

천연수중 구리 및 카드뮴의 화학종 예측

朴清吉[†] · 金恩植^{*}

부산수산대학 환경공학과

^{*}부산대학교 자연과학대학 화학과

(1985. 5. 28 접수)

Prediction of Chemical Species of Copper and Cadmium in Natural Waters

Chung Kil Park[†] and Un Sik Kim^{*}

Department of Environmental Science and Engineering, National Fisheries
University of Pusan, Pusan 608, Korea

^{*}Department of Chemistry, College of Natural Science, Pusan National
University, Pusan 607, Korea

(Received May 28, 1985)

요 약. 천연수중에 들어간 구리 및 카드뮴이 천연수중의 각종물질들과 상호작용하여 어떤 화학종으로 존재하게 될 것인가를 예측하기 위하여 금속과의 착화반응에 관한 자료가 아직까지 잘 알려져 있지 않은 천연유기물과 구리 및 카드뮴간의 착화물의 안정도 상수를 측정하였다. 이온 선택성 전극을 사용하여 pH6에서 전위차 측정법으로 구한 천연유기물과 구리 및 카드뮴 간의 착화물의 안정도 상수는 각각 $\log K'_{CuL}=5.80$, $\log K'_{CdL}=3.82$ 였다. 이 값을 MINEQL 컴퓨터 프로그램의 자료에 새로이 넣고 모델 하천수에 대하여 천연유기물의 존재를 고려했을 때와 고려하지 않았을 때의 구리 및 카드뮴의 화학종을 계산하여 비교 검토해 보았다. 천연유기물이 $10^{-6}M$ 정도만 있어도 구리와 착화물을 형성하였으며 카드뮴의 경우는 천연유기물이 $10^{-5}M$ 정도 있으면 착화물을 형성 함으로서 천연유기물이 금속들의 화학종 분포에 상당히 영향을 미치고 있음을 알수 있다.

ABSTRACT. To predict speciation of copper and cadmium in natural Waters, the stability constant of complexes formed between copper or cadmium and natural organic ligands have been determined by the ion selective electrodes at pH 6. The stability constants for copper and cadmium, $\log K'_{CuL}=5.80$ and $\log K'_{CdL}=3.82$, were incorporated inot MINEQL computer program and prediction of chemical species of copper and cadmium in a model fresh water system was made by using this computer program. The natural organic ligands form complex with cupric ions at the concentration of 10^{-6} moles/l and with cadmium ions at the concentration of 10^{-5} moles/l. This result showed that prediction of chemical species of heavy metals in natural waters was not possible without taking into account the presence of the natural organic ligands.

1. 서 론

천연수중에 각종 중금속들이 자연적인 혹은

인위적인 경로를 통하여 들어갔을때 수중의 여러가지 물질들과 상호작용하여 이들이 어떤 화학종으로 존재하게 될 것인가 하는 문제는 이들

중금속이 수중생물에 미치는 영향을 조사함에 있어서나, 이들 중금속이 수중에서 어떤 과정으로 운반·순환되는가를 조사하는 지구화학적 측면에서나, 이들을 수중으로부터 제거처리하는 환경공학적 측면에서도 매우 중요한 의의를 가지고 있다. Sunda와 Guillard¹와 Anderson과 Morel² 그리고 Allen 등³은 중금속이 수중생물에 미치는 영향의 정도는 중금속의 총농도에 의존하는 것이 아니고 자유이온 상태로 존재하는 화학종의 농도에 의존한다고 하였다. 천연수중에서 존재할수 있는 중금속의 화학종은 수질의 상태에 따라 차이가 있겠지만 Riley와 Skirrow⁴에 의하면 일반적으로 용존상과 입자상으로 대별되고 용존상으로는 자유 이온 형태, Cl^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , PO_4^{3-} , NH_3 등과 결합되어 있는 무기착화물 형태와 아미노산, 단백질, humic acids 등과 같은 유기물과 결합한 유기착화물 형태등이 있으며, 입자상으로는 콜로이드상 침전물 형태와 다른 입자상 물질에 흡착된 형태등으로 있을 수 있다. 미량 중금속의 총농도를 분석하는 기술은 지금까지 여러 분석화학자에 의해 많이 개발되어 왔으나 미량 중금속의 화학종을 분석하는 기술은 아직 초기단계에 불과하며 해결해야 할 분석화학적 과제중의 하나이다. 화학종 분석을 위하여 Florence와 Batley⁵, Neubecker와 Allen⁶, Stumm과 Morgan⁷, Hart⁸, Park과 Allen⁹ 등에 의하면 컴퓨터프로그램에 의한 평형농도 계산법, 물리적 분리법, 화학적 분석법, 생물반응을 이용한 방법 등이 있다. 이 중 평형농도 계산법은 이미 알려진 금속과 리간드 간의 평형상수를 사용해서 금속의 화학종별 평형농도를 계산하는 방법으로 평형상수에 관한 자료만 있다면 거의 모든 화학종을 한꺼번에 구할 수 있는 이점이 있기 때문에 이들 계산을 위한 여러가지 컴퓨터 프로그램이 최근에 많이 개발되었다. 그러나 이들 컴퓨터 프로그램을 천연수에 직접 적용하려면 먼저 천연수중에 있는 각종 리간드의 종류 및 그 농도를 정확히 알아야하고 이들 리간드가 금속과 반응할 때의 안정도 상수에 관한 정확한 자료가 있어야 한다. 만일 천연수중에 무기 리간드만 있다고 가정한다면 이들 리간드의 농도를

측정하는 방법이 비교적 간단하고 이들과 금속 간의 안정도상수에 관한 정확한 자료도 충분히 있기 때문에 계산에 의해 화학종을 매우 정확하게 구별해 낼수 있겠다.

