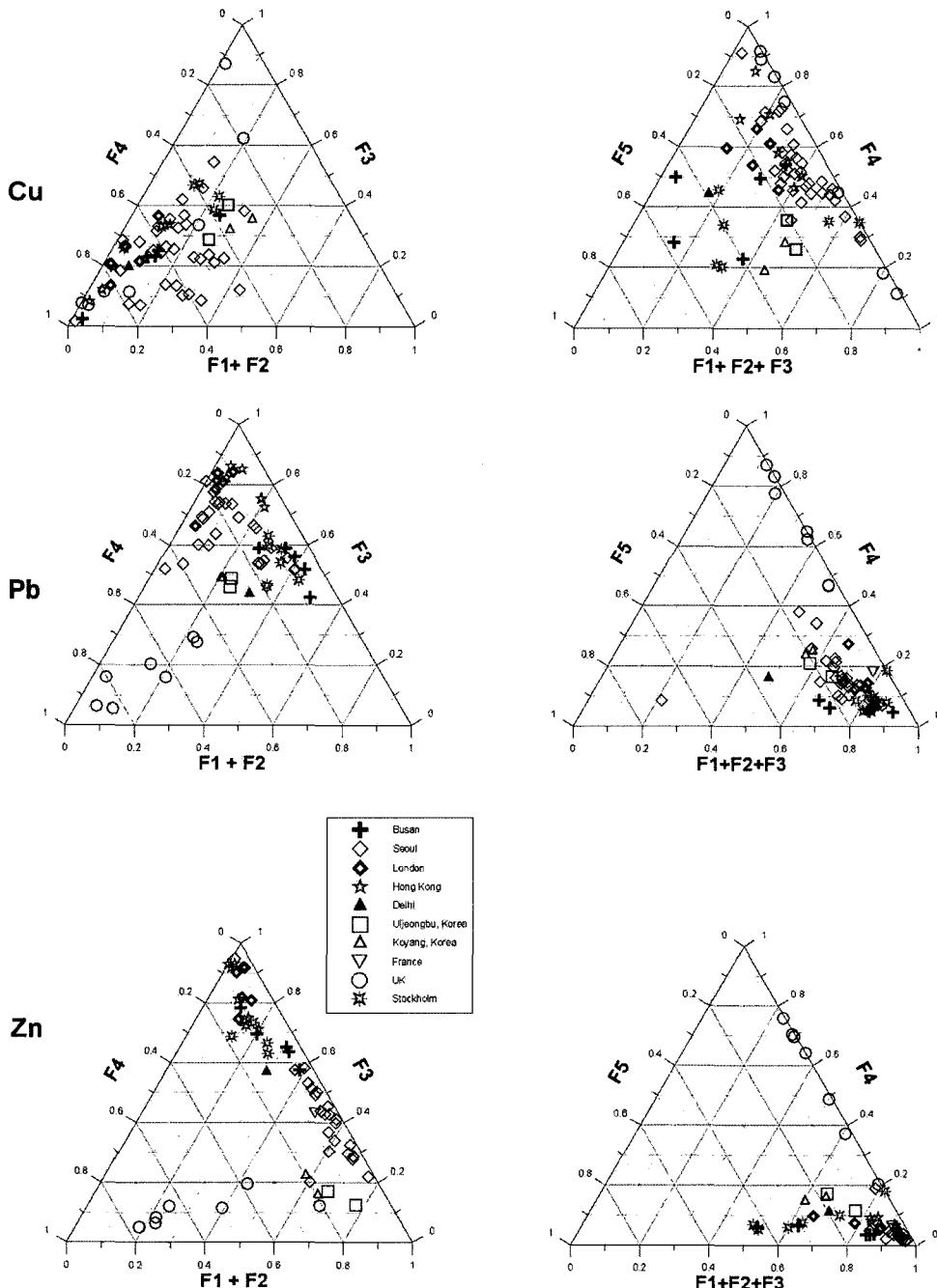


Fig. 3. Ternary diagram for partitioning of Cu, Pb, and Zn in Seoul roadside sediments. For comparison, available literature data (Lee et al., 1997; Chon et al., 1998; Norrström and Jacks, 1998; Wang et al., 1998; Banerjee, 2003; Charlesworth et al., 2003) are also shown.

