

## 汚染된 河川 底泥에 含有된 重金屬 存在形態

權 五 億

信一專門大學 環境管理科

# Speciation of Heavy Metals in Sediments of the Polluted River

Oh-Oeg Kwon

Department of Environmental Management, Shinil Junior College

### ABSTRACT

The species of four heavy metals (Cr, Cu, Ni and Pb) associated with sediments (viz exchangeable, carbonates, reducible, organic and residual fractions) were determined with respect to the particle sizes and depths at four locations of the lower Kumho river. In the exchangeable fraction, 3.7~19.52% of Ni and 2.8~14.81% of Pb were found, and in the carbonates fraction 2.12~19.43% of Ni and 1.39~15.42% of Pb were found. The reducible fraction retained about 8.66~44.93% of Cr, 0.41~9.79% of Cu, 17.38~35.74% of Ni and 9.5~44.89% of Pb. In the organic fraction about 0~21.06% of Cr, 2.95~35.74% of Cu, 0~14.66% of Ni and 0~10.65% of Pb were found. The residual fraction retained about 52.6~83.53% of Cr, 63.86~86.39% of Cu, 39.66~66.16% of Ni and 39.97~71.75% of Pb. The order of release or mobility of heavy metals was Ni > Pb > Cr > Cu. Mobile fraction of heavy metals by particle sizes (1.0~0.5 mm and 0.5~0.25 mm) was found to be higher in particle sizes 1.0~0.5 mm than that of 0.5~0.25 mm. The release or mobility of heavy metals by depths (0~5 cm, 5~10 cm and 10~15 cm) was found to be higher in the upper sediments than in the lower sediments, except Cu.

**Keywords :** heavy metals, sediment, species, particle sizes, depths

## I. 서 론

최근 수역의 저니오염으로 인한 수질과 수중생태계의 미치는 영향이 증가하여 저니가 수환경의 주요한 연구대상이 되고 있다.<sup>1,2)</sup> 특히 저니에 함유된 중금속 오염도 조사에서 가장 보편적으로 이용되고 있는 중금속 총합량은 저니에 함유된 중금속의 모든 화학적 형태가 환경에 미치는 영향이 동일하거나 background 농도 및 지화학적 조성을 알고 있는 경우에는 그 오염도에 대한 중요한 자료를 제공할 수 있으나<sup>1,3)</sup> 중금속의 기원이나 거동, 생물체의 유용성과 독성평가 등의 여러 환경변화에 따라 각각의 상황에 대처하여 적용시키기에는 어려움이 있다.<sup>1,2,4)</sup> 이러한 문제점을 보완하기 위하여 시도하고 있는 다단계 연속추출법<sup>5,6,7)</sup>은 저니에 존재하는 중금속을 적당한 화학시약을 이용하여 화학적으로 동질성을 갖는 집

단으로 각각 분획하는 방법으로써 이 결과를 토대로 중금속의 존재형태를 파악할 수 있을 뿐만 아니라 중금속이 저니에서 상부수층으로의 이동되는 경로를 추적하여 장기적인 오염원의 처리에 필요한 자료를 얻을 수 있다.

저니에 함유된 중금속은 여러 형태로 분류되지만 일반적으로 점토등의 여러 미립자의 표면에 흡착된 중금속 (exchangeable metal), 탄산염과 결합된 형태로 존재하는 중금속 (carbonate metal), 철이나 망간 등의 산화물 또는 수산화물과 결합된 중금속 (reducible metal), 유기물과 결합된 중금속 (organic metal) 및 광물의 결정속에 존재하는 중금속 (residual metal) 등으로 분류된다.<sup>8)</sup> 저니로부터의 중금속 용출 및 이동은 중금속 존재형태, pH, 산화환원전위 등의 여러 환경요인에 의해 조절되며 이들 요인 중 용출가능한 존재형태가 많을수록, pH가 낮고 혐기

