

갯벌의 물리적 특성과 중금속 흡착에 관한 연구

나 영·이성백

전북대학교 토목공학과

A Study on the Characteristics of Physical and the Adsorption of Heavy Metals

Na, Young · Lee, Seong-Baeg

Dept. of Civil Engineering, Chonbuk National University, Korea

ABSTRACT

The study was performed to examine the influence of sea tide on a tideland composition by Saemankeum reclamation and to evaluate a correlation between the characteristics of physical and the pollution level of heavy metals. Also, it was investigated the characteristics of heavy metal adsorption through a batch experiment and applied to adsorption isotherm equations.

In the results, the flow of sea tide occurred to accumulation action and had an effect on the content of heavy metals. It suggests that influence factors for the content of heavy metals in the tidal flat be grain size, cation exchange capacity and organic matter content. Adsorption capacity of heavy metals occurs to 90% adsorption rate for injection concentration within 30 minutes. The flow patterns in Saemankeum area will undergo a change for soil size distribution. In result, this soil size changed will effect the adsorption capacity of heavy metals.

Key words : A tideland, Saemankeum, Heavy metal pollution level, Adsorption, A batch experiment, Adsorption isotherm equations.

요 약 문

새만금 간척으로 인해 변화된 조류흐름이 갯벌의 조성에 미치는 영향을 조사하였으며, 이에 따른 물리적 특성이 중금속의 오염도에 미치는 영향을 분석하였다. 또한 회분실험을 통하여 중금속의 종류와 농도 변화에 따른 흡착특성을 알아보고, 흡착등온식을 적용시켰다. 분석결과에 따르면, 해류의 흐름 변화로 강 하구 부분에 퇴적현상이 일어나고 있었으며, 이 현상은 중금속의 함량에 영향을 미치고 있었다. 특히 입도 분포와 유기물 함량 그리고 양이온 치환능력의 영향이 크게 작용하고 있음을 알 수 있었다. 중금속 흡착능력은 30분 이내에 주입농도의 90% 이상이 흡착되는 것으로 나타났다. 그러므로 새만금의 흐름 양상은 토양 입도를 변화시킬 것이며, 역시 중금속의 흡착능력의 변화가 일어날 것이다.

주제어 : 갯벌, 새만금, 중금속 오염도, 흡착, 회분실험, 흡착등온식

1. 서 론

갯벌은 염습지의 정화기능이 전체 경제적 가치의 67%를 차지할 만큼 큰 자연 정화 기능을 가지고 있다. 게다가 간척지는 육지와 해양 사이에 놓여 있는 일종의 완충 지역으로 육지에서 하천을 따라 바다로 유입되는 유기물과 토사 등이 조류에 밀려 퇴적되고 자생 미생물에 의해 분해되는 기능을 가지고 있다.

우리 나라의 서남해안의 갯벌은 뛰어난 정화 능력과 자연 재해 방지 기능을 가지고 있다. 최근 새만금 간척사업이 진행되고 있는 동진강과 만경강의 갯벌은 퇴적물내 니질(mud) 함량이 90%까지 달하고 있으며, 간척 사업이 진행되면서 새만금 갯벌 전반에 걸쳐 퇴적물의 세립화 현상이 진행되고 있어 상부에 사니질, 하부에 사질이 퇴적되어 있는 것으로 알려지고 있다.

이와 비슷하게 새만금의 퇴적 환경에 관한 연구는 Choi¹⁾의 연구에서 찾을 수 있다. 군장 국가공단과 새만금 방조제 축조 사업으로 인해 퇴적 양상

이 급격한 변화를 보이고 있고, 특히 최근에는 만경강 하구 수로가 대규모 침식 현상이 나타나며, 동진강 하구에서는 퇴적 작용이 진행되어 갯골이 매몰되고, 지역적으로 최대 수m의 퇴적층이 형성되고 있다고 연구 보고하였다.

