

琴湖江 및 그 支流의 河床 堆積汚泥中 重金屬 (Zn, Cu, Cd, Pb) 分布와 그 形態

李 楨 載* · 崔 炆*
(1985년 10월 20일 접수)

Heavy Metal (Zn, Cu, Cd, Pb) Distribution and its Form of the Sludges on Keumho River and Her Branches

Jyung-Jae Lee* and Jyung Choi*

Abstract

This study was carried out to determine the heavy metal contents in sluges of Keumho river and her branches.

The heavy metal contents of sludge are the highest in Sincheon, Kongdancheon and Dalseocheon among the branches. The large part of heavy metal exists in 0~5cm from sludge surface.

The sequential extraction with various reagents showed that the residual and organically bound fraction were the most abundant pool. Decomposition of organic matter caused sludge to release heavy metals.

On the extraction of sludge with various solution having different pH, it was found that the lower the pH, the more heavy metal was extracted. However, considerable amount of heavy metal was not extracted even with pH 3 solution.

緒 論

人口의 都市集中 및 産業의 大量生産 體制로 인하여 各種 廢棄物이 限定 地域內에 增加되는 現象을 誘發하고 있다. 또 이들 廢棄物을 處理할 施設이 未備한 關係로 都市下水 및 産業廢水의 排出量이 增加되고 따라서 河川의 水質이 漸次 汚染되어 가고 있으며 漢江을 비롯한 우리나라 大部分의 水質이 汚染되어 있음은 많은 調查研究 結果 밝혀진 바 있다.¹⁻³⁾ 그러나 이들 報告는 河川의 水質汚染 狀態만 分析하였을 뿐 河床에

堆積된 汚泥의 汚染에 대한 研究는 거의 調査되지 않은 實情이다.

따라서 本人들은 河川水의 水質汚染이 河床 堆積汚泥에 미치는 影響을 把握하고자 大邱市를 貫流하는 琴湖江과 그 支流들의 河床 堆積汚泥에 대해서 Zn, Cu, Cd, Pb 含量과 그 化學的 形態 및 抽出에 미치는 pH의 影響을 調査하였다.

材料 및 方法

琴湖江 및 그 支流들의 河床에 堆積되어 있는 汚泥

* 慶北大學校 農科大學 農化學科 (Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture, Kyungpook National University, Daegu, Korea)

Table 1. The sequential extracting conditions for fractionation of heavy metal in sludge

Extr. No.	Fraction	Reagent	Extr. time
1	Water soluble	50ml, H ₂ O	30 min.
2	Exchangeable	50ml, 1N-KNO ₃	16 hrs.
3	Organically bound	75ml, 1M-Na ₄ P ₂ O ₇	16 hrs.
4	Carbonate/noncrystalline-Fe occluded	50ml, 0.1M-EDTA	16 hrs.
5	Mn oxide occluded	50ml, 0.1M-NH ₂ OH. HCl+0.01N-HNO ₃	30 min.
6	Crystalline Fe oxide occluded	50ml, 0.27N-Na citrate+0.1N-NaHCO ₃ , +0.25g Na ₂ S ₂ O ₄	45 min
7	Sulfide	50ml, 1N-HNO ₃	16 hrs.
8	Residual	HC10 ₄ -digestion-DDTC-MIBK extraction	24 hrs.

를 前報⁴⁾의 Fig. 1과 같이 20個 地點에서 1982年 12月에 河床表面으로부터 5 cm까지 採取하였으며 汚泥의 深度別 重金屬 含量을 究明하기 위해서 0~30 cm까지 別度로 汚泥試料를 採取하였다. 또한 20個 地點中 7-2 地點은 工團川과 達西川이 合流된 地點이므로 이들 두 支流에 대해서도 각각의 下口部分에서 試料를 採取하였다.

汚泥의 粒徑分析은 Pipette法, 有機物은 Tyurin法, C.E.C는 Schofield法에 따라 分析하였으며, pH는 汚泥와 蒸溜水를 1:2.5의 比率로 混合하여 硝子電極 pH-meter로 測定하였다.⁵⁾

汚泥中 重金屬은 強酸으로 分解시켜 DDTC로 chelation한 다음 MIBK로 抽出하여 原子吸光 分光分析法으로 定量하였다.⁶⁾

汚泥中에 存在하는 重金屬을 化學的 形態別로 fractionation하기 위하여 使用된 試藥 및 抽出時間은⁷⁾ Table 1과 같다.

