오염된 해양퇴적물 내 Cd, Cr, Cu, Zn의 용출차단과 안정화를 위한 천연 제올라이트와 모래 피복의 적용

Natural Zeolite and Sand Capping Treatment for Interrupting the Release of Cd, Cr, Cu, and Zn from Marine Contaminated Sediment and Stabilizing the Heavy Metals

강 구 · 김영기* · 박성직**,[†]

Ku Kang · Young-Kee Kim* · Seong-Jik Park**,[†]

한경대학교 미래융합기술대학원 · *한경대학교 화학공학과

**한경대학교 지역자원시스템공학과

Graduate School of Future Convergence Technology, Hankyong National University

*Department of Chemical Engineering, Hankyong National University

**Department of Bioresources & Rural systems Engineering, Hankyong National University

(Received January 25, 2016; Revised February 25, 2016; Accepted March 11, 2016)

Abstract : We investigated the effectiveness of natural zeolite (NZ) and sand (SD) as a capping material to block the release of heavy metals (Cd, Cr, Cu, and Zn) from heavily contaminated marine sediments and stabilize these heavy metals in the sediments. The efficiency of NZ and SD for blocking trace metals was evaluated in a flat flow tank attached with an impeller to generate wave. 0, 10, 30, and 50 mm depth of NZ or SD were capped on the contaminated marine sediments and the metal concentration in seawater was monitored. After completion of flow tank experiments, sequential extractions of the metals in the sediment below the capping material were performed. The difference of pH, EC, and DO concentration between uncapped and capped condition was not significant. The release of cations including Cd, Cu, and Zn were effectively blocked by NZ and SD capping but the interruption of Cr release was observed only in 50 mm depth of SD capped condition. However, the stabilization of Cr in 50 mm depth of SD capped condition was not achieved when compared to uncapped condition. NZ and SD capping were effective for stabilizing Cd, Cu, and Zn in marine sediments. It is concluded that the use of NZ with SD as a capping material is recommended for blocking Cd, Cr, Cu, and Zn release and stabilizing them in contaminated marine sediments.

Key Words : *In-situ Capping, Natural Zeolite, Sand, Heavy Metals, Marine Sediment*

요약 : 본 연구에서는 오염된 해양 퇴적물로부터 중금속(Cd, Cr, Cu, Zn) 용출 차단과 퇴적물 내에서 안정화를 위한 천연 제올라이트(natural zeolite, NZ)와 모래(sand, SD)의 피복 재료로서 적용성을 평가하였다. NZ와 SD의 중금속 차단 효율성 평가를 위해서 파랑을 발생시키는 임펠러가 부착된 수조에서 실험을 수행하였다. NZ 및 SD의 피복 두께를 0, 10, 30, 그리고 50 mm로 달리하면서 실험을 수행하였으며, NZ 및 SD의 성능 평가를 위하여 해수 내 중금속 농도를 모니터링 하였다. 실험 종료 후에는 피복재료 바로 아래에 있는 퇴적물을 대상으로 중금속의 연속 추출 실험을 수행하였다. 실험 결과, 미피복 수조와 피복 수조의 pH, EC, 그리고 용존 산소 농도는 뚜렷한 차이를 나타내지 않았다. Cd, Cu 및 Zn과 같은 양이온의 용출은 NZ 및 SD 피복에 의해서 효과적으로 차단되었지만, Cr의 용출 차단은 50 mm 두께의 SD 피복에서만 나타났다. 그러나, 미피복 조건과 비교하여 50 mm의 SD 피복 시 Cr의 안정화는 이루어지지 않았다. NZ와 SD 피복은 Cd, Cu 및 Zn의 안정화에 효과적이었다. 본 연구를 통해 SD와 함께 NZ를 피복 재료로 사용은 Cd, Cr, Cu 및 Zn의 용출 차단 및 안정화에 효과적인 것으로 판단된다.

주제어 : 원위치피복, 천연제올라이트, 모래, 중금속, 해양퇴적물

1. 서론

최근 현대산업의 발달과 도시화는 다양한 오염물질을 발생시키고, 부적절한 관리 및 배출은 해역의 오염을 가중시키고 있다. 해역에 유입된 다양한 오염물질 중 중금속은 물리화학적 반응에 의하여 침전하게 되는데 해양 저층에 침전된 중금속은 쉽게 분해되지 않아 생태환경에 잠재적 위험요소로 존재하게 되며, 중금속으로 오염된 퇴적물의 정화에는 상당한 시간과 비용이 소요된다.¹⁻⁴⁾ U. S. EPA의 보

고에 따르면, 카드뮴(cadmium, Cd), 구리(copper, Cu), 크롬(chromium, Cr), 아연(zinc, Zn) 등을 포함한 11개 항목을 생태환경에 영향을 미치는 중금속으로 선정하여 관리하고 있으며, 전 세계적으로도 이러한 중금속에 대한 유입방지와 처리에 집중하고 있다.⁵⁾ 해양오염퇴적물을 처리하기 위한 일반적인 정화기술로는 감시하자연정화(monitored natural recovery), 준설(dredging), 원위치피복(in-situ capping)이 있는데, 감시하자연정화는 생태계의 자정작용에 의한 친환경적이고 경제적인 공법이다. 하지만 고농도의 오염원 처리에

[†] Corresponding author E-mail: parkseongjik@hknu.ac.kr Tel: 031-670-5131 Fax: 031-670-5139