그러나 천연수중에는 화학적 구조나 특성이 잘 알려져 있지 않은 humic substances와 같은 복합 유기물질이 있고 이들의 농도, 금속과의 반응 메카니즘, 안정도상수에 관한 자료는 거의 없는 실정이다. 그래서 지금까지 컴퓨터 프로그램에 의해서 금속의 화학종을 계산할 때는 이들 유기물질의 존재를 무시해 버리거나 제외하고 계산해 왔기 때문에 실제 천연수중의 화학종과는 다소 차이가 있었음을 알수 있다.

Reuter와 Perdue¹⁰는 천연수중의 용존 유기물질의 80%정도가 humic substances와 비슷한 것이고, 미국의 하천수중의 평균농도는 $5 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-5}$ moles/l 정도이며 금속과의 유기착화물의 안정도는 다른 유기착화물에 비하여 매우 높다고 하였다. Mantoura 등¹¹은 하천수중에 있는 구리, 수은의 90% 이상이 humic substances와 착화물을 형성한 상태로 있다고 보고 하였다.

따라서 본 연구에서는 천연수중의 중금속의 화학종 분석에 문제가 되고 있는 천연유기물질과 구리, 카드뮴과 같은 중금속간에 형성되는 착화물의 안정도 상수와 천연유기물질의 농도에 해당되는 Complexation capacity를 구하였다. 여기서 구한 값들의 정확도를 확인하기 위하여 천연 유기물질이 함유된 수중에 안정도 상수가 잘 알려져 있는 간단한 유기물질인 NTA 혹은 Citric acid를 일정량 첨가한 후 자유 이온 상태의 구리, 카드뮴농도를 측정하고 MINEQL Computer program에 의해 계산한 이론값과 비교하여, 그 정확도를 확인하였다. 정확도가 확인된 안정도 상수를 컴퓨터 프로그램의 자료에 넣고 천연유기물질의 존재를 고려했을 때와 고려하지 않았을 때의 모델 천연수중의 중금속의 화학종을 계산하여 비교·검토 하였다.

2. 실험

2.1 전위차 적정

(1) 기기 및 시약

전위차 측정은 Radiometer ION 85 ION ANALYZER에 Orion model 94-29 Cupric ion selective electrode 또는 Orion model 94-48 A Cadmium ion selective electrode 와 Orion model 90-01 single junction reference electrode 를 짝지어 연결하여 사용하였다. pH 측정은 Orion 701A digital pH/mV meter 에 Orion model 91-02-00 Combination electrode 를 연결하여 측정하였다.

구리표준용액 : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 3.80g을 달아 증류수로 1l 되게 만들어 1,000mg/l Cu^{2+} 용액으로 하고 필요에 따라 증류수로 희석해서 사용하였다.

카드뮴 표준용액 : $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2.74g을 달아 증류수로 1l 되게 만들어 1,000mg/l Cd^{2+} 용액으로 하고 필요에 따라 증류수로 희석해서 사용하였다. 그 이외 시약은 모두 특급에 해당되는 것을 사용하였으며 증류수는 이온 교환 수지를 통과시킨 순수를 사용하였으며 사용된 모든 유리 기구는 불로 씻은 후 0.05M HNO_3 용액으로 씻은 후 다시 증류수로 헹군 것을 사용하였다.

(2) 실험조작

전위차 적정은 Water jacket 가 달린 100ml 들이 유리셀에 검수 50ml 을 넣고 일정한 속도로 회전하는 젓개로 저어 주면서 5M NaNO_3 용액 0.2ml 을 넣어 이온 강도를 0.02로 일정하게 조절하고 항온수조에서 나오는 일정수온의 물을 순환시켜 검수온도를 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 유지시키면서 카드뮴 또는 구리 표준 용액을 micropipet 을 사용해서 단계적으로 적가하여 2~5분 후 평형상태에 도달했을때 mV 를 읽어 미리 작성된 표준검량선으로 부터 금속 이온 농도를 산출하였다. 실험 도중에 검수의 pH 는 계속 측정하였으며 0.1N HNO_3 와 0.1N NaOH 용액을 사용하여 검수의 pH 가 6.0 ± 0.1 되도록 조절하였으며 질소가스를 계속 불어 넣어 탄산가스가 다시 용해되지 않도록 하였다.