성 상태에서 높은 것으로 밝혀지고 있다.<sup>58)</sup> 국내의 경우 저니층의 중금속에 대한 대부분의 연구는 중금속 총합량에 대해서만 중점적으로 연구되어 왔을 뿐 중금속 존재형태에 대해서는 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구는 오염된 하천의 저니를 입도 및 심도별로 채취하여 이에 함유된 중금속 존재형태를 조사하여 저니상부 수층으로의 용출 및 이동가능성을 규명하고 또한 비오염 하천저니와 비교, 검토함으로써 장래의 효과적인 하천수질 관리를 위한 기초 자료를 제시하고자 하였다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 시료채취 및 조제

본 연구대상 지점은 금호강 하류중 분류인 금호교(K1), 해량교(K2), 세천교(K3) 및 강창교(K4)의

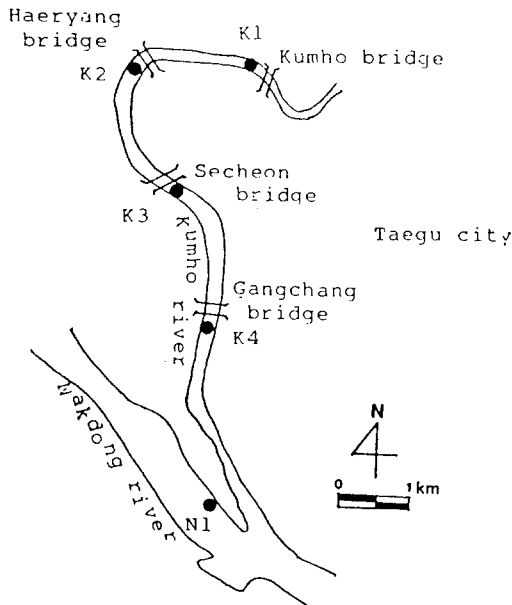


Fig. 1. Sampling sites

4개 지점과 낙동강 중류 1개 지점(N1)을 선정하여 1995년 7월에 Fig. 1의 지점에서 유속이 비교적 느린 강 연안부에서 직경 42 mm, 높이 500 mm로 제작한 아크릴제 원통형 시료채취기를 이용하여 저니를 각 지점마다 사행선방법으로 20회 정도 random sampling 하였다. 채취한 저니는 저니의 깊이에 따른 중금속 존재형태를 파악하기 위해서 상층(0~5 cm), 중층(5~10 cm), 하층(10~15 cm)으로 각각 분리하여 이 시료를 polyethylene 병에 넣고 냉장, 보관하여 실험실로 운반하였다. 운반된 저니는 충분히 자연건조 시킨 후 4분법으로 균질한 다음, 표준체를 이용하여 1.0-0.5 mm 입자, 0.5-0.25 mm 입자로 각각 분리 하였으며 각 입자별로 혼합한 저니를 분석시료로 하였다.

### 2. 분석방법

각 조사지점에서 채취한 저니의 중금속 존재형태별 분석은 Tessier등<sup>59)</sup>이 제시한 방법에 따라 exchangeable, carbonate, reducible(Fe/Mn oxides and hydrous), organic, residual metal로 각각 순차적으로 분획, 추출하였다. 즉 건조저니 1g을 시험관에 넣고 Table 1에 나타낸 방법과 같이 각 단계별로 중금속을 연속추출하여 그 추출액을 0.45 μm 여과한 후, 그여액을 Australia Labtam사(model 8440)의 ICP(Inductively Coupled Plasma)로 4개의 중금속(Cr, Cu, Ni, Pb)을 정량하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 조사지점별 중금속 존재형태

금호강 하류의 저니에 함유된 중금속의 존재형태를 조사하기 위하여 각 지점에서 심도 및 입도별로 분리한 후 Tessier등이 제안한 연속추출법으로 중금속을 각각 분획, 정량하여 이를 평균한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 미립자의 표면에 흡착된 형태로 존재하는 exchangeable fraction은

Table 1. The methodology of a sequential chemical extraction scheme suggested by Tessier et al..<sup>60)</sup>