는 부적합하고, 최종 정화에 소요되는 시간이 매우 길며, 주변 환경에 매우 민감한 단점이 있다. 준설은 고농도의 오염 물질을 단기간에 물리적으로 처리할 수 있는 장점이 있지만, 비용소비가 크며, 준설된 퇴적물의 2차 처리를 위한 공간 및 추가비용이 소비되는 단점을 갖고 있다. 반면, 원위치피복은 피복시공을 통해 형성된 복토층이 오염물질을 물리적 고립 및 차단과 화학적 흡착 등의 방법으로 오염물질 용출을 억제시키는 공법으로 준설과 비교해 처리비용이 상대적으로 저렴하고, 고농도의 오염물질 처리가능하며, 2차 처리가 필요하지 않다.⁶⁻⁸⁾ 대표적인 원위치피복 사례로 모래, 자갈, 지오텍스타일(geotextile), 지오그리드(geogrid) 등이 미국에서 적용되었고,⁹⁾ 캐나다 해밀턴 항과 일본 히로시마만에 모래를 피복 적용한 사례가 있다.^{10,11)} 일반적으로 모래를 이용한 피복은 퇴적물에 함유된 오염물질의 확산(diffusion)을 물리적으로 차단한다.^{9,11)} 반면, zeolite, nitrate storage compound, calcite와 같은 소재의 물리화학적 기능이 모래 피복보다 퇴적물 내 오염물질을 효과적으로 차단할 수 있는 것으로 보고되었다.^{12,14)} 국내의 경우 피복 두께를 줄일 수 있고, 소요비용을 경감시킬 수 있는 천연광물인 제올라이트,^{15,16)} 몬모릴로나이트,¹⁷⁾ 벤토나이트,¹⁸⁾ 석회석¹⁹⁾ 등과 산업부산물인 제강슬래그,²⁰⁾ 적니,¹⁹⁾ 순환골재²¹⁾ 등 저가의 반응성 피복 소재에 대한 연구가 진행되어 왔다. 수중 오염물질의 흡착과 퇴적물 내 오염물질의 안정화에 대한 연구가 진행되어 그 효율성이 증명되고 있다. 하지만 기존 연구는 피복소재의 중금속 흡착과 안정화 기능성을 실험실에서 회분실험으로 수행하였으나, 수조실험과 같이 해수의 흐름이 있는 조건에서 수행한 연구는 매우 부족한 실정이다.

이에 본 연구에서는 광물소재로 물리화학적 차단 기능을 보유한 천연 제올라이트와 물리적 차단 기능을 가지고 있는 모래의 적용성에 대하여 알아보기 위해 수체 흐름 즉, 파랑이 발생하는 수조에서 오염퇴적물 위에 피복 소재의 두께를 달리하며 퇴적물 내 중금속(Cd, Cr, Cu, Zn)의 용출차단 효율과 중금속 존재형태의 변화를 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료채취 및 퇴적물 분석

본 연구에서 사용한 퇴적물은 인천광역시 동구 만석동에 위치한 인천북항의 표층퇴적물 Grab sampler로 채취하였다. 시료는 고르게 교반 후 헹잡물을 제거하고 실험에 사용하였다. 퇴적물의 pH는 퇴적물과 증류수를 1:5 비율(w/v)로 혼합하여 1시간 동안 교반 후 pH 측정기(pH/EC meter, Sevenmulti S40, Mettler Toledo, Switzerland)를 이용하여 측정하였고, 입도는 풍진 후 2 mm체를 통과한 시료를 입도분석기(Particle analyzer, Microtrac, Bluewave S5396, USA)를 이용하여 분석하였다. 퇴적물의 함수율은 해양환경공정시험법에 준하여 건조 전 무게와 건조 후 무게 차이에 의해 측정하였고, 강열감량은 해양환경공정시험법에 준하여 550℃에서 2시

간 동안 열처리 후 측정하였다. 퇴적물의 중금속 총량은 풍건시료 1 g에 HNO₃ 4 mL, HClO₄ 2 mL, HF 15 mL를 넣고 140℃에서 2시간 동안 분해 후 Cd, Cr, Cu, Zn의 농도를 ICP-OES (Inductively coupled plasma-optical emission spectrometer, Perken Elmer, Optima 8300, USA)로 측정하였다.

2.2. 피복소재 및 수조실험

오염퇴적물 내 중금속 용출차단을 위한 피복소재로는 천연 제올라이트와 모래를 사용하였다. 천연 제올라이트는 경북 포항에 위치한 렉셈에서 구입하였고, 모래는 충남 당진시 석문면에 위치한 왜목항에서 직접 채취하였다. 천연 제올라이트와 모래의 입도크기는 1.18~2.36 mm 크기로 체가름 하고, 증류수로 세척 후 풍건하여 실험에 사용하였다. 피복소재인 천연 제올라이트와 모래의 물리화학적 특성을 파악하기 위하여 X선 형광(X-ray fluorescence spectroscopy, XRF, S8 Tiger 4K, Bruker, Germany) 분석과 비표면적(Surface area analyzer, Quandrasorb SI, Quantachrome INC, USA) 분석을 실시하였다. 피복소재의 겉보기 밀도(bulk density)는 수조에 주입된 피복소재의 무게와 부피로부터 산출하였다. 천연 제올라이트와 모래의 피복두께에 따른 중금속 용출차단 정도를 파악하기 위하여 Fig. 1(a)와 같이 길이 350 mm, 폭 150 mm, 높이 250 mm 크기의 아크릴 수조를 사용하였고, 퇴적물은 각 100, 90, 70, 50 mm 두께로 충전하였다. 퇴적물 층 상부에 피복소재의 두께를 0, 10, 30, 50 mm

Fig. 1. Experimental setup: (a) drawing of a flat flow tank, (b) schematic diagram of experimental conditions regarding disposition and depth of capping material and sediment.

