

論 文

저질토로부터의 인의 용출거동 예측 및 제어기술 개발 — I. 저질토로부터의 인의 용출거동 예측

Prediction of Phosphorus Transport from Sediment and Development of Phosphorus Control Technology —

I. Prediction of Phosphorus Transport from Sediment

이정엽* · 강선홍*

Jung-Yub Lee* · Seon-Hong Kang*

Abstract

In this study small glass columns with 2.5cm inner diameter and 24.5cm length were used as many as the sample numbers to study the effects of initial pH, temperature, dissolved oxygen concentration, and sediment depth on the release of phosphorus from lake sediment. No phosphorus release occurred at 10°C with all pHs, and release rate at 25°C was higher than that at 35°C with pH 4 and reverse trends were observed at pH 7 and 10. Under all conditions, DO concentrations were decreased and equilibrium was obtained after 4-8 days when phosphorus release started and the DO concentrations were less than 1 mg/l. Sediment depth had little effect on phosphorus release rate. It was found that relation between released SRP(Soluble Reactive Phosphorus) concentration and time was zero order reaction and reaction rate coefficients were obtained. The amount of phosphorus release from lake sediment can be predicted by considering these k values.

1. 서론

급격한 산업화와 기술의 발달로 합성세제, 비료와 같은 인 함유물질들이 과다하게 사용됨에 따라 일본의 가스미가우라호, 스와호, 그리

고 우리 나라의 시화호 등이 부영양화가 심각한 상태에 이르렀으며 특히 우리 나라와 같이 사계절이 뚜렷한 지역의 호소에서는 여름에 성층현상이 유발되고 수온심층(Hypolimnion)이 혐기성 상태로 되어 부영양화가 발생할 잠재적 가능성이 충분하므로 이에 따른 연구가 시급하다. 부영양화의 주요 영향인자인 영양염류의 경로로는 외부로부터의 유입과 더불어 호소내

* 광운대학교 환경공학과

저질토로부터의 용출을 들 수 있다. 영양염류 중 인은 대부분의 담수에서 부영양화의 제한 요소이다.¹⁾ 특히 용존상태로 존재하는 SRP (Soluble Reactive Phosphorus)는 Phytoplankton의 직접적인 영양원으로 알려져 있으며,²⁾ 질소의 경우 자생적으로 자연계에서 다량 존재하고 유입경로가 다양하므로 인의 조절이 더욱 효과적이라고 알려져 있다.^{3),4)} 저질토로부터 인의 용출에 영향을 미치는 인자로는 저질토 상부 수질의 pH, 수온, 산화환원전위, 용존산소농도 등이 있다. 특히 혐기성 상태, 높은 pH에서 인의 용출이 활발하게 일어난다고 발표되었으며,⁵⁾ 저질토에서의 인의 거동은 철을 함유하고있는 화합물과의 상호작용에 큰 영향을 받고, 또한 흡착되어 저질토의 표면에 존재하는 Fe(OH)₃의 양 또한 거동을 설명하는 지표로 사용되어지고 있다.

본 연구에서는 수온, 초기 pH 및 저질토 양을 실험변수로 하여 인의 용출거동 특성을 실험을 통하여 고찰하였고 시간에 따른 저질토로부터의 인의 용출거동을 수학적 모델을 통하여 추론하였다. 이를 토대로 저질토로부터 용출되는 인의 농도를 예측하여 호소내 부영양화를 제어하기 위한 기초자료로 제시하고자 하였다.

2. 실험방법 및 재료

본 연구에서는 경기도에 소재한 시화호내에서 (N 37° 17' 25", E 126° 45' 43") Grab sampler를 이용하여 표층으로부터 15~20cm 깊이까지 채취한 저질토를 주 시료로 사용하였다. 대상 저질토의 pH는 토양화학분석법⁶⁾에 따라 측정된 결과 7.6이었고, Hydrometer를 이용하여 저질토의 입도 분석을 한 결과 조성은 sand 0%, silt 67%, clay 33%로 나타났다. 채취한 시료를 실온에서 완전히 건조시킨 후 원래와 같은 상태의 저질토 시료를 취하기 위하여 막사사발을 이용하여 분쇄 후 No. 200체 (0.75 μ m)를 통과한 시료를 사용하였다.