또한 만경강, 동진강 하구 갯벌 퇴적층의 시추 시료로부터 입도 분석 결과에 비추어 수직적 변화를 확인하였다. 분석 결과에서 전반적으로 갯벌 층의 하부에서 조립한 사질 퇴적물이 우세하였고 상부에서 세립한 니질 퇴적물이 분포하여 전형적인 상부 세립화 변화 경향을 나타내었다. 이러한 퇴적 환경에 변화를 줄 수 있는 새만금 간척 지구의 해류에 대한 연구는 Shin²⁾에 의해 행해졌다. 이 연구에서는 연안 해역에서 잔차류가 조류의 유속에 비해 작지만 장기적인 관점에서 볼 때 물질 수송에 큰 영향을 미치고 있음을 확인하였다. 이러한 변화는 새만금 유역의 갯벌 특성을 변화시키고 유입되는 오염물과 중금속의 정화능력을 역시 변화시키게 된다.

그러므로 이들 조류흐름이 갯벌의 조성에 미치

는 영향을 조사하였고, 갯벌의 물리적·화학적 성질을 분석하여 물리적 특성과 중금속 오염도를 알아보았으며, 중금속의 정화능력을 파악하기 위하여 본 연구를 수행하였다.

2. 실험방법

2.1 시료채취 및 채취방법

본 연구의 대상지점은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 현재 간척사업이 진행중인 새만금 일대에 동진강 하구 지역을 중심으로 6지점을 선정하였고, 계절에 따른 온도변화를 고려하여 1999년 1월부터 7월에 걸쳐 4번의 시료채취를 실시하였다.

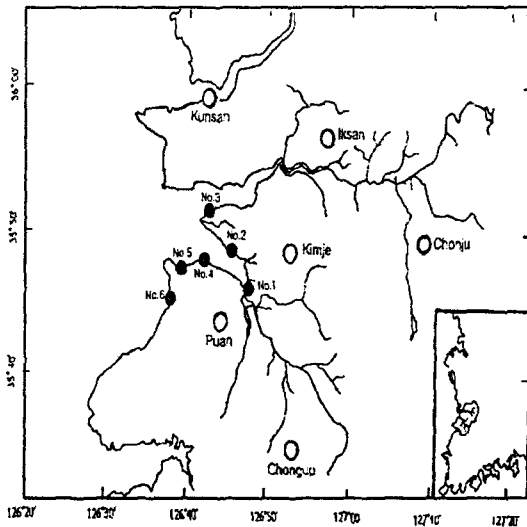


Fig. 1. Sampling Points

시료채취지점을 선정함에 있어 주요한 오염원의 근처, 하구부의 근처 등의 퇴적물의 분포 상황이 변화하기 쉬운 장소를 적격지점으로 판단하여 대상지점으로 삼았으며, 채취 지점간의 최단거리를 1km~1.5km 정도로 정하였다. 갯벌은 일정한 지

Table 1. Sampling Points

Points	Coordinates
No. 1	N 35° 45.622', E 126° 46.633'
No. 2	N 35° 48.538', E 126° 45.165'
No. 3	N 35° 51.489', E 126° 41.917'
No. 4	N 35° 47.834', E 126° 41.081'
No. 5	N 35° 46.865', E 126° 37.334'
No. 6	N 35° 44.844', E 126° 37.445'

형물이나 지점을 표시할 대상물이 없는 관계로 정확한 위치를 측정하기 위해 GPS를 이용하였다. 각 지점의 정확한 위치는 Table 1과 같다.

이들 지점을 대상으로 공시시료는 두 가지 방법으로 채취하였다. 첫째, 깊이별 특성을 알아보기 위해 직경 15cm, 길이 80cm의 폴리에틸렌 코어 샘플러를 각 지점의 하상 퇴적물에 수직으로 박은 후 그 속의 흙을 채취하였다. 둘째, 표층에서 20cm 정도를 걷어낸 후, 대상 지점을 중심으로 지그재그로 여러 곳의 흙을 채취하고 혼합하여 각 조사항목에서 필요로 하는 시료량의 약 1.5배의 흙을 채취하여 밀봉이 가능한 비닐백에 담아 운반하였다. 또한 함수율 측정을 위해 광구병에 시료 약 20~30g을 담은 후 뚜껑을 꼭 닫아 시료의 운반과 이동 도중 수분이 증발하지 않도록 하였다. 또한 각 지점의 조석의 차이와 채취시간의 간격을 고려하여 해수로부터 50m되는 지점의 퇴적물을 채취하였다. 채취한 시료는 영하 4℃를 유지시켜 실험실로 운반하였다.

