유기물 및 영양염류로 오염된 해양퇴적물 정화를 위한 석회석, 모래, 제올라이트의 반응성 피복 소재로서 적용성 평가

Application of Lime Stone, Sand, and Zeolite as Reactive Capping Materials for Marine Sediments Contaminated with Organic Matters and Nutrients

강구* · 박성직***,†

Ku Kang* · Seong-Jik Park***,†

*한경대학교 농촌환경과학연구소 · **한경대학교 지역자원시스템공학과

*Research Institute of Agricultural and Environmental Science, Hankyong National University

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

(Received June 20, 2017; Revised August 3, 2017; Accepted August 14, 2017)

Abstract : In this study, the applicability of calcite, sand, and zeolite for the remediation of sediments contaminated with organics and nutrients were investigated. Sediments and seawater for water tank experiments were sampled from Pyeongtaek harbor, and 1 cm or 3 cm of calcite, sand, and zeolite were capped on the sampled sediments. pH, electric conductivity (EC), dissolved oxygen (DO), chemical oxygen demand (COD), total nitrogen (TN), and total phosphorus (TP) were monitored for 63 days. The sampled sediments were highly contaminated with organic matter and total nitrogen. DO in uncapped condition was exhausted within 10 days but DO in capping condition except 3 cm of zeolite capping was prolonged above 2 mg/L. Capping efficiency for interrupting COD release from sediments was in the following order: zeolite 1 cm > calcite 1 cm > calcite 3 cm > sand 3 cm ≅ zeolite 3 cm ≅ sand 1 cm. Zeolite was found to be effective for interrupting nitrogen release. T-P was not observed in both uncapped and capped sediment, i.e., all experimental conditions. It can be concluded that zeolite can be effectively used for the remediation of sediments highly contaminated with organic matter and nitrogen.

Key Words : Marine Contaminated Sediment, Organic Matter, Nitrogen, Phosphorus, In-situ Capping, Zeolite

요약 : 본 연구에서는 유기물 및 영양염류로 오염된 해양퇴적물 정화를 위한 석회석, 모래, 제올라이트 피복 공법의 적용성을 평가하였다. 수조 실험을 위한 퇴적물 및 해수 시료는 평택항에서 채취하였으며, 채취된 시료 위에 석회석, 모래, 제올라이트를 1 cm 또는 3 cm 두께로 피복하였다. 63일 동안 수층의 수소이온 농도(pH), 전기전도도(EC), 용존 산소(DO), 화학적 산소 요구량(COD), 총질소(TN), 총인(TP)을 측정하였다. 평택항 퇴적물을 분석한 결과 유기물과 총질소 오염이 높게 나타났다. 미피복 수조에서는 실험 시작 후 10일 이내에 DO가 고갈되었지만, 제올라이트 3 cm 피복을 제외하고 모든 피복 조건에서는 실험 기간 동안 용존 산소는 2 mg/L 이상 유지되었다. COD의 용출 차단 효율은 제올라이트 1 cm > 석회석 1 cm > 석회석 3 cm > 모래 3 cm ≅ 제올라이트 3 cm ≅ 모래 1 cm 순으로 나타났다. 질소의 용출 차단에는 제올라이트 피복이 효과적이었다. T-P는 미피복 및 피복 수조 모두에서 나타나지 않았다. 본 연구 결과 제올라이트는 유기물 및 질소 농도가 높은 오염퇴적물 정화를 위한 피복 소재로서 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

주제어 : 해양오염퇴적물, 유기물, 질소, 인, 원위치피복, 제올라이트

1. 서론

유기물과 부영양화 물질은 현대사회의 산업화 및 농업의 대형화에 의해 수계 유입이 증가되고 있는 추세이다. 특히 농업생산 증대를 위한 비료와 축산분뇨 등의 비점원오염 물질과 생활하수 및 산업 폐수 등에서 발생하는 오염물질이 최종적으로 해안에 유입될 뿐만 아니라 해양의 어패류 양식에 의한 오염물질이 지속적으로 해양에 축적된다.¹⁾ 이러한 부영양화 물질 및 유기물질은 수층에 용존 상태로 존재하거나 입상성 물질로 수체 저질에 퇴적되어 높은 농도의 오염물질 층을 형성하게 된다. 수체 저질에 퇴적된 오염물질은 재부유 및 생물고란, 물질의 확산 등의 다양한 작용에 의해 재용출 되어 수질 오염의 주원인으로 작용한다.²⁻⁴⁾ 부영양화 및 유기물에 의한 수질 오염 특징으로는 악취, 조