실험장치로는 직경 2.5cm, 높이 24.5cm의 유리재질 컬럼을 여러 개 준비하여 시간의 경

과에 따라 하나씩 분석하여 인의 용출거동을 살펴보았다. 각 컬럼을 고무마개로 완전히 밀봉후 실리콘으로 마감처리함으로써 혐기성 상태를 유지하였으며, 실험도중 phytoplankton의 영향으로 인한 부영양화를 방지하기 위하여 은박지로 컬럼의 외부를 싸서 햇빛을 차단시켰다. 호소내 수계에서 저질토의 용출에 가장 큰 영향을 미치는 부분은 저질토와 접하고 있는 경계면 부분이라⁷⁾ 알려져 있다. 따라서 본 연구에서 DO와 pH 측정을 위해 교란을 최대한 억제하여 저질토 상부 20mL의 시료를 채취하였고, 인의 농도는 전체 수질을 균일하게 혼합하여 0.45 μ m의 Membrane filter로 거른 후 측정하였다. 실험시 측정된 인은 보편적으로 수계에 존재하며 plankton의 직접적인 영양원으로 작용하는 SRP (soluble reactive phosphorus; 용존성 인)⁸⁾로서 Stannous chloride법⁹⁾으로 측정하였다. 실험결과의 신뢰도를 높이기 위하여 3회 측정하여 평균값을 사용하였다. DO는 YSI Model 58 DO Meter, pH는 Jenway 3020 pH Meter, 인의 농도는 Spectrophotometer (Shimadzu UV-1201)를 이용하여 측정하였다.

본 연구에서는 실험실내 실험을 통한 DO와 용출거동의 상관관계를 고찰하고자 20~23일 동안 실험을 수행하였다. 각 컬럼에 저질토 10g과 증류수 100mL을 넣고 컬럼을 밀봉한 후 24시간 간격으로 컬럼의 DO와 SRP 농도를 측정하였다.

실제 자연호소에서는 여름에 저질토로부터 인의 용출이 가장 활발하게 일어난다고 보고되고 있다. 이와 같이 온도가 저질토의 용출에 큰 영향인자로 작용하므로 온도와 용출거동의 연계성을 살펴보았다. 시화호의 연중 수온은 0.4~30°C를 나타내었으며¹⁰⁾ 본 실험에서는 비교적 용출이 활발하게 일어나는 봄, 여름, 가을의 수온을 고려하여 10g의 저질토에 pH 7의 증류수를 100mL 넣은 후 각각 10°C, 25°C, 35°C의 온도를 유지시켜 20~23일간 SRP 농도를 측정하였다. 여기서 35°C를 취한 이유는 온도차이를 보다 크게 함으로써 온도의 영향을 더욱 자세히 조사하기 위해서였다.

DO와 더불어 pH 또한 저질토의 용출에 주요 영향인자로 알려져 있다. 이에 따라 초기 pH와 저질토로부터 용출된 SRP 농도의 상관관계를 규명하고자 본 실험을 수행하였다. 시화호의 pH는 7~10의 값을 가진다고 알려져 있으므로¹⁰⁾ 실제호소의 pH 범위 중 중성과 염기성의 특성을 가장 확실하게 나타내는 pH 7, pH 10으로 초기 pH를 조정하여 실험하였다. 또한 중성과 염기성 외에 초기 pH가 산성일 때의 영향을 고찰하기 위하여 초기 pH 4에서 용출된 SRP 농도를 비교하여 각 초기 pH에 따른 저질토로부터의 인의 용출특성을 살펴보았다. 각 pH는 0.1N H₂SO₄, 0.1N NaCl 용액을 증류수에 넣어 조정하였으며 저질토 10g을 컬럼 내에 주입하고 세조수 100mL을 넣어 컬럼을 충전하였다.