로 각각 피복하여 피복소재층과 퇴적물층의 총 두께가 100 mm 되도록 하여 수층의 깊이가 일정하게 되도록 하였다 (Fig. 1(b)). 이후 퇴적물 및 피복소재층이 교란되지 않도록 정량펌프(Masterflex L/S model No. 7528-10, Thermo fisher Scientific, USA)를 이용하여 해수 8 L를 수조에 채웠다. 수조 실험시 파랑 조건을 모사하기 위하여 수조 상부에 임펠러를 설치하였고, 60 rpm의 속도로 실험기간동안 운전하였다. 각각 천연 제올라이트와 모래를 피복한 수조 각 3개와 미피복한 대조군 수조 1개에 대하여 주 1회 해수시료를 채취하여 분석하였다. 시료채취는 50 mL 주사기를 이용하여 시료 20 mL를 채취한 후 pH/EC 측정기를 사용하여 pH와 EC를 측정하고, 이후 0.45 µm 실린지 필터(Syringe filter, Whatman 0.45 µm pp filter, USA)로 여과하여 해수 중 존재하는 중금속의 농도를 ICP-OES로 측정하였다. 시료채취에 따른 해수 손실량은 즉시 보충하였고, 수조실험은 78일간 수행하였다.

2.3. 중금속 용출속도 산정

중금속 용출속도의 산정은 다음 식 (1)을 이용하였다.

$$\text{Release rate (mg/m}^2\cdot\text{d)} = (C_T - C_i) \times V / t \times A \quad (1)$$

여기서 C_T 는 해수 채취 시 중금속의 농도(mg/L), C_i 는 실험 시작 시 해수 내 중금속 농도(mg/L), V 는 해수의 부피(L), t 는 시간(day), A 는 해수와 퇴적물의 접촉면적(m^2)이다. 초기 조건으로 $t = 0$ 에서 $C_i = 0$ 으로 설정하고 계산하였다.

2.4. 피복소재 적용에 따른 퇴적물 내 중금속 존재형태 분석

피복소재 적용에 따른 퇴적물 내 중금속 존재형태 변화를 살펴보기 위하여 수조실험이 종료되는 시점인 78일 차에 수조 내부의 해수를 모두 제거한 후, 퇴적물 상부에 충전되어 있던 피복소재를 제거하였다. 이후 피복소재와 접하고 있는 퇴적물의 표층(약 10 mm 깊이)을 채취하였고, 충분히 교반하여 균질한 상태로 건조하였다. 피복소재와 직접적으로 접하고 있는 표층 퇴적물의 중금속 존재형태를 파악하기 위하여 Table 1과 같이 Tessier²²⁾에 의해 제안된 연속 추출법에 따라서 분석을 수행하였다. 연속추출법은 총 5단계의 추출단계로 이온교환 형태(exchangeable fraction), 탄산염 형태(carbonate fraction), 철 망간 산화물 형태(oxide fraction), 유기물 결합 형태(organic fraction), 마지막으로 잔류물 형태(residual fraction)로 구분된다. 각 단계별로 추출된

Table 1. Reagents of sequential extraction method by Tessier²²⁾

Fraction	Extraction conditions
Exchangeable	1 M MgCl ₂ (pH=7) 8 mL
Carbonate	1 M NaOAc (pH=5) 8 mL
Oxide	0.04 M NH ₂ OH HCl in 25% HOAc 20 mL
Organic	0.02 M HNO ₃ 3 mL + 30% H ₂ O ₂ 5 mL
Residual	HF, HClO ₄ , HNO ₃

용액은 여과지(Filter paper, No. 6, Whatman, USA)로 여과 후 ICP-OES로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 퇴적물 및 피복소재 특성 분석

인천북항 표층퇴적물의 pH, 함수율, 강열감량, 입도, 중금속 함량을 분석하여 Table 2에 제시하였다. pH는 7.64이며, 함수율 53.19%, 강열감량은 6.45%, silt-clay 함량은 99.63%로 분석되었다. 인천북항 표층퇴적물의 강열감량은 선행연구 결과(6.41~7.72%)와 비교하였을 때 큰 차이가 없으며, 오염정도도 비교적 양호한 것으로 나타났다.²³⁾ 중금속 분석결과 Cd, Cu, Cr, Zn의 농도는 각 2.19, 33.29, 35.21, 81.56 mg/kg으로 나타났다. 이중 Cd, Cu, Zn은 비교적 부정적인 생태 영향이 적을 것으로 예측되는 농도인 주의기준(threshold effects level)을 초과한 것으로 나타났다.²⁴⁾

피복소재인 천연 제올라이트(natural zeolite)와 모래(sea sand)의 물리화학적 특성을 분석한 결과를 Table 3에 나타내었다. 제올라이트는 SiO₂ (76.5%)와 Al₂O₃ (12.0%), CaO (1.9%), Fe₂O₃ (1.7%)의 순으로 주요성분이 구성되었으며, 모래의 경우 SiO₂ (80.6%), Al₂O₃ (7.7%), CaO (2.4%) 등이 주요 화학적 구성 성분이다. 제올라이트와 모래의 비표면적은 각각 40.38, 1.74 m²/g으로 제올라이트의 비표면적이 약 20배 이상 높은 것으로 나타났으며, 겉보기 밀도는 각각 0.96, 1.44 g/cm³으로 분석되어 모래의 밀도가 높은 것으로 나타났다.

