

저질이 천연수중 구리와 카드뮴의 화학종 분포에 미치는 영향

이군자 · 박청길*

동명전문대학 식품가공과 · *부산수산대학교 환경공학과
(1992년 12월 20일 접수)

Influence of Sediment on the Chemical Speciation of Copper and Cadmium in an Aquatic System

Goon-Ja Lee and Chung-Kil Park*

Department of Food Technology, Dongmyung Junior College, Pusan, 608-080, Korea
**Department of Environmental Science and Engineering, National Fisheries University of Pusan, Pusan 608-737, Korea*

(Manuscript received 20 December 1992)

Abstract

In order to predict the distribution of chemical species of copper and cadmium in water, conditional stability constant and complexation capacity between copper or cadmium and natural aquatic sediment have been determined in a shallow lake in Haman, Kyungnam. Kinetic parameters were calculated by Langmuir isotherm equation. Conditional stability constant was $\log K_{CuSed} = 4.78$ and $\log K_{CdSed} = 4.45$. Complexation capacity was 1.70×10^{-4} moles/g for copper and 5.54×10^{-5} moles/g for cadmium. Accuracy of experimental values of conditional stability constant was checked by comparing the calculated concentration of the metals with the measured one. Relatively good agreement between these values was obtained. Relative errors were 8.9% for copper and 6.5% for cadmium. Data of the measured conditional stability constant were put into data base of MINEQL computer program, and concentration of various chemical species of copper and cadmium in a model aquatic system was calculated. Aquatic sediment was associated with copper at the concentration of $10^{-5}M(0.059g/l)$ and with cadmium at the concentration of $10^{-6}M(0.018g/l)$, and it significantly influenced on the distribution of chemical species of the metals. This result showed that prediction of chemical species of the heavy metals in an aquatic system should be taken into account the influence of the sediment.

KEY WORDS : chemical speciation, stability constant, complexation capacity, aquatic sediment, MINEQL

1. 서 론

중금속에 의한 수질의 오염정도를 평가하기 위하여 중금속의 총 농도를 측정하여 왔지만 실제

수중생물에 독성을 미치는 정도는 중금속의 화학종에 따라 다르기 때문에 수질을 평가하는 데는 중금속의 총 농도와 함께 화학종분포를 아는 것이 중요하다(Pagenkopf *et al.*, 1974 ; Sunda and Guil-

lard, 1976; Allen *et al.*, 1980). 수중의 금속 화학종분포에 영향을 미치는 것으로는 금속과의 결합 특성이 잘 알려져 있는 유기, 무기리간드 뿐만 아니라 천연 유기리간드인 humic substance 와 같은 고분자 화합물 또는 금속 산화물이나 clay와 같은 입자상 물질에 humic substance가 표면에 입혀진 형태의 입자나 저질도 금속결합에 크게 관여하므로 이들이 수중에 함께 존재하게 되면 금속화학종의 분포에 많은 영향을 주게 된다.

금속화학종에 대해 이미 보고된 것을 보면 수중에 각종 무기리간드와 성상이 비교적 잘 알려져 있는 NTA와 EDTA 등과 같은 착화능력이 큰 유기리간드가 존재하는 경우 금속화학종의 분포에 대해 Sprague (1968), Childs (1971), Cilley and Nicholson (1971), Singer (1977) 그리고 Ramamoorthy and Rust (1978) 등이 보고한 바 있으며 Vuceta and Morgan (1978)은 NTA와 같은 유기리간드와 입자상 물질인 철 및 망간산화물을 고려하여 금속화학종의 분포를 예측한 바 있다. 그리고 천연 유기물질인 humic substance의 존재를 고려한 금속의 화학종분포에 대해 Mantoura *et al.* (1978)과朴(1985)이 보고한 바 있다.

한편 천연 유기물질이나 입자상 물질들은 구조나 표면 특성이 단순하지 않고 특히 저질의 경우 각 수역마다 저질을 구성하는 각 성분의 조성비가 다르므로 이들의 농도를 측정한다거나 금속과의 안정도상수를 결정하기가 매우 어려워 저질의 존재를 고려한 금속의 화학종분포에 대한 연구는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 저질의 존재를 고려한 천연수중 구리와 카드뮴의 화학종분포를 예측하기 위하여 필요한 저질과 구리 및 카드뮴 사이의 결합에 관여하는 총괄적인 조건부 안정도상수와 저질의 착화능력을 구하였으며, 이들 값의 정확도를 확인한 후 모델 하천수의 화학종분포를 계산하여 저질의 영향을 알아 보았다.

2. 시료 및 방법

2.1. 시 료

실험에 사용된 시수 및 저질은 1988년 8월에 인위적인 오염이나 산업폐기물의 유입이 없고 비교적 유기물의 함량이 높은 저질을 경남 함안군 범수면 대송리 자연보호구역내의 천연늪지에서 저질의 상층부를 채취하였다. 그리고 그 지점의 표층수를 채수하여 0.45 μ millipore filter로 여과한 후 4 $^{\circ}$ C이하의 냉장고에 보관하면서 실험에 사용하였다.

