

pH와 산화환원전위에 따른 상등수-퇴적물에서의 인 형태 변화

정우혁 · 김건하[†]

한남대학교 공과대학 토목환경공학과

(2006년 1월 6일 접수, 2006년 4월 9일 채택)

Speciation of Phosphorus Dependent upon pH and Oxidation Reduction Potential in Overlying Water and Sediment

Woohyeok Jung · Geonha Kim[†]

Department of Civil and Environmental Engineering, Hannam University

ABSTRACT : In this research, speciation of phosphorus in sediment and overlying water dependent upon pH and ORP(Oxidation Reduction Potential) was studied. Three possible conditions were simulated: open system with circulation, closed system with stratification and closed system with sand capping on the sediment. Phosphorus release rate from sediment was increased for both open system and closed system if pH was less than 6.0. Phosphorus concentration for closed system was increased from 0.9 mg/L to 0.51 mg/L, and stabilized at 0.34 mg/L if anaerobic conditions were maintained in the overlying water. When sand capping was implemented, phosphorus concentrations of overlying water were maintained less than those of closed system.

Key Words : Oxidation Reduction Potential, Phosphorus, pH, Sediments, Speciation, Overlying Water

요약 : 퇴적물로부터 오염물질 용출은 상등수 수질에 많은 영향을 미친다. 본 연구에서는 pH와 산화환원전위에 따른 상등수 및 퇴적물의 인 존재형태의 변화를 관찰하였다. 상등수가 순환되어 호기성 상태를 유지하는 경우, 성층현상으로 인하여 혐기성을 띠는 경우, 퇴적물 상부에 모래 캡핑이 포설된 상태에서 혐기성을 띠는 경우 등 3가지 경우를 가정하여 상등수의 인 형태별 농도를 측정하였다. 퇴적물에서 인 용출은 상등수가 산성일 경우 증가하였으며, 캡핑은 인 용출량을 저감시키고, PO₄-P의 용출을 지연시키는 효과가 있는 것으로 나타났다. 상등수와 퇴적물이 혐기성일 때 상등수의 pe/pH가 인이 apatite 상태로 안정하게 존재하는 범위에서 상등수의 인농도는 감소하여 일정한 농도를 나타냈다. 세계의 칼럼에서 최종 평균 인 농도는 순환칼럼에서 0.223 mg/L, 비순환칼럼에서 0.342 mg/L, 캡핑칼럼에서 0.184 mg/L로 캡핑된 칼럼에서 가장 낮게 나타났다. 성층현상에 의해 수질이 악화될 수 있는 호소에 캡핑을 활용할 경우 퇴적물에 의해서 상등수의 인 농도를 감소할 수 있을 것으로 기대된다.

주제어 : 산화환원전위, 상등수, 인, 형태변화, 퇴적물, pH

1. 서론

우리나라의 상수원 중 40%를 차지하는 호소수에 다양한 점원 및 비점원 오염물질이 지속적으로 유입되면 부영양 상태가 되며, 이에 따라 조류 출현빈도 및 탁도가 증가하고 용존산소가 감소되어 상수원으로서의 가치를 상실하게 된다.¹⁾ 호소수에는 다양한 오염물질이 여러 형태로 존재하는데 인은 부영양화를 제어할 수 있는 제한 인자로 알려져 있다.²⁾ 지표수에 유입되는 다양한 오염물질들은 입자상 물질에 부착되어 유출되었다가 퇴적되는데 이를 퇴적물, 저니 또는 저질(sediment)이라 부르며 지표수 수질에 대한 장기적인 내부 오염원으로 작용한다.^{3,4)}

퇴적물내 오염물질은 수체 하부에 축적되어 있다가 분해,

확산, 재부유, 생물교란(bioturbation) 등의 생물학적, 물리화학적 과정에 의해 다시 수층으로 용출되어 수질 및 수생태계에 영향을 미칠 수 있다. 특히 퇴적물의 인은 환경변화에 따라 수층에 용출되어 지표수의 부영양화를 일으킬 수 있어서 집중적인 관리 대상이 되고 있다.⁵⁾

인은 퇴적물에서 다양한 형태로 존재한다. 일반적으로 퇴적물내 인은 총인(TP), 토양이나 기타 다양한 미립자의 표면에 흡착되어 NH₄Cl로 용출되는 Adsorbed-P(Ads-P), 철이나 알루미늄과 같은 금속과 착물을 이루고 있고 NaOH에 의해 용출되는 Nonapatite-P(NAI-P), 칼슘과 결합하여 광물의 결정속에 포함되어 있는 Apatite-P(A-P), 유기물과 결합된 Residual-P(R-P)로 분류된다.⁶⁾ 이 중 수층에 쉽게 용출될 수 있는 형태의 인은 산화환원전위(Oxidation Reduction Potential: ORP)가 낮아지거나 pH가 상승할 경우 수층으로 용출되는 NAI-P이라고 알려져 있다.⁷⁾

퇴적물에 존재하는 인은 용존산소, pH, ORP 등의 변화에 따라서 존재 형태가 변화하게 되고, 용존산소가 부족한 경우

[†] Corresponding author

E-mail: kimgh@hannam.ac.kr

Tel: 042-629-7534

Fax: 042-629-8366

퇴적물에서 인 용출량이 증가하는데 혐기성 상태에서 철이나 알루미늄 등과 결합되어 있던 인이 환원되면서 인산염이 수체로 이동되기 때문이다.^{3,8)} 선행 연구에서 인의 용출이 용존산소농도, 온도, pH에 따라 달라지며, 20°C 이상의 온도에서 용출률이 높고, 용존산소와 반비례하며, 용존산소의 농도가 1 mg/L 미만일 경우 퇴적물로부터 인의 용출이 급격하게 발생한다고 하였다.^{5,7,9)}

Moore¹⁰⁾는 퇴적물에서 인은 호기성 상태에서 철 산화물에 흡착되거나 철과 착물을 이루고 있는 Strengite와 같은 광물질로 침전되기 때문에 공극수의 인 농도는 낮아진다고 하였다. 이것은 호기성 조건에서 공극수의 인이 NAI-P 형태의 인으로 침전하여 존재한다고 해석할 수 있다. 그러나 유기물 분해가 진행됨에 따라 용존산소가 고갈되어 혐기성 상태가 되는 경우 Fe(OH)₃ 등은 수체와 퇴적물에 존재하고 있는 황에 의해 Fe(II)이온으로 환원되고 이들과 결합하고 있던 인은 분리되어 공극수의 인으로 용출된다.¹¹⁾ 이러한 화학적 반응에 의하여 호기성 상태와 혐기성 상태에 따라 퇴적물에서 인이 수체로 용출되는데 호기성과 혐기성에 대하여 보다 구체적인 자료를 획득하기 위하여 ORP를 분석하게 된다.