2.2 분석항목 및 방법

공시토양은 실험실로 운반한 후 얇게 펴서통풍이 잘되는 그늘에서 자연 건조하여 완전 풍건시킨 후 입도분포와 유기물 함량, 함수율, 양이온치환용량, 그리고 수소이온농도 등의 물리·화학적 특성을 “해양환경공정시험방법”에 준하여 분석하였다.

그리고 각 지점에 함유되어 있는 중금속 함량을 알아보기 위하여 EPA Test Method for Evaluating Solids Waste에서 제시한 방법에 의해 전처리 한 후, 중금속(Cd, Cu, Pb)의 농도를 ICP (LABTAM MODEL 710)로 분석하였다.

2.3 흡착실험

갯벌을 실험실로 운반하여 실험실 조건에서 흡착실험을 실시하였다. 이 흡착실험은 갯벌 내에 중금속이 유입되었을 때 얼마만큼의 효율로 갯벌에 흡착되는지를 알아보기 위함으로 등온의 조건에서 실시하였다.

흡착실험에 사용된 공시시료는 풍건 시료를 분석용 2.00mm체(No.10)로 체 가름하여 사용하였다. 먼저 시료에 포함되어 있는 중금속 함량을 측정하고 동일한 시료를 이용하여 흡착 실험을 실시하였다. 이때 채취된 모든 시료의 수소이온농도가 일반적인 해수에서 나타나는 수치를 보여주고 있으므로 자연적 상태를 고려하여 각 지점에서 나타내고 있는 수소이온농도로 맞추어 실험을 실시하였다. 수소이온농도 조절용액은 0.01 NaOH를 사용하였다.

측정항목은 Yokio KOMAI 등³⁾의 연구에 의해 해양의 점토에서 유입 부하량의 변동이 있을 경우 저질 중의 농도에서 비교적 빠르게 반영하는 Cu와 Cd를 선택하여 흡착실험을 하였다. 흡착평형 특성을 파악하기 위하여 실시한 실험에서는 미리 증류수로 세척해 놓은 폴리에틸렌 병(100mL)에 풍건된 갯벌 10g을 넣은 다음, Cu 1.0ppm와 5.0ppm, Cd 1.0ppm을 30mL씩 주입하였다. 이 준비된 시료는 온도에 따른 흡착능의 변화를 배제시키기 위해서 항온실의 온도 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 를 유지하고 교반기를 이용하여 8시간동안 연속적으로 교반시키면서 10분, 20분, 30분, 60분, 120분, 240분, 480분마다 시료를 채취하였다. 채취된 교반 용액

은 원심분리기를 이용하여 3,000r.p.m.에서 15분간 원심분리시켜서 상정액을 추출한 다음 깨끗한 폴리에틸렌 용기에 넣어 질산 처리하여 냉장 보관하였으며, ICP를 사용하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 입도의 분포

입도실험은 지점별 입도 분포와 깊이별 입도실험을 나누어 실시하였다. 지점별 입도분포 실험에서는 채취된 6지점 모두 다른 입도분포를 나타내고 있음을 알 수 있었다. 각 지점별 입자분포를 살펴보면 Fig. 2와 같다.

각 지점별 함량은 No. 1지점이 실트 18.2%, 점토 35.7%를 나타냈고, No. 2지점은 실트 17.7%, 점토 63.1%로 점토의 함량이 많았으며, No. 3지점에서는 실트 41.6%, 점토 16.0%를 나타내었다. 반면 No. 4지점은 실트 6.5%, 점토 4.6%로 전반적으로 입자의 크기가 다른 지역에 비해 컸으며, No. 5지점의 경우 실트 7.5%, 점토 21.6%를 나타내었고, No. 6지점에서는 실트가 0.7%, 점토가 73.8%로 6지점 중 점토의 함량이 가장 높게 나