호소에서 저질토의 깊이에 따른 인의 용출을 고찰하기 위하여 각 컬럼에 5, 10 그리고 15g의 저질토를 투입하여 저질토 깊이를 다르게 조작한 후 이전의 실험과 동일하게 pH 7의 증류수 100ml을 넣어 실험 장치를 제작한 후 25°C의 온도를 유지 시켜 연구 종료시 까지 SRP 농도를 측정하여 저질토 양과 용출농도의 상관관계를 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

1. DO 변화에 따른 인의 용출 특성

실험 기간 동안 DO의 변화에 따른 SRP 농도의 변화를 살펴본 결과 10°C에서는 모든 pH에 대하여 인의 용출이 전혀 발생하지 않았는데 이는 10°C 이하의 온도에서는 저질토로부터 인이 pH에 상관없이 용출되지 않음을 나타낸다. 그 외의 조건들(pH = 4, 7, 10와 수온 = 25°C, 35°C의 조합들) 하에서는 모두 다음과 같은 일반적인 경향을 띠었다. 즉, 초기의 호기성 상태에서는 인이 용출되지 않다가, DO 농도가 감소하여 약 1mg/l에 도달한 이후 용출이 시간에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 그 중에서 호소의 실제 상황에 가장 근접한 25°C, pH 7에서의 결과를 그림 1에 나타내었