또 汚泥中の 重金屬을 抽出한 境遇, pH에 의한 影響을 調査하기 위하여 pH를 3, 5, 7의 세 種類로 調整한 溶液으로 汚泥中の 重金屬을 5回 連續으로 抽出하였다.

結果 및 考察

1. 汚泥中の 重金屬含量

河床 堆積汚泥를 採取하여 Zn, Cu, Cd 및 Pb 含量을 測定한 結果는 Table 2와 같았다.

河床 堆積汚泥中の 重金屬 含量은 都市下水가 흐르는 新川 下口部分 (5-2 地點)과 産業廢水가 흐르는 工團川 및 都市下水가 흐르는 達西川이 合流되어 琴湖江 本流에 流入되는 部分 (7-2 地點)에서 가장 높았다. 이와 같은 結果는 河川水中의 重金屬이 河床 堆積汚泥에 吸着되어진 것이라고 思料된다.

Table 2. Heavy metal contents of sludge in Keumho river

(Unit: ppm)				
Sample No.	Zn	Cu	Cd	Pb
1	15.372	14.143	0.526	10.424
2	11.208	18.368	0.499	11.625
3-1	73.841	22.462	0.836	16.305
3-2	40.337	19.257	0.278	18.720
3-3	47.052	25.724	0.505	5.398
4-1	47.052	25.724	0.505	5.398
4-2	62.950	29.308	0.562	8.804
4-3	56.667	26.494	0.630	15.212
5-1	45.546	30.256	0.333	14.032
5-2	1405.362	981.801	5.361	159.282
5-3	408.097	336.629	2.608	46.450
6-1	75.256	68.811	0.326	22.432
6-2	69.463	23.419	0.640	26.126
6-3	79.720	25.208	0.405	14.479
7-1	63.363	26.323	0.252	8.652
7-2	1608.142	1403.642	3.365	267.036
7-3	439.408	484.901	2.094	48.423
8-1	24.800	11.449	0.182	5.965
8-2	103.912	109.108	0.457	9.246
8-3	26.449	8.356	0.125	6.825

新川, 工團川 및 達西川의 河床에 堆積된 汚泥의 理化學性을 調査한 結果는 Table 3과 같이 粘土, 有機物, Fe 및 Mn의 含量이 높고 C.E.C가 큰 것으로 보아서 많은 양의 重金屬을 吸着할 수 있는 可能性을 보이며⁸⁾ 汚泥中 Zn, Cu, Cd, Pb 含量은 Table 4와 같이 各 河川에 따라 差異는 있었으나 一般的으로 다른 報告者들의 研究結果⁹⁾와 一致하는 傾向이었다. 이들 3개 河川

Table 3. Physicochemical properties of sludge in urban streams

Sample	Clay (%)	Silt (%)	Sand (%)	pH (1 : 2.5)	O.M (%)	C.E.C (me/100g)	Fe (%)	Mn (ppm)
Sincheon	42.2	34.3	23.5	6.90	43.04	39.61	1.43	322.88
Kongdancheon	43.5	16.2	40.3	6.95	40.95	37.57	1.61	362.46
Dalseocheon	30.4	27.5	42.1	7.00	37.18	29.34	1.08	271.35

Table 4. The total heavy metal contents of sludge in urban streams

(Unit: ppm)

Sample	Zn	Cu	Cd	Pb
Sincheon	1395.040	978.414	4.936	161.246
Kongdancheon	2092.252	1869.275	3.645	277.720
Dalseocheon	720.616	603.454	2.290	55.040

의 河床 堆積汚泥가 流水에 의하여 琴湖江 本流로 流入될 境遇 머지않은 將來에 琴湖江 本流의 河床도 重金屬으로 汚染되리라고 判斷된다.

또 河床 堆積汚泥中の 重金屬들이 河川水에 의하여 河床에 垂直으로 移動할 境遇 어느 程度까지 移動되며, 河川을 淨化시키는 한 方法으로 汚泥를 除去하고자 할 때 어느 깊이까지 除去할 것인가를 決定하기 위하여 0~30 cm 깊이 까지의 汚泥를 採取하여 深度別 Zn, Cu, Cd, 및 Pb 含量을 測定한 結果는 Fig. 1과 같았다.