(3) 검수

검수는 천연 유기물의 함유량이 높고 중금속이나 인공 합성 유기물과 같은 오염물질이 비교적 오염되지 않은 물로서 미국의 New Jersey 에

있는 Pakim Pond 의 물을 사용하였다. 검수중의 천연유기물질 이외에 탄산염이나 입자상물질을 제거하기 위하여 채수 즉시 0.2 μm membrane 여과지로 여과시킨 여액에 0.1N 질산용액을 넣어 pH4 부근까지 산성으로 만든 상태에서 질소가스를 불어 넣어 탄산가스를 모두 날려 보낸후 0.1N 수산화나트륨 용액으로 pH6으로 중화시켜 전위차 적정용 검수로 사용하였다.

2.2 컴퓨터 프로그램에 의한 화학종 계산

평형상수를 이용한 천연수중의 구리 및 카드뮴의 화학종 계산은 Westell 들¹²이 개발한 MINE-QL 컴퓨터프로그램을 사용하였으며 실제 계산은 미국 Drexel University 에 있는 PRIME III 컴퓨터를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 천연유기물과 구리 및 카드뮴간의 착화물의 안정도 상수

천연수중에 있는 금속과 착화물을 형성 할 수 있는 리간드간의 종류는 여러종류가 있을 것이다. 리간드와 금속과의 착화물 생성 반응을 이해하는데는 리간드의 총농도와 안정도상수를 알아야 한다. 이때 금속과 착화반응에 관여하는 리간드의 총농도를 complexation capacity 라고 하는데 이는 리간드 개개의 분석농도가 아니고 금속과 착화물을 생성할 수 있는 site 의 총농도를 나타낸다. 그리고 측정된 안정도 상수는 특정한 개개리간드의 값이 아니고 어떤 조건의 pH, 이온강도, 그리고 여러가지 리간드의 혼합물 중에서 측정되는 조건부 안정도 상수가 될 것이다. Complexation capacity 와 조건부 안정도 상수를 측정하는데는 리간드가 있는 시수에 일정한 실험 조건 아래에서 금속 이온 표준용액으로 적정을 해서 적가한 금속의 총농도에 대하여 자유 이온 상태의 금속 농도를 측정해서 적정곡선을 작성하는 것이 주로 사용되는 방법이다. 적정곡선에서 기울기가 갑자기 변화하는 점이 종점이 되고 여기까지 적정하는데 소요된 금속의 량을 농도로 나타낸 값이 리간드의 총농도 즉 complexation capacity(CC)에 해당된다. 1:1 착화반응의 경우 안정도상수는 다음식으로 나타낼

수 있다.

$$M+L=ML$$

$$K=\frac{[ML]}{[M][L]} \quad (1)$$

여기서 리간드와 결합된 금속의 농도, $[ML]$ 는 적가한 금속의 량을 농도로 환산한 금속 총농도, C_M 에서 자유 이온상태의 금속농도, $[M]$ 을 뺀 값, $C_M-[M]$ 과 같다. 적정곡선상의 어느 점에서의 결합되지 않은 리간드의 농도 $[L]$ 은 complexation capacity, CC 에서 금속과 결합된 리간드의 농도를 뺀 값, $CC-[ML]$ 혹은 $CC-C_M+[M]$ 과 같다. 그래서 조건부 안정도 상수는 다음 식과 같이 표현할 수 있다. 이때 K 값은

$$K=\frac{C_M-[M]}{[M](CC-C_M+[M])} \quad (2)$$

금속의 총농도 C_M 와 그때 측정된 자유이온 상태의 금속농도 $[M]$ 와 적정곡선 종점에서 구한 complexation capacity, CC 값을 알면 구할 수 있다. Ruzic¹³은 위의 (2)식을 변형시켜 다음 식을 얻었다.

$$\frac{[M]}{C_M-[M]}=\frac{1}{CC}[M]+\frac{1}{K \cdot CC} \quad (3)$$

(3)식에서 $\frac{[M]}{C_M-[M]}$ 을 $[M]$ 에 대하여 도식하면 직선이 되고 그때 얻어지는 직선의 기울기는 $\frac{1}{CC}$ 이 되고 세로축과의 절편은 $\frac{1}{K \cdot CC}$ 이 될 것이다. 여기서 직선의 기울기는 complexation capacity의 역수가 됨으로 기울기로 부터 complexation capacity를 구할수 있고, 기울기를 절편으로 나누면 즉 $\frac{1}{CC} / \frac{1}{K \cdot CC} = K$ 임으로 조건부 안정도 상수를 구할 수 있다.

탄산염이 없는 상태의 검수에 대하여 pH6에서 표준조작과 같이 실시한 구리 및 카드뮴의 전위차 적정곡선은 Fig. 1과 Fig. 2와 같다. 이때 검수는 적가되는 금속의 종류에 따라 천연유기물의 농도를 조절하기 위하여 원액 또는 적절한 비율로 희석하여 사용하였는데 구리의 적정때는 2배로 희석한 것을 사용하였으며 카드뮴의 경우에는 원액을 사용하였다. 이 적정 결과로부터