Table 2. Physical and chemical characteristics of sediments sampled from Incheon port

pH	Water contents (%)	IL (%)	Silt clay (%)	Heavy metals (mg/kg)			
				Cd	Cu	Cr	Zn
7.64	53.19	6.45	99.63	2.19	33.29	35.21	81.56
Threshold effects level (mg/kg)				0.75	20.60	116.00	68.40
Probable effects level (mg/kg)				2.72	64.40	181.00	157.00

Table 3. Chemical composition and physical properties of zeolite and sand

	Chemical composition (%)								Surface area (m ² /g)	Bulk density (g/cm ³)
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	TiO ₂	CaO	SO ₃	P ₂ O ₅		
Zeolite	12.0	1.7	76.5	2.5	0.3	1.9	0.1	0.1	40.38	0.96
Sand	7.7	1.4	80.6	1.5	0.1	2.4	0.01	0.1	1.74	1.44

3.2. 천연 제올라이트와 모래 피복에 따른 pH, EC, DO 변화

해양퇴적물 내 중금속 용출차단을 위하여 피복소재인 제올라이트와 모래를 퇴적물 상부에 각 0, 10, 30, 50 mm 두께로 피복하였고, 실험기간 동안 해수의 pH, EC, DO 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 수조실험에 사용한 해수의 pH는 7.87, EC 37.8 mS/cm, DO는 5.66 mg/L이다. 미피복 수조의 pH는 실험 1일차 8.04에서 실험 36일차 8.53으로 증가한 후 미미한 감소경향을 보여 실험 57일차부터 실험 종료

Fig. 2. (a) pH, (b) EC, and (c) DO of seawater overlying uncapped sediments and sediments capped with different depth of zeolite and sand.

시점인 78일차까지 8.25정도를 나타내었다. 제올라이트를 각 10, 30 50 mm 피복한 수조의 경우 실험 1일차 8.15, 8.15, 8.09로 나타났으며, 실험 종료시점인 78일차에는 8.07 (10 mm), 8.00 (30 mm), 8.30 (50 mm)의 pH를 보였다. 모래를 10, 30, 50 mm로 피복한 수조의 경우도 실험 1일차 8.13, 8.05, 8.02에서 실험 78일차 8.30, 8.15, 8.20으로 pH의 변화가 거의 없는 것으로 나타났다(Fig. 2(a)). 미피복 수조의 EC는 실험 1일차 43.60 mS/cm에서 실험 78일차 42.00 mS/cm으로 감소하는 경향을 보였다. 반면 제올라이트를 10 mm두께로 피복한 경우 실험 1일차 43.20에서 실험 78일차 45.90 mS/cm로 증가하였고, 30 mm와 50 mm 두께로 피복한 경우 실험 1일차 각각 43.20, 42.20 mS/cm에서 실험 78일차 41.00, 43.90 mS/cm로 감소 또는 증가하는 경향을 보였다. 모래를 각 10, 30, 50 mm 두께로 피복하였을 때 실험 1일차 44.60, 43.00, 41.60 mS/cm에서 실험 78일차 45.50, 43.10, 42.70 mS/cm로 증가되는 경향을 보였다. 피복소재 적용에 따른 EC의 증가는 수조실험 중 발생하는 증발에 의한 것으로 판단되며, 증가되는 경향 또한 미미하였다(Fig. 2(b)). 마지막으로 미피복 수조의 DO는 실험 1일차 4.73에서 실험 78일차 4.10으로 감소하였고, 제올라이트를 10, 30, 50 mm 두께로 피복한 수조의 경우 실험 1일차 4.71 (10 mm), 4.70 (30 mm), 4.65 (50 mm)에서 실험 78일차 4.62 (10 mm), 4.60 (30 mm), 4.52 (50 mm)로 감소하였고, 모래를 피복한 수조의 경우 실험 1일차 4.81 (10 mm), 4.43 (30 mm), 4.72 (50 mm)에서 실험 78일차 4.71 (10 mm), 4.72 (30 mm), 4.28 (50 mm)로 DO에 큰 변화가 없는 것으로 나타났다(Fig. 2(c)). 실험기간 동안 분석된 DO를 통해 제올라이트 및 모래 피복에 의해 용존산소의 소비가 미미하게 늦춰지는 것을 알 수 있는데, 이는 퇴적물에서 용출되는 용존산소 소모 유기물의 용출이 피복에 의해 감소되는 것으로 판단된다.²⁵⁾ 본 결과를 토대로 제올라이트 및 모래의 피복 적용은 해양환경 즉, 해수의 pH, EC, DO에 큰 영향을 미치지 않을 것으로 판단된다.

3.3. 천연 제올라이트와 모래 피복에 따른 퇴적물 내 중금속 용출변화

제올라이트와 모래를 각각 0, 10, 30, 50 mm 두께로 피복한 후 퇴적물에서 중금속이 용출되는 경향을 파악하기 위하여 약 78일간 수조실험을 수행하면서 주 1회 해수 내 중금속 함량을 분석하였다(Fig. 3). Cd는 미피복 수조에서 실험 1일차 0.0309 mg/L의 농도를 나타내었지만, 실험 78일차에는 측정되지 않았다. 반면 제올라이트를 피복한 경우 실험 1일차 0.0109 mg/L (10 mm), 0.0106 mg/L (30 mm), 0.0060 mg/L (50 mm)의 농도를 나타내었지만, 실험 78일차에는 Cd의 잔류농도가 측정되지 않았다. 모래를 10, 30, 50 mm 두께로 피복한 수조의 경우 10 mm 피복은 0.0004 mg/L, 30 mm 피복의 경우 0.0015, 50 mm 두께로 모래를 피복하였을 때 해수 내 Cd의 농도는 측정되지 않았다(Fig.