오염된 퇴적물에서 오염물질의 용출을 차단하기 위한 공법으로 퇴적물 캡핑(capping)이란 공법을 사용할 수 있다. 모래, 점토 또는 유사한 캡핑재를 오염퇴적물 상부에 포설하여 오염된 퇴적물과 상층수를 격리하는 공법으로^{12,13)} 오염물질이 수체로 용출되는 것을 효과적으로 차단할 수 있다.^{14,15)}

본 연구에서는 수체의 순환에 따른 표면포기로 호기성 상태를 유지하는 칼럼, 용존산소가 감소하여 혐기성을 띠는 칼럼, 모래로 캡핑된 상태에서 혐기성을 띠는 칼럼을 통해 상등수의 용존산소에 기인하는 pH와 ORP가 변화함에 따라 상등수와 퇴적물에서 인의 존재형태가 어떻게 거동하는지에 대하여 관찰하였다.

2. 재료 및 방법

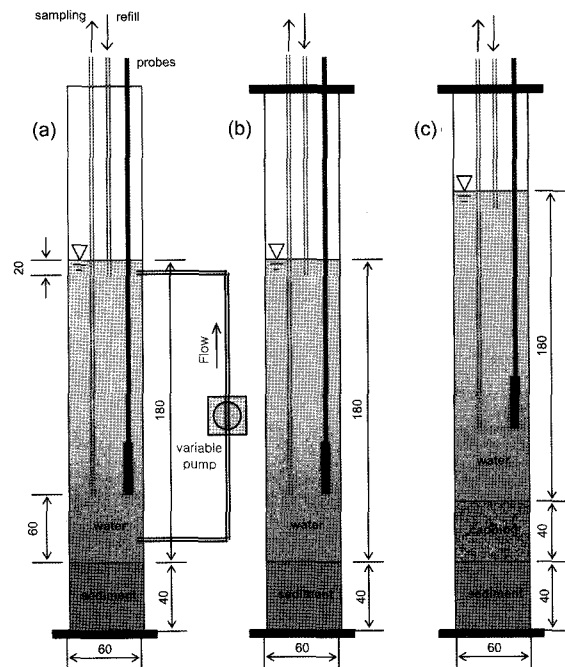
본 연구에서 사용한 퇴적물은 대청댐 상류 약 1 km 지점에서 그랩샘플러를 내려 40 m 수심에서 교란된 상태로 채취하였다. 시료채취 즉시 현장에서 20 L 용량 플라스틱 통에 밀봉하였으며 냉장상태로 실험실로 운반하여 즉시 분석하였다. 퇴적물의 pH는 저니시료 5 g을 증류수 25 mL에 넣어 보정된 pH 미터로 측정하였고,¹⁶⁾ 입도분포는 미 Malvern사의 입경분석기인 Mastersizer를 사용하여 측정하였으며, 강열감량은 550°C의 전기로에 퇴적물을 2시간 동안 가열하여 무게차로 측정하였다.¹⁷⁾

인의 존재형태를 분석하는 방법은 다양하지만, 일반적으로는 Adsorbed-P(Ads-P), Nonapatite-P(NAI-P), Apatite-P(A-P), Residual-P(Res-P)로 구분하여 분석한다.⁶⁾ 1 M NH₄Cl 50 mL로 25°C에서 2시간 동안 진탕시켜 Ads-P를 추출하여 분석하였으며 Ads-P를 추출하고 남은 퇴적물 시료를 1 M NaOH 50 mL로 25°C에서 17시간 동안 진탕시켜 용출하여 NAI-P를 추출하여 분석하였다. NAI-P를 추출하고 남은 퇴적물 시료는 0.5 M HCl 50 mL로 25°C에서 24시간 동안 반복 추

출하여 A-P를 추출하였다. 유기물과 결합된 Res-P는 총인(Total Phosphorus)으로부터 Abs-P, NAI-P, A-P, Res-P를 제외한 수치를 계산하여 산출하였고, 총인은 수질오염공정시험법¹⁸⁾에 따라 퇴적물을 질산-과염소산에 의한 분해를 통하여 추출하여 흡광광도법으로 측정하였다.

인의 용출실험을 위하여 Fig. 1에 나타난 바와 같이 3개의 칼럼을 사용하였다. 첫번째 칼럼은 상등수가 순환을 하여 표면으로부터 용존산소가 공급되는 순환칼럼(Circulated column)이고, 두번째 칼럼은 밀폐되어 용존산소의 유입이 없는 비순환칼럼(Non-circulated column), 세번째 칼럼은 비순환 칼럼과 유사하지만 퇴적물 위에 40 mm의 모래로 캡핑을 포설한 캡핑칼럼(Capping, non-circulated)이다.

칼럼은 직경 60 mm, 높이 320 mm의 원형 아크릴 재질 칼럼을 사용하였다. 3개의 동일한 칼럼에 퇴적물을 높이 40 mm 씩 넣었다. 상등수의 용존산소 농도를 조절하기 위하여 질소가 충전된 글로브박스 안에서 질소로 증류수를 포기하여 용존산소의 농도를 낮춘 후, 글로브박스에서 증류수를 꺼내어 용존산소의 농도를 측정하면서 다시 산소로 포기시켜 용존산소의 농도를 6 mg/L가 되도록 조정하였다. 펌프와 튜브를 이용하여 180 mm의 높이로 증류수를 채웠다. 시료추출구를 삽입하여 수체의 하단 3분의 1지점에서 추출할 수 있도록 하였고, 시료 추출로 인하여 손실된 수량을 보상하기 위한 유체 주입구를 수위 20 mm아래 지점에 설치하였다. 마지막으로 용존산소전극과 ORP전극을 시료 추출구와 같은 깊



Unit in mm (not to scale)

Fig. 1. Schematic representation of experiment set-up: (a) Circulated column(Open system-circulated water body on sediment blanket) (b) Non-circulated column(Closed system-stationary water body on sediment blanket) (c) Capping, non-circulated column(Closed system with capping-sediment layer with sand capping on top).