한 퇴적물에는 잔류형태로 존재하는 아연의 비율이 서울시에서 채취한 도로변 퇴적물보다 더 큰 것으로 나타났다 (Fig. 2).

3.3.3. 국내외 지구화학적 존재형태 연구 결과와 비교
 국내 및 국외의 도로변 퇴적물 및 먼지에 대한 구리, 납 및 아연의 지구화학적 존재형태 연구 결과를 비교하기 위하여 다음 Fig. 3에 삼성분계 다이어그램을 이용하여 도시하였다. 구리의 경우, 서울시에서 채취한 도로변 퇴적물은 F 4 단계에서 용출된 구리 함량의 비율이 홍콩 (Wang et al., 1998)과 영국의 코번트리(Coventry) (Charlesworth et al., 2003)와 유사한 것으로 나타났으나 (Lee et al., 2005) 7번국도에서 채취한 도로변 퇴적물은 한국의 의정부시 및 고양시(Chon et al., 1998)의 도로변 퇴적물 및 토양과 유사한 것으로 해석되었으며 국외의 자료와 비교한 결과 F 5의 비율이 조금 더 증가한 델리 (Delhi)(Banerjee, 2003)와 스톡홀름(Norrström and Jacks, 1998)의 자료와 유사한 것으로 해석된다. 그러므로 7번국도에서 채취한 도로변 퇴적물의 구리는 쉽게 흡수가 가능한 금속(easily available metal)은 아닌 것으로 해석된다 (Fig. 3).

7번국도에서 채취한 도로변 퇴적물에 존재하는 납는 서울시에서 채취한 도로변 퇴적물(Lee et al., 2005)과 홍콩과 런던(Wang et al., 1998; Charlesworth et al., 2003)의 도로변 토양 및 퇴적물보다는 F 3 비율보다는 낮은 경향이 관찰된 반면에 스톡홀름(Norrström and Jacks, 1998)의 자료와는 잘 일치하는 것으로 해석된다. 또한 7번국도에서 채취한 도로변 퇴적물에서도 F 4와 F 5와 수반된 납의 비율이 낮은 경향이 관찰되었고, 이 결과는 서울시 도로변 퇴적물(Lee et al., 2005), 프랑스 A-71 고속도로변 퇴적물(Lee et al., 1997) 및 영국의 코번트리와 런던(Charlesworth et al., 2003), 홍콩(Wang et al., 1998) 및 스톡홀름(Norrström and Jacks, 1998)과 유사한 결과이었다(Fig. 3).

아연(Zn)의 경우, 비정질산화철광물형태(F 3)로 존재하는 아연의 함량은 런던과 홍콩(Wang et al., 1998; Charlesworth et al., 2003), 델리(Banerjee, 2003)와 스톡홀름(Norrström and Jacks, 1998)의 자료와 유사한 것으로 해석되었으나, 서울시 도로변에서 채취한 퇴적물(Lee et al., 2005)과 의정부시와 고양시에서 채취한 도로변 토양 및 퇴적물(Chon et al., 1998)보다는 상대적으로 더 높은 것으로 분석되었다. 또한 F 5와 수반된 아연의 함량비율은 의정부시, 고양시, 델리 및 스톡홀름과 유사한 것