Fig. 3. (a) Cd, (b) Cr, (c) Cu, and (d) Zn concentration of seawater above the uncapped sediments and sediments capped with different depth of zeolite and sand. Red dashed line denotes the criteria of heavy metal concentration for protecting marine ecosystem (Ministry of Oceans and Fisheries, 2013).

3(a)). Cd의 경우 실험 1일차 미피복 수조에서 해양생태계 보호 기준의 단기기준(Cd: 0.0190 mg/L)을 초과하는 것으로 나타났는데, 이후에도 미피복 수조에서는 해양생태계 보호 기준을 초과하는 농도가 간헐적으로 측정되었다.

미피복 수조의 Cr 농도는 실험 1일차 0.1058 mg/L에서 실험 78일차 0.1107 mg/L로 미미하게 증가하는 경향을 보였다. 제올라이트를 10, 30 mm 두께로 피복한 수조는 실험 1일차 0.1238 mg/L, 0.1225 mg/L에서 실험 78일차 0.1201 mg/L, 0.1148 mg/L로 미미하게 감소하는 결과를 나타내었지만, 제올라이트를 50 mm 피복한 수조는 실험 1일차 0.1168 mg/L에서 실험종료시점에 0.1213 mg/L로 증가하였다. 모래의 경우 실험 1일차 0.1255 mg/L, 0.1083 mg/L, 0.1040 mg/L의 Cr농도에서 실험 78일차 0.1312 mg/L, 0.1266 mg/L, 0.1203 mg/L의 농도로 피복에 의한 용출차단 효과는 없었으며(Fig. 3(b)), 제올라이트 10, 30, 50 mm와 모래 10 mm 두께 피복은 퇴적물 내 Cr의 용출을 가중시키는 것으로 나타났다. 미피복 수조와 제올라이트, 모래 피복수조의 해수 내 Cr 농도는 실험기간동안 해양생태계보호 기준(Cr^{6+} : 0.2000 mg/L)을 초과하지 않는 것으로 나타났다.

Cu 용출은 미피복 수조의 경우 실험 초기 0.7931 mg/L에서 실험 종료시점인 78일차 0.0311 mg/L로 감소되는 경향을 보였고, 제올라이트를 10 mm 피복한 경우 실험 1일차 0.3431 mg/L에서 0.0262 mg/L로 해수 내 Cu 농도가 낮아졌다. 제올라이트를 각 30, 50 mm 두께로 피복한 경우도 실험 초기 0.2325 mg/L, 0.1654 mg/L에서 78일차 0.0284 mg/L, 0.0221

mg/L로 감소되었다. 모래를 10, 30, 50 mm 두께로 피복하였을 때 1일차 0.0943 mg/L, 0.0764 mg/L, 0.0673 mg/L에서 실험 78일차 0.0216 mg/L, 0.0131 mg/L, 0.0131 mg/L로 감소되는 결과를 확인하였다(Fig. 3(c)). 해수 내 Cu의 농도는 실험 8일차 급격한 농도감소가 나타났지만, 실험기간동안 미피복 수조 및 피복수조 모두 해양생태계보호 기준(Cu: 0.0030 mg/L)을 초과하는 것으로 나타났다.

마지막으로 Zn의 농도는 미피복 수조의 경우 실험초기 0.0288 mg/L에서 실험 종료시점 0.0000 mg/L으로 Zn이 미 측정되었고, 제올라이트를 10, 30, 50 mm 두께로 피복하였을 때 각각 0.0136 mg/L, 0.0021 mg/L, 0.0015 mg/L의 농도를 나타내었고, 모래를 10, 30, 50 mm 두께로 피복하였을 때 0.0051 mg/L, 0.0000 mg/L, 0.0000 mg/L의 농도로 모래 30, 50 mm에서는 실험 초기부터 Zn의 농도가 측정되지 않았다. 반면 실험 종료시점인 78일차에 제올라이트와 모래 10, 50 mm 피복수조에서는 Zn의 농도가 검출되지 않았지만, 모래 30 mm 피복의 경우 0.0203 mg/L 농도의 Zn이 검출되었다(Fig. 3(d)). Zn의 해양생태계보호 기준은 0.0340 mg/L로 미피복 수조와 제올라이트피복, 모래피복 수조 모두 실험기간동안 기준치 이하로 측정되었다.

3.4. 천연 제올라이트 및 모래 피복두께에 따른 퇴적물 내 중금속 용출속도 비교

제올라이트 및 모래의 피복두께에 따른 Cd, Cr, Cu, Zn의 평균 용출속도를 Fig. 4에 나타내었다. Cd의 평균 용출속도

Fig. 4. (a) Cd, (b) Cr, (c) Cu, and (d) Zn average release rate from uncapped sediments and sediments capped with different depth of zeolite and sand.