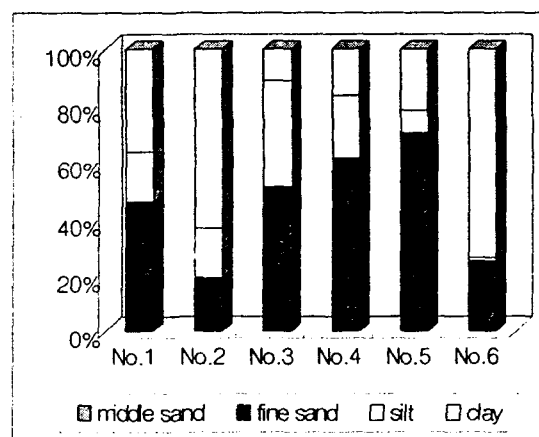


Fig. 2. Distribution of Soil Size

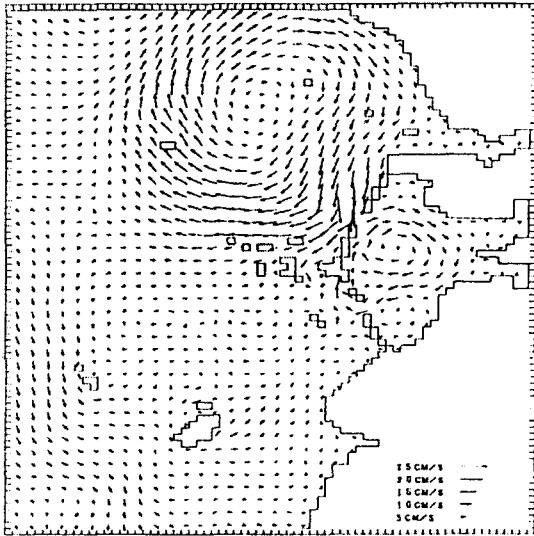


Fig. 3. The Flow Patterns of Residual Currents in Saemankeum Coastal Area

타났다.

깊이 80cm의 폴리에틸렌 코어 샘플러를 이용한 깊이별 입도분포 분석결과, 하부 사질층과 상부 니질층의 경계가 특정 깊이에서 매우 뚜렷하게 나타남을 확인할 수 있었다. 각 지점별로 보면 No. 2와 No. 6지점의 경우에 다른 지점의 상부 니질층과 하부 사질층의 경계가 약 20cm지점에서 나타났는데 비하여 그 경계층이 60cm~70cm 정도에서 나타남을 관찰할 수 있었다. 이 결과는 동진강 하구역에서 광역의 퇴적 작용이 진행되어 갯골이 매몰되고, 지역적으로 최대 수 m의 퇴적층이 형성되었다는 Choi(1)의 연구와 유사한 결과를 나타냈다. Choi에 의하면 갯벌의 퇴적층에서 입도 특성의 상부 세립화 변화경향은 지속적인 퇴적 작용에 의해 갯벌 퇴적층이 수직적으로 성장하고 바다 쪽으로 전진하는 경우에 나타난다고 하였다.

이와 같은 퇴적 환경의 변화를 알아보기 위해서는 퇴적된 입자를 이동시킬 수 있는 해류의 흐름이

중요할 것이다. 해류의 흐름에 영향을 미치는 요인은 여러 가지가 있겠지만 본 연구의 대상 지역인 서해안의 경우에 파랑보다도 조석의 흐름이 지배적인 지역이다. 따라서 새만금 조석 잔차류에 의한 퇴적물 이동에 적용시켜 보면, 잔차류의 흐름은 Fig. 3과 같다. 그림에서 관찰되어지는 바와 같이 새만금 지역 내에서의 잔차류 흐름은 방조제 건설로 인하여 동진강 하구 부분에서는 그 흐름이 약해짐을 알 수 있었다. 이로써 잔차류의 흐름도 동진강 하구 부분에서의 퇴적현상의 한 원인으로 작용하고 있음을 알 수 있었다.

3.2 유기물 함량과 양이온치환용량

유기물 함량은 Fig. 4에서 보여주는 바와 같이, 0.85~1.95%로서 비교적 적은 비율을 차지하고 있었으며 No. 2지점에서 가장 높고 No. 3과 No. 5지점에서 가장 낮게 나타났다. 또한 유기물 함량과 평균 입도의 크기에서 상관관계가 있음을 알 수 있었다. 평균 입도가 비교적 작은 No. 2지점과 No. 6지점에서 유기물의 함량이 크게 나타났다.