大部分의 重金屬은 0~5 cm의 表面部分에 存在하였으며, 20 cm 以下에서는 少量의 重金屬만이 檢出되었다. 이는 土壤 Profile內에서 Zn은 30 cm以內, Pb, Cu 및 Cd는 15 cm 以內로 移動했다는 Boswell의 報告¹⁰⁾와 一致하였다. 또 Page와 Bouwer는^{11,12)} 土壤內에서 重金屬의 垂直移動은 극히 制限되어 있다고 하였으며, Lehman들은¹³⁾ Sewage effluent를 Alluvial soil

column에 施用한 結果 그 移動性은 Zn>Cu, Cd>Pb라고 하였으며 本 研究結果도 같은 傾向이었다.

2. 重金屬의 化學的 形態別 Fractionation

水資源이나 植物體에 重金屬 移動은 汚染된 土壤中에 存在하는 重金屬의 化學的 形態에 따라 差異가 있으며⁷⁾ 어떤 試藥으로서 土壤中 重金屬을 化學的 形態別로 抽出한다는 것은 重金屬이 土壤中에 存在하는 形態에 따라 달라진다. Miller들은⁷⁾ 連續抽出法을 使用하여 sludge 및 sludge를 施用한 土壤中の 重金屬을 fractionation 하였으며 本 研究에서는 Miller들의 方法을 若干 修正하여 使用하였다. Zn을 連續抽出한 結果는 Fig. 2와 같았으며 Cu, Cd 및 Pb도 이와 같은 傾向이었다.

連續抽出法에 의하여 新川, 工團川 및 達西川의 河床 堆積汚泥中에 存在하는 重金屬을 抽出한 結果 Zn, Cu 및 Cd는 organic fraction이, Pb는 organic fraction 및 carbonate/noncrystalline Fe fraction이 주된 pool로 여겨졌다. Residual fraction의 化學的 形態는 未詳이지만 Zn, Cu 및 Cd에 대해서는 가장 큰 fraction이었다. 各 河川의 河床 積堆汚泥中 各 重金屬들의 residual fraction은 新川이 Zn 25.62, Cu 21.47, Cd 23.94, Pb 4.50%, 工團川이 Zn 35.28, Cu 32.42, Cd 30.91, Pb 6.36%, 達西川이 Zn 38.29, Cu 23.25, Cd 29.86, Pb 4.86%였다. 이는 重金屬으로 汚染

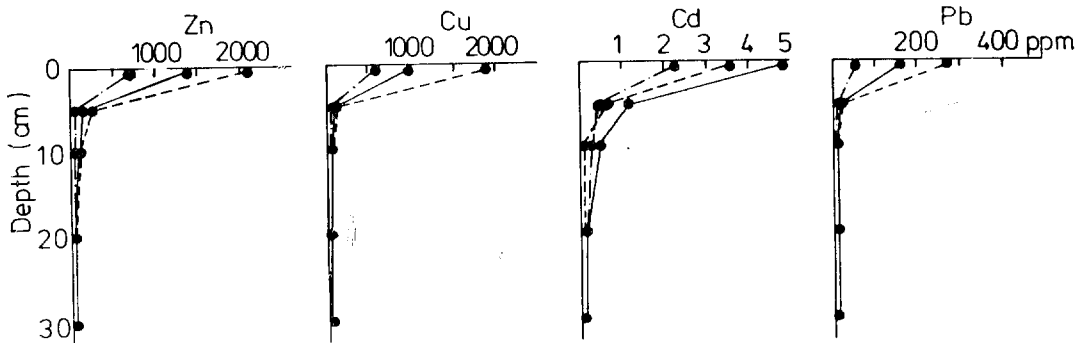


Fig. 1. Heavy metal contents in sludge with depth
——:Sincheon,Kongdancheon, - · - · - :Dalseocheon

