한국환경과학회지 제20권(제7호), 845~855, 2011 DOI: 10.5322/JES.2011.20.7.845
Journal of the Environmental Sciences

퇴적물의 영양염류 용출과 호기적 조건과의 상관성 분석

조대철 · 이은미 · 박병기 · 권성현[1)*]
순천향대학교 에너지환경공학과, [1)]경상대학교 해양과학대학 해양환경공학과(해양산업연구소)
(2011년 1월 14일 접수; 2011년 4월 5일 수정; 2011년 6월 15일 채택)

Correlation of Releases of Nutrient Salts in Sediment with Vicinal Oxic Conditions

Daechul Cho, Eun-Mi Lee, Byunggi, Park, Sung-Hyun Kwon[1)*]
Department of Energy & Environmental Engineering, Soonchunhyang University, Asan 336-745, Korea
[1)]Department of Marine Environmental Engineering and Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University, Tongyeong 650-160, Korea
(Manuscript received 14 January, 2011; revised 5 April, 2011; accepted 15 June, 2011)

Abstract

The aim of this paper is to correlate the release characteristics of marine and lake sediment with their vicinal oxic conditions. We performed lab-scale simulation experiments using field sediment and water in order to compare the release concentrations and the release rates one another. To provide a few different kinds of oxic environments we used natural air flow and some oxygen releasing compounds such as CaO_2 and MgO_2. In case of phosphates, in each oxic condition, removal of phosphorus via biological activity and that via salt precipitation with the metal ions lowered the release rates. The behavior of the nitrogen-origin salts seemed to greatly depend on the typical biological actions - growth of biomass, nitrification, and partial denitrification. Generally speaking, the control of releases of NH_3-N, PO_4-P, T-N and T-P was successful under the oxic conditions meanwhile COD, nitrates and nitrites were difficult to reduce the releases into the bulk water because of the considerable microbial oxidation. Based on typical diffusive mass transfer kinetics the changes of concentrations of the nutrients were computed for qualitative and quantitative comparisons.

Key Words : Marine and lake sediment, Oxic condition, Release characteristics, Oxygen releasing compound

1. 서 론

수변활동, 대기, 호소 및 하천을 통하여 각종 오염물질이 유입, 물리화학적 · 생물학적 기전에 의거 하저, 호저, 해저에 저질로서 축적된다. 퇴적된 오염물질 중 환경적으로는 중금속, 질소, 인과 같은 영양염류가 주 관심대상으로서 퇴적층의 산화환원 전위 및 산소농도 변화에 따라 수중으로 용출되어 적극적 의미의 오염물질 공급원이 된다. 저수지나 호수와 같은 정체성 수역에서는 성층현상 등으로 상하층간의 물질전달·교환이 어려워 혐기화가 촉진되며 이에 따라 철이나 망간 등이 환원되면서 결합하고 있던 인산염이 분리되어 수층으로 용출된다(Lee와 Lee, 2000). 해양환경에서도 퇴적물의 분해로 환원환경이 조성되고, 특히 생물독성물질인 황화수소(H_2S)나 암모니아(NH_3)

*Corresponding author : Sung Hyun Kwon, Department of Marine Environmental Engineering and Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University, Tongyeong 650-160, Korea
Phone: +82-55-772-9132
E-mail: shkwon@gnu.ac.kr

와 같은 부산물의 생성이 크다.

문제는 발생된 퇴적물이 성상과 환경조건에 따라 수질에 미치는 영향이 다르며 그 정도에 따라 수질관리 및 대처방안도 달라져야 한다. 그 기초가 되는 자료는 영양염류의 용출관련 농도 및 용출율(용출속도)이며 앞서 언급한 수역의 주변 환경조건과의 연관성을 찾으면 해당수역의 수질관리가 보다 용이해질 것이다.

이에 의거하여 본 연구에서는 호수 및 해양 퇴적물의 용출특성을 파악하고자 혐기 및 호기조건을 설정하여 용출모사 실험을 수행하였으며 COD, 질소 및 인 계열의 용출변화를 관찰하고, 물질수지에 의거하여 용출율을 계산하였다. 이 결과를 가지고 호기성 조건과 용출억제 효과를 동력학(kinetics) 모사 및 상관분석하여 향후 다양한 수역의 영양염 관리에 유용하게 활용하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료준비 및 실험시약