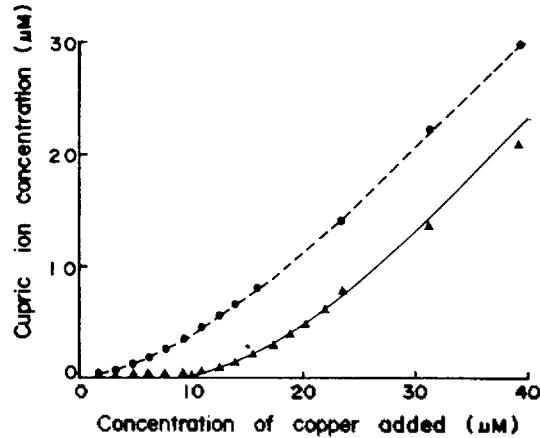


Fig. 1. Titration curves for copper added to the filtered natural water (Pakim Pond). (●) filtered natural water, (▲) filtered natural water added 10^{-5} citric acid, (---) best fit line through the experimental data point, (—) line calculated the oretically using stability constants.

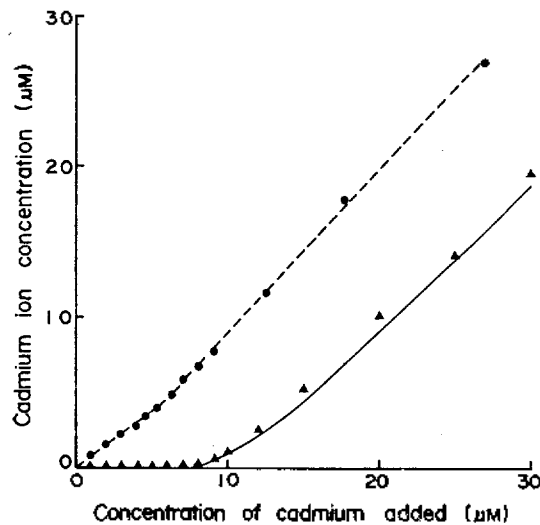


Fig. 2. Titration curves for cadmium added to the filtered natural water (Pakim Pond). (●) filtered natural water, (▲) filtered natural water added $10^{-5}M$ NTA, (---) best fit line through the experimental data point, (—) line calculated theoretically using stability constants.

조건부 안정도 상수와 complexation capacity를 구하기 위하여 Ruzic¹³의 방법에 따라 구리의 적정 값으로 $\frac{[Cu^{2+}]}{C_{Cu}-[Cu^{2+}]}$ 즉 $\frac{[Cu^{2+}]}{[CuL]}$ 에 대하여 $[Cu^{2+}]$ 를 도식하면 Fig. 3과 같은 직선을 얻을수 있었다. 이 직선식을 최소자승법으로 구하면 $y=$

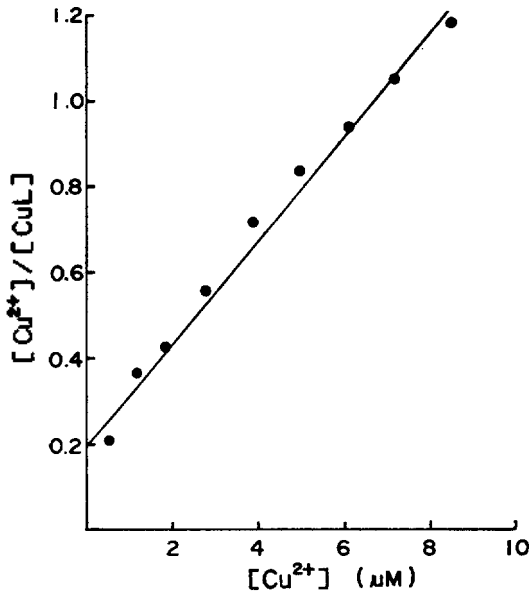


Fig. 3. Plot of $[Cu^{2+}]/[CuL]$ vs $[Cu^{2+}]$ for copper in filtered natural water.

0.12x+0.20 이었다. 이 식의 y축 절편에서 구한 조건부 안정도 상수는 $\log K'_{CuL}=5.80$ 였고 기울기에서 구한 complexation capacity, $CC=8.3 \times 10^{-6}$ moles/l 이었다. 같은 방법으로 구한 카드뮴의 조건부 안정도 상수는 $\log K'_{CdL}=3.82$ 였으며 $CC=1.6 \times 10^{-5}$ moles/l 이었다.

3.2 측정된 안정도상수의 정확도확인

본 실험에서 구한 천연유기물과 구리, 카드뮴간의 착화물의 조건부 안정도상수가 어느 정도 정확한 값인지를 확인하기 위하여 안정도상수가 잘 알려져 있는 간단한 유기물질인 citric acid 또는 NTA (nitrilotriacetic acid) 일정량을 시수에 첨가 한후 표준조작과 동일한 방법으로 전위차 적정을 실시하였다. 이때 단계적으로 금속 용액을 첨가 한 후 자유이온상태의 금속농도를 실험에서 구하고, 한편으로는 앞서 구한 천연유기물과 금속간의 조건부안정도 상수를 MINEQL 컴퓨터 프로그램의 data base에 새로이 삽입해 넣고 (citric acid와 NTA의 안정도 상수는 이미 들어 있음) 계산된 자유 이온상태의 금속 농도 즉 이론값을 구해 이를 실험치와 비교하였을 때 상대 오차 10% 이내에서 일치하면 실험에서 구한 안정도 상수는 정확한 값으로 금속의 화학