Fractions	Chemical extractants
Exchangeable	1M-MgCl <sub>2</sub> (pH=7)
Carbonate	1M-NaOAc(pH=5)
Reducible	0.04M-NH <sub>4</sub> OH · HCl in 25%(v/v)HOAc
Organic	0.02M-HNO <sub>3</sub> + 30%(v/v)H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (pH=2) + 3.2M-NH <sub>4</sub> OAc in 20%(v/v)HNO <sub>3</sub> ,
Residual	HF+HClO <sub>4</sub>

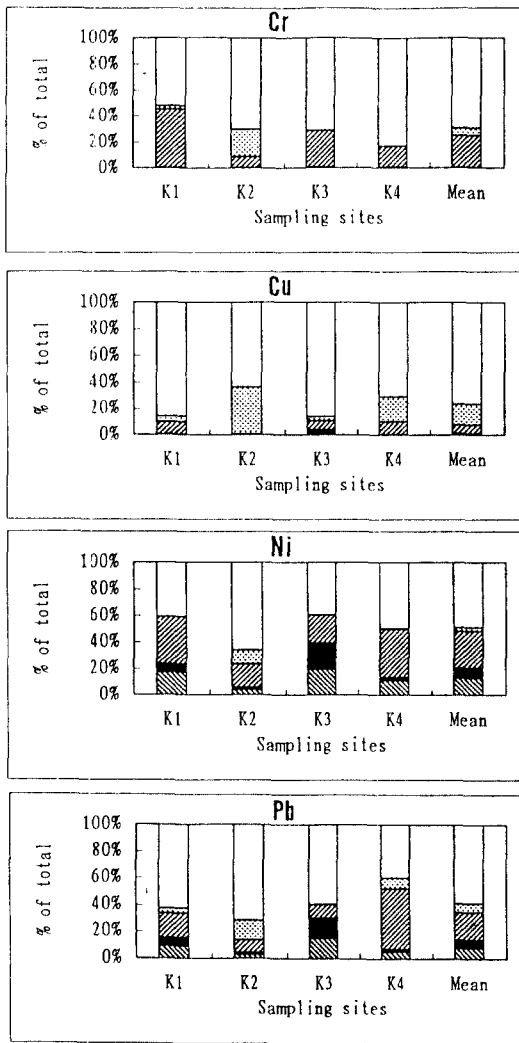


Fig. 2. Heavy metal fractions in sediment collected from four locations in the lower Kumho river.

Cr과 Cu의 경우 대부분 검출되지 않았으며 Ni과 Pb은 각각 3.70~19.52%, 2.80~14.81%의 범위로서 각 지점에 따라 다소의 차이가 있다. 이는 중금속 흡착이 pH와 밀접한 관계가 있으며<sup>9,10)</sup> 또한 Al 함량이 높은 저니에서는 Al이 저니입자에 의한 중금속 흡착을 저해하는 경향이 있기 때문이다.<sup>9)</sup> 본 연구에서도 Al 함량이 금호교, 해량교, 세천교, 강창교에서 각각 319, 658, 278, 2087 mg/kg 으로서 Al 함량이 높은 지역에서는 중금속의 흡착비율이 낮게 나타났다.

탄산염과 결합된 형태로 존재하는 carbonate

fraction은 저니내 무기탄소의 양이 많을수록 carbonate에 결합된 중금속 함량 또한 증가하는 것이 일반적이다. 본 조사에서 나타난 결과를 보면 Cr과 Cu는 exchangeable fraction의 경향과 비슷하게 전반적으로 검출되지 않거나 매우 낮은 값을 나타내었으며 Ni과 Pb은 각각 2.12~19.43%, 1.39~15.42%의 범위로서 Cr과 Cu에 비해 비교적 높게 나타났다. 이는 Ni과 Pb의 경우 중성에서 carbonate와 carbonate광물에 대한 특수한 친화력을 가지고 있기 때문으로<sup>11)</sup>사료된다.