해양퇴적물 시료는 경상남도 거제시 사등면과 통영시 용남면 장평리 사이의 견내량해 표층으로부터 10 ㎝깊이의 퇴적물을 채취하였고 호수의 퇴적물은 충청남도 태안 이원면에서 퇴적물 시추기(gravity corer)를 이용하여 수심, 유입수의 위치, 오염상태 등을 고려하여 수심 3∼5 m지점의 세 장소에서 채취하였다. 호기성 조건을 모사하기 위해 분말형태의 산소발생제 (Oxygen Release Compounds; ORC) CaO_2를 사용하였다. 실험 시, 대기 중의 수분과 접촉하여 수화되는 것을 막기 위해 비닐로 덮인 마개를 사용하여 밀봉시킨 후 사용하였다. CaO_2는 난용성이며 다음 반응식과 같이 물과 반응하여 H_2O_2를 생성시키며 H_2O_2는 분해되어 산소를 배출시킨다(Schmidfke 등, 1999; Barcelona와 Xie, 2001).

$$CaO_2(s) + 2H_2O \Leftrightarrow Ca(OH)_2(s) + H_2O_2 \quad (1)$$

$$H_2O_2 + H_2O_2 \Leftrightarrow O_2 + H_2O \quad (2)$$

2.2. 퇴적물 및 수질의 이화학적 분석

퇴적물의 pH(ORION model 210A)와 ORP (Thermo 3 Star)는 일주일 1회씩 4주간 측정하였으며 각 반응조의 퇴적물로부터 전극을 통해 직접 pH 및 ORP를 측정하였다. 질소와 인 계열 분석에 사용된 시료는 습식 퇴적물 20 g을 원심 분리시켜 상등액을 채취하여 GF/C(47 mm)로 여과시키고 희석한 뒤 분석에 사용하였다. COD_{Mn} 분석은 Humas사의 HS-3300 수질 분석기를 사용하였다. T-N은 알칼리성 과황산칼륨으로 분해하여 NO_3-N으로 산화시킨 후 카드뮴-구리 환원칼럼을 통과시켜 질산이온을 아질산 이온으로 환원하여 비색 정량하였으며 분광광도계 UV-1800 (Shimadzu)으로 543 nm의 파장에서 흡광도를 측정하였다. 그리고 영양염류 중 NO_3-N은 T-N과 마찬가지로 cadmium reduction법으로, NO_2-N은 sulfanilamide-NED법으로, NH_3-N은 indophonol-blue법으로, PO_4-P는 ascorbic acid법으로 각각 비색 정량하였다. T-P는 과황산칼륨으로 산화 분해하여 인산염(PO_4-P)형태로 변화시킨 다음 ascorbic acid 환원법으로 비색 정량하였으며 UV-1800(Shimadzu)으로 885 nm의 파장에서 흡광도를 측정하였다. 호수 내부수의 염도(Cl^-)도 2000 ppm이상이므로 모든 시료의 분석 방법은 해양환경공정시험법(2005)에 준하여 실시하였다.

2.3. 퇴적물 용출특성 실험

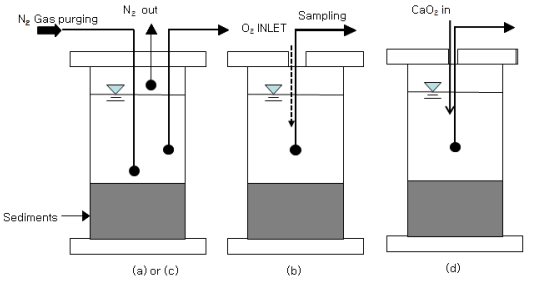

Fig. 1. Lab-scale reactors for release experiments. (a) anoxic basin 1 (b) oxic basin 1 (c) anoxic basin 2 (d) oxic basin 2

용출실험 장치는 Fig. 1과 같이 3가지 형태의 반응조-혐기조 1(a), 자연호기 반응조(b), 혐기조 2(c), 산소발생제 투여 호기반응조(d)-등 총 4개로 구성하였다.

2.3.1. 해양 퇴적물 용출실험

호기성 반응조를 설정하기 위해 혐기성 대조구와

산소발생제를 투여한 총 2개의 반응조로 구성하였다. 채취한 퇴적물을 총 5L 부피의 반응조에 각각 1 kg씩 담았고 현장에서 채수한 원수 4L를 퇴적물이 부유되지 않도록 조심스럽게 반응조에 주입하였다. 대기로부터의 공기 유입을 방지하기 위하여 시험조 상부에 덮개를 설치하여 밀폐상태를 유지하였으며, 반응조 내에서 조류의 광합성에 의한 산소 발생 및 pH 변화를 방지하기 위하여 차광시켰다. 반응조의 온도는 상온(20~25℃)을 유지하였으며 분석 시료채취는 1주일 간격으로 용출 반응조의 높이 1/2지점에서 채취하였다. CaO_2의 투여량은 퇴적토 1 ㎏에 대한 부피기준으로 5%씩 투여하였으며 분석은 1주간 1회씩 총 28일 동안 실시하였다. 채취한 시료는 GF/C(47mm)로 여과 후 COD, T-N, NH_3-N, NO_2-N, NO_3-N, T-P, PO_4-P를 해양환경공정시험법에 근거하여 분석하였다.