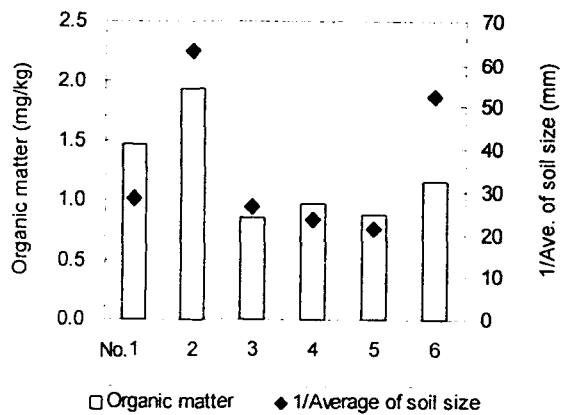


Fig. 4. The Relationship of Organic Matter and Soil Size.

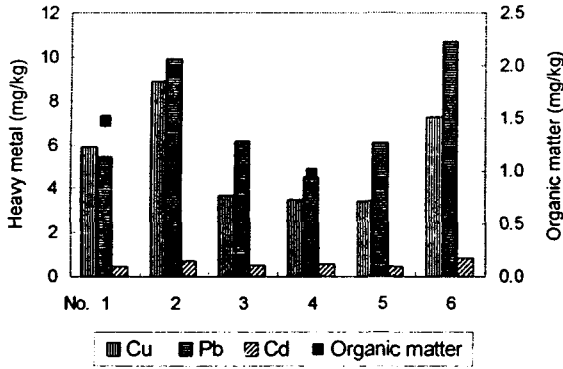


Fig. 5. The Relationship of Heavy Metal and Organic Matter

또한 중금속과 유기물의 함량의 관계를 알아보았으며, 그 결과는 Fig. 5와 같다. 유기물의 함량이 높을수록 중금속의 농도가 높게 나타났다. 유기물의 함량이 가장 많은 No. 2에서 중금속의 함량이 가장 높게 분석되었다.

그리고 양이온 치환능력(CEC)은 토양 중의 수소이온농도와 유기물 함량과 함께 중금속의 흡착능력에 영향을 미치는 요소이다⁴⁾. 입자가 대부분 점토로 이루어져 있는 No. 2와 No. 6에서 다른 지점과 비교해 볼 때 양이온 치환능력의 크기가 높게 나타난 것으로 보아 중금속들이 토양에 흡착될 때 치환성 양이온들이 상호경쟁작용을 일으켜 중금속의 흡착에 영향을 미치고 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 중금속의 흡착에 영향을 미치는 입도 분포와 CEC의 관계를 나타낸 것이다. CEC는 평균 입도가 작을수록 높게 나타났다. 입도가 작은 No. 2와 No. 6지점에서 가장 높게 나타나 입자의 크기가 작은 점토성분이 많을수록 CEC가 높았다.

3.3 중금속의 농도

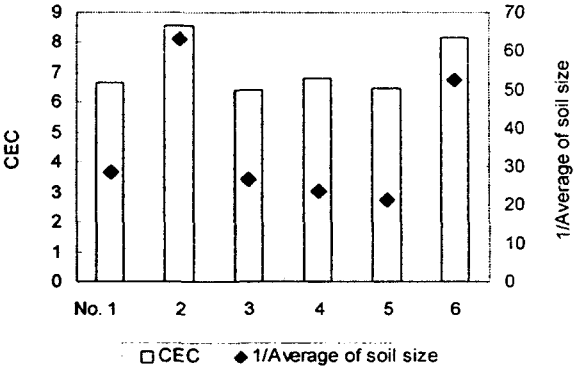


Fig. 6. The Relationship of Cation Exchange Capacity and Soil Size

각 지점에 함유되어 있는 중금속 분포를 측정해 본 결과 Fig. 7과 같다. 먼저 Pb의 농도범위는 4.57~10.68 mg/kg의 값을 나타내었으며, No. 6과 No. 2에서 비교적 높게 분석되었다. 이 수치는 동진강 수계에서 연평균 함량 $48.34 \pm 15.43 \sim 60.48 \pm 10.85$ mg/kg⁵⁾보다 매우 적은 양을 나타내고 있었다.