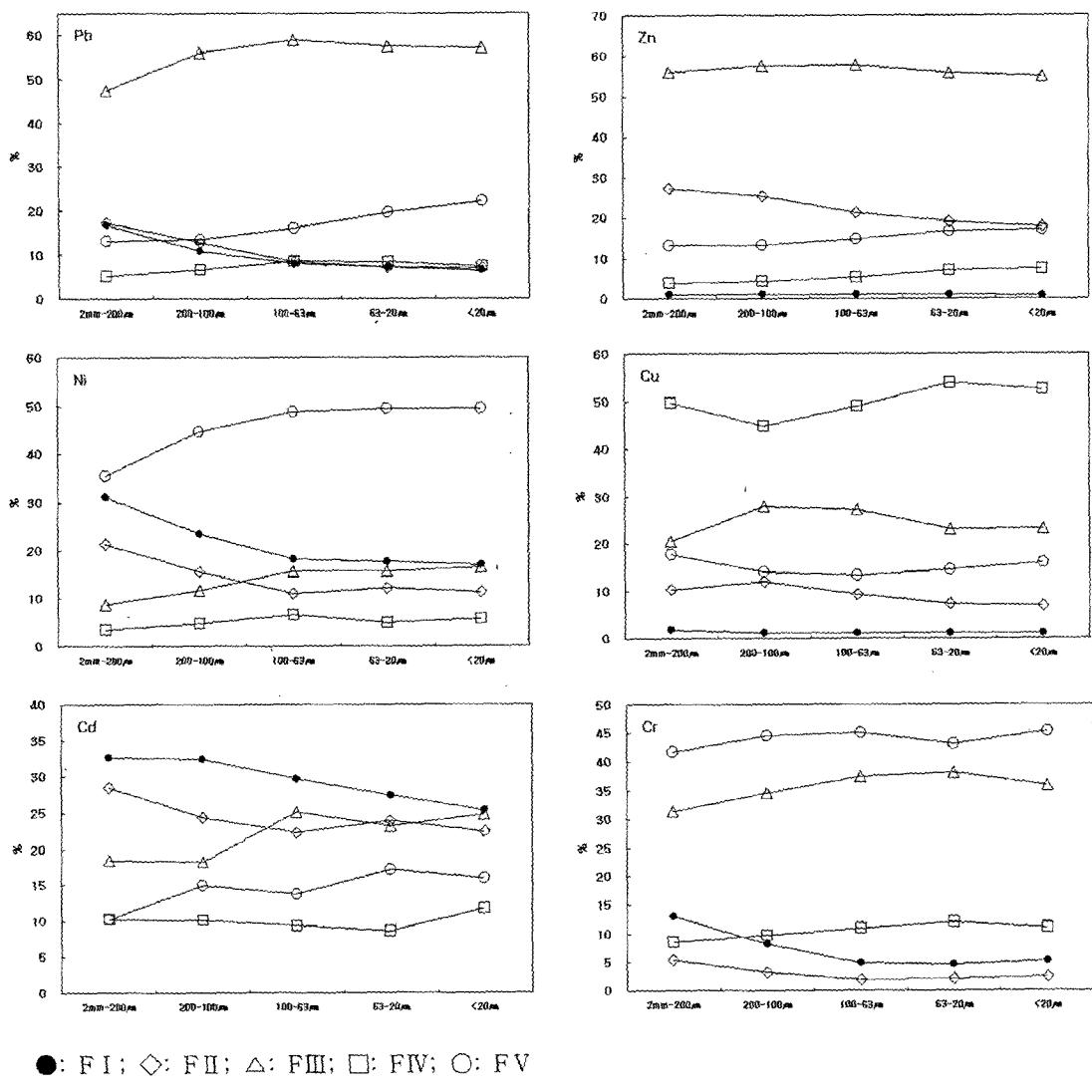
으로 해석되었다(Chon et al., 1998; Norrström and Jacks, 1998; Banerjee, 2003). 7번국도에서 채취한 도로변 퇴적물의 F 1과 F 2와 수반된 아연의 함량은 서울시 도로변에서 채취한 퇴적물(Lee et al., 2005)과 의정부시와 고양시에서 채취한 도로변 토양 및 퇴적물(Chon et al., 1998)보다는 상대적으로 더 낮은 것으로 분석되었으며, 런던과 홍콩 (Wang et al., 1998; Charlesworth et al., 2003), 델리 (Banerjee, 2003)와 스톡홀름(Norrström and Jacks, 1998)의 자료와 유사한 것으로 해석되었다. 이는 7번국도에서 채취한 도로변 퇴적물이 서울시에서 채취한 도로변 퇴적물보다 이동도 및 생체흡수도가 낮을 것으로 평가된다(Fig. 3).

3.3.4. 입도분리 시료에 대한 미량원소의 지구화학적 존재형태

7번 국도에서 채취한 도로변 퇴적물 시료의 입도에 따른 미량원소의 지구화학적 존재형태 차이를 밝히고자 RS 1과 RS 12번 시료에 대하여 2 mm-200 μm, 200-100 μm, 100-63 μm, 63-20 μm 및 < 20 μm로 퇴적물의 입도를 분리한 후, 각 입도별 금속의 지구화학적 존재형태를 분석하였다. 두 시료의 입도별 금속의 지구화학적 존재형태 분석결과 서로 유사한 경향을 보이므로 두 시료의 존재형태 분석결과의 평균값을 이용하여 정리하였다(Fig 4). 지구화학적 존재형태 결과는 각 단계별 용출함량을 합한 후 각 단계에서 용출된 함량을 나누어 단계별 백분율로 계산하였다.