저니로부터 Fe이나 Mn이 용출될때 Fe과 Mn의 산화물이나 수산화물의 환원에 의해 저니표면으로의 Mn<sup>2+</sup>의 확산이나 oxygenated로 저니표면에 산화물이나 수산화물로 재침전되어 형성된 reducible fraction (Fe/Mn oxides or hydrous)은 Cr 8.66~44.93%, Ni 17.38~35.74%, Pb 9.50~44.89%로서 매우 높은 함유율을 나타내었으며 Cu는 0.41~9.79%로 다른 중금속에 비해 낮은 함유율을 나타내었다. 일반적으로 Fe-Mn 산화물내에 존재하는 중금속은 pH가 높을 경우 수산화물이 (R(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> + nOH<sup>-</sup> → R(OH)<sub>n</sub><sup>-</sup> + nH<sub>2</sub>O)의 음으로 하전되어 있으며<sup>12)</sup> 양이온에 대한 친화력이 크고 수산화물에 대한 Cr, Ni 및 Pb의 평형상태에서 고체 및 액체중의 중금속 함량비가 크기 때문에 이들 중금속의 함유율이 높은 것으로 판단된다.

여러 유기물과 결합된 형태로 존재하는 organic fraction은 자연수중의 산화조건하에서 유기물질이 분해될때 용해성 중금속이 용출될 가능성이 있는 fraction으로서 조사지점의 Cr, Cu, Ni 및 Pb에 대한 함유율을 보면 각각 0~21.06%, 2.95~35.74%, 0~14.66%, 0~10.65%의 범위였으며 특히 Cu는 organic fraction 비율이 다른 중금속에 비해 높았다. 이는 유기물이 Cu이온에 대한 높은 complexing capacity때문이며<sup>10)</sup> Cu가 주로 유기물과 밀접한 관계가 있음<sup>8,13)</sup>을 시사해 준다.

광물의 결정내에 존재하는 형태인 residual fraction은 일반적으로 자연적인 수환경에서는 용출될 가능성이 매우 낮은 형태이다. 조사지점의 저니에 존재하는 중금속 원소별 residual fraction에 대한 함유율을 보면 Cr 52.60~83.53%, Cu 63.86~86.39%, Ni 39.66~66.16%, Pb 39.97~71.75%의 범위로서 다른 fraction에 비해 전반적으로 매우 높은 함유율을 나타내었으며 이는 대상 중금속의 대부분이 광물 matrix내에 존재함을 의미한다.

금호강 하류의 저니에 함유된 중금속 존재형태중에서 험기성 상태, pH 감소 및 유기물의 분해등 수환경 변화에 따라 용출이나 이동 가능성이 있는 형태 (exchangeable, carbonate, reducible, organic fraction)에 대한 총함유율을 보면 Cr 30.55%, Cu 23.14%, Ni 50.48%, Pb 41.49%로서 Fig. 3의 비오염 하천인 낙동강 중류(N1)의 동일한 저니입자에서 중금속 용출 및 이동 가능성이 있는 형태에 대한 총함유율이 각각 Cr 17.27%, Cu 18.62%, Ni 19.60%, Pb 19.71%로 나타난 결과보다 높음을 알 수 있다. 이러한 결과는 비오염 하천 저

니에 함유된 중금속의 존재형태는 주로 미세광물의 결정구조와 연관된 residual fraction의 비율이 높고 오염된 하천저니는 용출 및 이동가능성이 높은 형태가 많이 존재한다고 한 Schalscha등<sup>11)</sup>의 결과와 일치하였다. 또한 비오염 하천은 외부에서 유입되는 중금속 함량이 적을 뿐만 아니라 저니에 치환, 흡착된 중금속은 시간이 경과함에 따라 탄산염과의 결합등으로 침전하여 점토광물의 결정격자내에 고정되는 양이 증가하지만 오염하천은 외부에서 유입되는 중금속의 함량이 많고 험기성 분해등의 수환경 변화에 따라 용출 및 재침전이 일어나기 때문에 저니내 점토광물의 결정격자내에 고정되는 양이 적게 나타난 것으로<sup>11)</sup> 사료된다. 그러나 금호강 하류의 저니에 함유된 중금속은 다소의 추출용매 및 추출시간의 차이는 있으나 본 조사지역과 유사한 인도의 갠지스강 하류 4개 지점의 저니에서 용출 및 이동 가능성이 있는 형태의 총함유율이 각각 Cr 46~56%, Cu 55~65%, Ni 37~45%, Pb 37~52%로 나타난 결과<sup>12)</sup>와 비교하여 볼 때 Ni을 제외하고는 낮은 함유율을 보였다.