2.3.2. 호수 퇴적물 용출실험

채취한 퇴적물(1kg)을 반응조에 채운 후 퇴적물이 부유되지 않도록 현장에서 채수한 원수(4L)를 주입하여 용출시료를 준비하였다. 시료를 주입한 후에는 대기로부터의 공기유입을 방지하기 위하여 시험조의 상부에 고무판과 아크릴 덮개를 설치하여 밀폐상태를 유지하여 주었다. 또한 반응조 내에서 조류의 광합성에 의한 산소 발생을 방지하기 위하여 완벽하게 차광시켰다. 시료를 채취한 현장 조건과 같은 혐기성 상태를 만들어 주기 위하여 N_2가스를 주입하여 수중의 용존산소를 방출시켜 혐기성 상태를 유지시켜 주었다. 반응기의 온도는 상온(20℃~25℃)을 유지하여 주었으며, 호기성 조의 용존산소 농도는 2 mg/L~3 mg/L를 유지하였다. 용존 산소의 농도 변화는 수중의 산화-환원 조건을 변화시킴으로써 영양염류의 용출특성에 중요한 역할을 한다(Nurnburg, 1988). 혐기성 및 호기성 반응조에서 각각 질소 및 산소 분위기에서 20여 일간 실험하였고, 분석 시료채취는 2-3일 간격으로 용출 반응조의 높이 1/2 지점에서 채취하였다.

2.4. 용출의 수리학적 분석

용출을 이론적으로 정리하면 일종의 reservoir 로부터 화합물 A(C_A)가 확산에 의해 용액내로 이동하는 것이며 현상적으로 화학반응이 개입하여 용출의 최종 농도를 결정한다고 볼 수 있다. 따라서 화합물 A의 용액중 농도를 C_{Ab}, 퇴적토 reservoir에서의 농도를 C_{A0}라 하면 다음 두 가지 경우를 상정할 수 있겠다.

i) 확산에 의한 용출만 일어나는 경우

$$\frac{dC_A}{dt} = k(C_{A0} - C_A) : \text{확산 물질전달}$$

$$\int_{C_{Ab}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_{A0} - C_A} = k\int_0^t dt$$

$$\Rightarrow \ln\frac{C_{A0} - C_{Ab}}{C_{A0} - C_A} = kt$$

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - (1 - \frac{C_{Ab}}{C_{A0}})e^{-kt}$$

ii) 용출과 반응이 함께 일어나는 경우(1차 반응)

$$\frac{dC_A}{dt} = k(C_{A0} - C_A) - k'C_A$$

$$\frac{dC_A}{dt} = kC_{A0} - (k+k')C_A$$

$$\frac{dC_A}{C_{A0} - (1+\frac{k'}{k})C_A} = kdt$$

여기서 $\frac{k'}{k}$=K(반응 강도)를 지칭한다.

$$\int_{C_{Ab}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_{A0} - (1+K)C_A} = k\int_0^t dt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{1+K} ln\frac{C_{A0} - (1+K)C_{Ab}}{C_{A0} - (1+K)C_A} = kt$$

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{1+K}[1 - [1 - (1+K)\frac{C_{Ab}}{C_{A0}}e^{-k(1+K)t}]]$$

iii) 용출과 반응이 함께 일어나는 경우(2차 반응, 용액중 농도에 의존)

$$\frac{dC_A}{dt} = k(C_{A0} - C_A) - k''C_A^2$$

$$\frac{k''}{k} = K'$$

$$\int_{C_{Ab}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_{A0} - C_A - K' C_A^2} = k \int_0^t dt$$

$$C_{A0} - C_A - K' C_A^2 = \left(\frac{\sqrt{1+4C_{A0}K'}-1}{2K'} - C_A\right)\left(\frac{\sqrt{1+4C_{A0}K'}+1}{2K'} + C_A\right)$$

$$m = \frac{\sqrt{1+4C_{A0}K'}-1}{2K'} - C_A$$

$$n = \frac{\sqrt{1+4C_{A0}K'}+1}{2K'} + C_A$$

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{(m-C_A)(n+C_A)} = k \int_0^t dt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{m+n} log \frac{\left(\frac{n+C_A}{m-C_A}\right)}{\left(\frac{n+C_{Ab}}{m-C_{Ab}}\right)} = kt$$

$$m+n = \frac{\sqrt{1+4C_{A0}K'}}{K'}$$

$$\frac{K'}{\sqrt{1+4C_{A0}K'}} log \frac{(n+C_A)(m-C_{Ab})}{(m-C_A)(n+C_{Ab})} = kt$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 호기조건 부여에 따른 pH 및 ORP의 변화