류변식, 탁도 형성, 용존산소 결핍, 생물학적산소요구량 및 화학적산소요구량의 증가 등이 있다. 2000년 한국환경정책 평가연구원의 보고에 따르면 국내 연안 퇴적물의 95% 이상이 총질소에 의한 오염도가 높으며, 총인은 약 7%, 화학적 산소요구량 2.5% 비율로 오염되어 있는 것으로 파악되었다. 오염 정화 및 해양 환경 보전을 위해 해양수산부는 해양오염퇴적물 조사 및 정화 복원 범위 등에 관한 규정을 고시하여 해양오염퇴적물 정화를 위한 지수를 유해화학물질과 부영양화물질로 구분하고 관리 운영하고 있다.⁵⁾

오염퇴적물 정화를 위해 적용되는 기술로는 준설(dredging) 공법, 감시하자연정화(monitored natural recovery), 원위치 피복(in-situ capping)이 있다.⁶⁻⁸⁾ 준설공법은 고농도의 오염물질을 단기간에 처리할 수 있는 장점이 있어 국내에서 가장 보편적으로 적용되는 공법이다. 하지만 준설된 퇴적물

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

의 2차 처리가 필요하며, 추가 비용 및 처리 공간이 요구되는 단점이 있다. 감시하자연정화의 경우 물리화학적 처리가 불필요하며 비용 발생이 적고 친환경적이라는 장점을 가지고 있지만 정화에 소요되는 시간이 매우 길어 적용하는데 제한적인 공법이다. 반면 원위치피복공법은 오염된 퇴적층 상부에 피복층으로 물리적 고립 및 차단과 화학적 흡착을 유도하는 방법으로 퇴적물 내 오염물질의 용출을 억제시킨다. 또한 준설토의 2차 처리가 불필요하고 준설공법에 비해 시공비용이 저렴한 장점을 가지고 있다.⁷⁻⁹⁾

국외에서는 모래(sand), 자갈(gravel), 아파타이트(apatite), 벤토나이트(bentonite) 등의 천연광물과 아쿠아블럭(aqua-block), 활성탄(activated carbon), 지오텍스타일(geotextile) 및 지오그리드(geogrid)와 같은 다양한 반응성 소재를 이용하여 중금속 및 유기오염물질 용출차단을 위한 원위치피복 시공 적용사례가 있다.¹⁰⁻¹⁴⁾ 국내의 경우 원위치피복공법의 실제 적용 사례는 퇴적물 내 중금속 용출차단 및 안정화를 위하여 2015년과 2016년 부산 북항을 대상으로 시공된 사례가 유일하다.¹⁵⁾ 원위치피복공법 적용을 위한 피복 소재 연구가 지속적으로 진행되고 있는데 제강슬래그, 적니, 굴폐각, 폐콘크리트 등의 산업부산물과 석회석, 제올라이트, 몬모릴로나이트와 같은 천연광물이 중금속 및 영양염류의 제어에 활용 가능성이 보고되었다.¹⁶⁻²⁰⁾ 하지만 선행 연구는 배치실험 조건에서 주로 수행되었으며, 중금속 대상의 용출차단 특성을 평가한 연구가 대부분으로 해양환경에서의 유기물 및 영양염류 용출차단 특성에 대한 연구는 부족한 실정이다. 최근 국외에서는 시공 재료의 절감 및 피복에 따른 해양환경 변화를 최소화하기 위하여 기존 피복 공법의 피복 두께(60~80 cm) 보다 작은 1-5 cm 피복 두께의 박층 피복(thin layer capping) 기술에 대한 연구가 활발하게 진행 중이다.^{21,22)} 피복 소재를 적게 사용함에도 불구하고 오염 정화 효율이 높은 박층 피복 기술을 국내에서도 적용하기 위해서는 관련 연구가 절실히 필요하다.

이에 본 연구에서는 해양퇴적물 내 오염 물질 용출차단을 위해 국내에서 쉽게 수급 가능한 천연광물인 석회석, 모래, 제올라이트를 피복 소재의 유기물, 질소, 인의 용출 차단 특성을 살펴보고자 하였다. 이를 위해 외부공기와 밀폐된 수조를 이용하여 실내 실험을 실시하였다. 석회석, 모래, 제올라이트의 피복두께를 달리하여 시간에 따른 해수의 pH, 전기전도도(electric conductivity, EC), 용존산소(dissolved oxygen, DO)를 측정하였고, 해수 내 화학적 산소 요구량(chemical oxygen demand, COD), 총질소(total nitrogen, TN), 총인(total phosphorus, TP)의 농도를 63일의 실험 기간 동안 관찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료채취 및 분석

본 연구에서 사용한 해양퇴적물과 해수는 경기도 평택시 포승읍에 위치한 평택항의 표층퇴적물과 해수를 각각 채니

기(grab sampler)와 채수기를 이용하여 채취하였다. 표층퇴적물은 헤파물을 제거하여 멸균용기 보관하였고, 해수는 멸균 채수통(20 L)에 담아 실험에 사용하였다.