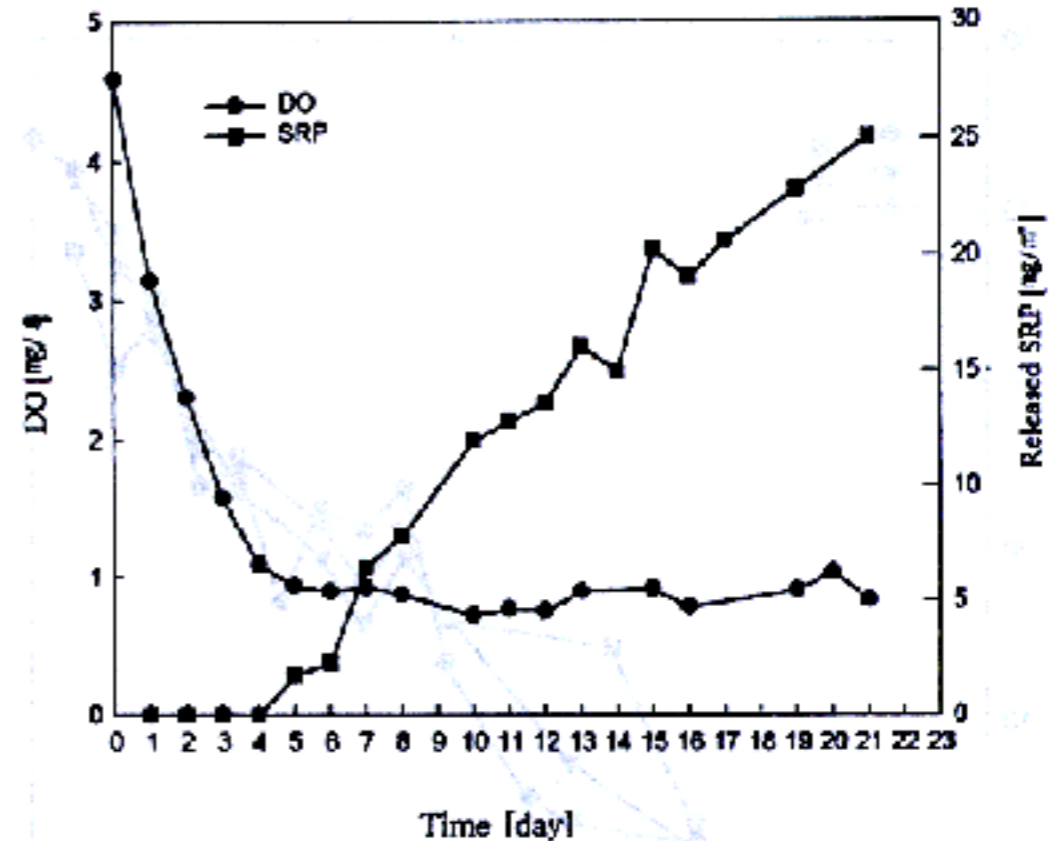


그림 1. 25°C, pH 7에서의 DO와 SRP 농도 사이의 관계

다. 이와 같은 DO 농도와 SRP 농도의 반비례 경향은 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉, 시간이 경과함에 따라 저질토의 산소소모가 증가하여 혐기적 상태로 진행됨에 따라 저질토의 산화·환원계수값이 낮아져서 그 동안 PO₄³⁻과 결합하여 저질토의 표면에 붙어있으면서 안정된 구조를 취하던 다원자가 금속이온들이 Fe⁺², Al⁺²의 환원상태로 되어 인과의 결합이 깨지면서 이로 인한 인의 용출율이 증가하였다고 판단된다.

2. 저질토 양 변화에 의한 용출특성

기존의 연구 발표에 의하면 호소내 저질토의 깊이에 따라 인의 용출거동이 변화한다고 하였다. 즉 저질토의 상부로부터 2cm 깊이까지는 급속한 인의 용출이 발생하고 이후 깊이가 증가함에 따라 용출량이 감소하여 10cm 이하 깊이에서는 인의 용출이 거의 발생하지 않는다고 보고되었다.¹¹⁾

본 연구에서 고찰한 바에 의하면 저질토의 양을 5, 10, 그리고 15g으로 변화시켰음에도 거의 동일한 경향으로 용출이 진행되었다. 또한 용출된 SRP 양도 큰 차이가 없음을 알 수 있었다(그림 2). 저질토나 토양으로부터의 용출, 휘발 모델들에 의하면 초기 물질의 이동은 저질토나 토양의 상부에서 시작되어 시간이 경과함에 따라 하부로 확산되어 용출깊이가 깊어