3.1.1. 해양 퇴적물

산소발생제(CaO_2)처리에 의한 수층의 pH(수소이온농도) 및 ORP(산화 · 환원전위)를 측정한 결과 28일 경과 후 대조구는 일정하게 pH 7.0±0.2로 변화를 보이지 않았으나 처리구의 pH는 초기 pH 7.2에서 pH 9.3으로 증가하여 약알칼리성을 나타내었다. 이와 같이 산소발생제 처리시 pH의 증가 이유는 식 (3)의 반응으로부터 CaO_2가 퇴적물내로부터 지속적인 산소를 공급해 줌과 동시에 $Ca(OH)_2$가 생성되며 이 두 화합물은 다시 식 (4)의 반응에 의해 OH^-기를 방출함으로써 수층의 pH를 증가시켰다. 마찬가지로 ORP의 경우에도 4주 후 대조구는 -280.6 mV에서 -330.4 mV로 다소 감소하였으나, 처리구는 -282.0 mV에서 +23.3 mV로 크게 변화하여 산소발생제(CaO_2)처리에 의해 혐기성 환경조건이 호기화된 결과로 볼 수 있다.

$$2CaO_2 + 2H_2O \rightarrow O_2 + 2Ca(OH)_2 \quad (3)$$

$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^- \quad (4)$$

3.2. 호기조건 부여에 따른 COD 및 영양염류 농도변화

3.2.1. 해양퇴적물의 경우

퇴적물 내 유기물질의 오염정도를 나타내는 COD는 아래의 Fig 3와 같이 초기 7.0 mg/l에서 28일 후에 대조구는 6.0 mg/l로, 산소발생제(CaO_2)를 넣은 처리조는 4.0 mg/l 로 감소하였다. 부영양화 영양염류의 하나인 T-N(Total Nitrogen)의 분석 결과를 보면, 자연토인 대조구의 경우 초기 농도 0.311 mg/l에서 1.176 mg/l로 3.8배 증가한 반면 처리구는 초기 농도

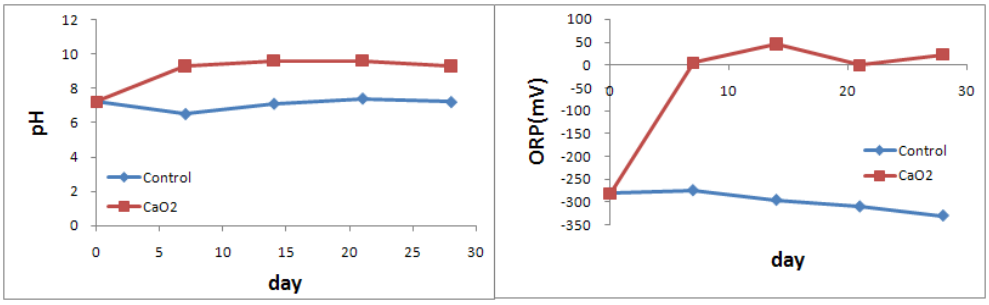

Fig. 2. Time changes of pH(a) and ORP(b) with CaO_2(5%) addition.

0.35 mg/l에서 0.758 mg/l로 약 2배 정도 증가하였다.

NH_3-N을 분석한 결과, 수층의 NH_3-N의 경우 대조구는 초기 농도 0.041 mg/l에서 0.661 mg/l로 급증하였으나 처리구는 0.041 mg/l에서 0.086 mg/l로 농도의 크기로 볼 때 큰 변화가 없었다. 일반적으로 퇴적물 내로부터 암모니아는 유기물이 분해, 무기화 과정을 통해 암모니아 질소로 변하며 호기성조건에서는 질산질소로 혐기성조건에서는 산화되지 않고 암모니아 질소 상태로 존재하여 수중으로 용출된다. 이러한 환경에 산소발생제(CaO_2)를 처리하면 저층에 호기적 환경이 생성됨으로써 수중 용출이 억제됨과 동시에 호기성미생물의 활성을 돕게된다. 이에 따라 한편으로는 (질)산화 과정이 촉진되고 Heggie 등(1999)과 Eyre와 Ferguson의 연구(2000)에서 제시되었듯이 퇴적물에서 미생물이 질산염을 사용하게 되면 수층의 질산염이 감소하여 탈질효과가 나타나 결과적으로 NH_3-N이 상대적으로 크게 감소되는 변화가 나타났다. NO_3-N의 분석 결과를 보면, 28일 경과 시 대조구는 농도변화가 거의 없었으며 처리구에서는 0.131 mg/l에서 0.142 mg/l로 약간의 증가를 나타내었다 (마찬가지로