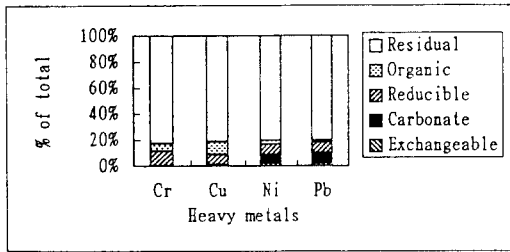


Fig. 3. Heavy metal fractions in sediment of Nakdong river.

2. 입도별 중금속 존재형태

조사지점의 저니입도별 중금속 존재형태를 검토

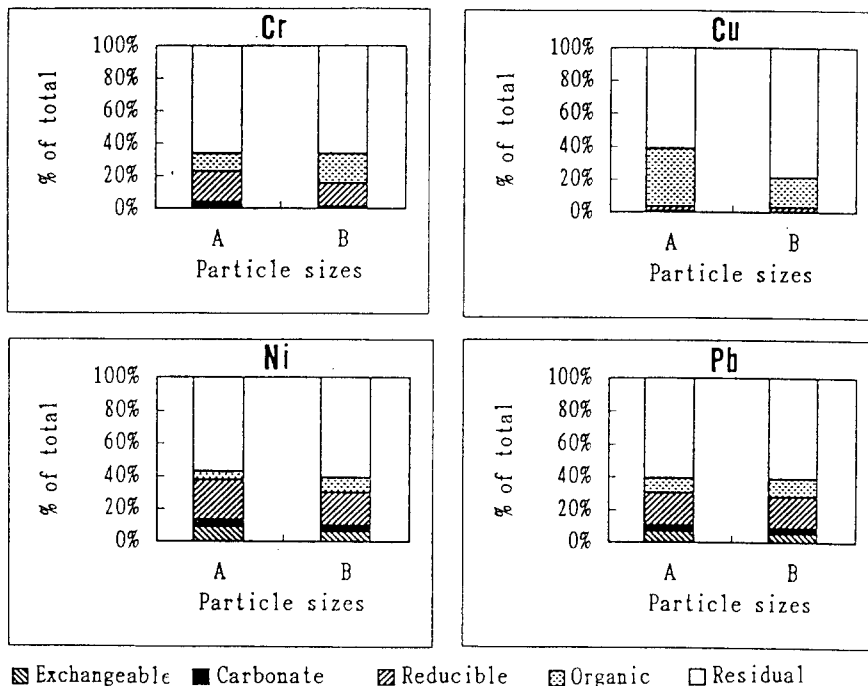


Fig. 4. Mean chemical partitioning of heavy metals with respect to the particle sizes.(A:1.0-0.5 mm, B:0.5-0.25 mm)

하기 위하여 각 지점에서 채취한 저니를 1.0~0.5 mm 입자, 0.5~0.25 mm 입자로 각각 분리한 후 전 조사지점에 대한 중금속 존재형태별 평균함유율을 나타낸 결과는 Fig. 4와 같다.

Exchangeable fraction은 1.0~0.5 mm 입자에서 Cr 0.08%, Ni 8.73%, Pb 6.37%, 0.5~0.25 mm 입자에서 Cr 0.03%, Ni 6.32%, Pb 5.09%이었으며 Cu는 모두 검출되지 않았다. carbonate fraction은 1.0~0.5 mm 입자에서 Cr 3.78%, Cu 0.53%, Ni 4.54%, Pb 3.95%이며 0.5~0.25 mm 입자에서 Cr 0.88%, Cu 0.20%, Ni 3.57%, Pb 3.36%이었다. reducible fraction은 1.0~0.5 mm 입자에서 Cr 18.55%, Cu 2.64%, Ni 24.35%, Pb 19.80% 이며 0.5~0.25 mm 입자에서 Cr 14.35%, Cu 2.76%, Ni 20.05%, Pb 19.35% 이었다. organic fraction은 1.0~0.5 mm 입자에서 Cr 11.06%, Cu 35.37%, Ni 5.13%, Pb 8.84%이며 0.5~0.25 mm 입자에서 Cr 17.85%, Cu 17.81%, Ni 9.14%, Pb 10.68%이었다. residual fraction은 1.0~0.5 mm 입자에서 Cr 66.53%, Cu 61.46%, Ni 57.25%, Pb 61.04%이며 0.5~0.25 mm 입자에서 Cr 66.89%, Cu 79.