종 예측에 사용해도 좋다고 인정할 수 있다. 구리의 경우는 금속과 착화물을 형성할 수 있는 천연유기물의 농도가 8.3×10^{-6} moles/l 인 시수에 citric acid를 10^{-5} moles/l 되게 첨가하여 구리 용액을 단계적으로 적가 하였을때 전위차 적정 실험에서 구한 자유 이온상태의 구리농도와 천연유기물간의 조건부 안정도상수를 대수로 취한 값인 $\log K'_{CuL}=5.80$ 을 컴퓨터 프로그램의 data base에 넣고 계산한 자유 이온상태의 구리 농도 즉 이론 값을 구한 결과는 Table 1와 Fig. 1과 같다. 카드뮴은 천연유기물의 농도가 1.6×10^{-5} moles/l 되는 시수에 NTA를 10^{-5} moles/l 되게 첨가한 후 카드뮴 용액을 단계적으로 첨가했을 때의 자유 이온상태의 카드뮴 농도의 실험치와, $\log K'_{CdL}=3.82$ 를 컴퓨터 프로그램에 넣고 계산한 이론 값을 비교한 것이 Table 2와 Fig. 2와 같다. 이때 각 유기리간드는 금속 이외에도 수소이온과도 경쟁적으로 결합하기 때문에 천연 유기물과 수소 이온과도 안정도 상수를 구하기 위하여 천연유기물이 1.6×10^{-5} moles/l 함

Table 1. Theoretical and experimental mean values of free ionic copper concentration

Total copper added (μM)	Cupric ion concentration (μM)		Erros	Relative error (%)
	Experimental	Theoretical		
4.71	0.005	0.004	0.001	25
6.28	0.009	0.008	0.001	13
7.85	0.018	0.016	0.002	13
9.42	0.058	0.053	0.005	9
11.00	0.250	0.230	0.020	9
12.60	0.650	0.600	0.050	8
14.10	1.100	1.000	0.100	10
15.70	1.800	1.700	0.100	6
17.30	2.700	2.500	0.200	8
18.80	3.700	3.400	0.300	9
20.40	4.500	4.100	0.400	10
22.00	6.000	5.600	0.400	7
23.60	7.500	7.000	0.500	7
31.40	13.500	14.800	0.700	5
39.30	21.000	22.400	1.400	6

Mean of relative error 9.7

Table 2. Theoretical and experimental mean values of free ionic cadmium concentration

Total cadmium added (μM)	Cadmium ion concentration (μM)		Error	Relative error (%)
	Experimental	Theoretical		
1	0.011	0.010	0.001	10
2	0.025	0.023	0.002	9
3	0.040	0.038	0.002	5
4	0.060	0.059	0.001	2
5	0.095	0.088	0.007	8
6	0.14	0.13	0.01	8
7	0.20	0.19	0.01	5
8	0.33	0.30	0.03	10
9	0.55	0.50	0.05	10
10	0.92	0.87	0.05	6
12	2.4	2.2	0.2	9
15	5.0	4.7	0.3	6
20	10.1	9.3	0.8	9
25	14.0	13.8	0.2	1
30	19.5	18.4	1.1	6

Mean of relative error 7

유되어 있는 검수에 대하여 산-염기 적정을 유리 전극을 사용하여 실시한 결과에서 구한 수소이온과 천연유기물과의 조건부 안정도 상수를 대수로 취한 값인 $\log K'_{HL}=5.00$ 도 컴퓨터 프로그램의 data base에 넣고 계산을 했다. Table 1과 Table 2에서 보는 바와 같이 실험값과 이론값을 비교해 보면 구리의 경우 평균 상대오차가 9.7%이고, 카드뮴은 7%로 매우 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 본 실험에서 구한 천연유기물과 구리금속간의 안정도 상수를 대수로 취한 값인 $\log K'_{CuL}=5.80$ 을 다른 연구자들에 의해 유사한 방법으로 구한 값들과 비교해 보면 Bresnahan 들¹⁴은 pH 6에서 ion selective electrode 법으로 수중에서 추출한 fulvic acid와 구리간의 $\log K'_{Cu-FA}=6.1$ 이었고, Jardim과 Allen¹⁵는 정제된 humic acid와 구리간의 $\log K'_{Cu-FA}=7.4$ 였으며, Buffle 들¹⁶등은 본 실험에서 사용된 시수와 비슷한 조건을 가진 프랑스의 숲속에 있는 연못물의 천연유기물과 구리간의 $\log K'_{CuL}=5.0$ 이었다. 한편 카드뮴의 경우 본 실험에서 구한 안정도 상수를 대수로 취한 값인

$\log K'_{CdL}=3.82$ 를 다른 연구자들에 의해 유사한 방법으로 구한 결과와 비교해 보면 카드뮴의 경우는 본 실험과 유사한 실험 조건에서 구한 값들을 찾기가 어려워져 실험조건은 좀 차이가 있지만 천연유기물과 카드뮴간의 안정도 상수를 구한 연구결과를 비교해 보면 Ramamoorthy와 Kushner¹⁷는 pH 7.3에서 이온 선택성 전극법으로 하천수중의 천연유기물과 카드뮴간의 $\log K'_{CdL}=3.67$ 이었고, Mantoura 들¹¹은 pH 8에서 gel chromatograph 법을 사용하여 호수에서 추출한 humic acid와 카드뮴간의 $\log K'_{CdL}=4.57$ 이었다. 이와같은 값들을 비교 고찰해 본 결과 본 실험에 사용된 시수중의 천연유기물은 humic substances와 유사한 물질임을 추측할 수 있겠다.