는 모래 50 mm ($0.0000 \text{ mg/m}^2\cdot\text{d}$) < 모래 10 mm ($0.0007 \text{ mg/m}^2\cdot\text{d}$) < 모래 30 mm ($0.0026 \text{ mg/m}^2\cdot\text{d}$) < 제올라이트 50 mm ($0.0103 \text{ mg/m}^2\cdot\text{d}$) < 제올라이트 30 mm ($0.0183 \text{ mg/m}^2\cdot\text{d}$) < 제올라이트 10 mm ($0.0192 \text{ mg/m}^2\cdot\text{d}$) < 미피복 ($0.0529 \text{ mg/m}^2\cdot\text{d}$)의 순으로 낮은 용출속도를 나타내었고(Fig. 4(a)), Cr은 모래 50 mm ($0.2048 \text{ mg/m}^2\cdot\text{d}$) < 미피복 ($0.2115 \text{ mg/m}^2\cdot\text{d}$) < 모래 30 mm ($0.2136 \text{ mg/m}^2\cdot\text{d}$) < 제올라이트 50 mm ($0.2281 \text{ mg/m}^2\cdot\text{d}$) < 제올라이트 30 mm ($0.2381 \text{ mg/m}^2\cdot\text{d}$) < 제올라이트 10 mm ($0.2430 \text{ mg/m}^2\cdot\text{d}$) < 모래 10 mm ($0.2443 \text{ mg/m}^2\cdot\text{d}$)의 순으로 용출속도가 낮게 나타났다(Fig. 4(b)). Cu의 경우는 모래 50 mm ($0.1212 \text{ mg/m}^2\cdot\text{d}$) < 모래 30 mm ($0.1368 \text{ mg/m}^2\cdot\text{d}$) < 모래 10 mm ($0.1723 \text{ mg/m}^2\cdot\text{d}$) < 제올라이트 50 mm ($0.2917 \text{ mg/m}^2\cdot\text{d}$) < 제올라이트 30 mm ($0.4075 \text{ mg/m}^2\cdot\text{d}$) < 제올라이트 10 mm ($0.5974 \text{ mg/m}^2\cdot\text{d}$) < 미피복 ($1.3694 \text{ mg/m}^2\cdot\text{d}$)의 순으로 용출속도가 낮게 나타났으며, 피복소재 및 피복 두께에 따라 용출속도가 감소되는 결과를 보였다(Fig. 4(c)). 마지막으로 Zn의 경우 모래 50 mm ($0.0000 \text{ mg/m}^2\cdot\text{d}$) < 모래 30 mm ($0.0014 \text{ mg/m}^2\cdot\text{d}$) < 제올라이트 50 mm ($0.0027 \text{ mg/m}^2\cdot\text{d}$) < 제올라이트 30 mm ($0.0036 \text{ mg/m}^2\cdot\text{d}$) < 모래 10 mm ($0.0088 \text{ mg/m}^2\cdot\text{d}$) < 제올라이트 10 mm ($0.0232 \text{ mg/m}^2\cdot\text{d}$) < 미피복 ($0.0500 \text{ mg/m}^2\cdot\text{d}$)의 순으로 용출속도가 낮게 나타났다(Fig. 4(d)). Cd, Cu, Zn과 같은 양이온 중금속들은 제올라이트와 모래의 피복두께가 증가될수록 용출속도가 감소되는 결과를 나타내었는데, 제올라이트는 규소 사면체 및 알루미늄 사면체 구조로 되어 있는 광물로 Si^{4+} 가 Al^{3+} 로 치환되면 격자의 전하는 음전하로 바뀌게 되고, 음

전하의 균형을 맞추기 위하여 치환 가능한 양이온이 결합하게 된다. 이러한 메커니즘으로 인해 Cd, Cu, Zn과 같은 양이온 중금속이 치환되어 제올라이트에 흡착하게 된다.²⁶⁾ 또한 모래에 비해 높은 비표면적을 형성하고 있어, 이러한 기작을 통해 퇴적물 내 중금속 용출차단이 가능한 것으로 판단된다. 하지만 모래의 경우는 화학적 기작을 통한 중금속 용출차단보다는 물리적인 격리가 수체로 확산되는 중금속의 용출을 차단하는 것으로 판단된다. Cr은 산소 원자와 결합된 산화음이온으로 존재하여 nonspecific electrostatic forces와 ligand exchange reaction에 의하여 토양에 흡착된다.²⁷⁾ Nonspecific electrostatic forces에 의한 흡착은 pH에 많은 영향을 받으며, 수체의 pH가 입자의 등전점(point of zero charge) 이상일 경우에 입자표면은 negative charge를 형성하고 음이온인 Cr 산화음이온과 정전기적인 반발이 형성하여 용출을 가속화시킨다. 본 실험에서는 미피복 수조 및 제올라이트, 모래피복 수조 pH가 7.70-8.53으로 비교적 높은 pH를 형성하고 있어 Cr 용출이 발생된 것으로 판단되며 이는 선행 연구인 Kang¹⁵⁾의 결과와 일치하는 것으로 나타났다. 그러나 모래 50 mm 피복의 경우는 모래의 밀도와 피복층의 두께로 인한 물리적 차단에 의하여 Cr 용출속도가 저감되는 결과를 보였다.

3.5. 천연 제올라이트 및 모래 피복에 따른 퇴적물 내 중금속 존재형태 변화

78일간의 수조실험을 수행한 이후 표층 퇴적물 내 중금속 존재형태를 비교하기 위하여 Tessier²²⁾이 제안한 1단계

Fig. 5. (a) Cd, (b) Cr, (c) Cu, and (d) Zn fraction in uncapped sediments and sediments capped with different depth of zeolite and sand.

이온교환 형태(exchangeable fraction), 2단계 탄산염 형태(carbonate fraction), 3단계 철 망간산화물 형태(oxide fraction), 4단계 유기물결합 형태(organic fraction), 5단계 잔류물 형태(residual fraction)로 총 5단계로 추출하였다. 일반적으로 1, 2, 3단계는 약 산성용액으로 용출이 가능한 형태이지만 4, 5단계는 약산성 용액으로는 용출이 어려운 존재형태로 알려져 있다.²⁸⁾ 1, 2, 3 단계 형태의 중금속은 토양 외부환경 변화(pH, 온도 등)에 의해 쉽게 이온화가 가능하여 이동성이 높아진다. Tessier²²⁾ 방법에 의해서 얻어진 제올라이트, 모래 피복 시 중금속 존재형태를 Fig. 5에 나타내었다.