구리의 경우 도로변 퇴적물의 입도 차이와 관계없이 유기물형태(F 4)가 가장 우세하였으며, 2 mm-63 μm 입도에서는 유기물 수반형태가 44-49%이다가 63- < 20 μm 입도에서는 유기물 수반형태가 52-54%로 증가하였다. 비정질 산화철광물형태(F 3)로 존재하는 구리의 비율은 200-63 μm 입도의 퇴적물에서 가장 높았으며(27-28%), 다른 입도에서는 20-23%이었다. F 5와 수반된 구리의 함량 비율이 가장 낮은 입도는 100-63 μm이었으며(13.4%) 입도가 감소할수록 F 5와 수반된 구리 함량비율이 증가하였다. F 2와 수반된 구리 함량 비율은 2 mm-100 μm 입도에서 10-12%로 가장 높았으며, 입도가 작을수록 감소하는 경향이 관찰되었다. F 1과 수반된 형태의 구리 함량 비율은 전반적으로 1.1-1.8%로 일정한 경향이 있다 (Fig 4).

도로변 퇴적물의 입도 차이와 관계없이 가장 우세한 납의 존재형태는 비정질산화철광물형태(F 3)이었으며, 2 mm-200 μm 입도에서 47%로 가장 낮은 함량비율을 보



●: F I; ◇: F II; △: F III; □: F IV; ○: F V

Fig. 4. Solid phase partitioning of trace metals in different size fractions of roadside sediments from No. 7 National road.

이고 200-<20 μm 입도에서 납의 함량비율은 56-59% 이었다. F 1과 F 2와 수반된 납의 형태는 입도가 가장 큰 2 mm-200 μm 사이에서 17%로 가장 높은 비율을 보이다가 입도가 감소하면서 점진적으로 최소 6%까지 감소하는 특징이 관찰되었다. F 5와 F 4와 수반된 납 함량비율은 2 mm-200 μm 사이에서 각각 13%와 5%로 가장 낮은 비율을 보이다가 입도가 감소하면서 점진적으로 각각 최대 22%와 8%까지 증가하였다. 즉 입도가 감소할수록 양이온교환형태와 탄산염광물형태로 존재하는 Pb의 비율은 감소하는데 반해 전류형태와 유기물 수반형태로 존재하는 Pb의 비율은 증가하는 경향이 뚜렷하였다(Fig 4).

도로변 퇴적물의 입도 차이에 따른 아연의 존재형태 비율을 조사한 결과 납과 유사하게 비정질 산화철광물(F 3)과 수반된 아연이 가장 우세한 것으로 나타났다. F 3과

수반된 아연은 200-63 μm 사이 입도에서 57-58%로 가장 높은 비율을 보이고 있으며, 이외 다른 입도에서는 55-56%를 차지하는 것으로 나타났다. F 2와 수반된 아연의 형태는 입도가 가장 큰 2 mm-200 μm 사이에서 26%로 가장 높은 비율을 보이다가 입도가 감소하면서 점진적으로 최소 19%까지 감소하였다. 그러나 F 4와 F 5와 수반된 아연의 함량비율은 2 mm-200 μm 사이에서 각각 4%와 13%로 가장 낮은 비율을 보이다가 입도가 감소하면서 각각 최대 7%와 17%까지 증가하였다. 양이온교환형태(F 1)로 수반된 아연 함량 비율은 입도의 차이에 따른 변화가 없었으며 전체 함량의 약 1% 정도를 차지하였다(Fig 4).

