

퇴적물에서의 인의 용출특성과 존재형태에 관한 연구

김은호 · 김형석*

신라대학교 낙동강연구원 · 신라대학교 환경공학과*

A study on release characteristics and forms of phosphorus in sediments

Ean-Ho Kim · Hyeong-Seok Kim*

Nakdong River Research, Silla University,

*Dept. of Environmental Engineering, Silla University**

Abstract

This study was carried out to investigate release characteristics of phosphorus with DO, pH and temperature, to suppose its behaviour with time using mathematical model, and to understand its forms with pH. Released SRP was in inversely proportional to DO and it did few release in initial aerobic conditions, but it did actively with decreasing DO concentration. Also, its release was increased with increasing pH and temperature. It was found that relation between time and released SRP concentration was zero order reaction. As compared with k values in various pH and temp., they was $k_{15} > k_{25}$ in pH 6 but was $k_{15} < k_{25}$ in pH 7 and 8. Considering forms of phosphorus with pH, Resdi.-P & NAI-P increased but Ads.-P & Apt.-P decreased with increasing pH.

I. 서론

장기간에 걸쳐 퇴적된 영양염류 등은 수계의 물리·화학적 변화 또는 저서생물의 생명기작 행위로 말미암아 수계로 재용출될 가능성이 있다. 즉, 퇴적물은 남조류의 과다번식과 같은 수화현상 등의 부영양화 현상을 유발하고 있는 중요한 오염원으로서 유역의 점·비점오염원과 더불어 그의 관리가 간과되어서는 아니된다. 사계절이 뚜렷한 국내여건에서는 여름에 성층현상이 유발되고 수온심층(Hypolimnion)이 혐기성 환경으로 되어 부영양화가 발생할 잠재적인 가능성이 아주 높음에도 불구하고 오염원으로서의 퇴적물에 대한 인식이 적

은 현실이다.¹⁾ 그러나, 최근에 일부 매스컴에서 퇴적물에 대한 보도를 시작했고 이에 따라 국민들의 관심 또한 증가하고 있어 현시점에서 무엇보다도 퇴적물에 대한 연구가 시급한 시점이라고 하겠다.

퇴적물내에 함유되어 있는 부영양화 원인물질 중에 질소는 자생적으로 자연계에서 다량 존재할 뿐만 아니라 유입경로가 다양한 반면에 인은 Phytoplankton의 직접적인 영양원으로 알려져 있어 부영양화 현상을 방지하기 위해서 무엇보다도 인을 제어하는 것이 수질관리 측면에서 효과적이다. 퇴적물에 함유되어 있는 인의 농도 뿐만 아니라 그 존재형태는 수중생태계에서의 인의 농도를 결정하는데 매우 중요한 요인이며 일반적으로 수중생태

계의 인은 오염되지 않은 상태에서는 거의 대부분이 퇴적물에 함유되어 있다. 퇴적물에 함유되어 있는 인은 여러가지 형태로 분류되지만 일반적으로 미립자의 표면에 흡착된 인(Adsorbed P ; 이하 Ads.-P이라고 칭함.), 철이나 알루미늄 등과 착물을 이룬 인(Nonapatite inorganic P ; 이하 NAI-P이라고 칭함.), 인회석과 같은 광물에 포함된 인(Apatite P ; 이하 Apt.-P이라고 칭함.), 위의 세가지 인의 합을 총인에서 제한 잔류적 인(Residual P ; 이하 Resid.-P이라고 칭함.) 등으로 분류한다.²⁾ 퇴적물내 인의 존재형태는 유역의 형태, 체류시간 등의 수리학적 조건과 입자상 물질의 크기나 밀도, 물의 영양단계, pH, 화학적 조성, ORP(산화환원전위), 수온과 같은 여러 요인들의 영향을 받으며 그 존재형태에 따라 생물에 이용되는 정도나 이동 가능성이 상이하기 때문에 퇴적물내 인의 용출에 미치는 영향인자와 더불어 그 존재형태를 정확하게 파악함으로써 유역내 퇴적물의 효율적인 처리방안과 수질관리대책 마련에 지대한 공헌을 할 것으로 기대된다.³⁾

따라서, 본 연구에서는 DO, pH, 및 수온 변화에 따른 인의 용출특성을 고찰하고 시간에 따른 인의 용출거동을 수학적 모델을 통하여 추론하였으며, 또한 pH 변화에 따른 인의 존재형태를 파악하여 유역의 부영양화를 제어하기 위한 기초자료를 제시하고자 한다.