퇴적물의 pH는 퇴적물과 증류수를 1:5 비율(w/v)로 혼합하여 1시간 동안 교반 후 pH 측정기(pH/EC meter, Seven-multi S40, Mettler Toledo, Switzerland)로 측정하였다. 입도 분석은 풍건된 퇴적물을 2 mm 체를 통과시킨 후 입도분석기(particle analyzer, Bluewave S5396, Microtrac, USA)를 이용하여 분석하였다. 퇴적물의 함수율(water contents)은 건조 전 무게와 건조 후 무게 차이에 의해 측정하였다. 강열감량(ignition loss)은 건조된 퇴적물을 550°C 온도에서 2시간 동안 강열 후 무게 차이로 측정하였다. 퇴적물의 총 유기탄소(total organic carbon; TOC)는 염산으로 전처리 후 원소분석기(elemental analyzer 2400 series, Perkin-Elmer, USA)로 분석하였고, 퇴적물의 COD, TN, TP는 각각 KMnO_4 , $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$, HClO_4 를 이용하여 산화 분해 후, 적정 및 비색하여 측정하였다.²³⁾ 퇴적물의 중금속 총량은 풍건시료 1 g에 HNO_3 , HClO_4 , HF를 주입 후 140°C 온도에서 2시간 동안 분해 후 ICP-OES (inductively coupled plasma-optical emission spectrometer, Perkin-Elmer, Optima 8300, USA)로 As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn을 측정하였다.

해수의 pH, EC 및 DO는 채수 후 즉시 pH 측정기와 DO 측정기(DO meter, HI-9146, Hanna Instrument, USA)로 측정하였다. 해양환경공정시험기준을 토대로 TN는 알칼리 산화제로 분해 후 질산성 질소로 산화하여 분석하였으며, TP는 phosphomolybdate 착화물을 형성하여 아스코르빈산으로 환원 후 측정하였다. COD는 염소계 이온에 의한 오차를 최소화하기 위하여 KMnO_4 로 산화하여 측정하였다.²⁴⁾

2.2. 실험방법 및 피복

천연광물인 석회석(lime stone), 모래(sand), 제올라이트(zeolite)의 피복에 따른 퇴적물 내 COD, TN, TP의 용출특성을 파악하기 위하여 수조실험을 수행하였는데, 수조는 Fig. 1과 같이 지름 15 cm, 높이 25 cm의 원통형 아크릴 수

Fig. 1. Schematic diagram of experimental setup.

조를 사용하였다. 원통형 수조에 퇴적물은 각각 5 cm와 3 cm 두께로 채운 후 퇴적물 상부에 석회석, 모래, 제올라이트를 각 1 cm와 3 cm 두께로 피복하여 퇴적물과 피복층의 두께가 6 cm가 되도록 하였다. 이후 해수를 퇴적물과 피복층이 교란되지 않도록 정량펌프(Masterflex L/S model No. 7528-10, Thermo Fisher Scientific, USA)를 이용하여 해수 3 L를 수조에 채웠다. 실험 중 해수의 DO 변화를 측정하기 위하여 DO 측정기가 부착된 수조덮개를 이용하여 외부 공기의 유입을 차단하였다. 수조는 BOD 배양기(KINB-250, Kukje Eng., Korea)에서 20℃로 온도를 유지하면서 63일간 실험을 수행하였다.

피복 소재로 사용된 석회석과 제올라이트는 충북 진천에 소재한 GMC와 경북 포항에 위치한 렉셈에서 각각 공급받아 사용하였다. 모래는 충남 당진시 왜목항에서 직접 채취하여 사용하였다. 모든 피복 소재는 실험 전 증류수로 세척 후 풍건하였고, 입도크기를 1.18~2.36 mm로 체가름하여 실험에 사용하였다. 석회석, 모래, 제올라이트의 물리화학적 특성을 파악하기 위하여 X-ray fluorescence spectroscopy (XRF, S8 Tiger 4 K, Bruker, Germany)로 원소 분석과 표면적 분석기(Quandrasorb SI, Quantachrome INC, USA)로 비표면적 분석을 수행하였다. 피복 소재의 주입된 무게와 부피로부터 피복층의 겉보기 밀도(bulk density)를 산출하였다.