도로변 퇴적물에 함유된 니켈의 입도별 함량비율을 검토한 결과 가장 우세한 존재형태는 전류형태(F 5)이었으

며 2 mm-200 μm 에서 가장 낮은 35%를 기록하였으며 입도가 감소할수록 증가하여 최대 49%까지 기록하였다. 비정질 산화철광물 수반형태(F 3)로 존재하는 니켈 함량도 2 mm-200 μm 에서 가장 낮은 9%이었으며 입도가 감소할수록 증가하여 최대 16%까지 증가하였다. 이와 반대로 양이온교환형태(F 1)와 탄산염광물형태(F 2)로 존재하는 니켈은 입도가 가장 큰 2 mm-200 μm 사이에서 각각 31%와 21%로 가장 높은 비율을 보이다가 입도가 감소하면서 각각 최소 17%와 11%까지 감소하였다. F 4 와 수반된 형태의 니켈 함량 비율은 100-63 μm 에서 6%로 가장 높은 비율을 보였으며 다른 입도에서는 3-5%를 보였다(Fig 4).

도로변 퇴적물에 함유된 크롬의 존재형태 중 가장 중요한 형태는 잔류형태가 가장 우세한 존재형태이며, 잔류형태, 비정질산화철광물형태 및 유기물수반형태로 수반된 크롬은 퇴적물의 입도가 감소할수록 일반적으로 각 존재형태 비율이 각각 최소 42%, 31%와 9%에서 최대 45%, 38% 및 12%까지 증가되는 것이 관찰되었다. 다만 비정질 산화광물형태와 유기물형태와 수반된 크롬은 <20 μm 의 입도에서 크롬의 함량 비율이 다시 낮아졌다. 그러나 양이온교환형태와 탄산염광물 형태로 수반된 크롬은 2 mm-200 μm 사이에서 각각 13%와 5%로 가장 높은 비율을 보이다가 입도가 감소하면서 각각 최소 5%와 2%까지 감소하였다(Fig 4).

7번국도 도로변 퇴적물에 함유된 카드뮴은 주로 양이온교환형태로 존재하는 것으로 밝혀졌으며 2 mm-200 μm 입도에서 33%로 가장 높은 비율을 보이다가 입도가 감소하면서 <20 μm 의 입도에서 25%의 용출비율을 보였다. 이와 같은 경향은 탄산염광물 형태로 존재하는 카드뮴의 경우에서도 관찰되었으며, 2 mm-200 μm 입도에서 28%로 가장 높은 비율을 보이다가 <20 μm 의 입도에서 22%의 용출비율을 보였다. 비정질 산화철광물 형태로 수반된 카드뮴은 100-63 μm 의 입도에서 25%로 가장 높은 용출비율을 보였으며 2 mm-100 μm 의 입도에서는 약 18%, 63- $<20 \mu\text{m}$ 입도에서는 23-24%의 용출비율을 보였다. 잔류형태와 유기물 수반형태로 존재하는 카드뮴은 입도에 따른 뚜렷한 변화양상이 관찰되지 않았으며, 각각 10-17%와 8-12%의 용출비율 범위내에서 불규칙한 변화가 관찰되었다(Fig 4).

3.4. 연속추출결과의 환경적인 의미

토양과 퇴적물에서 금속원소의 이동도와 생체흡수도는 일반적으로 연속추출법의 단계가 증가할수록(즉, F 1단계

에서 F 5단계) 감소한다는 것으로 알려져 있으며, 이는 연속추출법의 F 1단계에서 F 5단계까지 사용하는 단계별 반응용액의 반응도(reactivity)가 크게 증가하기 때문이다 (Tessier et al., 1979; Hickey and Kittrick, 1984 Banerjee, 2003; Lee et al., 2005). 양이온교환형태와 탄산염광물 형태의 합을 고려하면, 7번국도변 도로변 퇴적물에서 분석된 각 금속원소의 상대적인 이동도와 생체흡수도는 다음의 순서로 감소하는 경향이 관찰되었다: 카드뮴 > 니켈 > 납 > 아연 > 크롬 > 구리. 7번국도변 도로변 퇴적물에서의 각 금속원소의 지구화학적 존재형태 연구에서 얻은 정보를 종합하면(즉 F 1과 F 2에서 용해된 각 금속의 함량) 산성비 등 약산성의 반응용액과 반응하였을 경우 잠재적으로 약 9% 이하의 구리, 17%의 크롬, 22%의 아연, 32%의 납, 47%의 니켈 및 52%의 카드뮴이 용해될 것으로 추정된다. 환원-산성 환경에서는 납, 아연 및 카드뮴의 70% 이상이 용해될 것으로 추정된다. 강우산도 5.0 이하의 산성비가 내릴 경우 7번 국도에서 채취한 도로변 퇴적물과 산성비가 반응하여 용해될 중금속 원소의 함량은 아연 125 $\mu\text{g/g}$, 납 42 $\mu\text{g/g}$ 및 카드뮴 0.9 $\mu\text{g/g}$ 일 것으로 추정된다. 실제로 1994년부터 2004년까지 측정된 빗물의 부산지역의 월별 강우산도 평균값은 4.3-6.6 이었다(환경부, 2005).