이에 위치시켰다.

표면 포기를 통한 순환식 칼럼의 순환 속도를 결정하기 위하여 정세웅¹⁹⁾의 연구에 따른 밀도류의 유속에 따라 순환 속도를 결정하였다. 호소의 수심을 40 m로 가정하고 밀도류의 유속을 60 mm/s로 가정 하였을 경우, 수체의 바닥에서 자유수면까지 이르는 시간은 667 s이다. 본 시험에서의 상등수의 순환은 상등수의 높이가 180 mm로써 222:1의 축척비를 갖고 있으며, 운동학적 상사에 따른 칼럼 상등수의 수저면에서 자유수면까지 부상속도의 유속은 0.27 mm/s이다. 하지만 0.27 mm/s의 속도로 상등수를 순환시켰을 경우, 칼럼에서 실제모형에 맞지 않는 과도한 저니의 침식현상이 발생하였으며, 칼럼 상등수의 수심이 낮은 관계로 표면포기에 의한 산소공급이 충분히 이루어지는 것을 감안하여, 실제 호소에서 가정된 밀도류의 유속의 약 10%인 6 mm/s에 대응하는 0.028 mm/s의 유속으로 상등수를 순환시켰다. 그리고 이때 칼럼내부에 상등수의 순환율(CR)은 순환유량(Q_r)/상등수량(V_w)으로써 13.6 /d이다.

실험기간 동안 시료채취 후 줄어든 상등수의 양은 같은 조건에서 칼럼의 같은 지점에서 같은 양을 채취하여 보충하였다. 빛이 없는 곳에서 25일간 칼럼을 운전하면서 24시간 간격으로 시료를 채취하였다. 실험을 수행한 온도는 20±2℃ 이었다. 상등수 시료의 온도, 용존산소(DO), pH, 산화환원전위(ORP)는 Orion 710a+를 이용하여 측정하였으며, 총인(TP), 인산염인(PO₄-P)은 Standard Methods 20th ed.²⁰⁾에 준하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1은 본 연구에 사용된 퇴적물의 물리적 특성 및 인 존재 형태별 특성을 나타낸 것이다. 1 kg의 건조된 저니 시료 중 2,097 mg의 총인이 있으며, 이중 흡착된 Ads-P가 70 mg, Fe 또는 Al과 착물형태인 NAI-P가 721 mg으로 총인의 34.4%를 차지하고 있고, Ca²⁺와 착물 형태의 A-P가 525 mg으로 총인의 25.0%, 그리고 Res-P는 780 mg으로 37.2%가 존재하고 있다. Ads-P는 주위 환경변화에 따라 쉽게 용출될 수 있으며, NAI-P와 A-P또한 ORP 및 pH의 변화에 따라 상당량의 인이 용출될 가능성을 잠재하고 있다. 퇴적물의 함수율은 70.4%, 건조단위중량은 2.48 g/cm³이다. Fig. 2는 퇴적물과 캡핑에 사용한 모래의 입도분포를 보이고 있다. 퇴적물은 미국 농무성의 토양분류법에 따르면 실트롬(silt loam)으로 분류 된다.

Table 1. Physicochemical characteristics of sediment used in this research; TP(total phosphorus), Ads-P(Adsorbed-P), NAI-P(Nonapatite-P), A-P(Apatite-P), Res-P(Residual-P).

Water pH	Dry content (%)	Specific gravity (g/cm ³)	Volatile matter (%)	TP (mg/kg)	Ads-P (mg/kg)	NAI-P (mg/kg)	A-P (mg/kg)	Res-P (mg/kg)
6.3	70.4	2.48	8.04	2,097	70	721	525	780
				(100%)	(3.3%)	(34.4%)	(25.1%)	(37.2%)

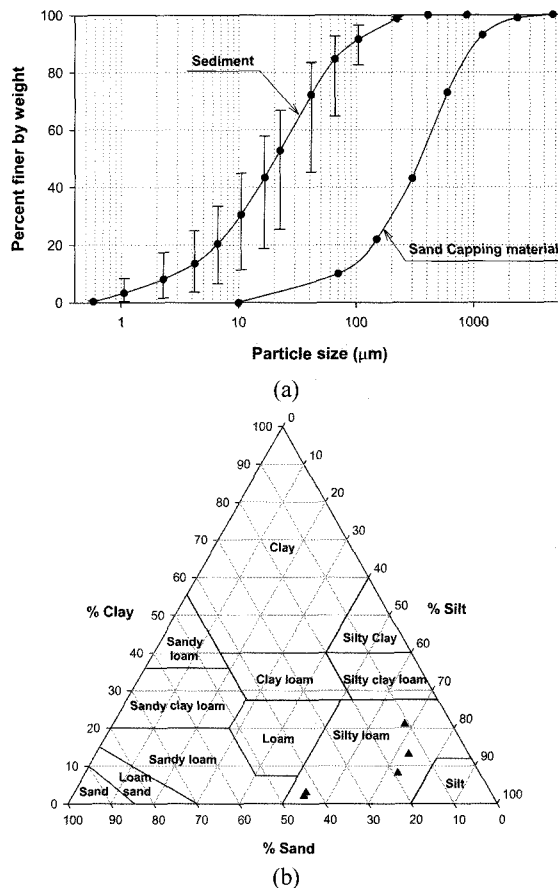


Fig. 2. Particle size distributions of materials used in this research: (a) Grab-sampled sediment at the Daecheong reservoir and sand as a capping material; (b) Classification of sediment used in this research according to US Department of Agriculture Textural Classification.