Fig. 1과 같이 피복 소재를 충전한 원통형 수조 6개와 피복 소재를 미충진한 수조 1개에 대하여 수중 DO는 수조 덮개에 부착된 DO 측정기로 계속하였다. 수질 시료는 수조 측면에 위치한 샘플구(sampling port)를 통해 50 mL 주사기를 이용하여 30 mL를 채취하였다. 채취된 시료는 pH와 EC를 측정하였다. 이후 여과지(NO. 6, Whatman, USA)로 여과하여 COD, TN, TP의 농도를 측정하였다.

2.3. 데이터 통계 분석

석회석, 모래, 제올라이트의 피복 두께에 따른 퇴적물 위수층의 pH, EC, DO, COD, T-N 특성 분석 결과는 평균 ± 표준오차로 표시하여 나타내고, SAS 9.4를 이용하여 분산분석(ANOVA)을 실시하였다. 집단 간의 차이는 유의수준(α) 0.05에서 Duncan의 다중검정으로 사후 검정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 퇴적물, 해수 및 피복 소재의 특성 분석

평택항 표층퇴적물의 특성을 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. pH, 점토 및 실트 함량, 함수율은 각 8.3, 97.6%, 62.8%로 나타났고, 강열감량은 6.9%, TOC는 1.2%, COD, TN, TP는 각 21,860.0 mg/kg, 60,000.0 mg/kg, 113.0 mg/kg으로 분석되었다. 퇴적물 내 중금속 농도는 As (0.8 mg/kg), Cd (0.2 mg/kg), Cu (15.1 mg/kg), Cr (59.2 mg/kg), Ni (23.2 mg/kg), Pb (13.5 mg/kg), Zn (55.3 mg/kg) 모두 해양수산부가 고시한 해양오염퇴적물 조사 및 정화 복원 범위 등에 관한 규정에서 제시한 중금속 기준 농도 보다 낮은 것으로 나타나 평택항 표층퇴적물의 중금속에 의한 오염은 미미한 것으로 사료된다. 반면 강열감량과 COD의 농도는 해양오염퇴적물 조사 및 정화 복원 범위 등에 관한 규정에서 제시한 평가점수에서 강열감량 15% 미만으로 3점과 COD 30,000 mg/kg 미만 2점으로 총 5점의 평가결과가 나타났다. 부영양화 정화 복원지수(CI_{ET})가 6 이상인 구역을 정화 및 복원 대상이므로 평택항은 정화 및 복원 대상에 가까운 유기물 및 부영양화 물질에 의한 오염도가 높은 것으로 판단된다.²⁵⁾

평택항 해수의 분석결과 pH는 7.60으로 해양환경기준을 만족하는 것으로 나타났으며, EC와 DO는 각 51.60 mS/cm, 4.59 mg/L로 분석되었다. 영양염류 및 유기물은 각각 0.62 mg/L (TN), 0.06 mg/L (TP), 2.70 mg/L(COD)를 나타내었다. 해수 중에 존재하는 중금속 농도분석결과 As, Ni, Pb는 0.01 mg/L, Zn은 0.05 mg/L의 농도로 측정되었지만 해양환경기준보다 낮은 농도로 검출되어 평택항의 중금속에 의한 오염 정도는 미미한 것으로 판단된다(Table 2).²⁶⁾

피복 소재인 석회석, 모래, 제올라이트의 물리화학적 분석결과를 Table 3에 제시하였다. XRF 분석결과 석회석은 CaO가 94.90%로 구성물질의 대부분을 Ca이 차지하였고, 이외 SiO₂ (3.00%)와 Al₂O₃ (1.30%)이 미량 검출되었다. 모래는 SiO₂ (80.60%)이 주요 성분으로 나타났으며, Al₂O₃ (7.70%)과 CaO (2.40%)가 소량 포함되어 있다. 제올라이트 또한 SiO₂ (69.20%)이 가장 많은 비중을 차지하고 있으며, Al₂O₃와 Fe₂O₃가 각각 11.25%, 3.01%의 비율로 포함되어 있었다. 비표면적을 측정한 결과 제올라이트(52.10 m²/g) > 모래(0.76 m²/g) >

Table 1. Properties of sediments sampled from Pyeongtaek harbor

pH	Silt-Clay (%)	Water content (%)	IL (%)	TOC (%)	COD (mg/kg)	TN (mg/kg)	TP (mg/kg)	Heavy metals (mg/kg, dry)						
								As	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
8.3	97.6	62.8	6.9	1.2	21860.0	60000.0	113.0	0.8	0.2	15.1	59.2	23.2	13.5	55.3
Criteria level 1 (mg/kg, dry)								9.0	0.68	24	80	23	50	200
Criteria level 2 (mg/kg, dry)								41.6	4.21	108	370	52	220	410