II. 조사방법

1. 시료

본 연구에서는 사용된 퇴적물은 B. 시에 위치해 있는 낙동강 하구언에서 Grab sampler를 이용하여 채취한 후에 실온에서 완전하게 건조시킨 후에 막사사발을 이용하여 분쇄한 후에 200mesh($0.75\mu\text{m}$)를 통과한 시료를 사용하였다.

2. 실험

2.1 실험장치

직경 2.5cm, 높이 24.5cm의 유리재질 컬럼을 여러개 준비하여 연구목적에 따라 사용하였고 각 컬럼을 N_2 가스로 Purge하여 고무마개로 완전히 밀

봉한 후에 실리콘으로 마감처리함으로써 혐기성 환경을 유지하였으며 은박지로 컬럼의 외부를 싸서 햇빛을 차단시켰다.

2.2 실험방법

환경인자의 영향실험에서는 낙동강 하구언에서 채취한 퇴적물을 이용하였다. 퇴적물로부터의 SRP(Soluble reactive phosphorus ; 용존성 인) 용출에 미치는 DO의 영향을 검토하기 위하여 각 컬럼에 미리 조제된 퇴적물 3g을 pH 7의 증류수 100ml에 넣고 컬럼을 밀봉한 후에 25°C 를 유지하면서 매일 하나의 컬럼 상부에서 30ml를 채취하여 바로 DO를 측정하고 $0.45\mu\text{m}$ 의 Membrane filter로 여과한 후에 SRP를 Standard Methods⁴⁾의 Stannous chloride 법으로 분석하였다. 퇴적물로부터의 SRP 용출에 미치는 pH의 영향을 검토하기 위하여 각 컬럼에 pH 6, 7, 8, 9로 조정된 증류수 100ml과 미리 조제된 퇴적물 3g을 넣고 컬럼을 밀봉한 후에 25°C 를 유지하면서 10일 후에 DO의 영향에서와 같이 동일한 방법으로 SRP를 분석하였다.

또한, 용출이 활발하게 일어나는 봄, 여름과 가을의 수온을 고려하여 퇴적물로부터의 SRP 용출에 미치는 수온의 영향을 검토하기 위하여 각 컬럼에 미리 조제된 퇴적물 3g을 pH 7의 증류수 100ml에 넣고 컬럼을 밀봉한 후에 각각 5°C , 15°C , 25°C 로 유지시키면서 상기 실험인자들과 동일한 방법으로 SRP를 분석하였다.

3. 인의 존재형태별 분석

본 연구에서 인의 존재형태는 다음과 같은 전처리 과정을 거친 후에 현재까지 퇴적물로부터 인용출 실험에 널리 이용되고 있는 Standard Methods⁴⁾의 Ascorbic Acid 방법에 따라 분석하였다.

3.1 Ads.-P(NH_4Cl extractable P)

Ads.-P의 실험방법은 시료 0.1g을 사용하여 1M NH_4Cl 50ml을 넣고 묽은 NaOH 용액으로 pH 7로 조절하여 진탕기에 넣고 2hr 교반한 후에 $0.45\mu\text{m}$ 의 Membrane filter로 여과한 여액을 대상시료로 사용하였다.

3.2 NAI-P(NaOH-P)

Ads.-P 실험에서 여과한 후에 남은 잔사에 0.1M NaOH 50ml을 넣고 진탕기에서 17hr 교반한 후에 0.45 μm의 Membrane filter로 여과한 여액을 대상시료로 사용하였다.