Fig. 3은 순환(circulated), 비순환(non-circulated), 캡핑(capping, non-circulated)으로 명명된 칼럼에 대하여 시간에 따른 용존산소 변화를 보이고 있다. 순환을 13.6 /d의 순환칼럼의 경우 초기 용존산소농도 6 mg/L에서 급격하게 감소하는데, 이것은 상등수를 순환시키에 따라 상등수의 수리학적 흐름이

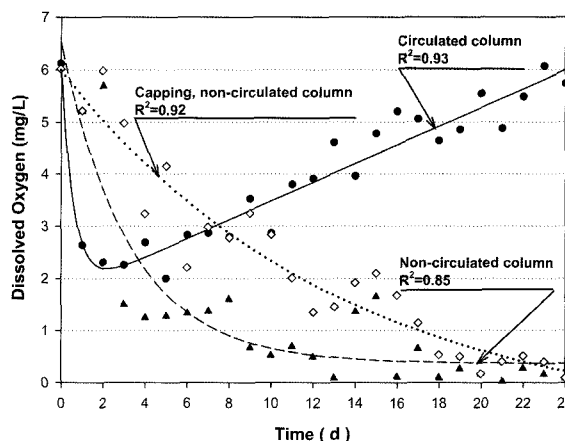


Fig. 3. Dissolved oxygen sag curves for test conditions.

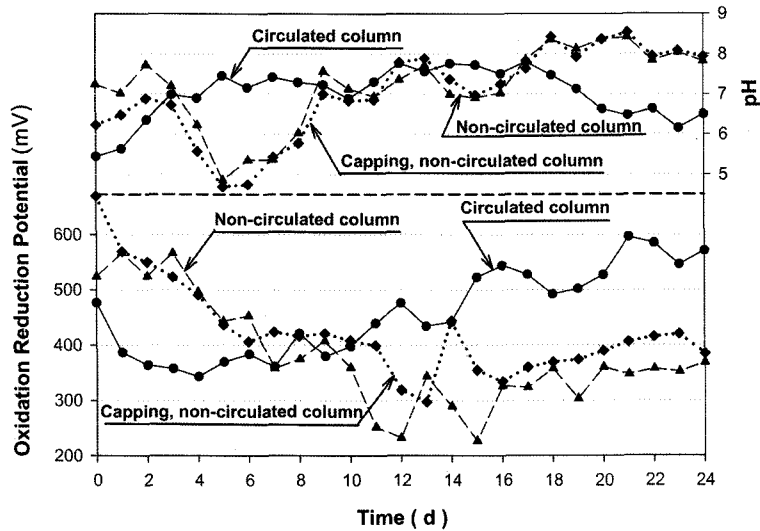


Fig. 4. Variation of oxidation reduction potential(ORP) & pH for test conditions.

퇴적물에 영향을 미쳐 발생하는 부유퇴적물과 함께 증가된 유기물들에 의하여 용존산소가 소비된 것으로 판단할 수 있다. 비순환칼럼과 캡핑칼럼의 경우 용존산소가 감소하고 있으나 캡핑칼럼의 경우 그 감소율이 비순환칼럼에 비하여 낮다.

Fig. 4는 세 칼럼에 대한 ORP와 pH의 변화를 보이고 있다. 순환칼럼에서 pH는 초기 5.45에서 5일까지 7.46으로 증가한 이후 17일 이후에 감소하기 시작하여 6.5에 이르렀다. 비순환칼럼의 경우 pH는 초기 5일간 5.0에서 7.24에서 4.86으로 감소하였고, 9일부터 7.4±0.5 범위에 있다가 16일 이후 8.0이 넘는 값을 나타내고 있다. 캡핑칼럼과 비순환칼럼은 같은 시기에 상등수의 pH가 낮아지는데 이것은 퇴적물에 유기물이 다량 포함된 상태이므로 이 유기물이 혐기상태에서 소화됨에 따라 pH가 산성화 됨으로써 나타난 결과로 볼 수 있다. ORP의 경우 순환칼럼은 초기 476 mV에서 343 mV까지 감소한 이후 지속적으로 증가하였다. 비순환칼럼의 경우

2일 이후부터 급격히 감소하기 시작하여 20일 이후 약 350 mV의 값으로 일정하게 유지되는 것을 볼 수 있고, 캡핑칼럼은 비순환칼럼과 초기에는 유사하게 나타났으나 실험 9일부터 비순환칼럼보다 다소 높게 나타나고 있다.

Fig. 5는 상등수 TP의 농도이다. 순환칼럼에서 초기에 높은 TP농도가 나타나는데 이것은 앞에서 언급한 초기 상등수의 순환에 따른 용존산소의 감소와 같은 현상으로 상등수의 수리학적 흐름에 기인하는 퇴적물의 용출에 의해 TP농도가 높게 나타난 것으로 보인다. TP농도가 감소된 3일 이후 평균 농도는 0.223 mg/L로 나타났다. 비순환칼럼은 실험 초기 이후 9일까지 지속적으로 증가하여 0.510 mg/L까지 증가하였고, 16일 이후 평균 0.342 mg/L의 농도를 유지하고 있는 것으로 나타났다. 캡핑칼럼은 초기 3일간 0.355 mg/L까지 증가하였고 이후 지속적으로 감소하여 16일 이후 0.184 mg/L의 농도를 보여주고 있다. 순환칼럼에서 초기에 TP농도가 높게 나

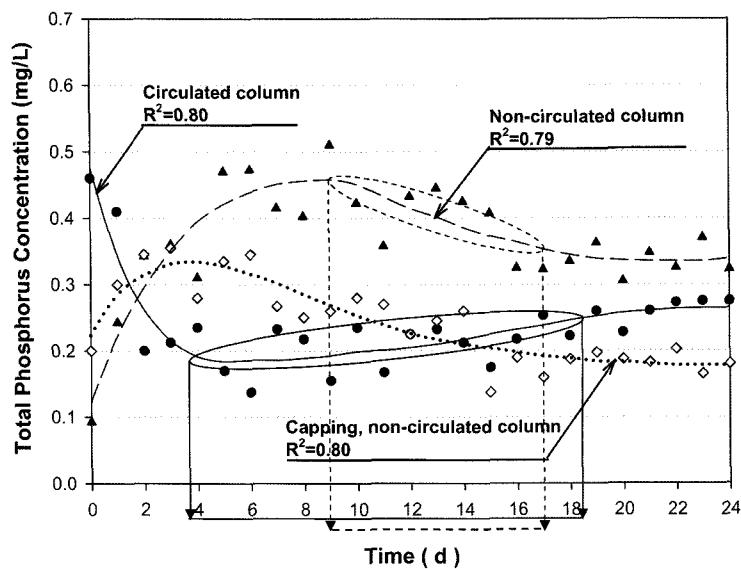


Fig. 5. Variation of total phosphorus concentrations for test conditions.