3.3 MINEQL 컴퓨터 프로그램에 의한 천연수중의 구리, 카드뮴의 화학종 계산

하천수중에 있는 금속이 수질상태에 따라 어떤 화학종으로 존재하게 될 것인가를 예측하기 위해 모델 하천수에 구리, 카드뮴을 일정량 첨가하여 pH의 변동에 따른 화학종의 변화량을 MINEQL 컴퓨터 프로그램을 이용하여 계산하였다. 이때 모델 하천수의 화학적 조성은 Singer¹⁸의 세계 하천수의 평균 조성을 참고하여 금속과 결합에 관여하는 무기리간드의 농도는 탄산염 10^{-3} moles/l, 염화이온 7.5×10^{-4} moles/l, 황산이온 3.0×10^{-4} moles/l로 정했으며 이온강도는 NaNO_3 로 0.02 되게 조절하였으며 금속이온의 농도는 구리와 카드뮴이 각각 2×10^{-6} moles/l이 들어있는 것으로 하였다. 천연유기물이 전연 없는 것으로 가정 했을 때와 10^{-5} moles/l 정도 함유되어 있을 때의 구리, 카드뮴 금속의 존재 화학종을 pH 5에서 pH 9까지 변동시키면서 계산한 결과는 Table 3과 Fig. 4~7과 같다. 여기서는 각 화학종의 농도를 전체금속 총농도의 백분율로 나타내었으며 1%미만의 것은 표시하지 않았다.

구리의 경우는 천연 유기물이 전연 없는 것으로 가정했을 때는 pH 6이하에서는 86.9% 이상이 자유이온 상태로 있었고, pH 7 이상에서는 CuCO_3 와 Cu(OH)_2 상태로 각각 47.0%와 30.2%

Table 3. Speciation of Cu (II) and Cd (II) in a model fresh water as a function of pH

Species	pH5	pH6	pH7	pH8	pH9
(a) Concentration of natural organic ligand (L)=0 moles/liter					
Cu ²⁺	97.9	86.9	20.3		
CuCO ₃		9.3	47.0	14.6	1.5
CuSO ₄	1.7	1.5			
CuOH ⁺			1.9		
Cu(OH) ₂		1.3	30.2	84.1	98.2
Cd ²⁺	94.4	94.3	93.6	73.4	8.1
CdSO ₄	1.7	1.7	1.6	1.3	
CdCl ⁺	3.9	3.9	3.9	3.1	6.0
CdOH ⁺				5.5	
CdCO ₃				16.0	84.1
(b) Concentration of natural organic ligand (L)=10 ⁻⁵ moles/liter					
Cu ²⁺	27.0	16.9	9.6		
CuCO ₃		1.8	22.2	14.1	1.5
CuSO ₄					
CuOH ⁺					
Cu(OH) ₂			14.3	81.2	98.2
CuL	72.4	80.5	52.9	3.4	
Cd ²⁺	91.9	90.1	88.8	73.3	8.1
CdSO ₄	1.6	1.6	1.6	1.3	
CdCl ⁺	3.8	3.8	3.7	3.1	
CdOH ⁺				5.5	6.0
CdCO ₃				11.2	83.6
dCL	2.6	4.5	5.1	4.8	

Concentration as percentage of the total metal concentration.

로 존재하고 있었고 pH 8이상에서는 84.1% 이상이 Cu(OH)₂ 상태로 있었다. 여기에 천연유기물이 10⁻⁵moles/l 정도 첨가했을 때는 pH6이하에서도 70~80%가 천연유기물과 결합된 상태로 존재하고 있었으며 pH8 이상에서는 대부분이 Cu(OH)₂ 상태로 존재하고 있었다. 반면에 카드뮴의 경우는 pH8 이하에서는 거의 대부분이 자유이온상태로 있었으며 여기에 천연유기물을 10⁻⁵moles/l 정도 첨가하여도 화학종에는 큰 변동이 없이 거의 대부분이 자유이온 상태로 있

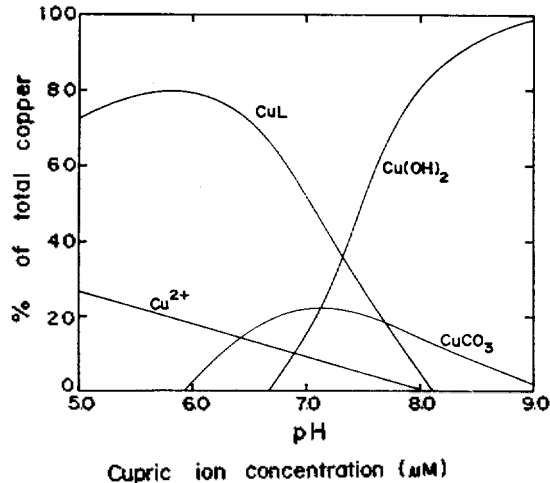


Fig. 5. Distribution of the chemical species of copper in a model fresh water as a function of pH in the presence of 10⁻⁵ moles/l natural organic ligand.