3.3 Apt.-P(HCl extractable P)

NAI-P 실험에서 여과한 후에 남은 잔사에 0.5N HCl 50ml을 넣고 진탕기에서 17hr 교반한 후에 0.45 μm의 Membrane filter로 여과한 여액을 대상시료로 사용하였다.

3.4 Resid.-P(Organic-P)

Resid.-P는 T-P에서 Ads.-P, NAI-P와 Apt.-P를 제외하여 구하여야 한다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. DO의 영향

일반적으로 인의 용출은 혐기성 환경하에서 일어나는 것으로 알려져 있으나 DO가 수 mg/l 존재하는 환경에서도 용출이 일어나는 것으로 알려져 있다.¹⁾ Fig. 1은 DO의 변화에 따른 SRP 농도의 변화를 나타내고 있다. 초기의 호기성 환경에서 SRP의 용출은 적었지만 DO 농도가 감소함에 따라 상대적으로 SRP의 용출이 활발하게 일어나는 현상을 보여 DO 농도와 SRP 농도의 반비례 경향

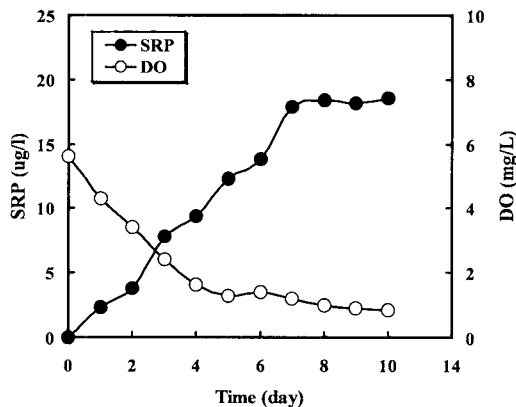


Fig. 1. Relationship between DO and SRP in pH 7 and 25°C

을 나타내었으며 이¹⁾의 연구결과와 거의 일치하는 것을 알 수 있다.

이러한 결과는 시간이 경과함에 따라 퇴적물내 산소소모가 증가하여 혐기성 환경으로 진행됨에 따라 퇴적물내 ORP가 낮아져서 그 동안 PO₄³⁻과 결합하여 퇴적물 표면에 붙어 있으면서 안정된 구조를 취하던 다원자가 금속이온들이 환원상태로 되어 인과의 결합이 깨지면서 이로 인한 인용출이 증가하였다고 판단되며 Hakanson 등⁵⁾의 연구결과와 일치하였다.

2. pH의 영향

DO와 더불어 pH 또한 퇴적물의 인용출에 주요한 영향인자로 알려져 있다.¹⁾ 따라서, Fig. 2는 pH가 퇴적물로부터 SRP 용출에 미치는 영향을 나타내고 있다. pH가 증가함에 따라 SRP 용출 역시 증가하는 것을 알 수 있다. NaOH를 사용하여 pH를 증가시킨 결과, pH가 증가할수록 인의 용출이 증가한다는 Hoyer 등⁶⁾의 연구결과와 거의 일치하였다. 일반적으로 철이나 알루미늄 화합물 등과 결합되어 있는 인은 pH에 의해서 영향을 받는데, 퇴적물과 접촉하고 있는 물의 pH가 증가하게 되면 철이나 알루미늄 등과 결합되어 있는 인의 결합능력은 감소하게 된다.⁷⁾ 즉, Fe³⁺이나 Al³⁺에 흡착되어 있는 인은 pH의 증가에 의해서 Hydroxide ion으로 대체되고 인은 수층으로 용출하게 된다.