2.2. 실험방법

1) 조건부 안정도상수와 착화능력 측정

일정량의 저질을 순수로 회석하여 64 μ 이상의 입자를 제거한 후 300ml BOD병에 100ml씩 취하였다. 이때 실험에 사용된 저질량은 10g/l이 넘지 않도록 하였다. 이온강도는 0.05M이 되도록 미리 5M NaNO₃로써 조절하였다. 그리고 구리와 카드뮴의 농도는 각각 마이크로피펫으로 단계별로 조절하였다. pH는 0.1N HNO₃와 0.1N NaOH로 pH 6.7 \pm 0.1이 되도록 조절한 후 25 \pm 0.1 $^{\circ}$ C의 항온 양복진탕기내에서 3일간 평형흡착시켰다. 평형흡착이 끝나면 원심분리시켜 용액중의 구리와 카드뮴의 농도를 원자흡광광도법으로 측정하였다(APHA · AWWA · WPCF, 1985). 이들 측정값으로부터 Langmuir 등은흡착식을 이용하여 조건부 안정도상수와 착화능력을 산출하였다(Allen and Unger, 1986).

$$\frac{X}{m} = \frac{X_{\max}[M]}{K_L + [M]} \quad (1)$$

이때 X는 금속의 흡착량 (moles)이고 m은 저질의 건중량 (g)이다. 그리고 X_{max}는 최대흡착량 (moles/g)이며 K_L은 Langmuir상수이다. (1)식을 변형시키면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{X/m} = \frac{K_L}{X_{\max}[M]} + \frac{1}{X_{\max}} \quad (2)$$

(2)식으로부터 1/(X/m)을 y축에, 1/[M]을 x축에 표시하여 직선식을 그리면 최대흡착량 X_{max}와 Langmuir상수 K_L을 구할 수 있는데 최대흡착량 X_{max}는 착화능력과 같다. 조건부 안정도상수 K는 Langmuir상수 K_L을 역수로 하여 구할 수 있다.

그리고 저질은 금속이외의 수소이온과도 경쟁적으

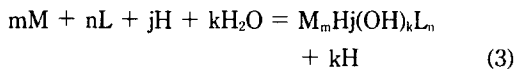
로 결합하기 때문에 저질과 수소이온과의 안정도 상수를 구해야 하는데 이것은 산-염기 적정곡선으로부터 구할 수 있다(Snoeyink and Jenkins, 1980). 즉 저질이 들어 있는 용액에 대하여 산-염기 적정을 하여 pH가 급변하는 점을 당량점이라 하며 이 당량점의 half titration point의 pH가 수소이온과 저질 사이의 조건부 안정도상수의 상용대수값이 된다.

2) 측정된 조건부 안정도상수의 정확도 확인

평균상대오차가 10% 이내로 측정된 조건부 안정도상수를 실제 천연수에 적용이 가능한지를 확인하기 위하여 일정량의 저질을 시수로 회석하여 64 μ 이상의 입자를 제거한 후 100ml씩 취하여 실험에 사용하였다. 구리와 카드뮴의 농도는 모두 3 $\times 10^{-4}$ M 로 하였으며 pH는 4.0~9.0의 범위내에서 단계별로 조절하여 25 $\pm 0.1^{\circ}$ C에서 3일간 평형흡착시켰다. 평형흡착이 끝나면 원심분리시켜 용액중의 구리와 카드뮴의 농도를 원자흡광광도법으로 측정하였다(APHA·AWWA·WPCF, 1985). 그리고 안정도상수가 잘 알려져 있는 NTA와 EDTA를 각각 10 $^{-4}$ M이 되도록 첨가하여 같은 방법으로 실험하였다.

3) 화학종분포의 계산

여러 종류의 금속(M), 리간드(L) 그리고 수소이온이 공존하는 시스템에서 화학종 평형계산의 원리는朴(1985)에 의하면 다음과 같다.



총괄 안정도상수는

$$A_{njkn} = \frac{[M_mH_j(OH)_kL_n] \cdot [H]^k}{[M]^m[H]^j[H_2O]^k \cdot [L]^n} \quad (4)$$

물질 수지식에서

$$C_M = [M] + \sum m[M_mH_j(OH)_kL_n] \quad (5)$$

$$C_L = [L] + \sum n[M_mH_j(OH)_kL_n] \quad (6)$$

$$C_H = [H] - [OH] + \sum j[M_mH_jL_n] - \sum k[M_m(OH)_kL_n] \quad (7)$$

여기서 C_M은 총 금속농도, C_L은 총 리간드농도,

C_H는 총 산의 농도 그리고 m, j, k, n은 상수이다. 이때 총괄 안정도상수를 구하고 [M], [L], [H]를 알면 식 (4)로 부터 모든 화학종은 계산해 낼 수 있다. 이러한 원리에 따라 고안된 것이 Westal *et al.*(1976)이 개발한 MINEQL computer program이며 이것을 사용하여 구리 및 카드뮴의 화학종 계산을 HP-1000 computer에 의해 실행하였다. 이 프로그램은 수용액중의 화학적 평형농도를 계산하는 것으로 data base에는 34종의 양이온과 57종의 음이온을 수록하고 있으며 이들과의 반응에서 생성되는 1,413종의 화학종에 대한 열역학적 자료가 수록되어 있다. 또한 용액중의 고형물의 흡착반응에 의한 화학종의 분포도 계산할 수 있도록 고안되어 있다.