Cu는 연구대상 지역에서 3.44~8.91 mg/kg로 나타났으며, 가장 높게 나타난 지점은 지점 No. 2였으며, No. 5지점에서 가장 낮게 나타났다. 그리고 Cd은 0.43~0.83 mg/kg의 범위로서 입도 분포가 가장 작은 지점 No. 6지점에서 최대 농도를 나타내었다. 이 수치는 동진강 수계에서 하상 퇴적물의 Cd을 분석한 결과 $1.06 \pm 0.47 \sim 2.04 \pm 0.77$ mg/kg⁵⁾에 비해 비교적 낮게 나타났다.

Pb와 Cu의 수치에 있어서 Pb의 토양 자연 부존량 0.4~24.99 mg/kg, Cu의 자연 함유량 평균 3.995 mg/kg⁶⁾임을 감안하면 연구 지역의 Pb이나 Cu의 함량이 높은 수치를 나타내지 않은 것을 알 수 있다.

또한, 입도 분포와 유기물 함량 그리고 양이온

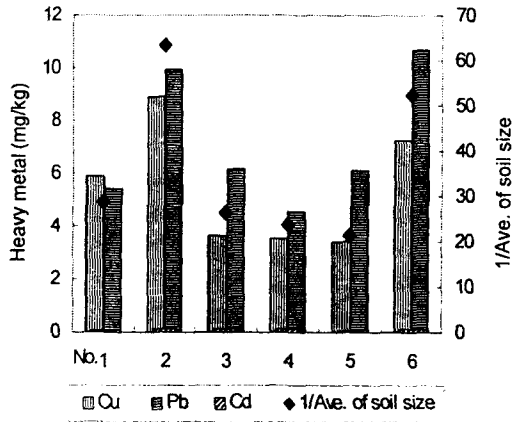


Fig. 7. The Relationship of Heavy Metal and Soil Size

치환능력과 같은 중금속 흡착에 영향을 미치는 인자들과의 뚜렷한 상관관계를 나타내었으며, 그 결과는 Fig. 7과 같다.

3.4 중금속의 흡착실험

연구대상 지점에서 채취된 갯벌 내에 Cu와 Cd의 흡착 능력을 평가하기 위하여 회분실험을 수행하였다. Cu를 이용한 흡착실험은 Fig. 8과 Fig. 9에서 보여주는 바와 같이, 1.0mg/L, 5.0mg/L 주입시 모든 지점에서 30분 이내에 각각 90%, 95%이상의 높은 흡착능력을 나타냈으며, 1시간 후에 약간의 탈착을 보이다가 그 이후로는 안정된 경향을 보여주었다.

그러나 입도 분포에 따른 흡착능의 차이는 나타나지 않았다. Cu 1.0mg/L에서는 흡착평형이 30분에서 거의 완료되었으며, 실트 함량이 가장 많은 No. 3지점에서 약간 빠르게 나타났고, 미세립사가 많이 포함된 No. 4지점에서 느린 경향을 보여주었다. Cu 5.0mg/L에서는 1.0mg/L와 비슷한 경향을 나타내었으나 점토함량이 많은 지점에서 약간

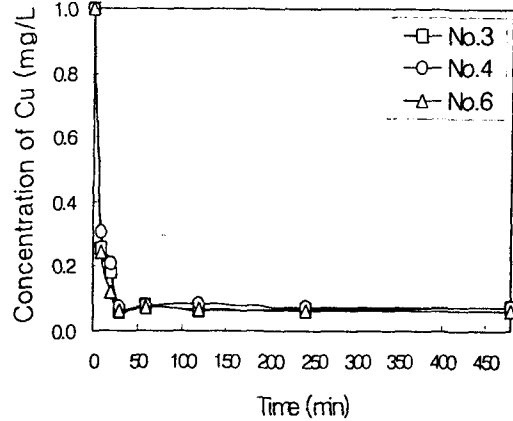


Fig. 8. Adsorption Capacity of Initial Cu Conc.(1mg/L)