또한, 인의 이동성은 수심이 얕고 생산력이 높은

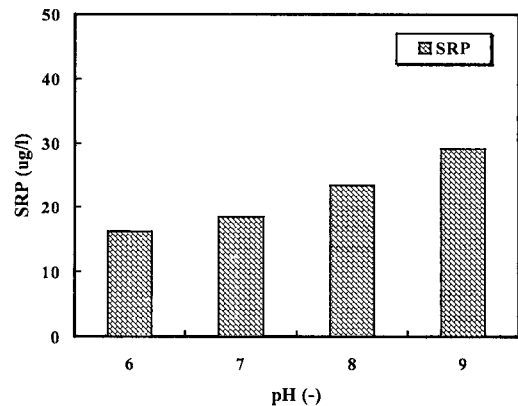


Fig. 2. The effect of pH on SRP release

수계의 퇴적층에서 대부분이 일어나고 수계의 pH 증가는 Planktonic algae의 광합성 작용에 의해서 일어나게 된다. 이러한 형태의 수계에서 하절기에 pH의 증가를 관찰할 수 있고 pH 증가와 인의 증가는 대개 평형한 관계를 유지하고 인용출이 많게 된다.⁸⁾

3. 수온의 영향

수온의 상승은 간접적으로 생물활동의 증가를 가져옴으로써 퇴적층에서 미생물에 의한 생화학적 인 과정을 통하여 인의 이동과정에 직접적인 영향을 미치게 된다. 실질적으로 자연환경에서는 여름에 퇴적물로부터 인용출이 가장 활발하게 일어난다고 보고되고 있다. 따라서, Fig. 3은 수온의 변화에 따른 인용출 거동을 나타내었다. Fig. 3에서 알 수 있듯이, 여름철 특성을 고려한 25°C의 경우에 인용출농도는 약 18.5ug/l로써 겨울철 특성을 고려한 5°C에서 인용출농도는 6.1ug/l에 비하여 3배 더 많은 용출특성을 보여주고 있어, 퇴적물로부터 인용출은 수온의 증가에 따라 인의 용출량이 증가한다고 한 Holdren 등⁹⁾과 Hakanson 등⁵⁾의 연구결과와 일치하는 것을 알 수 있다.

4. 퇴적물에서의 인의 용출거동 예측

본 연구에서는 수온의 영향에서 얻어진 실험결과를 근거로 하여 인용출거동 예측모델을 적용하였다. 퇴적물로부터의 인용출은 용출경로에 거의

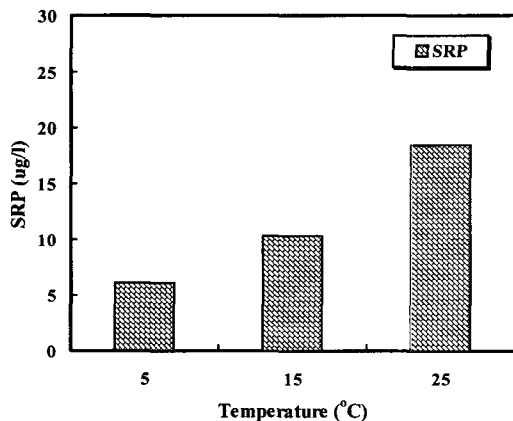


Fig. 3. The effect of temperature on SRP release

영향을 받지않는 초기의 퇴적물 표면용출이라고 판단하였고 시간에 따른 SRP 농도의 변화가 어떤 상수값을 갖는 0차 반응이라고 가정하였다.¹⁾

$$즉, dc/dt = k$$

여기에서,

C : SRP 농도 (ug/l)

t : 시간 (day)

k : 반응속도상수 (ug/l/day)

위의 가정을 이용하여 경과시간과 수중의 SRP 농도를 선형회귀분석하였다.

본 연구에서는 pH(6, 7, 8)와 수온(15°C, 25°C)의 영향에서 얻어진 실험결과를 근거로 식 (1)을 이용하여 시간에 따른 SRP 농도를 선형회귀분석하였다.

그 결과, 모든 조건에서 경과시간과 SRP 농도 사이에 높은 선형성을 가지고 있는 것을 알 수 있었다. 선형회귀의 직선식에서 기울기는 반응속도상수 k를 의미하므로 Table 1에 각각 pH와 수온 조건하에서의 반응속도상수를 비교하였다.

pH 6에서는 $k_{15} > k_{25}$ 를 나타낸 반면에 pH 7과 8에서는 $k_{15} < k_{25}$ 를 나타내었다. 즉, 산성 조건에서는 낮은 수온에서 인의 용출이 잘 일어나는 반면에 중성이나 알칼리성에서는 정반대의 결과를 나타내었다. 따라서, 자연환경에서 수계 하부수질의 pH는 완충작용으로 인하여 중성상태를 유지하는 것이 일반적이므로 퇴적층 상부의 수온이 증가함에 따라 용출되는 SRP의 양이 증가하는 비례관계를 가진다고 예측할 수 있다.