그러므로 7번국도변에 있는 도로변 퇴적물이 도로에 인접한 수영강으로 유입될 경우 용해반응으로 인한 잠재적인 아연, 납 및 카드뮴 등의 중금속 오염이 우려되므로 장기적인 수질 모니터링이 필요하다고 판단된다. 더욱이 7번국도에서 유입된 도로변 퇴적물이 회동저수지에 유입되어 퇴적될 경우 산화반응에 의한 용해반응 뿐만 아니라 환원성 용해반응도 발생하게 될 것이고, 이 경우 F 3 단계에 수반된 중금속 함량까지 용해될 수 있으므로 수질에 크게 영향을 미칠 수 있을 것이다. 니켈의 경우에는 전체 함량의 47%가 약산성의 물과 반응하여 쉽게 용해될 수 있는 존재형태를 보이고 있으나 7번국도 도로변 퇴적물의 니켈 함량이 평균 30 $\mu\text{g/g}$ 으로 이중에 용해될 수 있는 함량은 약 14 $\mu\text{g/g}$ 으로 추정된다. 그러나 구리와 크롬은 주로 F 4와 F 5단계와 수반되어 존재하므로 물과 반응하여 쉽게 용해되지 않고 수환경에도 큰 영향을 미치지는 않을 것으로 판단된다. 약산성의 빗물 등과 반응하여 용해된 중금속은 직·간접적으로 수영강으로 유입될 수 있으며 최종적으로는 회동저수지의 수질에 일시적으로 해로운 영향을 미칠 수 있으므로 도로변 퇴적물이 수영강과 회동저수지로 직접 유입될 수 없도록 사전제어 및 관리기술의 적용이 필요하다.

4. 결 론

부산 화동저수지 집수유역 내 국도에서 채취한 도로변 퇴적물의 미량원소 함량을 분석한 결과, 아연(평균 577 $\mu\text{g/g}$), 납(평균 131 $\mu\text{g/g}$) 및 구리(평균 160 $\mu\text{g/g}$)의 함량이 높았다. 오염되지 않은 화동저수지 집수유역 내 하천퇴적물의 미량원소 평균함량과 비교하면, 집수유역 내 국도 도로변 퇴적물은 구리가 7배, 아연이 4배, 납과 크롬이 3배, 비소와 니켈이 2배 높은 것으로 나타났으며, 카드뮴 함량은 유사하였다. 그러므로 이번 자료는 7번국도 도로변 퇴적물이 인위적인 기원에 의하여 상당량 오염되고 있음을 보여주고 있으며, 도로변 거주민 및 보행자의 건강을 위협할 수 있을 것으로 추정되었다.

연속추출방법에 의한 존재형태 연구결과, 각각 전체 함량의 29.3%와 25.8%가 이온교환형으로 존재하는 카드뮴과 니켈을 제외하면 대부분의 금속원소는 이온교환형태로 존재하는 양이 크지 않았으며, 아연 (51%)과 납(45.2%)은 주로 비정질산화광물형태, 구리는 유기물형태, 카드뮴은 양이온교환형태, 크롬과 니켈은 잔류형태가 우세하였다. 양이온교환형태와 탄산염광물과 수반된 형태의 금속함량 비율을 고려하면, 금속의 상대적인 이동도는 카드뮴 > 니켈 > 납 > 아연 > 크롬 > 구리의 순서로 감소한다. 입도 차이에 따른 미량원소 존재형태를 연구한 결과, F 1에서 납, 니켈, 크롬 및 카드뮴은 입자의 크기가 감소함에 따라 용출함량의 비율이 감소하는 경향을 보이며, 구리, 아연은 입도에 따른 차이가 없다. F 2에서 입도에 따른 중금속의 존재형태는 입도가 감소할수록 감소하고 있고, F 3에서는 입도가 작아짐에 따라 미량원소의 용출함량 비율이 증가하다가 100-63 μm 를 경계로 감소하는 것으로 관찰된다. 입도에 따른 유기물의 구리, 납, 아연, 니켈 및 크롬의 존재형태 비율은 입도의 크기가 감소함에 따라 대체로 증가하는 경향이 관찰되지만, 카드뮴은 63-20 μm 까지 감소한 후 다시 증가하는 경향을 보인다. 잔류형태로 존재하는 중금속의 비율은 입도의 크기가 감소함에 따라 대체로 그 함량비율이 증가하는 경향을 보인다. 따라서 도로변 퇴적물이 수영장과 화동저수지에 유입되어질 때, 입자의 크기와 입도별 존재형태를 고려한 적절한 관리가 요구되어진다.