천연수에 이 프로그램을 적용하기 위해서는 천연수의 화학적 조성 즉, 금속 및 금속과 결합할 수 있는 여러가지 리간드의 종류 및 농도를 지정해 주어야 한다.

flow chart는 Fig. 1에 나타내었다.

4) 수질 분석법

전기전도도는 Model CM-IDB conductivity meter로 측정하였으며 pH는 Metrohm 632 pH meter로 측정하였다. 황산이온은 토륨-모린착체를 이용한 비색법으로 측정하였다(日本分析化學會北海道支部, 1981). 알카리도는 메틸렛-브롬 크레졸 블루 혼합지시약을 사용하여 0.02N H₂SO₄로 적정하여 총 알카리도를 구하였으며 염소이온은 티오시안산 제 2 수은법으로 비색정량하였다(APHA·AWWA·WPCF, 1985). 천연유기물질의 착화능력은 Orion model 701A digital pH/mV meter로 측정하였다(Shuman and Woodward, 1977).

3. 결과 및 고찰

3.1. 저질과 구리 및 카드뮴 사이의 조건부 안정도 상수와 착화능력

수중에 존재하는 금속의 화학종분포를 계산하기 위해서는 리간드의 총 농도와 안정도상수를 알아야 한다. 이때 금속과 착화반응에 관여하는 리간드의

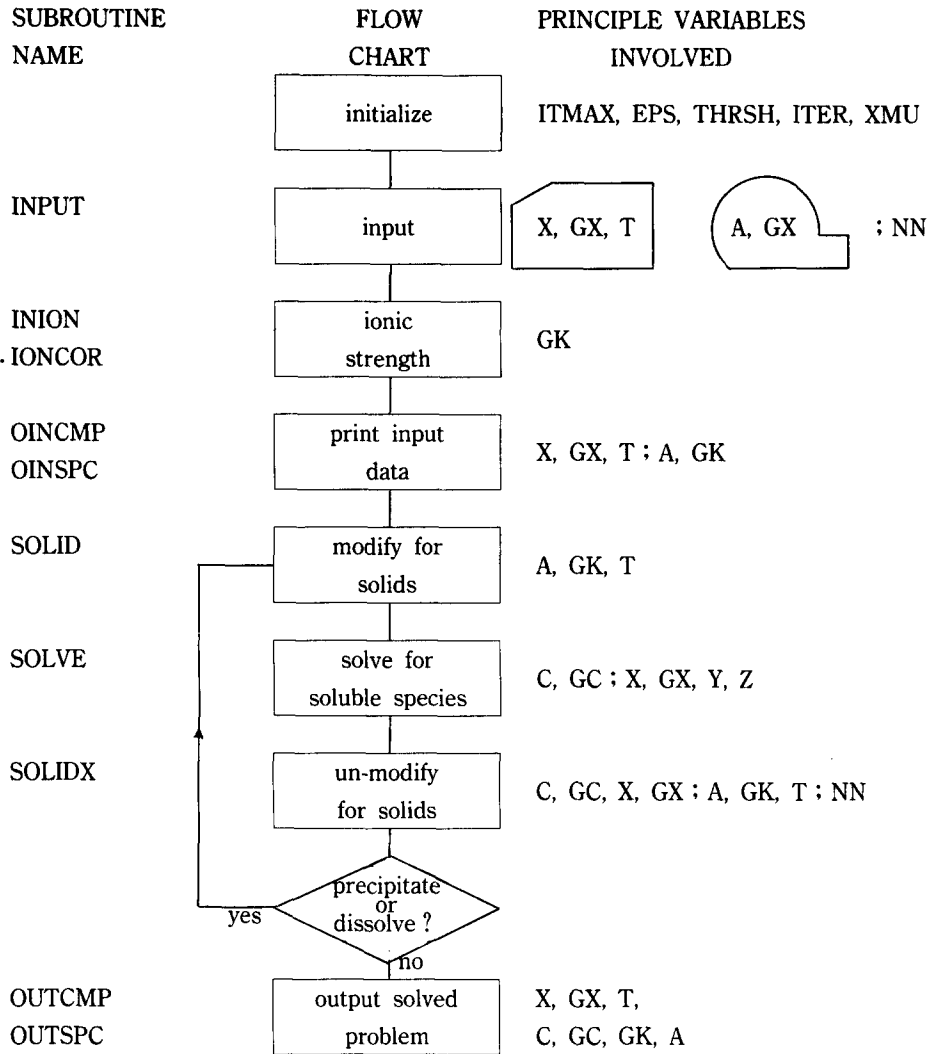


Fig. 1. Flow chart of MAIN.

총 농도를 착화능력(complexation capacity) 이라고 하는데 이것은 리간드 개개의 분석농도가 아니고 금속과 착화물을 형성할 수 있는 능력을 나타내며 몰농도로 표시한다. 그리고 측정된 안정도상수도 특정한 개개의 리간드에 대한 값이 아니고 어떤 조건의 pH, 이온강도 그리고 온도에서 측정되는 조건부 안정도상수가 된다.

천연수중 저질은 표면에 금속과 결합할 수 있는 결합 site를 가지고 있는 일종의 리간드로 볼 수 있다

(Hohl and Stumm, 1976). 이때 리간드로서 저질의 농도는 금속과 결합할 수 있는 site농도 즉 착화능력 (complexation capacity)으로 나타내는데 최대로 결합할 수 있는 금속의 몰농도로 표시된다.