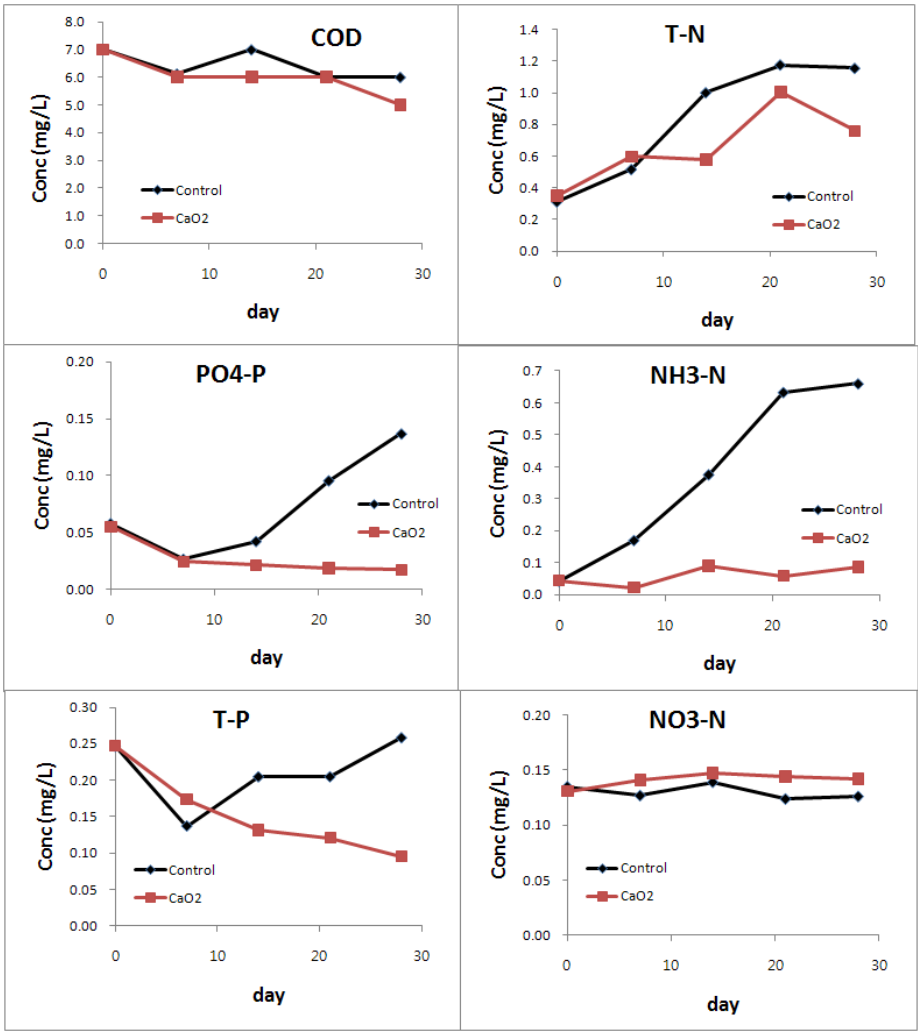

Fig. 3. Time changes of concentrations of major nutrients with 5% CaO_2 addition.

NO_2-N도 변화가 미미하였음).

PO_4-P의 초기 농도는 0.058 mg/l에서 1.137 mg/l로 높아진 한편 처리구는 0.017 mg/g로 크게 낮아졌다. 분석결과, PO_4-P는 퇴적물이 혐기성일 때 용출됨을 알 수 있으며 산소발생제(CaO_2)처리에 따른 호기성 조건을 충족 시 수층으로의 용출이 억제됨을 확인하였다. 용존성 인의 경우, 식 (3)로부터 생성된 $Ca(OH)_2$ (수산화마그네슘)의 표면에 흡착되어 제거되기도 한다. T-P(Total Phosphorus)의 경우에는 대조구에서는 농도변화(0.247 mg/l에서 0.259 mg/l)가 업었으나 처리구는 초기 농도 0.247 mg/g에서 0.095 mg/g로 크게 낮아졌다. 퇴적물내의 T-P의 경우도 대조구에서는 농도 0.773 mg/g에서 0.460 mg/g으로, 처리구에서는 0.735 mg/g에서 0.302 mg/g으로 감소하였다. 일반적으로 시간이 경과함에 따라 유기물 분해에 따른 산소소모가 증가하여 혐기적 상태로 진행됨에 따라 퇴적물의 산화-환원 값이 낮아져서, 퇴적물 표면에 붙어 있으면서 안정한 구조를 취하던 다원자의 금속 이온들이 환원 상태에서 인과의 결합이 깨어지면서 인이 용출 되는데 여기에 산소발생제(CaO_2)를 투여하면