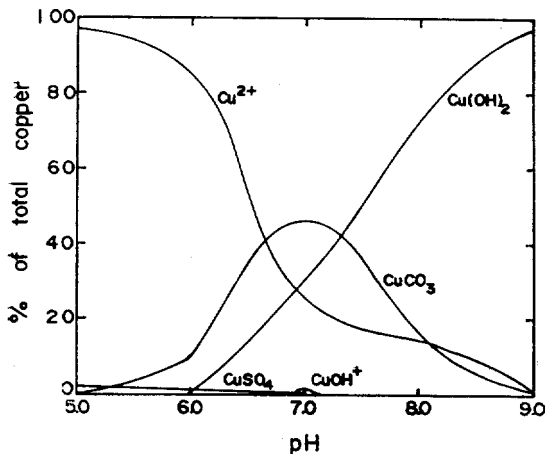


Fig. 4. Distribution of the chemical species of copper in a model fresh water as a function of pH in the absence of natural organic ligand.

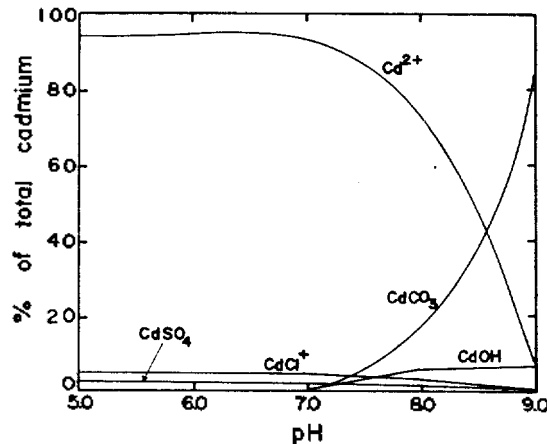


Fig. 6. Distribution of the chemical species of cadmium in a model fresh water as a function of pH in the absence of natural organic ligand.

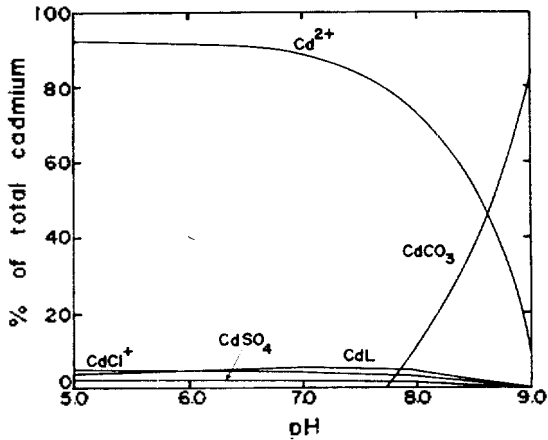


Fig. 7. Distribution of the chemical species of cadmium in a model fresh water as a function of pH in the presence of 10^{-5} moles/l natural organic ligand.

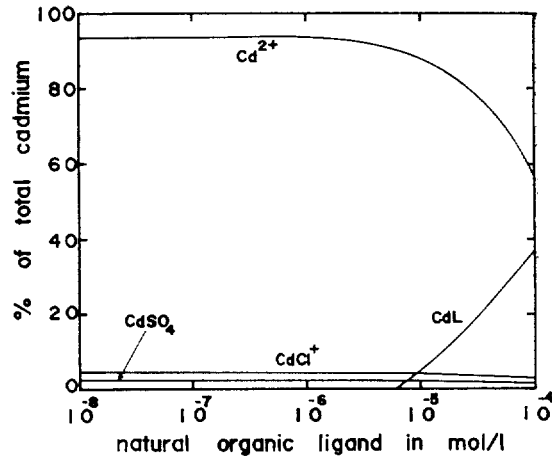


Fig. 9. Distribution of the chemical species of cadmium in a model fresh water at pH 7 as a function of the concentration of natural organic ligand.

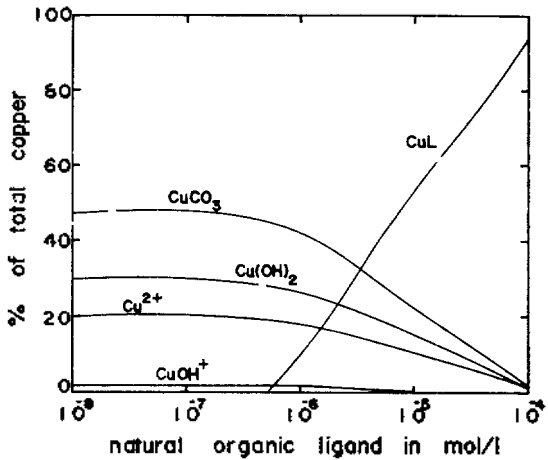


Fig. 8. Distribution of the chemical species of copper in a model fresh water at pH 7 as a function of the concentration of natural organic ligand.

