

자 료

시멘트 고화제 고결공법에서 발생하는 Cr⁶⁺의 환경영향 검토 Environmental Assessment of Cr⁶⁺ Occurring in Stabilizing Processes of Soft Sea-Bottom using Cement Stabilizers

오영민* · 김경태**

Young Min Oh* and Kyung Tae Kim**

要 旨 : 항만공사 시에 연약지반을 개량하기 위한 방법에는 여러 가지가 있는데 그 중에서 최근에 시멘트 고화제를 주입하는 방법이 많이 이용되고 있다. 그러나 이 방법은 시멘트 고화제에 함유된 6가 크롬(Cr⁶⁺)이 해수 중에 용출되어 수질환경을 악화시킬 수 있다는 논란이 일고 있다. 이러한 논란을 확인하기 위하여 현재 이 방법을 이용하여 연약지반 개량공사를 수행하고 있는 천수만의 오천항에서 현장관측을 실시하였다. 자료 분석결과, 용출수에서는 환경기준을 초과하는 Cr⁶⁺이 발견되지 않았다.

핵심용어 : 시멘트 고화제, 수질, Cr⁶⁺

Abstract □ Recently, the injection of cement stabilizer is used as one of ways to improve soft sea-bottom. However, this method makes an argument with Cr⁶⁺ subject to emerge to the seawater from the cement stabilizer. To investigate the amount of Cr⁶⁺ field measurements were carried out in Ochun harbor of Chunsoo Bay. The analysis shows the amount of Cr⁶⁺ in the seawater met the demand of environmental criterion.

Keywords : cement stabilizer, water quality, Cr⁶⁺

1. 서 론

본 조사에서는 시멘트 및 시멘트계 고화제를 주재료로 하여 지반을 고결 강화시키는 공사 중에 발생할 수 있는 Cr⁶⁺이 주위 환경에 미치는 영향을 분석하기 위하여 공사 현장 주변의 해수를 채취하여 화학분석을 실시하였다. 천수만의 오천항에서는 물양장 공사가 진행중인데 지반에 연약하여 지반개량을 위한 시멘트 고화제를 사용한 신공법을 채택하고 있다. 그런데 이 공법은 독성물질로 알려진 Cr⁶⁺이 해수중으로 용출된다는 의심을 받고 있어서 현장 조사에 의한 검증을 실시하였다. 일반적으로 자연수중에는 중금속이 극미량으로 존재하고 있기 때문에 독성물질이라 하여도 기준치를 넘지만 않는다면 문제는 없다고 판단된다. 참고로 환경영화기본법의 수질환경기준은 Cr⁶⁺에 대하여 0.05 mg/L(50 ppb)을 제시하고 있다.

분석하고자 하는 대상인 해수중의 Cr⁶⁺의 양은 매우 적으로 채취에서 분석까지 세심한 주의를 기울이지 않으면 신뢰성 있는 자료를 생산하기가 매우 어렵다. 이를 위한 채취방법과 청결 분석을 위한 실험실 환경, 전처리 과정 등에 대하여 기술하고 그 결과를 다음에 제시하였다.

2. 채취위치 및 채취방법

2.1 채취위치

시멘트 고화제를 이용한 지반개량 공사 시에 Cr⁶⁺의 해수 용출량을 측정하기 위한 현장관측을 태안반도의 천수만 오천항에서 실시하였다. 시료채취 위치는 Fig. 1과 같다. 이 그림에서 1번은 고화제를 주입하기 위한 穿孔 지점이고 2, 3, 4, 5번은 각각 그로부터 5 m, 10 m, 20 m 떨어진 지점과 고화제의 영향이 전혀 없다고 판단되는 약 1 km 정도 떨어진

*한국해양연구원 연안·항만공학연구본부(Coastal and Harbor Engineering Research Lab., KORDI, Ansan P.O. Box 29, Seoul 425-600, korea. ymoh@kordi.re.kr)

**한국해양연구원 해양환경·기후연구본부(Marine Environment and Climate Change Lab., KORDI)

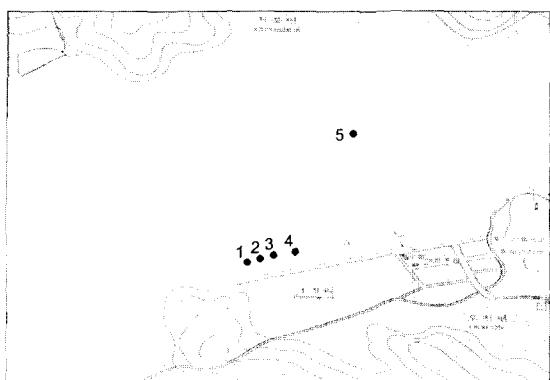


Fig. 1. Location map of water sampling.



Photo 2. Water sampling.