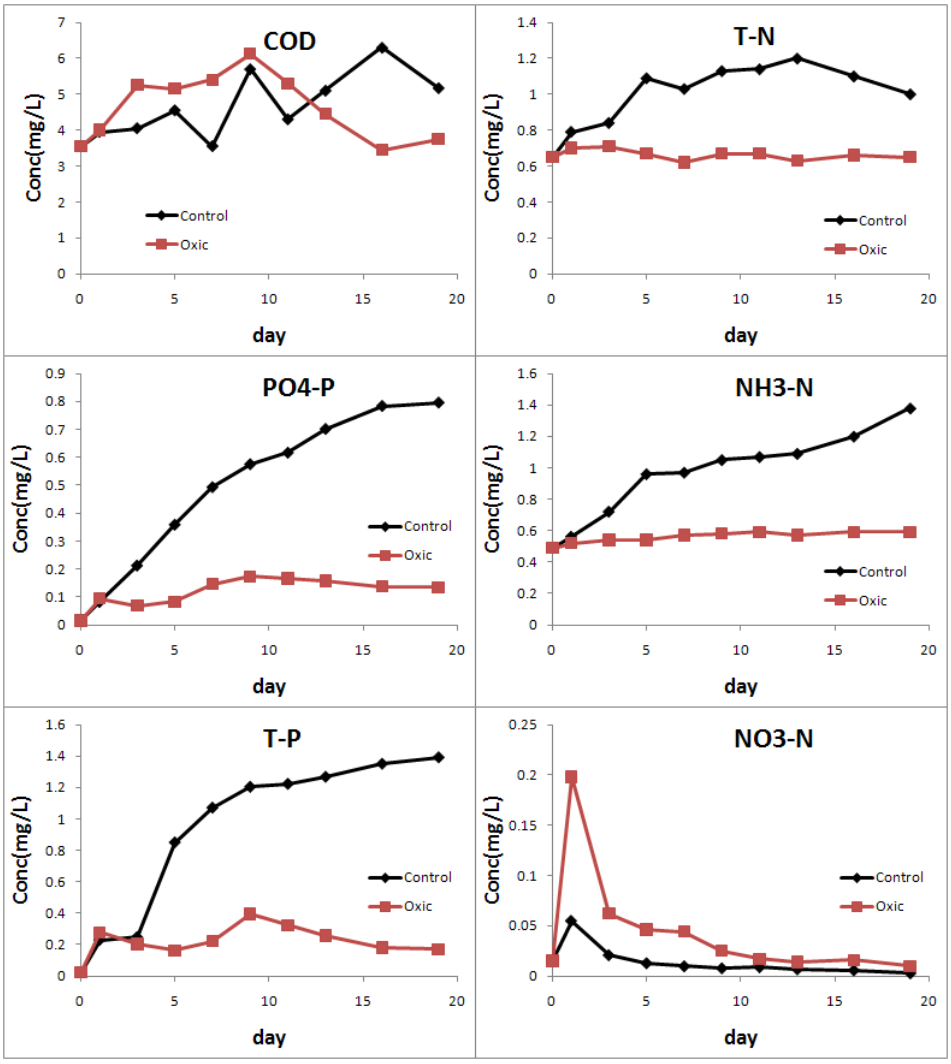

Fig. 4. Time changes of concentrations of major nutrients under open aerobic condition.

PO_4-P와 마찬가지로 반응 식 (3)에서 Ca^{2+}이온이 수층과 저층의 PO_4^{-3}과 H_3PO_4와 각각 결합하여 불용성인을 만들어 제거시키므로 수층으로의 인의 용출을 억제 시켜 T-P가 감소하는 것으로 판단된다.