Table 1. Comparisons of k values in various pH and temperature

(Unit : ug/l/day)

pH	Temperature	
	15°C	25°C
6	0.01285	0.01023
7	0.00854	0.01132
8	0.01201	0.01257

5. 인의 존재형태

일반적으로 Ads.-P는 저니의 미립자 표면에 느슨하게 흡착된 인으로 그 결합력이 약하여 퇴적물 입자의 교란이나 수층의 pH, 인 농도의 변화 등에 쉽게 상부 수층으로 이동될 수 있는 부분이다. NAI-P는 중금속과 착물을 이룬 인으로 주로 점토의 표면에 철이나 알루미늄과 결합되어 침전되거나 Fe₂O₃, Al₂(OH)₃, MnO₂ 등이 생성될 때 공침되어 있는 부분으로 ORP가 낮아지거나 pH가 높아지면 수층으로 용출될 수 있는 부분이다. Apt.-P는 주로 Ca를 함유하고 있는 인산염 광물을 구성하고 있는 인으로 이는 주로 퇴적물 근원지의 지질이나 토양침식의 정도를 나타낸다.

Resid.-P는 주로 생물체나 그 분해산물에 함유되거나 그에 결합되어 있는 인으로 퇴적물에 존재하는 유기물기원의 인은 Algae가 침전되면서 Autolysis에 의해 방출되고 남은 잘 분해되지 않는 인과 유입수에 의해 상류로부터 운반되어온 인으로서 퇴적물내에 이러한 유형의 인이 많음은 수층에서 용존무기인이 제거되는 기구로 생물에 의한 흡수나 생물체에의 흡착이 왕성하게 일어난다는 것을 의미한다.

Fig. 4는 pH 변화에 따른 인의 존재형태를 보여주고 있다. pH가 증가함에 따라 Resid.-P와 NAI-P는 증가한 반면에 Ads.-P와 Apt.-P는 감소하는 것

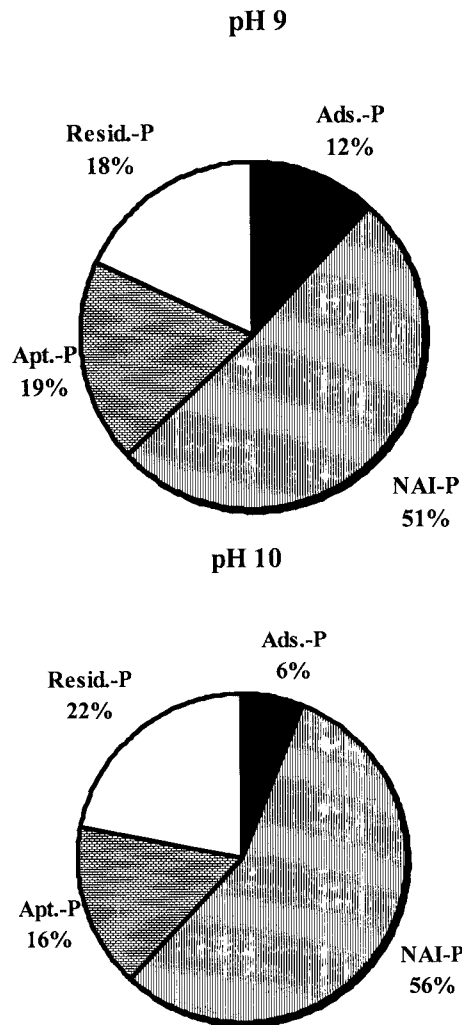
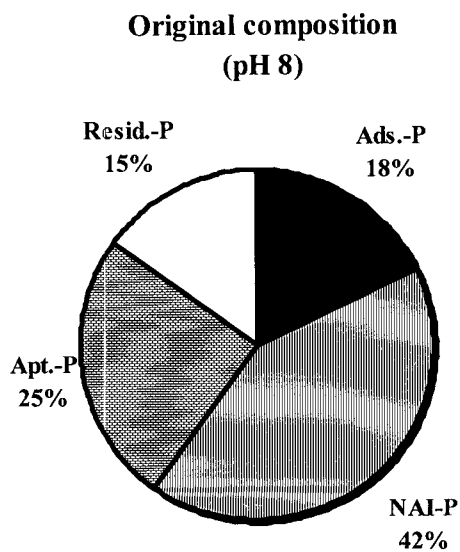