23%, Ni 60.92%, Pb 61.52%이었다. 이상의 결과에서 볼때 본 조사지점의 저니 입자크기에 의한 용출 및 이동가능성이 있는 fraction의 총함유율은 0.5~0.25 mm 입자에 비해 1.0~0.5 mm 입자에서 다소 높았다. 이러한 현상은 추출되는 용매 및 시간에 따라 다르지만 일반적으로 입자가 작을수록 저니내의 중금속 친화력이 더 크기 때문에 그만큼 추출은 어렵다는 것을 의미하며 중금속의 추출함량이 작은 입자에서 보다 큰 입자에서 더 높게 나타난다고 한 보고'와도 일치하였다.

### 3. 심도별 존재형태

조사지점의 저니심도별에 따른 중금속 존재형태를 조사하기 위하여 각 지점에서 채취한 저니를 상층(0~5 cm), 중층(5~10 cm) 및 하층(10~15 cm)으로 각각 분리한 후 1.0~0.5 mm 입자에 대한 중금속 존재형태별 평균 함유율 결과는 Fig. 5와 같다. Cr은 상층에서 exchangeable, carbonate, reducible fraction이 각각 0.08%, 4.62%, 25.34%로 가장 높고 organic, residual fraction은 중층에서 각각 17.79%, 70.51%로 가장 높았다. Cu는 상층에서

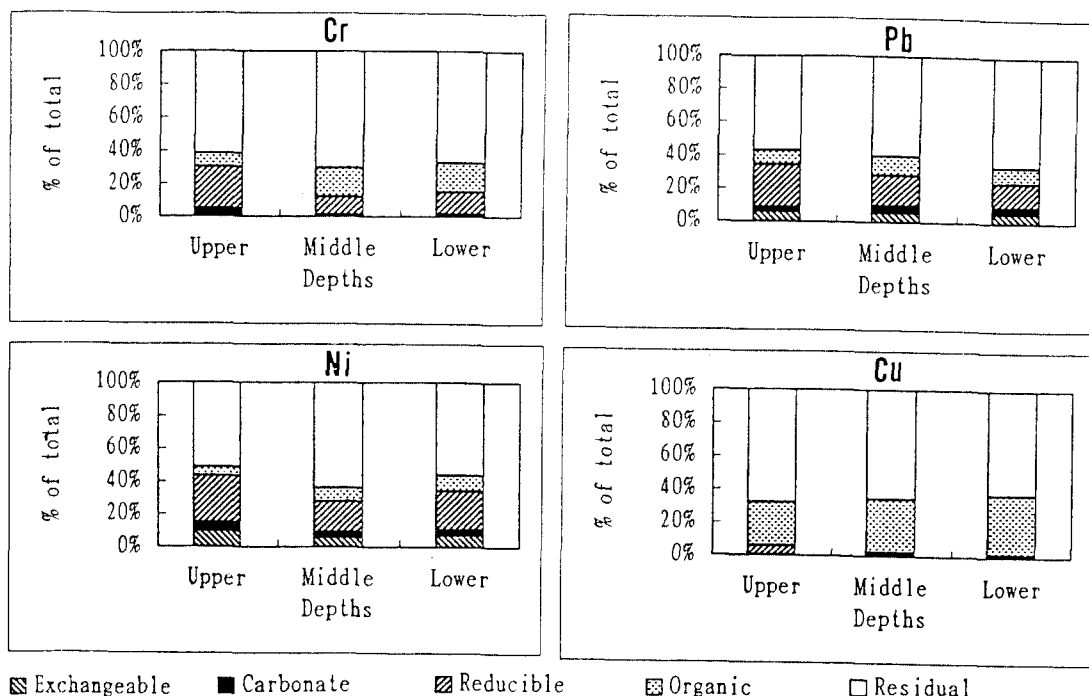


Fig. 5. Mean chemical partitioning of heavy metals with respect to the depths.(upper:0-5 cm, middle:5-10 cm, lower:10-15 cm)