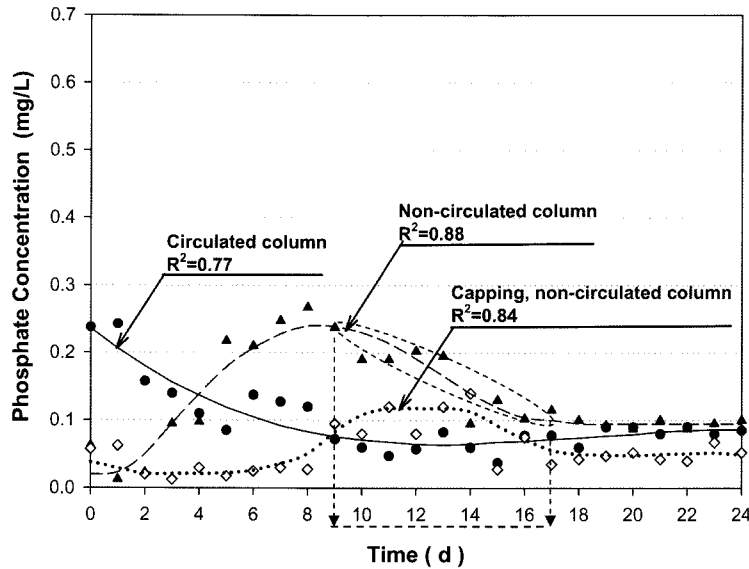


Fig. 6. Variation of phosphate concentrations for test conditions.

타난 기간과 비순환칼럼에서 TP농도가 높게 나타난 기간에 관측된 Fig. 4의 pH는 모두 6.0 미만으로 퇴적물에서 인의 용출이 pH의 변화에 민감하게 변화하는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 칼럼의 상등수 PO₄-P의 농도로서, TP농도 변화와 같은 추세를 변하고 있으며, pH의 변화에 민감하게 반응하고 있음을 알 수 있다. Fig. 5의 TP 농도에서 캡핑칼럼은 초기에 TP농도가 증가한 후 지속적으로 감소하지만, Fig. 6에 보이는 바와 같이 PO₄-P는 8일 이후에 증가하다가 다시 감소되는 것으로 나타났다. 캡핑칼럼에서 4일부터 8일까지 낮은 pH를 나타냄으로써 비순환칼럼과 같이 PO₄-P의 농도가 증가하는 것으로 예측할 수 있으나 실제로는 8일 이후에 증가하고, 다시 감소하는 것으로 나타났다. 이로 미루어 캡핑칼럼에서 인의 용출이 저감되는 것을 확인 할 수 있는데 이에 대한 근거는 Fick의 확산 제1법칙에 기인한다.²¹⁾ 물질의 용출 속도는 물질이 이동하는 횡단면적에 비례하기 때문에 이 실험에서 인이 이동할 수 있는 횡단면적이 캡핑에 의해 적어졌으므로 분자확산에 의한 물질 용출 속도를 줄였다고 볼 수 있다.

Fig. 7은 본 연구에서 측정된 pH와 산화환원전위의 일 변화 자료를 이론적인 인-pe/pH 도표 (phosphorus-pe/pH diagram)에 도시한 것이다. 이 그래프는 Moore¹⁰⁾가 제안한 그래프로서 각각의 농도는 C_{T,Ca} = 1×10⁻³ M, C_{T,Fe} = 1×10⁻⁴ M, C_{T,H2PO4-} = 1×10⁻⁵ M이다. 이 그래프는 인이 NAI-P에 속하는 철과 결합한 상태인 strengite(FePO₄ · 2H₂O) 또는 칼슘과 결합한 apatite(Ca₅(PO₄)₃(OH)) 상태로 안정하게 존재하는 영역을 도시하고 있다. Fig. 7(a)는 순환칼럼의 pe/pH 도표이다. 초기 pe/pH 그래프는 낮은 pH 범위에서 pH가 증가하지만 strengite와 apatite의 전이 영역에서 약 4일부터 18일까지 pe/pH가 지속적으로 움직이다가 18일부터 다시 strengite가 안정하게 존재하는 영역의 안쪽으로 이동한다. TP농도의 변화를 나타내고 있는 Fig. 5 그래프에서 순환칼럼의 약 4일부터 18일

구간은 strengite와 apatite영역의 전이구간에서 머물고 있는 기간이며, 이 기간에서 TP농도는 낮아졌다가 strengite 영역으로 이동하면서 TP농도가 다소 상승하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 경향은 PO₄-P 그래프에서도 같은 형태로 나타났다.

Fig. 7(b)는 비순환칼럼의 pe/pH 도표이다. Fig. 3의 용존 산소 그래프에서 4일이 되면서 용존산소는 2 mg/L 미만으로 감소하였고, pe/pH는 strengite가 안정하게 존재하는 영역에서 4일 이후 pH가 급격하게 감소하였다. 그 결과로 퇴적물에서 인용출이 증가하여 수체의 TP농도와 PO₄-P농도가 증가하였다. 그리고 8일 이후 그래프의 점선 타원으로 표시된 strengite와 apatite영역의 전이구간에서 약 17일까지 머물게 되는데, 이 시기에 TP와 PO₄-P농도는 지속해서 감소하였다. pe/pH 그래프에서 apatite영역인 실선 타원으로 이동한 이후에는 TP와 PO₄-P가 일정한 농도를 보여주고 있다.