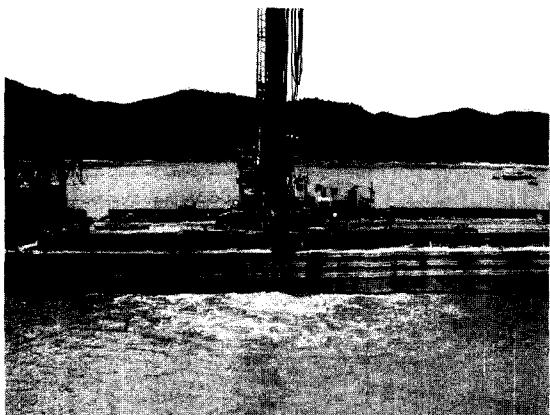


Photo 1. Drilling machine and injection of cement stabilizer.

원거리를 나타낸다. 천공을 하기 위한 장비와 천공 장면은 Photo 1과 같다. 천공방법은 드릴로 구멍을 뚫으면서 air jet를 분사하는 방식이기 때문에 사진에서와 같이 해수교란에 의한 혼합이 표층에서도 확인되고 있다.

2.2 채취방법

시료는 모두 표층에서 채취하였는데 Photo 1에서와 같이 천공에 의한 해수혼합이 표층까지 미치고 있기 때문에 시료의 채취과정에서 발생할 수 있는 오염 가능성이 표층채취보다 훨씬 높은 저층수 채취는 생략하였다. 또한, 수심의 영향을 최소화하기 위하여 관측은 대조기(2002년 7월 9일, 음 5월 29일)의 저조 시를 약간 지난 시점에서 수행하였으며 그 때의 수심은 천공지점에서 4.2 m였다.

채취는 Photo 2와 같이 소형선박에서 실시하였으며 측정하고자 하는 오염물질의 양이 위나 미량이기 때문에 주변으로부터의 오염을 방지하기 위하여 비닐장갑을 끼고 비닐로 포장된 시료 병을 다루었으며 채취 후에는 곧 바로

icebox에 넣어 보관하였다. 또한, 선박으로부터의 오염을 방지하기 위하여 흐름방향의 전면에서 채취하였다.

3. 분석 및 결론

3.1 분석

3.1.1 기구 세척

시료 채취 및 전처리에 사용한 대부분의 용기는 폴리에틸렌 재질로 세제로 표면의 먼지 및 油粉을 제거한 후 10% HCl(GR급)에 7일 이상 넣었으며, 다시 새로운 10% HCl에 넣어 7일 동안 두었다. 다음에 고순도 HNO_3 을 1 M, 0.1 M, 0.1 M로 만든 용액에 차례로 넣었으며, 각 과정마다 5일씩 두었다. 酸세척은 Class 10,000인 Clean room에서 하였으며, 고순도 이온교환수로 세척한 용기는 Class 100 Clean bench 안에서 말린 후 뚜껑을 닫고 비닐로 이중 포장하여 사용할 때까지 플라스틱 용기에 넣어 보관하였다.

3.1.2 시료 채취 및 전처리

조사선이 정점에 서기 위하여 속도를 줄였을 때 앞 갑판에서 손에 비닐 장갑을 끼고 미리 세척된 1L 폴리에틸렌 병을 채수기에 매달아 유향과 파도의 방향을 고려하여 내렸다. 시료병에 해수가 채워지면 갑판위로 올려서 행군 다음 다시 내려서 시료를 채취하였다. 채수한 후에는 바로 시료 병 뚜껑을 닫고 비닐로 포장한 후 아이스박스에 넣고 냉장 보관하였다.

채취한 시료는 수 시간 내에 실험실로 옮겨 Class 100의 Clean bench 안에서 미리 세척되어 무게가 측정된 47 mm 직경의 폴리카보네이트 막여과지(Pore size 0.4 μm)를 Polysulfone 재질의 여과기에 설치하여 감압 여과하였다. 초

기 여과액 약 50 mL는 버렸으며, 이후의 시료를 받아서 용존 Cr 분석에 사용하였다. 이상의 모든 조작은 비닐 장갑을 끼고 하였으며, 시료 채취 전과 후의 과정에 시료 병과 채수기 및 기타 용기는 플라스틱 통에 보관하여 오염을 최소화하도록 하였다.