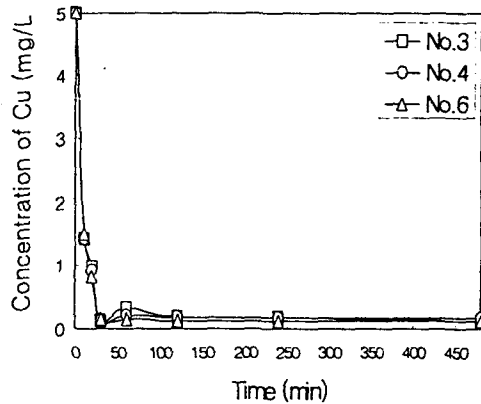


Fig. 9. Adsorption Capacity of Initial Cu Conc.(5mg/L)

빠른 흡착평형에 도달하였다.

Cd의 흡착능력은 Cu와 같이 30분 이내에 흡착평형이 도달되었으며, 점토함량이 가장 많은 No. 6지점에서 보다 빠르게 이루어졌다.

그러나 Cu에 비해 탈착시간이 오래 지속되었으며, 그 경향이 보다 뚜렷하게 나타났다. 점토함량

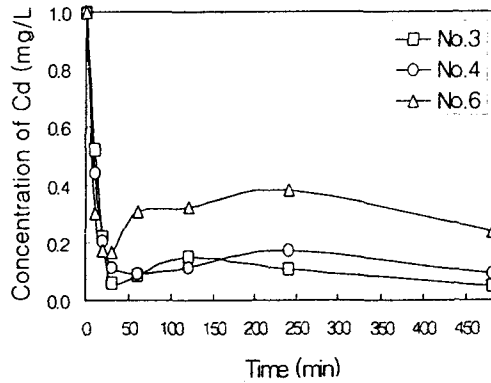


Fig. 10. Adsorption Capacity of Initial Cd Conc.(1mg/L)

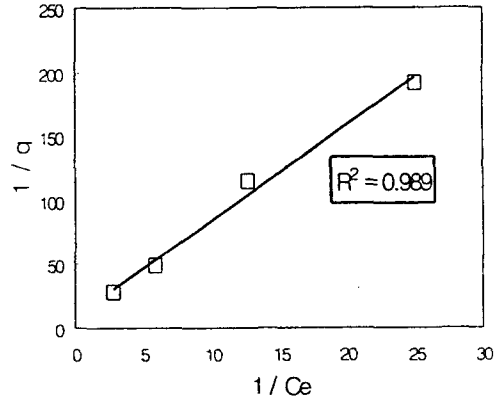


Fig. 11. Langmuir Adsorption Isotherms for Cu

이 많은 토양은 흡착이 빠르게 진행되어지고 탈착 시간 역시 보다 길어지는 경향을 보여주었다.

이 흡착결과를 이용하여 흡착등온식을 적용하였다. Cu의 초기 농도가 증가함에 따른 흡착평형시 수용액의 농도(C_e)와 흡착농도(q)간의 관계는 대부분의 조건에서 거의 비례하여 증가하는 경향을 보여주었다. 본 흡착평형농도는 C-곡선 등온선⁷⁾에 가장 가까운 특성을 나타내었는데, 이 경향은 흡착이 완료되어질 때까지 흡착제 표면과 흡착질 간에 일정한 분배로 비례적인 증가를 나타내었다. 이 흡착평형농도의 적용결과를 토대로 일반적인 Langmuir와 Freundlich의 흡착등온식을 적용시켰으며, 그 결과는 Fig. 11과 Fig. 12에 나타난 바와 같았다.

분석에 따르면, Langmuir와 Freundlich의 상관계수는 각각 $R^2 = 0.989$ 와 $R^2 = 0.9931$ 로 나타나 유의성이 인정되어짐에 따라 흡착평형농도와 흡착량 간의 상관성을 보여주었다. 또한 회귀식으로부터 계산된 흡착상수들은 Table 2에서 보는 바와 같다.