따라서 저질과 구리 및 카드뮴 사이의 조건부 안정도상수와 착화능력을 구하기 위하여 평형흡착에 사용된 저질은 각각 8.43g/l 과 9.19g/l이었다. 구리와 카드뮴의 농도는 각각 $5 \times 10^{-5}M$ 에서 $5 \times 10^{-4}M$ 범위내에서 단계별로 조절 하였다. 평형흡착후

구리와 카드뮴의 평형농도를 측정된 결과를 나타내면 Fig. 2, Fig. 3과 같았다.

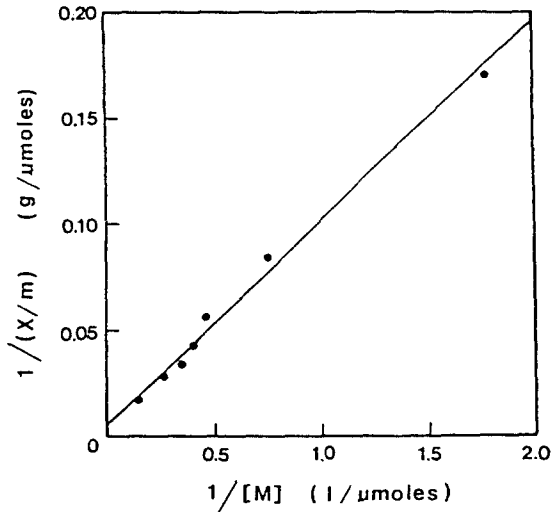


Fig. 2. Langmuir adsorption isotherm of copper.

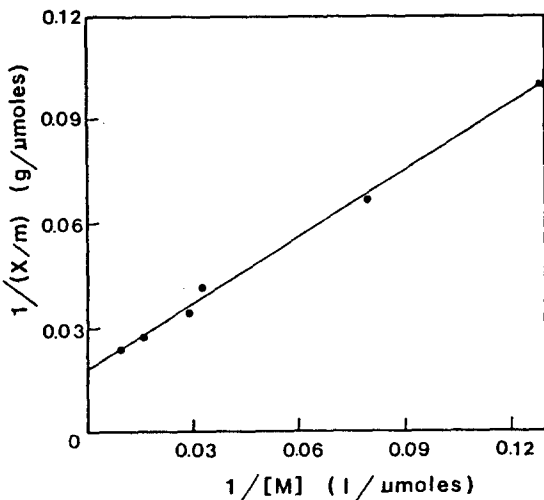


Fig. 3. Langmuir adsorption isotherm of cadmium.

구리의 경우 직선식 $y=0.098x+5,880.9$ ($r=0.99$)로 부터 구한 조건부 안정도상수의 상용대수값인 $\log K_{CuSed}$ 는 4.78이었으며 착화능력은 1.70×10^{-4} moles/g이었다. 카드뮴의 경우 직선식 $y=0.633x+18,044.8$ ($r=0.99$)로 부터 구한 $\log K_{CdSed}$ 는 4.45, 착화능력은 5.54×10^{-5} moles/g이었다.

한편, 토양으로 부터 추출한 humic acid 와 fulvic acid에 대한 Buffle *et al.*(1977)의 보고에 의하면 구리의 $\log K$ 가 3.3~5.0 이었으며 Dalang *et al.* (1984)에 의하면 6.37이었다. 그리고 Allen and Unger(1986)의 저질과 카드뮴사이의 $\log K$ 가 4.41~5.45 이었는데 이 값은 pH 7.5에서 측정하였기 때문에 바로 비교할 수는 없지만 Wiley and Nelson (1984)의 연구에 의하면 pH의 증가에 따라 조건부 안정도상수가 증가하는 경향을 나타낸다고 한 바 본 실험 결과도 이들과 크게 벗어나지 않았음을 알 수 있었다.

그리고 저질과 수소이온과의 조건부 안정도상수를 구하기 위하여 8.43g/l의 저질에 대하여 0.02N NaOH를 적가하였다. 이때 당량점의 확인은 pH meter로 하였으며 $\log K_{HSed}$ 는 5.30이었다.

3.2. 측정된 조건부 안정도상수의 정확도 확인

실험에 의해 구해진 조건부 안정도상수를 금속의 화학종예측에 사용하기 위하여 먼저 그 정확도를 확인하였다.

금속의 총 농도를 단계별로 첨가하여 평형흡착후 측정된 평형농도로 부터 구해진 조건부 안정도상수를 MINEQL computer program의 data base에 넣어 계산한 이론적 평형농도와 실제 측정된 농도와 비교하여 상대오차가 10% 이내이면 신뢰할 수 있는 값으로 인정되며 금속의 화학종예측에 사용할 수 있다.