Table 2. Properties of sea water sampled from Pyeongtaek harbor

pH	EC (mS/cm)	DO (mg/L)	TN (mg/L)	TP (mg/L)	COD (mg/L)	Heavy metals (mg/L)						
						As	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
7.60	51.60	4.59	0.62	0.06	2.70	0.01	ND	ND	ND	0.01	0.01	0.05

ND : Not Detected

Table 3. Chemical composition and physical properties of lime stone, sand, and zeolite

Capping materials	Weight percentage of element (%)							Surface area (m ² /g)	Bulk density (g/cm ³)
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	MgO	Na ₂ O		
Lime stone	1.30	0.30	3.00	94.90	0.01	-	-	0.08	1.51
Sand	7.70	1.40	80.60	2.40	0.3	-	1.50	0.76	1.31
Zeolite	11.25	3.01	69.20	1.24	-	1.22	-	52.10	0.91

석회석(0.08 m²/g) 순으로 비표면적이 높았으며, 수조의 충전된 피복 소재의 무게와 부피로 계산된 겉보기 밀도의 경우 석회석은 1.51 g/cm³이며, 모래와 제올라이트는 각 1.31, 0.91 g/cm³으로 석회석의 밀도가 가장 높게 나타났다.

3.2. 석회석, 모래, 제올라이트 피복에 따른 pH, EC, DO의 변화

미피복 및 석회석, 모래, 제올라이트 피복에 두께(1, 3 cm)에 따른 해수의 pH 및 EC를 측정하였고, 이를 Fig. 2와 3에

Fig. 2. Changes in pH of seawater overlying uncapped sediments and sediments capped with (a) lime stone, (b) sand, and (c) zeolite.

Fig. 3. Changes in EC of seawater overlying uncapped sediments and sediments capped with (a) lime stone, (b) sand, and (c) zeolite.

Table 4. Results of the analysis of variance (ANOVA) for pH, EC, DO, COD, TN

	DF	Mean square				
		pH	EC	DO	COD	TN
Treatment	6	0.182753	0.581333	52.22375	0.150793	2.048646
Error	63	0.02603	0.293333	1.153767	0.058041	0.376386
F - value		7.02	1.98	45.26	2.6	5.44
p - value		<.0001	0.0815	<.0001	0.0259	0.0001

나타내었다. 피복 조건에 따른 pH의 절대 값의 차이는 크지 않았지만 Table 4와 같이 통계적으로 매우 큰 유의미한

차이가 나타났다($p < 0.0001$). 특히, 제올라이트를 3 cm 피복시에 미피복 조건 보다 pH가 낮게 나타났지만, 다른 피복의 경우에는 미피복 조건보다 높은 pH를 나타내었다. Fig. 3과 같이 EC는 실험 기간 동안 변화가 미미하였고, 피복 조건 별 차이 또한 나타나지 않았다($p = 0.0815$).

Fig. 4와 같이 실험 진행에 따라 해수 내 DO를 측정된 결과 미피복 수조는 시작시 4.59 mg/L에서 실험 9일차 2.61 mg/L로 DO가 지속적으로 감소하였고, 실험 10일차부터 해수 내 DO가 고갈되었다. 반면에 석회석 및 모래 피복 시 DO 값은 실험 초기에 비하여 실험 60일차까지 감소하였지만, DO가 2 mg/L 이상 존재하는 것으로 나타났다(Fig. 4(a)~

Fig. 4. DO of seawater overlying uncapped sediments and sediments capped with (a) lime stone, (b) sand, and (c) zeolite.

Table 5. Effect of capping materials and their capping depth on pH, EC, DO, COD, and TN (average concentration $\pm$ standard error)

	Uncapping	Limestone 1 cm	Limestone 3 cm	Sand 1 cm	Sand 3 cm	Zeolite 1 cm	Zeolite 3 cm
pH	7.46 $\pm$ 0.05 B*	7.62 $\pm$ 0.07 AB	7.50 $\pm$ 0.03 B	7.70 $\pm$ 0.03 A	7.56 $\pm$ 0.06 AB	7.61 $\pm$ 0.05 AB	7.28 $\pm$ 0.04 C
EC	52.18 $\pm$ 0.23 B	52.35 $\pm$ 0.11 AB	52.61 $\pm$ 0.15 AB	52.64 $\pm$ 0.22 AB	52.77 $\pm$ 0.07 A	52.14 $\pm$ 0.18 B	52.53 $\pm$ 0.13 AB
DO	1.17 $\pm$ 0.31 E	4.99 $\pm$ 0.12 A	3.99 $\pm$ 0.21 BC	3.69 $\pm$ 0.11 C	4.49 $\pm$ 0.18 AB	3.88 $\pm$ 0.09 C	2.17 $\pm$ 0.24 D
COD	3.13 $\pm$ 0.09 A	2.88 $\pm$ 0.09 BC	2.94 $\pm$ 0.08 ABC	3.03 $\pm$ 0.06 AB	2.98 $\pm$ 0.01 AB	2.75 $\pm$ 0.1 C	3.02 $\pm$ 0.03 AB
TN	1.61 $\pm$ 0.18 A	1.71 $\pm$ 0.27 A	1.4 $\pm$ 0.12 AB	1.13 $\pm$ 0.16 AB	1.68 $\pm$ 0.27 A	0.88 $\pm$ 0.13 BC	0.52 $\pm$ 0.04 C