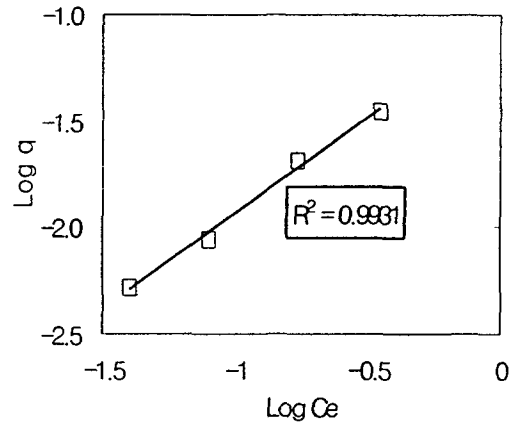


Fig. 12. Freundlich Adsorption Isotherms for Cu

Table 2. Comparison of Equilibrium Constants of Adsorption Isotherms

Adsorption isotherms	Constants	
	Langmuir	a
KL		0.1345
Freundlich	n	1.1071
	KF	0.0488

5. 결 론

현재 간척사업이 진행중인 새만금 갯벌의 물리적·화학적 특성과 중금속의 흡착특성을 알아보기 위하여 본 연구를 수행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 새만금 갯벌 내의 입도 분포를 분석한 결과, 전체 시료 중 실트와 점토 함량이 29.2~80.8%로 지점별 많은 차이를 나타내었다.
2. 갯벌 내 중금속 함량에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 입자의 크기 분포였으며, 유기물 함량과 양이온 치환 용량도 중금속 함량의 영향 인자로 나타났다.
3. 새만금 지역 깊이별, 지점별 입도 분포 분석 결과, 방조제 건설이 진행되면서 동진강 하구 지역에서 퇴적현상이 일어나고 있음을 알 수 있었다.
4. 새만금의 Cu와 Cd의 흡착능력은 유입 후 30분 이내에 90%이상 높게 나타냄을 알 수 있었다.
5. Cu 흡착실험을 Langmuir와 Freundlich 등은 흡착식에 적용시킨 결과 R^2 값이 0.989와 0.9931로 두 식 모두 높은 상관성을 나타냈고, 이 중 Freundlich 등은 흡착식이 더 잘 적용됨을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. 최진용, "인공 방조제 외측의 갯벌 퇴적환경 변화", 군산대학교 해양학과(1999).
2. 신문섭, Yanagi T, "조석 잔차류에 의한 새만금 간척 지구의 미티게이션", 대한토목학회 논문집, 17(5), pp461~468(1997).
3. Yukio KOMAI, Yoshinari KOBUE, "Distribution of Heavy Metals and its Change in the Sediment of the Seto Inland Sea", 수환경학회지 21(11), pp743~750(1998).
4. 임수길, 이영준, 최호진, "토양중에서 Cd, Cu 및 Zn의 흡착 및 탈착에 미치는 토양용액 pH의 영향", *J. Environ. Agric.*, 10(2), pp119~127(1991).
5. 권용운, "만경강·동진강 수질오염과 해수, 토양, 생물체중의 중금속 동태에 관한 연구", 전북대학교(1999).
6. 서운수, 문화희, 김인기, 김학엽, 전성환, 지달현, "토양중의 중금속 자연함유량에 관한 조사", 국립환경연구소보(4), pp189~198(1982).
7. S. Kuo and A. S. Baker, "Sorption of Copper, Zinc, and Cadmium by Some Acid Soils", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, pp969~74(1980).
8. N. Cavallaro and M. B. McBride, "Copper and Cadmium Adsorption Characteristics of Selected Acid and Calcareous Soils", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42, pp550~556(1978).
9. F. J. Stevenson, "Stability of Cu, Cd and Pb Complexes with Humic Acids", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40, pp665~672(1976).
10. N. Cavallaro and M.B. McBride, "Activity of Cu and Cd in Soil Solutions as Affected by pH", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, pp729~732(1980).
11. J. Garcia-Miragaya and A. S. Page, "Influence of Exchange Cation on the Sorption of Trace Amount of Cadmium by Montmorillonite", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41 pp718~721(1977).