reducible, residual fraction이 각각 5.83%, 68.27%로 가장 높고 carbonate fraction은 중층에서 0.92%, organic fraction은 하층에서 35.83%로 가장 높았으며 exchangeable fraction은 모두 검출되지 않았다. Ni은 Cr의 경향과 비슷하게 상층에서 exchangeable, carbonate, reducible fraction이 각각 9.74%, 5.07%, 28.49%로 가장 높았고 organic fraction은 하층에서 9.24%, residual fraction은 중층에서 63.78%로 가장 높았다. Pb은 상층에서 reducible fraction이 25.29%, 중층에서 exchangeable, carbonate, organic fraction이 각각 5.88%, 3.99%, 11.05%, 하층에서 residual fraction이 66.12%로 가장 높게 나타났다. 금호강 하류의 저니에 함유된 중금속중 저니깊이에 따른 용출 및 이동 가능성이 있는 fraction은 Cr, Ni 및 Pb의 경우 상층에서 각각 37.89%, 48.68%, 42.63%로 가장 높고 Cu는 다른 중금속과는 다르게 하층에서 37.08%로 가장 높았다. 특히, 각 fraction 중에서 reducible fraction은 상층에서 가장 높게 나타나는 특징이 있으며 그외의 fraction에서는 저니깊이에 따른 뚜렷한 경향은 보이지 않았다. 이와같이 상층에서 존재 형태별 함유율이 대체적으로 높게 나타나는 것은 저니의 축적과 함께 부분적 탈수소화 및 유기물질의 상당량이 분해되어 중금속의 어떤 존재부분이 수에서 중금속과 유기물질이 저니표층으로 이동한 결과로<sup>15)</sup> 추정된다. 그리고 Pb의 경우 exchangeable fraction이 상층보다 중층에서 다소 높게 나타나는 것은  $Fe^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  등과 같은 양이온 양이 많을 때에는 높은 흡착이 이루어지지 않거나<sup>16)</sup> 또한 상층저니에 흡착된 Pb이  $H_2O^+$ 에 의해 양이온 교환지역으로부터 이동한 결과로<sup>16)</sup> 사료된다.

#### IV. 결 론

오염된 금호강 하류의 저니를 입도 및 심도별에 따른 중금속 존재형태를 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 조사된 지점의 저니에 함유된 중금속 존재형태에서 exchangeable fraction은 Ni 3.70~19.52%, Pb 2.80~14.81%, carbonate fraction은 Ni 2.12~19.43%, Pb 1.39~15.42%이며 Cr과 Cu는 이들 fraction에서 대부분 검출되지 않았다. 또 reducible fraction은 Cr 8.66~44.93%, Cu 0.41~9.79%, Ni 17.38~35.74%, Pb 9.50~44.89%, or-

ganic fraction에서 Cr 0~21.06%, Cu 2.95~35.74%, Ni 0~14.66%, Pb 0~10.65%, residual fraction에서 Cr 52.6~83.53%, Cu 63.86~86.39%, Ni 39.66~66.16%, Pb 39.97~71.75%이었다. 또한 수환경 변화에 따라 용출 및 이동가능성이 있는 총함유율은 Cr 30.55%, Cu 23.14%, Ni 50.48%, Pb 41.49%이며 이는 비오염 하천인 낙동강 종류의 저니에 함유된 총함유율이 각각 Cr 17.27%, Cu 18.62%, Ni 19.60%, Pb 19.71%로 나타난 결과보다 높았다.

2. 입자크기를 2단계 (1.0~0.5 mm, 0.5~0.25 mm)로 구분하여 조사한 결과 용출 및 이동가능성이 있는 fraction의 총함유율은 0.5~0.25 mm입자보다 1.0~0.5 mm입자에서 높게 나타났다.