본 실험에서 측정된 값과 계산된 이론값을 비교하기 위하여 구리의 경우 저질의 총농도는 실험에 사용된 저질의 양 8.43g/l의 착화능력인 1.43×10^{-3} M과 $\log K_{CuSed}=4.78$, 카드뮴의 경우 저질의 총농도인 5.09×10^{-4} M (9.19g/l)과 $\log K_{CdSed}=4.45$ 를 data base에 넣고 계산하였다. 이때 저질은 수소이온과 경쟁적으로 결합하기 때문에 저질과 수소이온과의 $\log K_{HSed}=5.30$ 도 역시 data base에 함께 넣어 계산하였다. 그 결과를 보면 Table 1, Table 2와 같았다. 이들의 평균상대오차는 구리가 8.9%, 카드뮴이 6.5%로 10% 이내임을 확인할 수 있었다.

한편 금속화학종의 분포를 계산하는데 상대오차 10% 이내의 정확도가 확인된 조건부 안정도상수

Table 1. Theoretical and experimental values of copper concentration

Total Cu added(μM)	Cu concentration(μM)		Error (μM)	Relative error(%)
	Experimental	Theoretical		
50	0.58	0.61	0.03	4.9
100	1.33	1.27	0.06	4.7
150	2.18	1.98	0.20	10.1
200	2.57	2.74	0.17	6.2
250	2.92	3.57	0.65	18.2
300	4.06	4.46	0.40	9.0
Mean of relative error				8.9

Table 2. Theoretical and experimental values of cadmium concentration

Total Cd added(μM)	Cd concentration(μM)		Error (μM)	Relative error(%)
	Experimental	Theoretical		
100	7.8	8.1	0.3	3.7
150	12.6	13.5	0.9	6.7
200	21.4	20.1	1.3	6.5
250	30.7	28.4	2.3	8.1
300	35.2	38.8	3.6	9.3
400	64.6	68.7	4.1	6.0
500	109.0	115.0	6.0	5.2
Mean of relative error				6.5

라면 실제 천연수에서도 계산에 바로 적용이 될 것인지를 알아보기 위하여 저질을 채취한 지점의 표층수를 채수하여 0.45 $\mu\text{millipore}$ filter로 여과한 후 실험에 사용하였다. 이때 시수의 분석 결과는 Table 3과 같았다.

Table 3. Chemical composition of water sample

pH	7.36	
SO ₄ ²⁻	7.75	(ppm)
Cl ⁻	2.80	(ppm)
Alkalinity	0.73	(meq/l)
Conductivity	1.74 $\times 10^2$	($\mu\text{S/cm}$)
O.L.	10 ⁻⁵	(M)

O.L. : natural organic ligand

구리와 카드뮴의 농도는 모두 3 $\times 10^{-4}\text{M}$ 로 하였으며 저질의 농도는 구리의 경우 저질 6.72g/l의 착화능력인 1.14 $\times 10^{-3}\text{M}$ 로 하였으며 카드뮴의 경우

6.44g/l (3.76 $\times 10^{-4}\text{M}$)로 하여 pH 4~9 범위내에서 단계별로 변화시켜 평형흡착시켰다. 그리고 안정도상수가 잘 알려져 있는 EDTA와 NTA를 10⁻⁴M씩 넣어준 경우도 같은 방법으로 실험하여 그 정확도를 확인하고자 하였다. 저질에 흡착된 구리와 카드뮴의 양은 백분율로 계산하여 나타내었다. 이때 시수 및 저질중에 존재하는 구리와 카드뮴의 양은 바탕시험으로 제외시켰다.

평형농도 계산에는 위와 같이 구리와 카드뮴의 농도, 저질의 착화능력, EDTA와 NTA의 농도 그리고 천연수의 화학적 조성(Table 3)을 고려 하였으며 이때 이온강도는 전기전도도로 부터 계산하였다(Snoeyink and Jenkins, 1980). 그리고 천연 유기리간드의 구리 및 카드뮴 사이의 조건부 안정도 상수는朴(1985)이 보고한 log K_{cal.}=5.80, log K_{cal.}=3.82 및 log K_{HL.}=5.00을 인용하여 계산하였다. 그 결과를 Fig. 4, Fig. 5에 나타내었다.

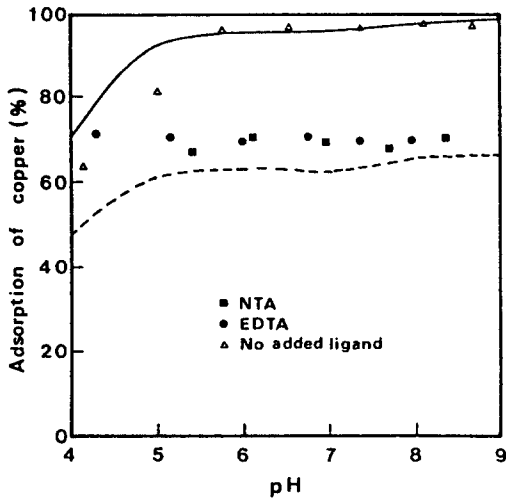


Fig. 4. Comparison of theoretical and experimental adsorption percentage of copper. (—) ; calculated values for the natural water. (- -) ; calculated values for the natural water in the presence of 10^{-4} M NTA or EDTA.