총합량 자료로 볼 때 도로변 퇴적물에 함유된 아연함량이 해로운 정도로 오염되었다 할지라도 금속의 존재형태에 관한 자료는 부산 지역의 강우산도를 고려하면 카드뮴, 니켈 및 납이 도로 유출수에 용존 상태로 오염확산이 가장 우려된다. 따라서 도로변 퇴적물이 수영장으로 유입되어짐에 따라 중금속의 잠재적인 이동 확산에 대한 수질 관

리가 요구되어진다. 또한, 이 도로변 퇴적물이 화동저수지에 유입되어지면 이온교환형태와 탄산염광물형태에 대한 용해반응과 함께 환원성 용해반응이 발생하므로 비정질 산화철광물 형태로 존재하는 비율이 우세한 아연에 대한 관리도 요구되어진다.

사 사

이 연구는 한국지질자원연구원 기관고유사업(대도시 지질환경오염개선 관리기술 연구: 부산지역, OAA2004020-2005(2))의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 환경부, 2005, 대기환경연보(2004).
- Banerjee, A.D.K., 2003, Heavy metal levels and solid phase speciation in street dusts of Delhi, India, *Environ. Pollut.*, **123**, 95-105.
- Belzile, N., Lecomte, P., and Tessier, A., 1989, Testing readsorption of trace elements during partial chemical extraction of bottom sediments, *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 1015-1020.
- Charlesworth, S., Everett, M., McCarthy, R., Ordóñez, A., and de Miguel, E., 2003, A comparative study of heavy metal concentration and distribution in deposited street dusts in a large and a small urban area: Birmingham and Coventry, West Midlands, UK, *Environ. International*, **29**, 563-573.
- Chon, H.T., Kim, K.W., and Kim, J.Y., 1995, Metal contamination of soils and dusts in Seoul Metropolitan city, Korea, *Environ. Geochem. Health*, **17**, 139-146.
- Chon, H.T., Ahn, J.S., and Jung, M.C., 1998, Seasonal variations and chemical forms of heavy metals soils and dusts from the satellite cities of Seoul, Korea, *Environ. Geochem. Health*, **20**, 77-86.
- De Miguel, E., Llamas, J.F., Chacon, E., Berg, T., Larssen, S., Roystet, O., and Vadset, M., 1997, Origin and patterns of distribution of trace elements in street dust: unleaded petrol and urban lead, *Atmos. Environ.*, **31**, 2733-2740.
- Dietrich, K.N., Succop, P.A., Bornschein, R.L., Kraft, K.M., Berger, O., Hammond, P.B., and Buncher, C.R., 1990, Lead exposure and neurobehavioral development in later infancy, *Environ. Health Perspect.*, **89**, 13-19.
- Fuge, R., Pearce, F.M., Pearce, N.J.G., and Perkins, W.T., 1993, Geochemistry of Cd in the secondary environment near abandoned metalliferous mines, Wales, *Appl. Geochem. Suppl.*, **2**, 29-35.
- Harrison, R.M., Laxen, D.P., and Wilson, S.J., 1981, Chemical