3. 심도별 (0~5 cm, 5~10 cm, 10~15 cm)에 따른 용출 및 이동가능성이 있는 fraction의 총함유율은 Cr, Ni 및 Pb의 경우 상층(0~5 cm)에서 각각 37.89%, 48.68%, 42.63%로 가장 높았고 Cu는 다른 중금속과는 달리 하층(10~15 cm)에서 37.08%로 가장 높았다. 그리고 각 fraction 중에서 reducible fraction은 상층에서 가장 높았으며 그외의 fraction에서는 저니 깊이에 따른 뚜렷한 경향이 나타나지 않았다.

#### 감사의 글

이 논문은 1995년도 신일전문대학 연구비에 의하여 연구되었음.

#### 참고문헌

- 1) Isao, A., Yosiko, U. and Osami, K. : Local redistribution and partial extraction of heavy metals in bottom sediments of an estuary. *envir. pollut.*, Ser. B4, 27-43, 1982.
- 2) Duddridge, J. E. and Wainwright, M. : Heavy metals in river sediments-Calculation of metal adsorption maxima using Langmuir and Freundlich isotherms. *Envir. Pollut.*, Ser. B2, 387-397, 1981.
- 3) Rauret, G., Rubio, R., Lopez-Sanchez, J. F. and Casassas, E. : Determination and speciation of copper and lead in sediments of Mediterranean river (River Tenes, Catalonia, Spain). *Wat. Res.*, 22, 449-455, 1988.
- 4) Schalscha, E. B., Morales, M., Vergara, I. and Chang, A. C. : Chemical fractionation of heavy metals in wastewater affected soils. *WPCF.*, 54, 175-180, 1982.

- 5) Tessier, A., Campbell, P. G. C. and Bisson, M. : Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical*, 51, 844-851, 1979.
- 6) Gibson, M. J. and Farmer, J. G. : Multi-step sequential chemical extraction of heavy metals from urban soils. *Envir. Pollut., Ser. B11*, 117-135, 1986.
- 7) Stover, R. G., Sommer, L. E. and Silveira, D. J. : Evaluation of metals in wastewater sludge. *WPCF.*, 48, 2165-2175, 1976.
- 8) Frostner, U. and Wittmann, G. T. W. : Metal pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag, Berlin, 246-264, 1979.
- 9) Millward, G. E. and Moore, R. M. : The adsorption of Cu, Mn and Zn by iron oxyhydroxide in model estuarine solutions. *Wat. Res.*, 16, 981-985, 1982.
- 10) Robert, J., Davies-Colley, Nelson, P. O. and Williamson, K. J. : Copper and cadmium uptake by estuarine sedimentary phases. *Envir. Sci. Technol.*, 18, 491-499, 1984.
- 11) Lehmann, R. G. and Harter, R. D. : Assessment of copper-soil bond strength by desorption kinetics. *Soil Sci. Soc. Am.*, 48, 769-772, 1984.
- 12) Modak, D. P., Singh, K. P., Chandra, H. and Ray, P. K. : Mobile and bound forms of trace metals in sediments of the lower Ganges. *Wat. Res.* 26, 1541-1548, 1992.
- 13) Hung, T. C., Meng, P. J. and Wu, S. J. : Species of copper and zinc in sediments collected from the Antarctic ocean and the Taiwan Erhjin Chi coastal area. *Envir. Pollut.*, 80, 223-230, 1993.
- 14) Chester, R., Kudoja, W. M., Thomas, A. and Towner, J. : pollution reconnaissance in stream sediments using non-residual trace metals. *Envir. Pollut., Ser. B10*, 213-238, 1985.
- 15) Duzzin, B., Pavoni, B. and Donazzolo, R. : Macroinvertebrate communities and sediments as pollution indicators for heavy metals in the river Adige(Italy). *Wat. Res.*, 22, 1353-1363, 1988.
- 16) Purchase, N. G. and Fergusson, J. E. : The distribution and geochemistry of lead in river sediments, Christchurch, New Zealand. *Envir. Pollut., Ser. B12*, 203-216, 1986.