실험 초기에 TP농도는 0.123 mg/L였으나 용존산소가 감소하여 2 mg/L 미만의 혐기상태로 되고 pe/pH 조건은 strengite가 안정한 영역에서 TP농도는 0.457 mg/L로 상승하였다. 그리고 전이영역을 지나 apatite영역의 안쪽으로 완전히 이동한 후에는 0.335 mg/L를 보여주고 있다. 이것은 초기 혐기상태의 퇴적물에서 strengite와 결합하고 있던 인이 분해되어 다량의 인이 수체로 용출되었고, 증가된 인은 apatite가 안정하게 존재하는 영역에서 apatite 형태로 감소하거나 다른 형태로 전환되었을 것으로 추측할 수 있다. 하지만 apatite영역으로 이동한 이후에도 TP농도는 초기 농도보다 높게 나타나고 있는데, 초기 혐기상태에서 용출된 인이 전부 apatite나 이외의 형태로 전환되지 못하고 여전히 수체에 남아있는 것으로 볼 수 있다. 즉 수체에서 초기 혐기화가 이루어질 때 pH가 낮아짐에 따라 퇴적물에서 다량의 인이 용출되는 현상이 발생하며, 혐기화가 약 8일에서 10일 이상 지속될 경우 수체의 인농도가 다소 감소하지만 여전히 호기성 상태일 때보다 높은 농도를 유지하는 것으로 나타났다.

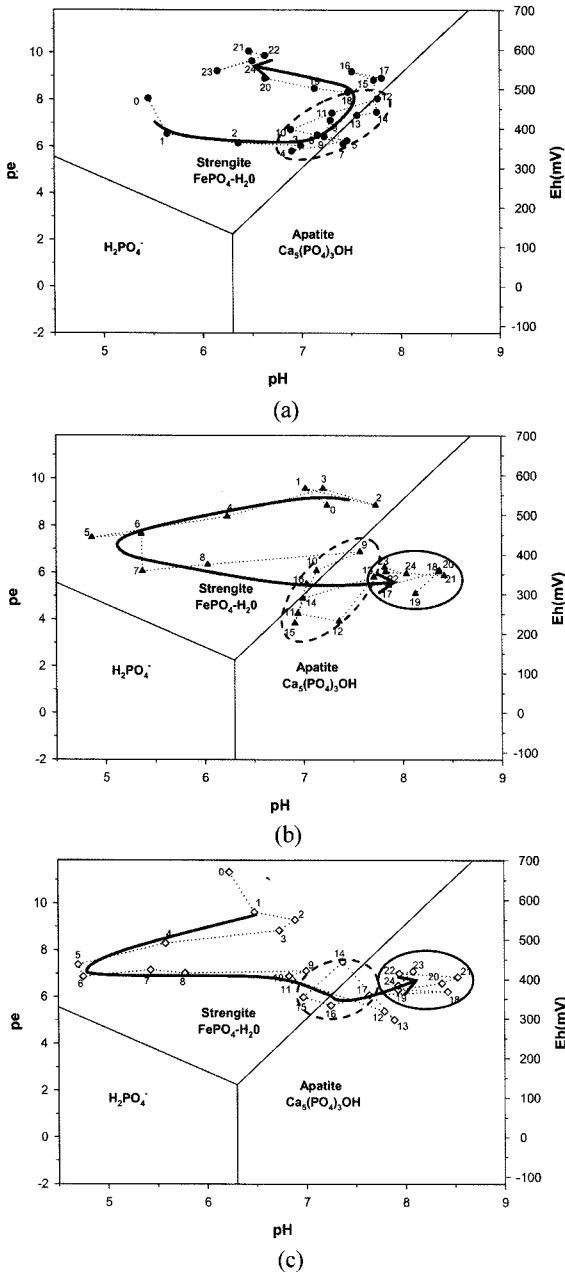


Fig. 7. Measured pe/pH in comparison with the theoretical pe/pH diagram with stability fields for strengite and apatite when $C_{T,Ca} = 1 \times 10^{-3}$ M, $C_{T,Fe} = 1 \times 10^{-4}$ M, $C_{T,H_2PO_4} = 1 \times 10^{-5}$ M: (a) Circulated column (b) Non-circulated column (c) Capping, non-circulated column.

Fig. 8은 $PO_4\text{-P}/TP$ 의 백분율을 도시하여 수체에 용출된 총 인중에서 용존인의 구성비율의 변화를 나타내었다. 각각의 그래프에서 농도 변화율이 증가에서 감소로 전환되는 변곡점과 감소에서 일정한 농도를 나타내는 변곡점을 구간으로 표시하였다. 수면에서 산소가 공급되는 순환 칼럼에서는 약 3일부터 14일까지 감소변화 구간을 나타내고 있으며, 해당 기간 동안 pe/pH 그래프는 Fig. 7(a)에서 타원에 해당하는 영역, 즉 strengite 영역에서 전이영역으로 진입한 후 다시 strengite 영역으로 진입하는 점선타원구간과 일치한다. 혐기상태인

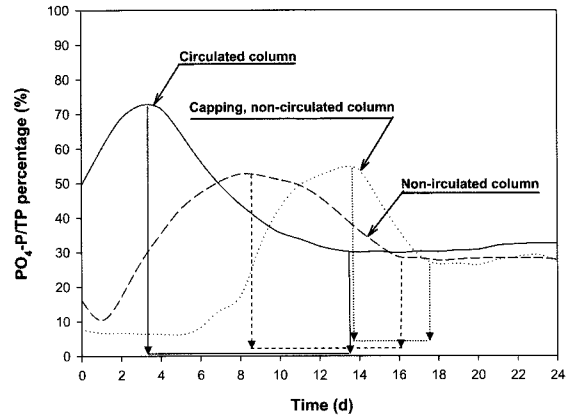


Fig. 8. Variation of phosphate fraction among total phosphorus for test conditions.

칼럼은 약 9일부터 16일까지 감소하고 있으며, 해당 기간의 pe/pH 그래프는 Fig. 7(b)에서 점선타원 구간이며, strengite 영역에서 apatite 영역으로 전이되고 있는 기간이다. 혐기상태에서 캡핑이 이루어진 칼럼은 약 14일부터 18일까지 감소 변화 하고 있으며, 이 기간에 pe/pH 그래프도 strengite 영역에서 apatite 영역으로 구간으로서, Fig. 7(c)의 점선 타원 안의 영역에 해당한다. 세개의 칼럼을 통해 얻어진 $PO_4\text{-P}/TP$ 백분율그래프와 pe/pH 그래프를 통해 수체의 pH와 ORP가 strengite 영역에서 apatite 영역으로 변하는 전이영역 부근에서 TP중에서 $PO_4\text{-P}$ 가 차지하는 비율이 감소하고 있는 경향을 볼 수가 있다. 그리고 순환칼럼과 혐기상태인 다른 칼럼들을 비교해 볼 때 최종적으로 TP에서 $PO_4\text{-P}$ 가 차지하는 비율은 약 30%로 모두 비슷한 비율을 나타내고 있으며, 순환칼럼에서는 TP에서 $PO_4\text{-P}$ 가 차지하는 비율이 초기보다 감소하였으나 비순환칼럼과 캡핑칼럼에서는 TP에서 $PO_4\text{-P}$ 가 차지하는 비율이 초기보다 약 3배 증가한 것을 확인할 수 있다.