3.3. 호수퇴적물

3.3.1. COD 분석

호기성 조건에서 COD농도의 변화는 3.55 mg/L에서 3.75 mg/L로 증가하였으며 혐기성 조건의 경우 3.55 mg/L에서 증감을 반복하다 5.17 mg/L로 약 1.45배 증가하였다(Fig. 4). 호기성 조건에서는 산소의 폭기 때문에 COD 감소요인이 생기지만 채수지점의 호소수를 재 충전해주었기 때문에 COD의 농도변화가 거의 일정한 것으로 판단된다. 특히 폭기조 내 용존산소의 최적 값은 2 mg/L이며 너무 높은 산소를 폭기 시킬 경우 슬러지의 침전이 잘 되지 않기 때문에 용존산소의 값이 2 mg/L ∼4 mg/L를 유지하도록 해주어야 한다. 혐기성 조건의 경우 질소가스 분위기로 산소를 소멸시켜 혐기성상태를 유지시켰다. 이때 용출되는 유기성 성분 때문에 COD의 농도가 증가한 것으로 보인다.

3.3.2. 질소 계열 분석

호기성 조건에서 NH_3-N농도의 변화는 0.49 mg/L에서 0.59 mg/L로 증가폭이 적었으며 혐기성 조건에서는 호기성조건보다 2.5배 더 증가한 1.38 mg/L로 나타났다. NO_3-N농도의 변화는 호기성 조건에서 0.015 mg/L에서 0.010 mg/L로 감소하였으며 혐기성 조건에서는 0.015 mg/L에서 0.003 mg/L로 약 5배 감소하였다. 암모니아는 퇴적물 중에 포획되어 있다가 용출되는 것으로 보이는데 NOx로의 산화를 동반하는 호기조건에서 보다 혐기성 분위기에서 훨씬 높게 용출되었다.

종합적으로 T-N농도의 변화는 호기성 조건에서 0.65 mg/L에서 거의 변화가 없었으며 혐기성 조건의 경우 1.0 mg/L로 증가한 것으로 나타나 암모니아의 용출에 크게 의존하고 있음을 알 수 있다.

3.3.3. 인 계열 분석

인 계열 분석 결과, T-P 및 PO_4-P가 시간에 따라 지속적으로 증가하는 양상을 보였으며 호기성 조건에서 약 7∼9배 농도상승이 일어났으며 혐기조건에서는 50∼60배 증가로 나타났다. T-N의 경우 증가폭이 작은 반면 인 계열의 농도 증가는 매우 현저하여 용출이 우려되는 성분으로 인 계열을 주목해야 함을 확인할 수 있었다.

인의 경우 pH나 산화-환원 전위(Redox Potential)의 변화로 나타나는 용존산소의 영향이 지대한 것으로 알려져 있다. 본 실험에서 혐기조와 호기조의 pH 상태는 9와 8정도로 실험기간동안 큰 변화가 없었다. 이로 미루어 ORP는 혐기성 반응조에서 더 낮다고 추정되며 이와 같은 환원 분위기 하에서 무기인의 용출이 가속화될 수 있다고 보여 진다. 또한 혐기조건에서 생존하는 미생물이 세포외로 무기인을 방출하는 경향이 강해지므로 인의 용출이 급격히 증가하였다.

3.4. 퇴적물 COD 및 영양염의 용출 동력학의 수리학

Fig. 5는 용출과 (전환)반응이 관계할 경우 수리 동력학에 의해 염 또는 오염지표의 농도가 시간에 따라 변화하는 양상을 보여준다. 모사에서 사용한 매개 변수값은 임의로 설정한 것이며 화합물의 고유특성(특정 반응, 부반응 등)을 반영하지 않는다. 실험조건이 유체유동이 거의 없는 정체수역에서 진행되었으므로 확산만이 물질전달 즉, 용출을 일으킨다고 가정하였다. Fig. 3과 4의 NH_3-N, PO_4-P 등은 대조구 결과가 이 패턴에 매우 강한 일치성을 보이고 있으며, T-N, T-P도 초반 5∼10일간의 과도기를 제외하면 이 패턴에 잘 맞는다. 산소유입 또는 산소발생제 처리를 하면 대부분의 오염화합물의 용출이 억제되며 (Fig. 3 & 4 참조) 이러한 현상은 호기조건으로의 전환이 각종 생물화학적 반응을 유발하는 것으로 생각할 수 있다. 이 경우를 용출-반응이 동시에 작용하는 것으로 상정하면 Fig. 5(b)에서와 같은 다양한 오염물의 농도 패턴을 볼 수 있다. 즉, 물질전달계수 k (다르게 표현하면 확산계수), 반응강도 K, K'을 조절하면, Fig 5(a)에서 1) 반응강도가 약할 때 염 농도가 지속적으로 증가하며 강한 K에 대하여는 염농도는 급격히 소진된다. 2) Fig. 5(b)처럼 과반응(반응강도가 강할 경우)으로 농도의