미피복 퇴적물의 Cd 존재형태 중 1, 2, 3단계 비율은 85.44%이고, 4, 5단계 비율은 14.56%로 나타났다. 제올라이트를 10, 30, 50 mm 두께로 피복한 퇴적물의 1, 2, 3단계 비율은 각 82.19%, 86.03%, 72.15%로 제올라이트 50 mm 피복시 이동성이 낮아지는 것으로 나타났다. 반면 모래를 10 mm 두께로 피복하였을 때 79.54%로 이동성이 낮아졌지만, 모래 30, 50 mm 피복하였을 때는 92.59%, 84.94%로 미피복 수조보다 높거나 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. Cr의 경우 미피복 수조의 1, 2, 3단계 비율은 79.61%로 나타났고, 제올라이트 10, 30 mm 피복시 82.67%, 82.71%로 이동성이 높아졌다. 하지만 제올라이트를 50 mm 두께로 피복한 경우 이동성은 75.34%로 감소하였다. 모래를 10, 30, 50 mm로 피복하였을 때 1, 2, 3단계 비율은 각 87.19%, 82.94%, 79.40%로 10, 30 mm 피복 시에는 이동성이 높아지는 것을 알 수 있었다. 미피복 퇴적물의 Cu 존재형태 중 1, 2, 3단계 비율은 44.05%이며, 제올라이트 10, 30, 50 mm 피복시

31.37%, 27.40%, 23.82%로 피복 두께에 따라 이동성이 낮아졌으며, 모래의 경우도 31.52% (10 mm), 41.29% (30 mm), 26.44% (50 mm)로 이동성이 낮아지는 경향을 보였다. 마지막으로 미피복 퇴적물의 Zn은 45.77%로 나타났고, 제올라이트 10 mm는 46.61%, 제올라이트 30 mm 피복시 50.64%, 제올라이트 50 mm로 피복한 경우는 40.37%였으며, 모래는 10, 30, 50 mm 두께로 피복하였을 때 45.37%, 42.26%, 42.12%로 1, 2, 3단계 비율이 감소되어 이동성이 낮아지는 경향을 보였다.

제올라이트에 의한 안정화는 다른 알칼리성 물질 처리보다 중금속 이동성 증대에 대한 위험성이 낮고, 퇴적물의 pH를 높여 수산화물 침전작용과 더불어 높은 CEC (cation exchange capacity)와 tectosilicate lattice에 의한 용해성 중금속을 흡착하여 농도 감소 및 안정화 작용에 기인하는 것으로 판단된다.^{29,30)} 반면, 모래는 피복두께와는 상관없이 Cd, Cr, Zn에 대한 안정화 효율은 미미하거나 없는 것으로 나타났고, Cu의 경우는 모래의 물리적 차단과 더불어 해수 pH에 영향에 따른 수산화 침전물 형성에 기인한 것으로 판단된다.

4. 결론

해양 오염퇴적물 정화를 위한 현장피복 공법에 피복소재로서 제올라이트와 모래의 적용성을 평가하기 위하여 실내 실험을 수행하였다. 피복 소재의 두께에 따른 피복 성능을 비교하기 위하여 피복소재의 두께를 0, 10, 30, 50 mm를 수

조 내 퇴적물 위에 피복하였고, 파랑 조건을 모사하기 위하여 수조 상부에 임펠러를 부착하였다. 78일의 실험 기간 동안 해수 내 Cd, Cr, Cu, Zn의 농도를 일정 주기로 채취 후 분석하였으며, 실험 종료 후 표층 퇴적물의 중금속 존재형태를 연속추출법에 따라서 분석하였다. 모래 및 제올라이트 피복 시 pH, EC, DO의 변화는 미피복 수조와 비교하여 큰 차이를 나타내지 않았다. Cd, Cu, 그리고 Zn과 같은 양이온 중금속은 모래와 제올라이트 피복에 의해서 효과적으로 퇴적물로부터 수체로의 확산이 저지되는 것으로 나타났다. 그러나, 산화음이온인 Cr의 경우 피복에 의한 용출 차단은 효과가 없었지만, 모래 50 mm 피복 시 용출 차단되었다. 그러나 안정화에는 큰 영향이 없는 것으로 나타나 실험 시 모래 피복층의 높은 밀도와 피복층의 두께로 인한 물리적 차단에 의하여 Cr 용출 속도가 저감되었다. 제올라이트 피복은 Cd, Cu, Zn의 용출 차단 뿐만 아니라 안정화에도 효과적인 것으로 나타났다. 본 연구를 통해서 중금속으로 오염된 퇴적물의 원위치 처리는 반응층으로 제올라이트와 반응층을 보호할 수 있는 보호층으로 비교적 밀도가 높고 저렴한 모래를 병행하여 적용한다면, 물리화학적 용출차단 및 안정화에 효과적일 것으로 판단된다.

Acknowledgement

이 논문은 2015년 해양수산부의 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임(지속가능 해양오염 퇴적물 정화기술 개발).