- associations of lead, cadmium, copper, and zinc in street dusts and roadside soils, *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 1378-1383.
- Hewitt, C.N. and Rashed, M.B., 1990, An integrated budget for selected pollutants for a major rural highway, *Sci. Total Environ.*, **93**, 375-384.
- Hickey, M.G. and Kittrick, J.A., 1984, Chemical partitioning of cadmium, copper, nickel and zinc in soils and sediments containing high levels of heavy metals, *J. Environ. Qual.*, **13**, 372-376.
- Hughes, L.S., Cass, G.R., Gore, J., Ames, M., and Olmez, I., 1998, Physical and chemical characterization of atmospheric ultrafine particles in the Los Angeles area, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1153-1161.
- Hursthouse, A.S., 2001, The relevance of speciation in the remediation of soils and sediments contaminated by metallic elements-an overview with specific examples from central Scotland, *J. Environ. Monitor.*, **3**, 49-60.
- Kersten, M. and Förstner, U., 1986, Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediment, *Water Sci. Technol.*, **18**, 121-130.
- Kheboian, C. and Bauer, C.F., 1987, Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments, *Anal. Chem.*, **59**, 1417-1423.
- Kim, K.W., Myung, J.H., Ahn, J.S., and Chon, H.T., 1998, Heavy metal contamination in dusts and stream sediments in the Taejon area, Korea, *J. Geochem. Explor.*, **64**, 409-419.
- Lee, P.K., Baillif, P., Touray, J.C., and Ildefonse, J.P., 1997, Heavy metal contamination of settling particles in a retention pond along the A-71 motorway in Sologne, France, *Sci. Total Environ.*, **201**, 1-15.
- Lee, P.K. and Touray, J.C., 1998, Characteristics of polluted artificial soil localized on a motorway border and effects of acidification on the leaching behavior of heavy metals(Pb, Zn, Cd), *Water Res.*, **32**, 3425-3435.
- Lee, P.K., Yu, Y.H., Yun, S.T., and Bernhard Mayer, 2005, Metal contamination and solid phase partitioning of metals in urban roadside sediments, *Chemosphere*, **60**, 672-689.
- Legret, M. and Pagotto, C., 1999, Evaluation of pollutant loadings in the runoff waters from a major rural highway, *Sci. Total Environ.*, **235**, 143-150.
- Namdeo, A.K., Colls, J.J., and Baker, C.J., 1999, Dispersion and re-suspension of fine and coarse particulates in an urban street canyon, *Sci. Total Environ.*, **235**, 3-13.
- Norrström, A.C. and Jacks, G., 1998, Concentration and fractionation of heavy metals in roadside soils receiving de-icing salts, *Sci. Total Environ.*, **218**, 161-174.
- Nriagu, J.O. and Pacyna, J.M., 1988, Quantitative assessment of world-wide contamination of air, water and soils by trace metals, *Nature* **333**, 134-139.
- Schwartz, J., Dockery, D.W., and Neas, L.M., 1996, Is daily mortality associated specifically with fine particles?, *Air Waste Manage Assoc.*, **46**, 927-939.
- Sezgin, N., Ozcan, H.K., Demir, G., Nemlioglu, S., and Bayat, C., 2003, Determination of heavy metal concentrations in street dusts in Istanbul E-5 highway, *Environ. International*, **29**, 979-985.
- Stone, M. and Marsalek, J., 1996, Trace metal composition and speciation in street sediments: Saultste, Marie, Canada, *Water Air Soil Pollut.*, **87**, 149-169.
- Sutherland, R.A. and Tack, F.M.G., 2000, Metal phase associations in soils from an urban watershed, Honolulu, Hawaii, *Sci. Total Environ.*, **256**, 103-113.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.*, **51**, 844-851.
- Wang, W.H., Wong, M.H., Leharne, S., and Fisher, B., 1998, Fractionation and biotoxicity of heavy metals in urban dusts collected from Hong Kong and London, *Environ. Geochem. Health*, **20**, 195-198.
- Wróbel, A., Rokita, E., and Maehaut, W., 2000, Transport of traffic-related aerosols in urban areas, *Sci. Total Environ.*, **257**, 199-211.
- Yun, S.T., Choi, B.Y., and Lee, P.K., 2000, Distribution of heavy metals (Cr, Cu, Zn, Pb, Cd, As) in roadside sediments, Seoul Metropolitan City, Korea, *Environ. Technol.*, **21**, 989-1000.