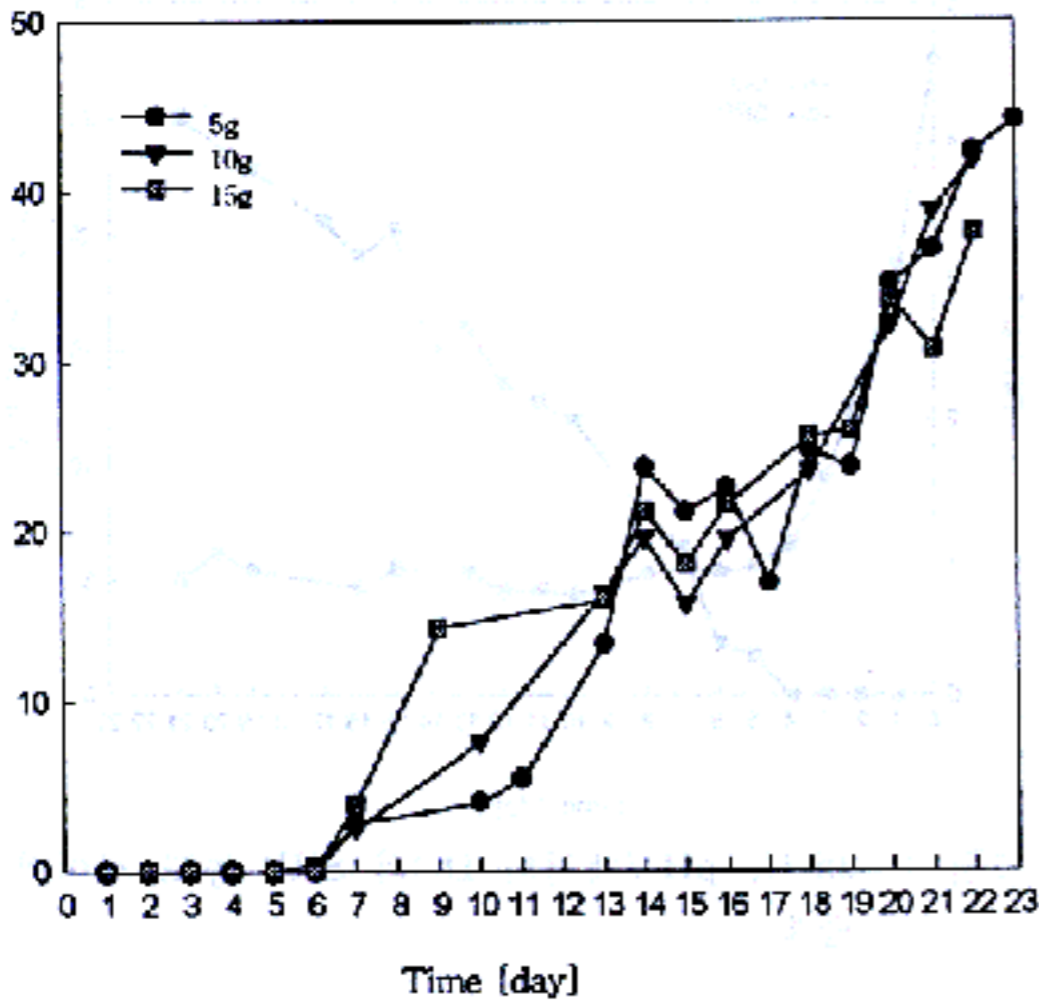


그림 2. 저질토의 양에 따른 SRP 용출량의 변화

지게 된다.^{12),13),14)} 이에 따라 일반적 용출곡선 그래프를 그림 3과 같이 나타낼 수 있다. 구간 i은 인의 용출이 발생하는 저질토의 깊이가 얇으므로 용출된 인이 수세로 이동시 저질토 내의 이동거리가 짧으므로 저질토의 공극이나 입자의 영향을 받지 않아 용출속도가 빠른 저질토 상부 부분의 용출을 나타내며, 시간이 흐름에 따라 용출이 발생하는 저질토의 깊이가 증가하면서 저질토내의 이동거리가 길어져 공극이나 입자 등의 영향을 받아 용출속도가 감소하는 구간 ii를 거쳐 평형농도에 이르러 더 이상의 용출이 일어나지 않는 구간 iii에 도달함을 알 수 있다. 위의 용출단계들을 고려할 때 본 실험에서 저질토의 양이 변함에 따라 저질토의 깊이가 변했음에도 용출량의 변화가 거의 발생하지 않은 것으로 미루어 보아 본 연구기간 동안에는 저질토 표면에서의 초기단계 용출이 진행되었다고 판단된다.

3. 저질토로부터의 인의 용출거동 예측 모델링

2절의 결과에 따라 본 연구 기간동안의 저질토로부터의 인의 용출은 용출경로에 영향을 거의 받지 않는 초기의 저질토 표면 용출이라고 판단하였고, 이에 따라 시간에 따른 SRP 농도