Fig. 4. Forms of phosphorus in sediments with pH

을 알 수 있으며 Bostrom⁷⁾의 연구결과와 거의 일치하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 결과는 pH가 증가할 때 Resid.-P이나 NAI-P는 용출되는 반면에 Apt.-P는 침전하기 때문으로 여겨진다.

IV. 결 론

본 연구는 외부에서 유입과 더불어 수계내 오염원으로 작용하여 부영양화를 유발하는 주요한 영양염류중 하나인 인의 저질로부터의 용출거동과 그 존재형태를 고찰하여 기초자료를 제시함으로써 부영양화 제어를 보다 용이하게 하기 위한 목적으

로 수행되었다. 본 연구에서는 DO, pH, 및 수온 변화에 따른 인의 용출특성을 고찰하고 시간에 따른 인의 용출거동을 수학적 모델을 통하여 추론하고 pH 변화에 따른 인의 존재형태를 파악해본 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. DO와 용출된 SRP 농도는 반비례 관계를 나타내었으며 초기의 호기성 환경에서 SRP의 용출은 적었지만 DO 농도가 감소함에 따라 상대적으로 SRP의 용출이 활발하게 일어나는 것을 알 수 있었다.
2. pH와 수온이 증가함에 따라 SRP 용출 역시 증가하는 것을 알 수 있었다.
3. 0차 반응이라는 가정하에 시간과 용출농도를 선형회귀해 본 결과, 높은 선형성을 가지고 있는 것을 알 수 있었다.
4. 여러 pH와 수온에서의 반응속도상수를 비교해 본 결과, pH 6에서는 $k_{15} > k_{25}$ 를 나타낸 반면에 pH 7과 8에서는 $k_{15} < k_{25}$ 를 나타내었다.
5. pH 변화에 따른 인의 존재형태를 보면 pH가 증가함에 따라 Resdi.-P와 NAI-P는 증가한 반면에 Ads.-P와 Apt.-P는 감소하는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. 이정엽, 저질토로부터의 인의 용출거동 예측 및 제어기술 개발, 상하수도학회지, 제 13권, 제 2호, 89~94, 1999.
2. 전상호, 강원도 춘천지역의 소양호, 춘천호 및 의암호 퇴적물의 인 존재형태와 이동에 관한 연구, 서울대학교 대학원, 1989.
3. 진상호, 한강 퇴적물에 함유된 오염물질의 존재 형태와 이동성에 관한 연구, 강원대학교 부설환경연구소보, 제 7권, 37~42, 1990.
4. Standard method for examination of water and wastewater, 18th edition, USA. Public health association, Washington, D. C., 1992.
5. Hakanson, L., and M. Jansson, Principle of lake sedimentology, Springer-Verlag, Heidelberg, 1983.
6. Hoyer, O., B. Heinz, C. Jurgen, and W. Artur, Arch. Hydrobiol. Beih., 18, 79~100, 1982.
7. Bostrom, B., Int. Revue. ges. Hydrobiol., 69, 457~474, 1984.
8. Tiren, T., and K. Pettersson, Hydrobiologia, 120, 209~223, 1985.
9. Holdren, G. C., Jr., and D. E. Armstrong, ES&T, 14, 79~87, 1980.