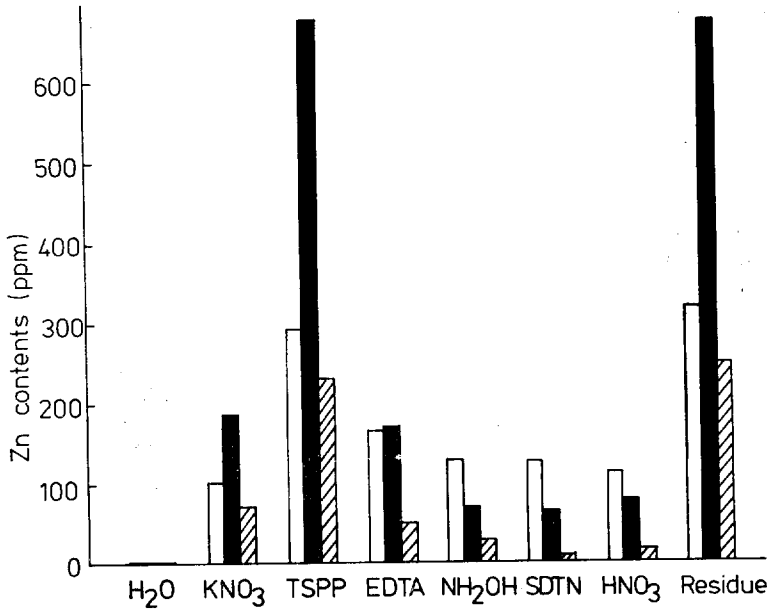


Fig. 2. The Zn contents extracted with various extractants sequentially
 □:Sincheon, ■:Kongdancheon, ▨:Dalseocheon

된 汚泥 및 土壤은 化學的 處理로서 重金屬을 除去하기가 至極히 어려운 것임을 示唆한다. 따라서 重金屬으로 汚染된 河川을 淨化시키기 위해서는 먼저 汚染物

質의 排出을 中止함과 同時에 汚染된 廢棄物들은 除去하여야 할 것이다.

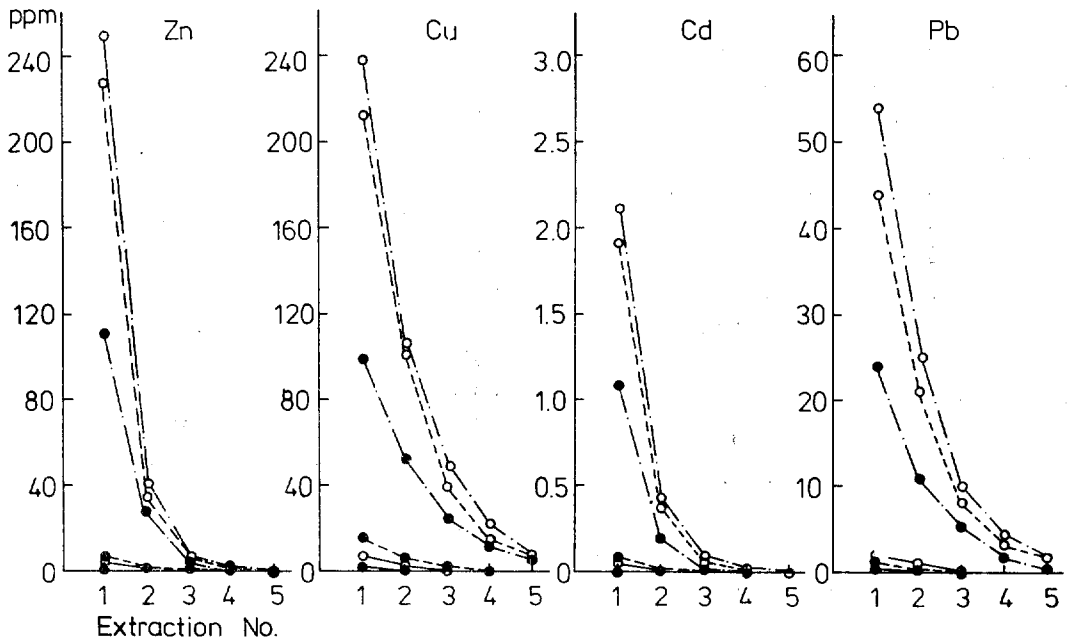


Fig. 3. Heavy metal contents extracted from sludge of Sincheon by different pH solutions
 —:pH 7, - - -:pH 5, - · - · -:pH 3, ●: Air dried sludge, ○: Heated sludge at 500°C, 24hrs.

3. 重金屬의 抽出에 미치는 pH의 影響

깨끗한 河川水를 放流하여 重金屬으로 汚染된 河床 堆積汚泥中の 重金屬을 洗滌함으로써 河川을 淨化하고자 할때에 重金屬抽出에 미치는 pH의 影響을 알고자 pH를 3, 5, 7의 3段階로 調整한 溶液으로서 汚泥中の 金重屬을 5回 連續抽出한 境遇 每回 抽出되는 重金屬 含量은 Fig. 3과 같았다.