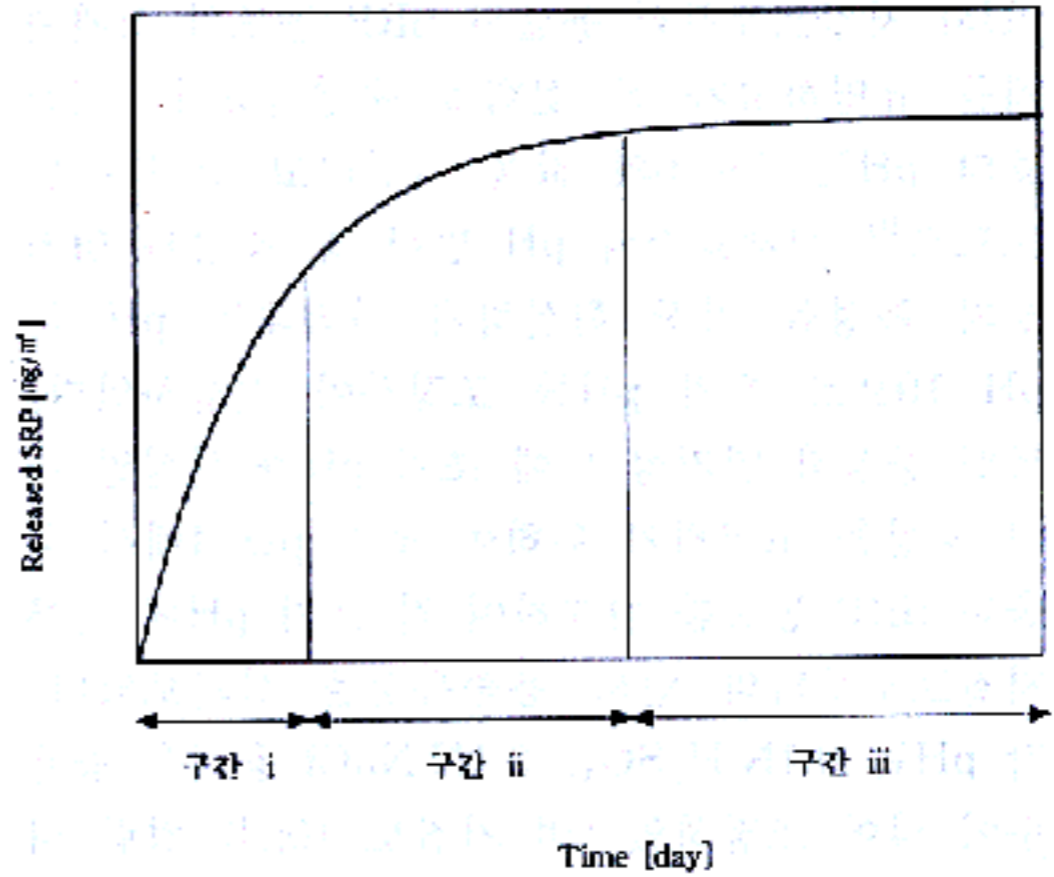


그림 3. 저질토로부터의 일반적 용출 곡선

의 변화가 어떤 상수 값을 갖는 0차 반응이라고 가정하였다. 즉,

$$\text{즉 } \frac{dC}{dt} = k$$

where C: SRP 농도 (mg/l)

t: 시간 (day)

k: 반응속도 상수 (mg/l)

위의 가정을 이용하여 시간에 따른 수층의 SRP 농도를 선형회귀하여 본 결과 모든 조건들 (pH = 4, 7, 10와 수온 = 25°C, 35°C의 조합들) 하에서 경과 시간과 수층의 SRP 농도 사이에 높은 선형성을 가짐을 알 수 있었다. 그 결과들 중에서 호소의 실제 상황에 가장 근접한 25°C, pH 7에서의 결과를 그림 4에 나타내었다. 그림 4에서 초기 3일까지는 호기성 상태로 인하여 인의 용출이 발생하지 않았다. 선형회귀 직선식에서 기울기는 반응속도상수 k를 나타낸다. 또한 위의 결과로 각 pH에서 25°C, 35°C일 때의 반응속도 상수를 비교하여 온도와 용출농도와의 상관관계를 알 수 있었다 (표 1).

표 1. 여러 pH와 온도 조건 하에서의 반응 속도 상수 비교

pH	4	7	10
온도 (°C)	k(mg/l/day)	k(mg/l/day)	k(mg/l/day)
5	0.01489	0.00967	0.01101
35	0.01072	0.01016	0.01345