*Different letters appear above the bars is significant difference according to Duncan's multiple range test ($p < 0.05$)

(c)와 같이 제올라이트 3 cm 피복 시에는 실험 종료 시 DO가 고갈되었다. DO 농도의 실험 조건 별 차이는 유의확률 0.0001 미만으로 뚜렷한 통계적 차이가 있는 것으로 나타났다. Table 5에 제시된 통계적 결과에서 미피복 수조에서 DO 값은 가장 낮은 수치를 나타내었고, 석회석을 1 cm 피복하였을 경우 가장 높은 수치를 나타내었다. 미피복 수조에 비해 석회석, 모래, 제올라이트 피복시 DO 값이 높게 나타나는데, 이는 퇴적물에서 용출되는 DO 소모 물질이 피복으로 인해 감소하기 때문으로 판단된다.²⁷⁾ 반면 3 cm 두께로 피복 시에는 더 낮은 DO 값을 보이는데, 이는 피복 소재의 압밀에 의한 생화학적 분해 가능한 물질 일부가 용출하였기 때문으로 사료된다.

3.3. 석회석, 모래, 제올라이트 피복에 따른 COD, TN의 농도변화

석회석, 모래, 제올라이트 피복에 따른 COD 용출특성을 Fig. 5에 나타내었다. 미피복 수조는 실험 초기 2.70 mg/L의 COD 농도가 측정되었고 실험 21일차까지 지속적으로 증가하는 경향을 보였지만 이후 미미한 감소경향을 나타내며 실험 63일차에는 3.00 mg/L으로 퇴적물 내 COD용출은 미미한 것으로 나타났다. 피복 소재인 석회석을 1 cm 두께로 피복한 경우의 초기농도는 2.20 mg/L에서 실험 21일차 3.20 mg/L로 미미하게 증가한 후 실험 28일차 이후 다시 감소하여 실험 종료 시에는 2.70 mg/L의 농도를 나타내었다. 석회석 3 cm 피복 시에는 초기 3.00 mg/L에서 실험 63일차에는 2.97 mg/L로 미미하게 감소하였다(Fig. 5(a)). 모래를 1 cm와 3 cm 두께로 피복하였을 때 실험초기 각 3.00 mg/L와 2.90 mg/L에서 실험종료 시 3.10 mg/L (1 cm 두께)와 3.00 mg/L (3 cm 두께)으로 미미하게 증가되는 결과를 나타내었다(Fig. 5(b)). 제올라이트 피복에 따른 COD 용출차단의 경우 1 cm 두께 피복은 실험 초기 2.31 mg/L에서 실험 종료 시 3.00 mg/L로 증가하였고, 제올라이트 3 cm 두께 피복은 실험 초기 3.01 mg/L에서 실험 종료 시 3.12 mg/L으로 나타났다(Fig. 5(c)). 통계적 분석 결과 COD의 용출 차단 효율은 제올라이트 1 cm > 석회석 1 cm > 석회석 3 cm > 모래 3 cm $\cong$ 제올라이트 3 cm $\cong$ 모래 1 cm 순으로 나타났다. 피복 및 제올라이트 1 cm 피복에서는 미피복 조건에 비하여 뚜렷하게 낮은 COD 농도를 나타내었다.

TN의 경우 미피복 수조에서 실험초기 0.62 mg/L로 측정되었고, 실험 63일차 1.78 mg/L의 농도로 지속적인 TN 증가경향을 보였다. 피복 소재로 석회석을 1 cm와 3 cm 두께로 적용하였을 때 실험 0일차 0.53 mg/L (1 cm 두께)와 1.35 mg/L (3 cm 두께)에서 실험 63일차는 각 2.50 mg/L (1 cm 두께), 1.52 mg/L (3 cm 두께)로 피복 두께에 따라 TN 용출차단에 큰 차이를 보였다(Fig. 6(a)). 모래를 1 cm 두께로 피복하였을 때는 실험 초기 0.23 mg/L에서 실험기간 동안 1.20 mg/L 이상의 농도로 지속적인 용출 현상이 발생하였지만 실험 63일차 0.69 mg/L로 농도가 감소한 결과를 보였다. 반면 모래 3 cm 피복의 경우 초기 0.30 mg/L 농도에

Fig. 5. Chemical oxygen demand (COD) concentrations in seawater overlying uncapped sediments and sediments capped with (a) lime stone, (b) sand, and (c) zeolite.