Fig. 9는 실험에 사용된 퇴적물의 초기 인 형태별 농도와 실험이 종료된 이후의 각 칼럼의 최종 퇴적물의 인 형태별 농도를 측정된 결과 그래프이고, 그 수치를 Table 2에 나타내었다. 모든 칼럼에서 TP 농도는 크게 변화하지 않은 것으로 나타났으나 비순환칼럼에서 소량 감소한 것으로 나타났다. 그리고 모든 칼럼이 NAI-P가 감소된 것으로 나타났으며, 이것은 NAI-P는 pH와 ORP의 변화에 의해 쉽게 용출 될 수 있는 인이라는 것을 반증해주고 있다. NAI-P에서 감소된 인은 Ads-P, A-P, Res-P의 다른 형태로 전환하게 된다. Ads-P는 순환칼럼에서 78 mg/L 증가하였고 비순환칼럼에서 304 mg/kg, 캡핑칼럼에서 176 mg/kg이 증가하였다. NAI-P가 분해되어 일부가 Ads-P로 전환됨으로써 각 칼럼에서 Ads-P가 증가한 것으로 볼 수 있다. 순환칼럼은 용존산소의 지속적인 공급이 이루어졌으며, strengite가 안정하게 존재할 수 있는 pe/pH를 지속적으로 유지하고 있었으므로 다른 칼럼들 보다 Ads-P 농도가 상대적으로 낮게 증가하였다. 그리고 캡핑칼럼보다 비순환칼럼에서 Ads-P가 보다 많이 증가하였는데 이것은 모래캡핑이 NAI-P에서 용존상태로 분해된 인을 바로

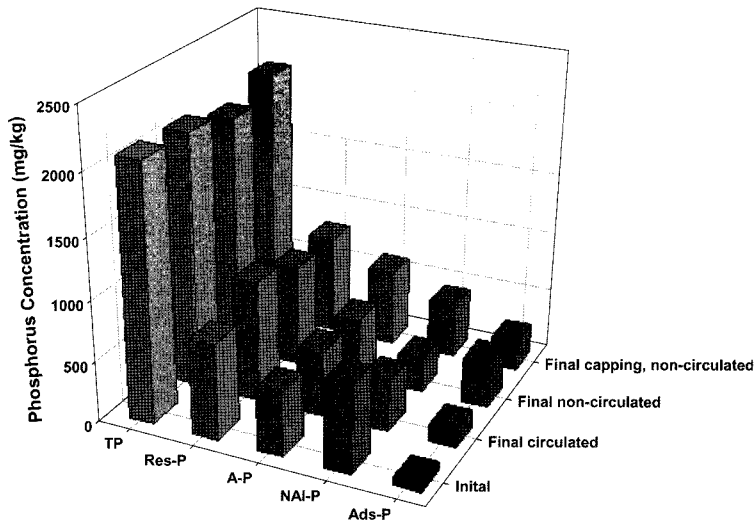


Fig. 9. Speciation of phosphorus in sediment for test conditions.

용출되지 못하도록 차단하여 NAI-P가 분해되면서 발생된 인의 보다 많은 양이 NAI-P와 A-P로 전환될 수 있도록 작용한 것으로 볼 수 있다. 그리고 Fig. 6의 캡핑칼럼에서 PO₄-P가 비순환칼럼의 PO₄-P보다 더 늦게 더 낮은 농도로 용출된 것을 보아 모래캡핑이 PO₄-P의 용출을 차단하는 능력이 있다는 것을 뒷받침하고 있다. A-P 수치는 순환칼럼과 비순환칼럼에서 큰 수치의 변화가 없었으나, 캡핑칼럼에서는 95 mg/kg이 증가한 것으로 나타났다. 캡핑칼럼에서 apatite-P가 증가한 것은 상등수의 pe/pH가 apatite 형태로 안정하게 존재할 수 있는 조건이기 때문에 증가한 것이다. 그러나 비순환칼럼에서는 pe/pH가 apatite를 생성하기 좋은 조건으로 유지되고 있으나 증가되지 않았다. 이것은 상등수의 pe/pH가 A-P를 생성하기에 좋은 조건으로 유지되었으나, 인이 Ca가 풍부한 퇴적물로부터 이미 퇴적물 보다 Ca 함량이 낮은 상등수로 확산됨으로써 A-P로 전환되기 위한 Ca와 반응할 수 있는 확률이 감소되었기 때문이다. 캡핑칼럼은 퇴적물에서 상등수로 용출되기 전에 모래캡핑이 인의 확산플럭스를 감소하였으며 그 결과 퇴적물에서 Ca와 보다 오랫동안 반응할 수 있는 시간을 제공한 것이다. Res-P는 순환칼럼에서 204 mg/kg이 증

가하였고, 이외의 칼럼에는 두드러지는 변화는 없었다. 비순환칼럼과 캡핑칼럼의 증가된 농도는 실제적으로 의미가 없는 증가로 보이지만, 순환칼럼에서 증가된 농도는 산소의 지속적인 공급으로 인한 미생물 및 다양한 유기물이 합성됨으로써 증가된 것으로 볼 수 있다. 하지만 본 연구에서는 미생물에 관련된 인자를 모니터링 하지 못하였으므로 이에 대하여 추론하기 위해서는 추가 연구가 필요할 것으로 생각된다.

4. 결론

본 연구에서는 퇴적물에서 수체로 인이 용출되는 현상을 이해하고자 수체가 순환되는 경우, 성층현상에 의하여 수체가 순환되지 않는 경우, 수체가 순환되지 않으면서 퇴적물 상부에 모래 캡핑층이 포설된 경우 등 3가지 경우에 대하여 산화환원전위(ORP) 및 pH 조건 변화에 따른 상등수 및 퇴적물의 인 형태 변화를 실험을 통하여 관찰하였다.