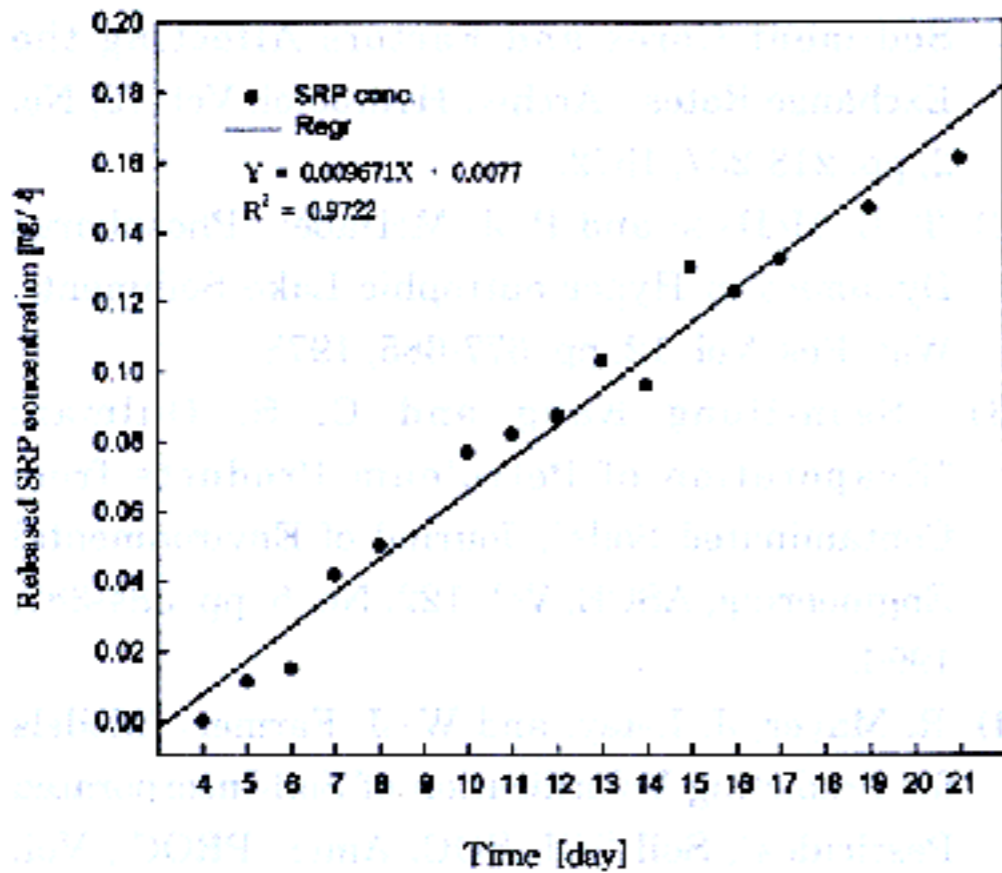


그림 4. 25°C, pH 7에서의 시간에 따른 SRP 농도의 변화

pH 4에서는 $k_{25} > k_{35}$, pH 7, 10의 경우는 $k_{25} < k_{35}$ 의 값을 나타냈다. 따라서 표 1에 의하면 산성조건에서는 25°C에서 35°C의 경우보다 용출이 잘됨을 알 수 있고, 중성이나 염기성에서는 35°C일 때 25°C 보다 용출이 잘 되었다. 이에 관하여는 더 많은 연구가 필요하다고 판단된다. 자연상태 호소 하부수질의 pH는 호소수의 완충작용으로 인하여 중성상태를 유지하는 것이 일반적이므로 저질토 상부의 수온이 증가함에 따라 용출되는 SRP의 양이 증가하는 비례관계를 가진다고 예측할 수 있다. 또한 위에서 SRP 농도는 시간에 대하여 0차 반응의 관계(eq. 1)를 갖고 있음을 그림 4를 통하여 알 수 있었고 속도상수값도 구할 수 있으므로 저질토로부터 용출되는 인의 농도 및 양을 예측할 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 외부에서 유입과 더불어 호소내 오염원으로 작용하여 부영양화를 유발하는 주요 영양염류중 하나인 인의 저질토로부터의 용출거동을 고찰하여 기초자료를 제시함으로써 부영양화 제어를 보다 용이하게 하기 위한 목적으로 수행되었다. 이를 위하여 본 연구에서는 용출에 영향을 미치는 주요 영향인자를 변화시켜 시간에 따른 용출된 SRP 농도를 조사하였으며 실험을 통하여 현재까지 얻어진 결과는 다음과 같다.