서 지속적인 TN 용출이 진행되어 실험 63일차의 농도는 2.67 mg/L로 크게 증가하는 결과를 나타내었다(Fig. 6(b)). 제올라이트 피복의 경우 1 cm 두께 적용 시 0.42 mg/L(실험 초기)에서 1.48 mg/L(실험 종료)로 증가하였지만, 제올라이트를 3 cm 두께로 피복하였을 때는 초기 0.63 mg/L의 농도에서 실험 63일차 0.53 mg/L로 농도가 감소되는 결과를 나타내었다(Fig 6(c)). 통계적 분석 결과 제올라이트 피복이 다

Fig. 6. Total nitrogen (TN) in seawater overlying uncapped sediments and sediments capped with (a) lime stone, (b) sand, and (c) zeolite.

른 조건에 비하여 뚜렷하게 낮은 TN 농도를 나타내었다.

평택항 퇴적물 내 TP 용출특성을 분석한 결과 미피복 수조에서 조차 실험 기간 동안 측정되지 않았다. 이는 퇴적물 내 TP 농도가 상대적으로 적고 인이 퇴적물에 강하게 결합되어 있기 때문으로 사료된다. 따라서 평택항 퇴적물 내 오염물질의 용출은 TN이 상대적으로 높았고, TN 농도가 높은 퇴적물 정화에 피복공법을 적용하였을 때 석회석 및 모래의 적용보다는 제올라이트가 효과적인 것으로 판단된다. 이는 퇴적물로부터 용출되는 질소는 대부분 $\text{NH}_4\text{-N}$ 으로 존

재하며,²⁸⁾ 제올라이트는 이온교환에 의해서 NH_4^+ 를 표면에 쉽게 흡착하기 때문에 판단된다.²⁹⁻³¹⁾ 또한 제올라이트는 Cd, Cu, 그리고 Zn과 같은 양이온 중금속의 용출 차단에 있어서도 효과적이므로 질소 및 중금속으로 오염된 퇴적물 정화에도 적용될 수 있다.³²⁾

4. 결론

본 연구에서는 원위치 피복공법에 의한 퇴적물 내 유기물, 질소, 인 용출차단을 위한 천연광물인 석회석, 모래, 제올라이트 적용성을 실험실 규모의 수조에서 63일간 수행하였다. 실험에 사용된 평택항 퇴적물의 강열감량 비율 및 COD, TN, TP 농도는 각 6.9%, 21,860.0 mg/kg, 60,000.0 mg/kg, 113.0 mg/kg으로 유기물 및 부영양화 물질에 의한 오염도가 높은 것으로 나타났다. 석회석, 모래, 제올라이트 피복에 따른 pH는 미피복 수조와 비교하여 모래 피복은 pH가 높게 나타난 반면에 제올라이트 피복은 낮게 나타났다. 미피복 수조의 DO는 실험 10일차에 고갈되었지만, 천연광물을 피복한 수조의 경우 DO는 실험 기간 동안 서서히 감소하였다. 수층에 COD 농도를 분석한 결과, 석회석과 제올라이트 1 cm 피복이 가장 효과적인 것으로 나타났다. TN 용출 차단에는 제올라이트 피복이 가장 효과적인 것으로 나타났다. TP는 실험 기간 동안 미피복 수조 및 피복 수조 모두에서 용출이 발생되지 않았다. 본 연구를 통해서 유기물 및 영양물질이 다량 포함된 퇴적물 정화에 제올라이트 피복이 효과적인 것으로 판단된다.

Acknowledgement

이 논문은 2016년 해양수산부의 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원을 받은 “지속가능 해양오염 퇴적물 정화기술 개발”과 2017년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2017R1-D1A1B03030649).

KSEE

References

1. Ministry of Oceans and Fisheries, “The reformation of shellfish farm structure for the improvement of productivity and multi-purpose utilization,”(2001).
2. 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. Korea Soc. Waste Manag.*, **16**(1), 67~72(1999).
3. Kim, D. H., “A study on the measurement of nutrients release from sediment,” *J. Environ. Sci. Inter.*, **11**(12), 1333~