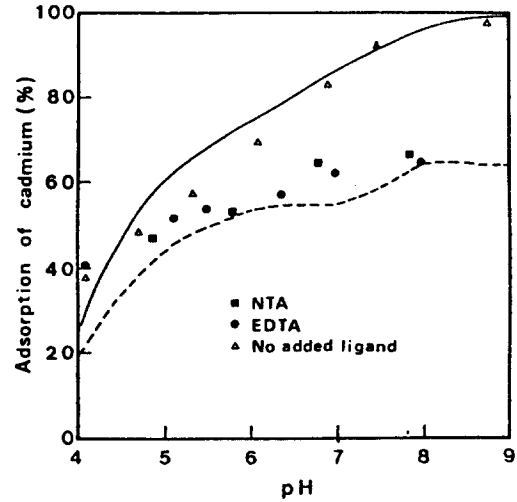


Fig. 5. Comparison of theoretical and experimental adsorption percentage of cadmium. (—) ; calculated values for the natural water. (- -) ; calculated values for the natural water in the presence of 10^{-4} M NTA or EDTA.

실제 천연수를 사용하여 측정된 실험값과 계산값이 구리 및 카드뮴 모두 거의 일치하고 있으므로 상대오차가 10% 이내인 조건부 안정도상수를 사용하여 금속의 화학종분포를 예측하는 경우 그 값들은 충분히 신뢰할 수 있을 것으로 판단된다.

3.3. 모델 하천수중의 구리 및 카드뮴의 화학종 예측

천연수중 구리와 카드뮴의 화학종분포를 예측하기 위하여 모델 하천수의 pH를 변화시키면서 화학종분포를 계산하였다. 모델 하천수의 화학적 조성은 Table 4와 같다(朴,1985).

저질이 구리 및 카드뮴의 화학종분포에 미치는 영향을 알아보기 위하여 저질이 존재하는 경우와 존재하지 않는 경우 화학종분포를 계산하여 비교하여 보았다.

저질이 존재하는 경우 저질의 양은 $1\text{g}/\ell$ 로 정하였으며(Allen and Unger, 1980) 구리와 카드뮴의 농도는 청정 수역의 배출허용기준($\text{Cu } 0.5\text{mg}/\ell$ 이하, $\text{Cd } 0.02\text{mg}/\ell$ 이하)에 근사한 값으로 각각 10^{-5}M 과

Table 4. Chemical composition of a model fresh water

CO_3^{2-}	10^{-3}	(M)
Cl^-	7.5×10^{-4}	(M)
SO_4^{2-}	3.0×10^{-4}	(M)
I.S.	2×10^{-2}	(M)
O.L.	10^{-5}	(M)

I.S. : ionic strength with NaNO_3 , O.L. : natural organic ligand

10^{-5}M 로 정하여 pH 4에서 pH 9까지 변화시키면서 계산하였다. 그 결과를 Table 5, Table 6에 나타내었다. 이때 각 화학종의 농도는 전체 금속 총농도의 백분율로 나타내었으며 1% 미만은 표시하지 않았다.

구리의 경우 저질을 전혀 고려하지 않으면 pH 6이하에서는 자유이온상태인 것과 천연 유기물과 결합한 상태로 대부분 존재하게 되는데 pH가 낮아지면서 자유이온상태가 증가하였으며 천연 유기물과 결합한 상태는 감소하였다. pH 7에서는 탄산

Table 5. Speciation of Cu(II) and Cd(II) in a model aquatic system as a function of pH in the absence of sediment

Species	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8	pH 9
Cu ²⁺	70.0	42.1	31.2	11.9		
CuSO ₄	1.2					
CuL	28.7	57.0	64.1	42.3	2.1	
CuCO ₃			3.3	27.1	8.7	
CuOH ⁺				1.1		
Cu(OH) ₂				17.5	50.1	50.1
Cu(OH) _{2(S)}					38.3	48.9
Cd ²⁺	93.9	91.5	89.3	88.2	82.5	49.3
CdSO ₄	1.6	1.6	1.6	1.6	1.5	
CdCl ⁺	3.9	3.8	3.7	3.7	3.4	2.1
CdL		3.0	5.4	5.8	5.4	3.3
CdCO ₃						4.8
CdOH ⁺					6.2	36.8
Cd(OH) ₂						2.9

Concentration as percentage of the total metal concentration, L : natural organic ligand

Table 6. Speciation of Cu(II) and Cd(II) in a model aquatic system as a function of pH in the presence of 1g/l sediment

Species	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8	pH 9
Cu ²⁺	51.5	15.5	7.5	5.2		
CuL	22.8	32.8	30.0	24.4	2.1	
CuSed	24.8	51.4	61.4	50.3	3.4	
CuCO ₃				11.9	8.7	
Cu(OH) ₂				7.7	50.1	50.1
Cu(OH) _{2(S)}					34.9	48.9
Cd ²⁺	87.7	62.0	41.3	37.6	36.1	27.9
CdSO ₄	1.5	1.1				
CdCl ⁺	3.7	2.6	1.7	1.6	1.5	1.2
CdL		2.0	2.5	2.5	2.4	1.8
CdSed	6.5	32.3	53.7	57.4	56.2	43.5
CdCO ₃						2.7
CdOH ⁺					2.7	20.8
Cd(OH) ₂						1.7

Concentration as percentage of the total metal concentration, L : natural organic ligand, Sed : sediment

염과 수산화물이 나타나면서 자유이온상태와 천연 유기물과 결합한 상태가 감소되었다. pH 8이상에서는 대부분 수산화물의 형태로 존재하였다. 한편 저질의 존재를 고려하는 경우 구리의 많은 양이 저질과 결합한 상태로 존재하게 되는데 pH 7이하에서는 다른 화학종으로 부터 저질로 이동되어 저질과 결합하므로 다른 화학종의 분포량에 큰 영향을 주었다. 그리고 저질과 결합한 것은 pH 6에서 61.4%로 가장 높았으며 pH 8이상에서는 대부분 수산화물의 형태로 존재하며 화학종의 분포량에 큰 변화가 없었다.