3.1.3 분석방법

먼저 두 개의 폴리에틸렌 병에 각각 여과 해수 100 mL 씩을 취한다. 하나는 재결정법으로 정제하여 만든 0.01 M ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$) 용액을 pH 8로 조절하여 녹색 침전의 산화철(II)을 만들어 즉시 시료에 첨가하여 1시간 동안 진탕하여 Cr⁶⁺을 Cr³⁺으로 환원시켜, 共沈法으로 침전을 형성한다. 그리고 나머지 한 개의 병에는 0.01 M의 수산화철(III)을 첨가하여 1시간 동안 진탕하여 해수내의 Cr³⁺을 共沈시킨다. 각 침전은 산세척된 폴리카보네이트 막여과지(pore size 0.4 μm , 직경 25 mm)로 분리한 후 여과지를 2 mL 폴리에틸렌 용기에 넣고, 정제된 6 N 염산으로 녹인 다음 비불꽃 원자흡광분광기(GFAAS, Perkin Elmer 1100B with HGA700 and ASD70)로 측정하였다(Kremling, 1983). 시료중의 Cr⁶⁺농도는 전자와 후자의 분석값 차이이다. 분석의 정확도 검증을 위하여 카나다 NRC의 NASS-4를 같이 분석하였다.

3.2 결론

오천항 물양장 건설을 위하여 지반 강화에 사용되는 시멘트 및 시멘트 고화제의 주입에 따른 환경 영향을 분석하기 위하여 채취한 해수와 표준물질중의 Cr 분석 결과는 Table 1과 Fig. 2에 나타내었다. 한편, 본 조사에 사용된 분석법의 신뢰성 여부를 파악하기 위해 외양해수 표준물질을 분석한 결과는 0.108 $\mu\text{g/L}$ 로 보증값인 0.115 \pm 0.010 $\mu\text{g/L}$ 의 범위에 들었으며, 회수율은 94%로 만족스런 수준이었다.

조사 해역 해수중의 Cr 농도는 고화제 주입구 표층수(St. 1)에서 1.48 $\mu\text{g/L}$, 이로부터 5 m(St. 2), 10 m(St. 3),

Table 1. Analysis of Cr values of sea waters at construction area of Ochun harbor and standard solution

지점	Cr($\mu\text{g/L}$)	Cr ⁶⁺ ($\mu\text{g/L}$)
NASS-4(해수표준물질) 보증값 : 0.115 \pm 0.010	-	-
측정값 : 0.108		
St. 1	1.48	1.31
St. 2	0.81	0.69
St. 3	0.49	0.43
St. 4	0.20	0.16
St. 5	0.13	0.11

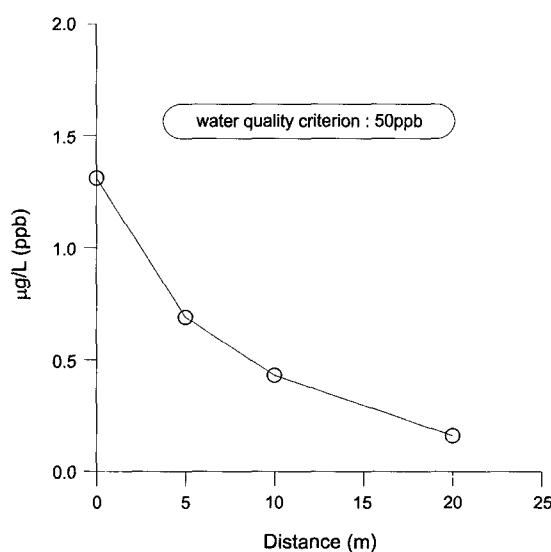


Fig. 2. Cr⁶⁺ values from the injection point to distances.

20 m(St. 4)로 멀어질수록 점점 낮아져서 각각 0.81, 0.49, 0.20 $\mu\text{g/L}$ 를 나타내었다. 그리고 Cr⁶⁺ 역시 공사지점인 St. 1에서 1.31 $\mu\text{g/L}$, St. 2에서 0.69 $\mu\text{g/L}$, St. 3에서 0.43 $\mu\text{g/L}$, St. 4에서 0.16 $\mu\text{g/L}$ 으로 급격히 감소하였다.

본 공사 해역에서 면 정점인 St. 5에서 Cr과 Cr⁶⁺은 각각 0.13과 0.11 $\mu\text{g/L}$ 으로 St. 4는 이 농도에 근접하고 있었다. 참고로 이러한 공사와 관련이 없는 부산해역의 Cr 농도는 0.089~0.298 $\mu\text{g/L}$ (내부자료)로 본 조사해역의 St. 1~3은 부산해역보다 높지만 St. 4는 비슷한 수준이다. 국내 해역 수질 환경기준에서 Cr⁶⁺은 0.05 mg/L(50 $\mu\text{g/L}$)로 규정하고 있으며, 본 조사 자료는 이보다 훨씬 낮았다.

감사의 글

본 논문은 대산지방해양수산청 항만공사과의 지원과 (주) 활립건설의 협조에 의하여 이루어졌으며 두 기관의 관계자분들께 감사를 드립니다.

참고문헌

- Kremling, K., 1983. *Determination of trace metals*, K. Grasshoff, M. Ehrhardt and K. absorption spectrometric analysis for heavy metals in Antarctic snow at sub ng kg⁻¹ levels. Anal. Chim. Acta, 258, pp. 229-236.

Received October 8, 2002

Accepted November 1, 2002