- 1337(2002).
4. Cho, Y. C. and Chung, S. W., "Sediment Release Rate of Nutrients from Namyang reservoir," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **29**(12), 1345~1352(2007).
5. Korea Environment Institute, "The research of development environmental quality standards of subaqueous sediments," (2000).
6. Woo, J. H., "Treatment problem and remediation technologies of contaminated marine sediment," *Rural Resour.*, **53**(4), 14~21(2011).
7. Kim, K. R., Kim, S. H. and Hong, G. H., "Remediation technologies for contaminated marine sediments," *J. KEDS*, **2**(1), 20~25(2012).
8. Lee, J. K., "Analysis of fact in-situ treatment technologies for contaminated marine sediment," *Rural Resour.*, **53**, 34~38(2011).
9. Park, K. S., "Capping remediation using steel slag for the treatment of contaminated bottom sediment," *Rural Resour.*, **53**, 22~33(2011).
10. U. S. EPA, "Assessment and remediation of contaminated sediments (ARCS)," Program Remediation Guidance,(1994).
11. Constants, W. D., Reible, D. D. and Bates, J. L., "Field Demonstration of Active Caps: Innovative Capping and In-Situ Treatment Technologies, Project Status Report April 2004 to March 2005," Hazardous Substance Research Center South/Southwest, Louisiana State University(2005).
12. Kleineidam, S., Schuth, C. and Grathwohl, P., "Solubility-normalized combined adsorption/partitioning sorption isotherms for organic pollutants," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 4689~4697 (2002).
13. Jonker, M. T. O. and Koelmans, A. A., "Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls to soot and soot-like materials in the aqueous environment: mechanistic considerations," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3725~3734(2002).
14. Mcleod, P., van den Huevel-Greve, M., Allen-king, R., Luoma, S. and Luthy, R., "Effects of particulate carbonaceous matter on the bioavailability of benzo[a]pyrene and 2,2,5,5-tetrachlorobiphenyl to the clam, *Macroma balthica*," *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 4549~4556(2004).
15. Ministry of Oceans and Fisheries, "Development of sustainable remediation technology of contaminated marine sediments: capping and in-Situ treatment technology,"(2016).
16. 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).
17. Shin, W. S., Kang, K., Park, S. J., Um, B. H. and Kim, Y. K., "Application of red mud and oyster shell for the stabilization of heavy metals (Pb, Zn and Cu) in marine contaminated sediment," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **34**(11), 751~756(2012).
18. 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).
19. 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).
20. 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).
21. Ghosh, U., Luthy, R. G., Cornelissen, G., Werner, D. and Menzie, C. A., "In-situ sorbent amendments: a new direction in contaminated sediment management," *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 1163~1168(2011).
22. Näslund, J., Samuelsson, G. S., Gunnarsson, J. S., Nascimento, F. J. A., Nilsson, H. C., Cornelissen, G. and Schaanning, M. T., "Ecosystem effects of materials proposed for thin-layer capping of contaminated sediments," *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **449**, 27~39(2012).
23. Kang, K., Kim, W. J. and Park, S. J., "Application of activated carbon and crushed concrete as capping material for interrupting the release of nitrogen, phosphorus and organic substance from reservoir sediments," *J. Korean Soc. Agric. Eng.*, **58**(2), 1~9(2016).
24. Ministry of Oceans and Fisheries, "Korean standard methods for marine environment,"(2013).
25. Ministry of Oceans and Fisheries, "Regulations for survey and purification/remediation range for contaminated marine sediments,"(2013).
26. Ministry of Oceans and Fisheries, "Marine environment management act,"(2013).
27. Gu, B. W., Lee, C. G., Lee, T. G. and Park, S. J., "Evaluation of sediment capping with activated carbon and non-woven fabric mat to interrupt nutrient release from lake sediments," *Sci. Total Environ.*, **599**, 413~421(2017).
28. Beutel, M. W., Leonard, T. M., Dent, S. R. and Moore, B. C., "Effects of aerobic and anaerobic conditions on P, N, Fe, Mn, and Hg accumulation in waters overlaying profundal sediments of an oligo-mesotrophic lake," *Water Res.*, **42**(8), 1953~1962(2008).
29. Huang, H., Xiao, X., Yan, B. and Yang, L., "Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent," *J. Hazard. Mater.*, **175**(1), 247~252(2010).
30. Lin, J., Zhan, Y. and Zhu, Z., "Evaluation of sediment capping with active barrier systems (ABS) using calcite/zeolite mixtures to simultaneously manage phosphorus and ammonium release," *Sci. Total Environ.*, **409**(3), 638~646(2011).
31. Wang, H., Gui, H., Yang, W., Li, D., Tan, W., Yang, M. and Barrow, C. J., "Ammonia nitrogen removal from aqueous solution using functionalized zeolite columns," *Desalin. Water Treat.*, **52**(4-6), 753~758(2014).
32. Kang, K., Kim, Y. K. and Park, S. J., "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," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **38**, 135~143(2016).