카드뮴의 경우도 저질을 고려하지 않으면 자유이온상태의 것이 pH 8이하에서 82.5% 이상이며 다른 화학종들은 1.5~6.2% 이내였다. 그러나 저질이 존재하는 경우 pH 7에서는 저질과 결합한 상태가 57.4%로 가장 높았으며 자유이온상태가 88.2%에서 37.6%로 현저히 감소되었다.

그러므로 천연수중 금속의 화학종분포를 예측하는 경우 저질의 존재를 고려하지 않고서는 정확한 화학종 분포를 계산할 수 없음을 알 수 있었다.

한편 구리와 카드뮴 모두 자유이온상태의 것과 저질에 결합한 것이 pH의 변화에 따라 현저히 증가

또는 감소하게 되는데 이것은 용액의 상태가 산성이면 흡착 site에 결합하는 수소이온과 금속이온이 경쟁적으로 작용하여 크기가 작은 수소이온이 우선적으로 결합하고 금속이온을 용액속으로 유리시키기 때문이라고 한 Salim(1983)의 보고와 잘 일치하였다.

그리고 화학종 예측에는 반드시 저질이 고려되어야 하는데 화학종 분포에 영향을 미치기 시작하는 저질의 양은 어느 정도인지를 알아보기 위하여 같은 모델 하천수를 사용하여 pH 7에서 저질의 농도(착화능력)를 $10^{-7}M$ 에서 $10^{-3}M$ 까지 변화시키면서 구리와 카드뮴의 화학종분포를 계산하였다. 그 결과는 Table 7과 같았다.

구리와 카드뮴은 각각 저질이 $10^{-5}M(0.059g/l)$, $10^{-6}M(0.018g/l)$ 이상되면 저질과 결합한 것이 나타나기 시작하여 다른 화학종분포에 영향을 주며 저질의 농도가 커질수록 그 정도는 더 커짐을 알 수 있었다.

한편 금강하류의 현탁물질의 농도는 20~560 mg/l이었으며 (梁·金, 1990), 낙동강 하류의 총부유물질은 3.73 ~175.25mg/l이었다(崔, 1991). 이들 농도는 충분히 수중의 구리와 카드뮴의 화학종

Table 7. Speciation of Cu(II) and Cd(II) in a model aquatic system of pH 7 as a function of the concentration of sediment

Species	Concentration of sediment (M)				
	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}
Cu ²⁺	11.7	11.6	10.9	6.7	1.4
CuCO ₃	27.7	26.9	25.1	15.4	3.3
CuOH ⁺	1.1	1.1	1.0		
Cu(OH) ₂	17.4	17.3	16.2	9.9	2.2
CuL	42.3	42.1	40.4	29.4	8.3
CuSed			6.0	37.8	84.6
Cd ²⁺	88.0	86.1	71.0	25.7	3.5
CdCl ⁺	3.7	3.6	3.0	1.1	
CdSO ₄	1.5	1.5	1.2		
CdL	5.8	5.6	4.6	1.7	
CdSed		2.4	19.6	70.9	96.1

Concentration as percentage of the total metal concentration, L : natural organic ligand, Sed : sediment

분포에 크게 영향을 줄 것으로 판단되므로 금속의 화학종분포를 예측하기 위해서는 저질의 존재를 반드시 고려해야만 정확한 화학종분포를 알 수 있을 것이다.

4. 요약

천연수중 구리와 카드뮴의 화학종분포를 예측하는데 저질의 영향을 알아보기 위하여 실험한 결과를 요약하면 다음과 같았다.

경남 함안군 법수면 대송리의 63 μ 이하의 저질에 대한 조건부 안정도상수의 상용대수값은 구리가 4.78이었으며 카드뮴이 4.45이었다. 저질의 단위질량당 착화능력은 구리가 1.70×10^{-4} moles/g, 카드뮴이 5.54×10^{-5} moles/g이었다. 이들 값의 정확도를 확인한 결과 평균상대오차가 구리는 8.9%, 카드뮴이 6.5%로 모두 10% 미만이었다. 그리고 정확도가 확인된 조건부 안정도상수와 착화능력을 이용하여 MINEQL computer program으로 모델 하천수중 구리와 카드뮴의 화학종을 계산해 본 결과 구리는 저질을 고려하지 않는 경우 pH 6이하에서는 자유이온상태와 천연 유기물과 결합한 상태가 95.3% 이상이었으며 pH 7에서는 천연 유기물과 결합한 상태가 42.3%, 탄산염이 27.1%이었다. 그리고 pH 8이상에서는 88.4% 이상이 수산화물의 형태였다. 여기에 저질 1g/l이 존재한다면 pH 6에서 61.4%가 저질과 결합한 상태로 나타났으며 pH 7에서는 50.3%이었다. 그리고 pH 8이상에서는 85.0% 이상이 수산화물의 형태였다. 카드뮴은 저질을 고려하지 않는 경우 pH 7이하에서 자유이온상태가 88.2% 이상이었으며, 저질 1g/l이 존재한다면 pH 7에서 저질과 결합한 상태가 57.4%였으며 자유이온상태가 88.2%에서 37.6%로 감소되면서 저질과 결합한 상태로 나타났다. 그리고 화학종 분포에 영향을 주기 시작하는 저질의 농도는 구리가 10^{-5} M(0.059g/l)이었으며 카드뮴이 10^{-6} M(0.018g/l)이었다.