KSEE

References

- Jung, K. W., Yoon, C. G., Lee, I. H., Lee, S. I., Kang, S. M. and Ham, J. H., "Pollutants release from sediments in estuarine reservoir," *J. Korean Soc. Agric. Eng.*, **56**(1), 1~9(2014).
- Bae, S. W., Han, S. y., Lee, B. J. and Kwon, Y. B., "Characteristics of cement based solidification process for municipal solid wastes incineration plant fly ash," *J. KSWES.*, **16**(1), 67~72(1999).
- Yorifuji, T., Tsuda, T., Kashima, S., Takao, S. and Harada, M., "Long-term exposure to methylmercury and its effect on hypertension in Minamata," *Environ. Res.*, **110**(1), 40~46(2010).
- U. S. EPA, "EPA's contaminated sediment management strategy," Johns Hopkins University Press, Baltimore, MD (1998).
- U. S. EPA, "CERCLA list of priority hazardous substance," USA(1999).
- Lee, J. K., "Analysis of fact in-situ treatment technologies for contaminated marine sediment," *Rural Resour.*, **53**, 34~38 (2011).
- Kim, K. R., Kim, S. H. and Hong, G. H., "Remediation technologies for contaminated marine sediments," *J. KEDS*, **2**(1), 20~25(2012).
- Park, K. S., "Capping remediation using steel slag for the treatment of contaminated bottom sediment," *Rural Resour.*, **53**, 22~33(2011).
- U. S. EPA, "Assessment and remediation of contaminated sediments (ARCS)," Program Remediation Guidance(1994).
- Kikegawa, K., "Sand overlying for bottom sediment improvement by sand spreader management of bottom sediments containing toxic substances," Proceedings of the 7th U.S./ Japan Experts Meeting(1983).
- Azucue, J. M., Zeman, A. J., Mudroah, A., Rosa, F. and Patterson, T., "Assessment of sediment and porewater after on year of subaqueous capping of contaminated sediments in Hamilton Harbour, Canada," *Water. Sci. Technol.*, **37**(6-7), 323~329(1998).
- Jacobs, P. A. and Forstner, U., "Concept of subaqueous capping of contaminated sediments with active barrier systems (ABS) using natural and modified zeolites," *Water. Res.*, **33**(9), 2083~2087(1999).
- Berg, U., Neumann, T., Donnert, D., Nuesch, R. and Stuben, D., "Sediment capping in eutrophic lakes-efficiency of undisturbed calcite barrier to immobilize phosphorus," *Appl. Geochem.*, **19**(11), 1795~1771(2004).
- Wauer, G., Gonslorczyk, T., Kretschmer, K., Casper, P. and Koschel, R., "Sediment treatment with a nitrate-storing compound to reduce phosphorus release," *Water. Res.*, **39** (2-3), 494~500(2005).
- Kang, K., Kim, Y. K. and Park, S. J., "Assesment of zeolite, montmorillonite, and steel slag for interruption heavy metals release from contaminated marine sediments for capping thickness of reactive materials," *J. Navig. Port Res.*, **39**(4), 335~344(2015).
- Kang, K. and Park, S. J., "Application of limestone, zeolite, and crushed concrete as capping material for interruptong heavy metal release from marine sediments and reducing sediment oxygen demand," *J. Korean Soc. Agric. Eng.*, **57**(4), 31~38(2015).
- Kang, K., Kim, Y. K., Hong, S. G., Kim, H. J. and Park, S. J., "Application of montmorillonite as capping material for blocking of phosphate release from contaminated marine sediment," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **36**(8), 554~560(2014).
- Shin, W. S., Na, K. R. and Kim, Y. K., "Stabilization of heavy metals in contaminated marine sediment using bentonite," *J. Navig. Port Res.*, **38**(6), 655~661(2014).
- Kang, K., Park, S. J., Shin, W. S., Um, B. H. and Kim, Y. K., "Removal of synthetic heavy metal (Cr^{6+} , Cu^{2+} , As^{3+} , Pb^{2+}) from water using red mud and lime stone," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **34**(8), 566~573(2012).
- Jo, S. W. and Park, S. J., "Applicability assessment of steel slag as reactive capping material for blocking phosphorus release from marine sediment," *J. Korean Soc. Agric. Eng.*, **56**(3), 11~17(2014).
- Shin, W. S. and Kim, Y. K., "Removal characteristics of mixed heavy metals from aqueous solution by recycled aggregate as construction waste," *JKOSMEE.*, **16**(2), 115~120(2013).

22. Tessier, A., Campbell, P. G. C. and Bisson, M., "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals," *Anal. Chem.*, **51**, 844~851(1979).
23. Kim, J. H. and Nam, S. Y., "Estimation of pollution degree of surface sediment from Incheon H Wharf," *J. Korean. Soc. Mar. Environ. Saf.*, **20**(5), 504~510(2014).
24. Ministry of oceans and fisheries, "Marine environment management act," Ministry of oceans and fisheries(2013).
25. Kim, G. H. and Jeong, W. H., "Impact of thickness of sand capping on phosphorus release rate from sediment," *KJEE*, **39**(3), 331~339(2006).
26. Erdem, E., Karapinar, N. and Donat, R., "The removal of heavy metal cations by natural zeolites," *J. Colloid. Interf. Sci.*, **280**(2), 309~314(2004).
27. McBride, M. B., "Environmental chemistry of soil," Oxford university press, New York(1994).
28. Bacon, J. R. and Davidson, C. M., "Is there a future for sequential chemical extraction," *Analyst.*, **133**, 25~46(2008).
29. Querol, X., Alastuey, A., Morento, N., Alvarez-Ayuso, E., Garcia-Sanchez, E., Cama, J., Ayora, C. and Simen, M., "Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash," *Chemosphere.*, **62**, 171~180(2006).
30. Garau, G., Castaldo, P., Santona, L., Deiana, P. and Melis, P., "Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization, culturable heterotrophic microbial populations and enzyme activities in a contaminated soil," *Geoderma.*, **142**, 47~57(2007).