Zn, Cu, Cd 및 Pb 모두 pH가 낮을수록 抽出量은 增加되었으며 工團川 및 達西川의 汚泥도 Fig. 3과 같은 傾向이었다. 이는 Lindsay의 報告¹⁴⁾와 一致하는 傾向이었으나 그 程度에 있어서는 약간 差異가 있었다. 또 泥汚를 500°C에서 24時間 加熱灰化하여 汚泥中の 有機物을 除去하고 난 다음 pH를 달리한 溶液으로서 重金屬을 抽出한 結果, 有機物을 除去한 汚泥에서 더 많은 重金屬이 檢出되었다. 이는 加熱灰化에 의하여 有機物이 燃燒, 破壞되므로서 有機物과 結合된 重金屬이 遊離된 것으로 思料된다.

要 約

河床 堆積汚泥의 重金屬 汚染現況과 河川水의 水質 汚染이 河床 堆積汚泥에 미치는 影響을 把握하고자 大邱市를 貫流하는 琴湖江과 그 支流들의 河床 堆積汚泥에 대해서 몇가지 重金屬 含量과 그 化學的 形態 및 抽出에 미치는 pH의 影響을 調査하였다.

河床 堆積汚泥의 重金屬 汚染은 新川, 工團川 및 達西川에서 가장 높았으며 0~5 cm의 表面部分에 大部分의 重金屬들이 分布되어 있었다.

汚泥中の 重金屬들의 化學的 形態別로 fractionation 해 본 結果 有機物에 結合되거나 殘留形態의 重金屬이 주된 fraction이었다.

pH를 調整한 溶液으로 汚泥中の 重金屬을 抽出했을 境遇 pH가 낮을수록 더 많은 양의 重金屬이 抽出되었으며 有機物을 燃燒, 灰化시킨 試料에서 더 많은 重金屬이 檢出되었고 pH의 溶液에서도 相當量의 重金屬이 抽出되지 않았다.

參 考 文 獻

1. 정영호(1972) : 한강유역의 생물환경 오염과 자연 보존에 관한 연구, 과학기술처 사업보고서, R-72-

81.

2. 李瑞來, 崔彥浩, 宋基俊, 梁在昇, 宋賢順, 盧在植 (1980) : 洛東江 水係의 水質保全을 위한 調査研究. 第 1 報, 1978年度 季節別 本流의 水質分析, 環境保全協會誌, 1(1), 39.

3. 河浩成, 許鍾秀(1982) : 金海平野의 灌溉水 汚染에 관한 研究, 韓國環境農學會誌, 1(1), 22.

4. 李楨載, 崔炬(1985) : 琴湖江 流域의 水質, 土壤 및 作物體中の 重金屬 含量, 韓國 環境農學會誌, 4 (2).

5. 崔炬, 金鼎濟, 申榮五 (1983) ·土壤學 實驗, 學文社, p. 1.

6. 洪谷政夫, 小山雄生, 渡邊久男(1978) : 重金屬 測定法, 博友社, 東京, p. 24.

7. Miller, W.P. and W.W. McFee (1973) : Distribution of cadmium, zinc, copper and lead in soils of industrial Northwestern Indiana, *J. Environ. Qual.*, 12, 29.

8. Kuo, S. and A.S. Baker (1980) : Sorption of copper, zinc and cadmium by some acid soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, 969.

9. Baker, D.E. and L. Chesnin (1975) : Chemical monitoring of environmental quality and animal and human health, *Adv. Agron.*, 27, 306.

10. Boswell, F.C. (1975) : Municipal sewage sludge and selected element application to soil: Effect on soil and fescue, *J. Environ. Qual.*, 4, 267.

11. Page, A.L. (1974) : Fate and effects of trace elements in sewage sludge when applied to agricultural lands, U.S. Environ. Protect. Technol. Ser. EPA-670/2-74-005, 108.

12. Bouwer, H. and R.L. Lindsay: Land treatment of wastewater, *Adv. Agron.*, 26, 133.

13. Lehmen, G.S. and L.G. Wilson (1971) : Trace element removal from sewage effluent by soil filtration, *Water Res. Research*, 7, 90.

14. Lindsay, W.L. (1972) : Inorganic phase equilibria of micronutrients in soils, In J.J. Mortvedt, P.M. Giordano and W.L. Lindsay (ed.), *Micronutrients in Agriculture*, Soil Sci. Am., Madison, Wisconsin, p. 41.