그러므로 천연수중 구리 및 카드뮴의 화학종에 관한 조사는 저질의 존재를 반드시 고려해야만 정확한 화학종분포를 예측할 수 있다.

참고 문헌

- 朴清吉, 1985, 天然水中 구리 및 카드뮴의 化學種의 決定과 豫測, 釜山大學校 博士學位論文.
- 梁漢燮 · 金聲秀, 1990, 錦江 下流域에서 水質의 時空間的 變化特性, 韓水誌, 23(3), 225-243.
- 日本分析化學會北海道支部, 1981, 水の分析, 第3版, 化學同人, 京都, 日本.
- 崔永贊, 1991, 洛東江 下流의 富營養化 모델링에 관한 研究, 釜山水產大學校 博士學位論文.
- Allen, H. E., R. H. Hall and T. D. Brisbin, 1980, Metal speciation. Effects on aquatic toxicity, Environ. Sci. Tech., 14, 441-443.
- Allen, H. E. and M. T. Unger, 1980, Evaluation of potential metal mobilization from aquatic sediments by complexing agents, Z. Wasser Abwasser Forschung, 13, 124-129.
- Allen, H. E. and M. T. Unger, 1986, Metal-sediment association constants based on selective fractionation, in "Chemicals in the environment," Proc. Inter. Conf. Lisbon, 599-606.
- APHA · AWWA · WPCF, 1985, Standard methods for the examination of water and wastewater, 16th ed. Washington.
- Buffle, J., F. Greter and W. Haerdi, 1977, Measurement of complexation properties of humic and fulvic acids in natural waters with lead and copper ion-selective electrode, Anal. Chem., 49, 216-221.
- Childs, C. W, 1971, Chemical equilibrium models for lake water which contains nitrilotriacetate and for "Normal" lake water, Proc. 14th Conf. Great Lakes Res, 198-210.
- Cilley, W. A. and D. A. Nicholson, 1971, An equilibrium model for the NTA complexation of metal ions in natural waters, Environ. Letters, 2, 121-129.
- Dalang, F., J. Buffle and W. Haerdi, 1984, Study of the influence of fulvic substances on the adsorption of copper (II) ions at the kaolinite

- surface, *Environ. Sci. Tech.*, **19**, 135-141.
- Hohl, H. and W. Stumm, 1976, Interaction of Pb^{2+} with hydrous $\gamma-Al_2O_3$, *J. Colloid Interface Sci.*, **55**, 281-288.
- Mantoura, R. F. C., A. Dickson and J. P. Riley, 1978, The complexation of metals with humic materials in natural waters, *Estuar. Coast Mar. Sci.*, **6**, 387-408.
- Pagenkopf, G. K., R. C. Russo and R. V. Thurston, 1974, Effect of complexation on toxicity of copper to fishes, *J. Fish. Res. Board Can.*, **31**, 462-465.
- Ramamoorthy, S. and B. R. Rust, 1978, Heavy metal exchange processes in sediment-water systems, *Environ. Geo.*, **2**, 165-172.
- Salim, R, 1983, Adsorption of lead on the suspended particles of river water, *Water Res.*, **17**(4), 423-429.
- Shuman, M. S. and G. P. Woodward, Jr, 1977, Stability constants of copper-organic chelates in aquatic samples, *Environ. Sci. Tech.*, **11**, 809-813.
- Singer, P. C, 1977, Influence of dissolved organics on the distribution, transport, and fate of heavy metals in aquatic system, in "Fate of pollutants in the air and water environments, parts 1," John Wiley and Sons, New York.
- Snoeyink, V. L. and D. Jenkins, 1980, *Water chemistry*, John Wiley and Sons, New York.
- Sprague, J. B, 1968, Promising anti-pollutant : Chelating agent NTA protects fish from copper and zinc, *Nature*, **220**, 1345-1346.
- Sunda, W. and R. R. L. Guillard, 1976, The relationship between cupricvion activity and the toxicity of copper to phytoplankton, *J. Mar. Res.*, **34**, 511-529.
- Vuceta, J. and J. J. Morgan, 1978, Chemical modeling of trace metals in fresh waters : Role of complexation and adsorption, *Environ. Sci. Tech.*, **12**, 1302-1309.
- Westal, J. C., J. L. Zachary and F. M. M. Morel, 1976, MINEQL : A computer program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous system, Technical Note, 18, Dept. of Civil, Eng., MIT.
- Wiley, J. O. and P. O. Nelson, 1984, Cadmium adsorption by aerobic lake sediment, *J. Environ. Eng.*, **110**, 226-243.