인 용출은 pH 및 ORP와 밀접한 관계가 있었으며 상등수가 순환되지 않는 경우 pH가 감소하였다. 캡핑은 인의 용출을 감소시키며 지연시키는 효과가 있음을 알 수 있었다. 캡핑칼럼의 경우 비순환칼럼보다 PO₄-P 용출이 6일 지연되어 발생하였다. 인은 산화환원전위와 pH에 따라 strengite 또는 apatite 등의 형태로 존재하는데, 지속적으로 상등수의 혐기화가 이루어질 때, strengite로 안정하게 존재할 수 있는 pe/pH 영역에서 apatite가 안정한 pe/pH 구간으로 변화가 이루어지며, 이때 상등수의 인 농도는 감소하고, 총인 중에서 인산염인이 차지하는 비율도 감소되는 것으로 나타났다. 그러나 상등수에서는 여전히 호기성 상태일 때보다는 높은 인 농도를 나타냈다. 최종 평균 인 농도는 순환칼럼에서 0.223 mg/L, 비순환칼럼에서 0.342 mg/L, 캡핑칼럼에서 0.184 mg/L로 캡핑칼럼에서 가장 낮게 나타났으므로, 호소에 캡핑을 활용할 경우 퇴적물에 의해서 상등수의 인 농도가 증가되는 것을 감소할 수 있을 것으로 기대할 수 있다. 캡핑은 또한 퇴적물 중 인이 좀 더 안정한 상태로 존재할 수 있게 하는 효과

Table 2. Initial and final phosphorus concentrations of sediments for test conditions; TP(Total Phosphorus), Ads-P (Adsorbed-P), NAI-P(Nonapatite-P), A-P(Apatite-P), Res-P(Residual-P).

Test condition	TP (mg/kg)	Ads-P (mg/kg)	NAI-P (mg/kg)	A-P (mg/kg)	Res-P (mg/kg)
Initial	2,097 (100%)	70 (3.3%)	721 (34.4%)	525 (25.1%)	780 (37.2%)
Final, Circulated.	2,087 (100%)	148 (7.1%)	423 (20.3%)	532 (25.5%)	984 (47.1%)
Final, Non-circulated	1,975 (100%)	374 (18.9%)	280 (14.2%)	495 (25.1%)	826 (41.8%)
Final, capping, non-circulated	2,124 (100%)	246 (11.6%)	447 (21.0%)	620 (29.2%)	811 (38.2%)

가 있는데, 이는 용출감소, pH, ORP의 변화가 복합적으로 작용한 결과이다.

사 사

본 연구는 2005년도 한남대학교 교비연구비의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- An, K. G. and Park, S. S., "Indirect influence of the summer monsoon on chlorophyll-total phosphorus models in reservoirs; a case study," *Ecological Modelling*, **152**, 191~203(2002).
- 김범철, 박주현, 전상호, "호수가두리양어장 퇴적물 및 어류배설물의 인 조성과 용출에 관한 연구," *한국육수학회지*, **27**(3), 275~283(1994).
- Abrams M. M. and Jarrell W. M., "Soil phosphorus as a potential nonpoint source for elevated stream phosphorus levels," *J. Environ. Qual.*, **24**, 132~138(1995).
- Bengtsson, L., Fleischer, S., Lindmark, G., and Ripl, W., "Lake Trummen restoration project I. Water and sediment chemistry," *Verhandlungen der Internationalen Vereinigung Theoretische und Angewandte limnologie*, **19**, 1080~1087(1975).
- Wang, S., Jin, X., Pang, Y. Zhao, H., and Zhou. X., "The study of the effect of pH on phosphate sorption by different trophic lake sediments," *Journal of Colloid and Interface Science*, **285**(2), 448~457(2005).
- Hieltjes, A. H. M. and Lijklema, L., "Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments," *J. Environ. Qual.*, **9**, 405~407(1980).
- 김태용, 임봉수, "금강하구호 Sediments로부터 수질오염 물질 용출특성에 관한연구," *한국수질보전학회지*, **13**(3), 245~253(1997).
- Stumm, W., Morgan, J. J., *Aquatic chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 1022(1996).
- 이정엽, 강선홍, "저질토로부터의 인의 용출거동 예측 및 제거기술 개발-I, 저질토로부터의 인의 용출거동 예측," *대한상하수도학회지*, **12**(2), 89~94(1999).
- Moore, P. A. Jr., Reddy, K. R., "Role of Eh and pH on phosphorus geochemistry in sediments of Lake Okeechobee, Florida," *Journal of Environmental Quality*, **23**, 955~964(1994).
- 나유미, "호수 퇴적물 인 용출 제어를 위한 현장 처리제 개발 및 모델 연구," *이화여자대학교 과학기술대학원, 박사학위 논문*, pp. 29(2004).
- Palermo, M. R., "Design considerations for in-situ capping of contaminated sediments," *Water Sci. Technol.*, **37**, 6~7, 315~321(1998).
- Mohan, R. K., Brown, M. P., and Barnes, C. R., "Design criteria and theoretical basis for capping contaminated marine sediments," *Applied Ocean Research*, **22**, 85~93(2000).
- 김건하, 정우혁, 최승희, "호수의 물 순환이 저지의 인 용출율에 미치는 영향," *한국물환경학회*, **21**(6), 595~601(2005).
- Patrick H. Jacobs., Ulrich Förstner., "Concept of sub-aqueous capping of contaminated sediments with active barrier systems (ABS) using natural and modified zeolites," *Water Res.*, **33**, 9, 2083~2087(1998).
- 환경부, 토양오염공정시험법(2002).
- 해양수산부, 해양환경공정시험법(2002).
- 환경부, 수질오염공정시험법(1999).
- 정세용, "성층화된 저수지로 유입하는 탁류의 공간분포 특성 및 연직 2차원 모델링," *대한환경공학회*, **26**(9), 970~978(2004).
- APHA, Standard Method for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. Amer. Public Health Assoc., Washington D.C., USA(1998).
- Schnoor, J. L., *Environmental Modeling: Fate and Transport of Pollutants in Water, Air, and Soil*, New York, John Wiley & Sons(1996).