Table 4. Speciation of Cu(II) and Cd(II) in a model fresh water, of pH 7 as a function of the concentration of natural organic ligand

Species	Concentration of natural organic ligand (L) in moles/liter				
	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}
Cu ²⁺	20.3	20.1	18.4	9.6	1.5
CuCO ₃	47.0	46.6	42.7	22.2	3.5
CuOH ⁺	1.9	1.9	1.7		
Cu(OH) ₂	30.2	29.9	27.4	14.2	2.3
CuL			9.3	52.9	92.5
Cd ²⁺	93.6	93.6	93.2	88.8	58.6
CdSO ₄	1.6	1.6	1.6	1.6	1.0
CdCl ⁺	3.9	3.9	3.9	3.7	2.5
CdL				5.1	37.4

Concentration as percentage of the total metal concentration.

였으며 pH8 이상에서는 천연유기물과 결합된 것은 겨우 2.6~5.1% 정도였다.

천연 유기물의 농도가 어느 정도 있을 때 구리, 카드뮴금속의 화학종 분포에 영향을 미치는 지를 알아보기 위해 동일한 모델 하천수를 사용해서 pH를 7에 고정시켜 놓고 천연유기물의 농도를 10^{-8} ~ 10^{-4} moles/l로 변동시켰을 때의 구리, 카드뮴 금속의 화학종을 계산한 결과는 Table 4와 Fig. 8, Fig. 9와 같다. 이 결과에서 보면 구리의 경우는 천연유기물이 10^{-6} moles/l

정도 이상이 되면 화학종에 영향을 미치기 시작하고, 카드뮴은 10^{-5} moles/l 이상이 있어야 화학종에 영향을 미치게 됨을 알 수 있다. Reuter와 Perdue¹⁸에 의하면 미국에 있는 주요 강의 천연 유기물의 농도는 5×10^{-6} ~ 3×10^{-5} moles/l 범위이고, Shuman과 Woodward¹⁹는 Chap Hill 하천수에 3.1×10^{-5} moles/l, Black Lake에서 12.6×10^{-5} moles/l를 보고했고, Van den Berg와 Kramer²⁰은 Lake Ontario에서 3.3×10^{-7} moles/l, Lake Huron에서 2.0×10^{-7} moles/l를

보고했다. 이상의 연구결과들을 검토해 보면 천연수중 중금속의 화학종을 조사하고자 할 때에는 종래와 같이 천연유기물의 존재를 고려하지 않고서는 측정된 화학종은 실제의 값과 많은 차이가 있음을 알 수 있다.

인 용 문 헌

1. W. Sunda and R.R.L. Guillard, *J. Mar. Res.*, **34**, 511 (1976).
2. D.M. Anderson and F.M.M. Morel, *Limnol. Oceanogr.*, **23**, 283 (1978).
3. H.E. Allen, R.H. Hall and T.D. Brisbin, *Environ Sci. Technol.*, **14**, 441 (1980).
4. J.P. Riley and G. Skirrow, "Chemical Oceanography," 2nd Ed., Vol. 1, p. 173, Academic Press, New York, U.S.A., 1975.
5. T.M. Florence and G.F. Batley, *Talanta*, **24**, 151 (1977).
6. T.A. Neubecker and H.E. Allen, *Water Res.*, **17**, 1 (1983).
7. W. Stumm and J.J. Morgan, "Aquatic Chemistry," 2nd Ed., Wiley-Interscience, New York, U.S.A., 1981.
8. B. T. Hart, *Environ. Tech. Letters*, **2**, 95 (1981).
9. C.K. Park and H.E. Allen, *Environmental Contamination*, 357 (1984).
10. J.H. Reuter and E.M. Perdue, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 325 (1977).
11. R. F. C. Mantoura, A. Dickson and J.P. Riley, *Estuarine and Coastal Marine science*, **6**, 387 (1978).
12. J.C. Westell, J.L. Zachary and F.M.M. Morel, *Technical Note*, 18, Dept. of Civil Engineering, MIT (1976).
13. I. Ruzic, *Anal. Chim. Acta*, **140**, 99 (1982).
14. W. T. Bresnahan, C.L. Grant and J.H. Weber, *Anal. Chem.*, **50**, 1675 (1978).
15. W.F. Jardim and H.E. Allen, unpublished result.
16. J. Buffle, F.L. Greter and W. Haerdi, *Anal. Chem.*, **49**, 216 (1977).
17. S. Ramamoorthy and D.J. Kushner, *J. Fish. Res. Board Can.*, **32** 1755 (1975).
18. P.C. Singer, "Trace metals and metal-organic interaction in natural waters," Ann Arbor Science, Ann Arbor, U.S.A., 1973.
19. M.S. Shuman and G.P. Woodward, Jr., *Environ. Sci. Tech.*, **11**, 809 (1977).
20. C.M.G. Van den Berg and J.R. Kramer, *Analytica Chim. Acta*, **106**, 113 (1979).