1. 온도에 따른 용출거동을 고찰하여 본 결과 10°C에서는 모든 pH에서 용출이 되지 않았다. 따라서 10°C 이하의 온도에서는 인의 용출이 발생하지 않음을 알 수 있었다.

2. DO 농도와 용출된 SRP 농도와의 관계를 살펴본 결과 DO 농도와 SRP 용출율은 반비례 관계를 나타내었으며 초기에는 용출이 발생하지 않다가 DO 농도가 감소하여 1mg/l에 도달하면서 저질토로부터의 인의 용출이 일어남을 알 수 있었다.

3. 저질토 양에 따른 용출특성을 살펴보기 위하여 저질토 양을 변화시켜 살펴본 결과 저질토 양은 용출에 큰 영향을 미치지 못하였다. 이로서 본 연구기간 동안에는 용출속도가 용출 경로에 영향을 거의 받지 않는 저질토 상부의 초기 용출만이 발생하였다고 판단된다.

4. 시간에 따른 용출농도의 변화가 어떤 상수 값을 가지는 0차 반응이라는 가정을 하여 시간과 용출농도를 선형회귀 하여 본 결과 높은 선형성을 나타냈으며 이를 통해 반응속도상수 k값을 구할 수 있었고 따라서 저질토로부터 용출되는 인의 양도 계산할 수 있다.

사 사

본 연구는 1998년도 광운대학교 교내 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

- 1) D. Lambert, W. Maher and I. Hogg: "Changes in Phosphorus Fractions During Storage of Lake Water", *Wat. Res.* Vol. 26, No. 5, pp. 645-648, 1992.
- 2) P. C. M. Boers: "The Influence of pH on Phosphorus Release from Lake Sediment", *Wat. Res.* Vol. 25, No. 3, pp. 309-311, 1991
- 3) 김승호, 허순철, 조선구: "징석탈인재인 입상진로 슬래그의 Ca^{+2} 이온 용출특성", *한국수질보전학회지*, 제13권, 제4호, pp. 401-406, 1997.
- 4) 김경태, 강선홍, "호수내의 인 제거에 관한 연구", *대한상하수도학회지*, 제12권, 제2호, pp. 59-66, 1998.
- 5) Vera Istvanovics: "Fractional Composition, Adsorption and Release of Sediment Phosphorus in the Kis-Balaton Reservoir" *Wat. Res.* Vol. 28, No. 3, pp. 717-726, 1994.
- 6) 농업기술연구소: "토양화학분석법", pp. 26-29, 1988.
- 7) D. E. Amstrong: "Phosphorus Transport Across the Sediment-Water Interface", *State of the Art Research*, pp. 169-175.
- 8) W. A. House, F. H. Denison and P. D. Armitage: "Comparison of the Uptake of Inorganic Phosphorus to a Suspended and Stream bed-Sediment", *Wat. Res.* Vol. 29, No. 3, pp. 767-779, 1995.
- 9) APHA, AWWA and WPCF: "Standard Method for the examination of Water and Wastewater", 18th edition, 1992.
- 10) 한국수자원공사: "시화호 수질관리 대책수립 연구 최종보고서", pp. I -3-25 ~ II -3-26, 1998.
- 11) L. K.-Nielsen, Hilerod: "Mud-Water Exchange of Phosphate and other Ions in Undisturbed Sediment Cores and Factors Affecting the Exchange Rates", *Archiv. Hydrobiol.* Vol. 73, No. 2, pp. 218-237, 1972.
- 12) T. L. McDabe and P. J. McDabc: "Phosphorus Dynamics in Hyper eutrophic Lake Sediment", *Wat. Res.* Vol. 12, pp. 677-685, 1978.
- 13) Seon-Hong Kang and C. S. Oulman: "Evaporation of Petroleum Products from Contaminated Soils", *Journal of Environmental Engineering, ASCE*, Vol. 122, No. 5, pp. 384-387, 1996.
- 14) R. Mayer, J. Letey, and W. J. Farmer: "Models for Predicting Volatilization of Soil-Incorporated Pesticides", *Soil SCI. SOC. Amer. PROC.*, Vol. 38, pp. 563-568, 1974.