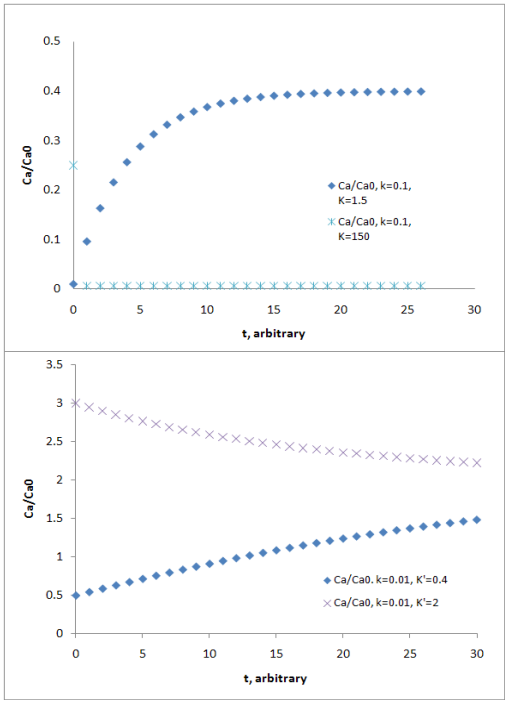

Fig. 5. Numerical prediction of nutrient concentrations considering release and/or reaction in case of (a) release/1st order reaction, and (b) release/2nd order reaction.

감소가 일어나며 반대의 경우에는 느린 용출양상을 보인다. 이 모두가 실험에서 보이는 농도의 시간변화 양상과 잘 일치하고 있다. 다만, COD는 한 화합물을 대표하는 것이 아닌 복합물질의 평균적 성질을 갖고 있기 때문에 수리적 모사와 실험치의 일치성이 부족하게 나타났는데 단순모사로는 실현하기 어려운 것으로 보인다.

3.5. 퇴적물의 COD 및 영양염의 용출율(속도)

3.5.1. 용출율 계산

퇴적물로부터 분석 항목에 대한 용출율 계산을 수행하였다(Hieltjes와 Lijklema, 1980). 퇴적물에서의 용출율은 반응조가 완전 혼합되면 반응조내의 농도 변화가 유입, 유출, 퇴적물의 직상수 접촉면으로부터의 용출에만 관련된다고 가정하였고 물질수지식 (5)에 의해 산정 하였다.

$$\text{Rate} = \frac{V_1(C_n - C_0) + \Sigma V_2(C_{n-1} - C_a)}{A\,t} \quad (5)$$

r : 용출율 (g/㎡/d)
V_1 : core 상등수의 체적 (㎥)
C_n : n회 채수시의 상등수 영양염 농도 (mg/l)
C_0 : 상등수의 초기 영양염 농도 (mg/l)
C_a : 첨가된 호수의 영양염 농도 (mg/l)
V_2 : 분석하기 위하여 채수한 체적 (㎥)
A : 상등수와 접하는 core 저니 면적 (㎡)
t : 평균 채수 일 간격(d)

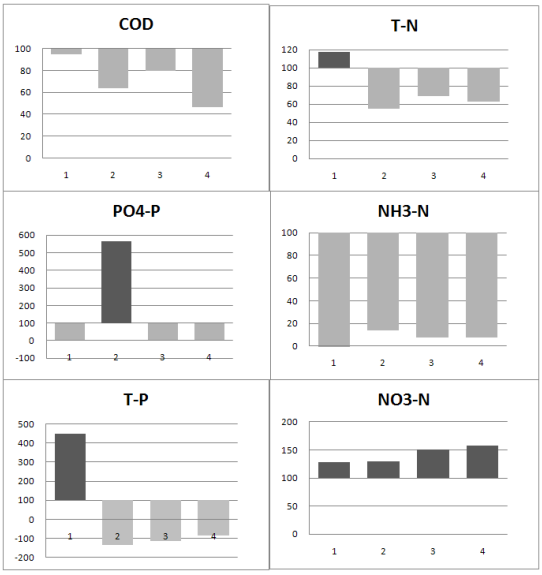

Fig. 6. Increase and decrease in percentiles of release rates with CaO_2 addition.

3.5.2. 퇴적물 용출속도 산출과 그 분석

자연토인 대조구와 산소발생제(CaO_2)를 투여한 처리구로 부터 COD, T-N, NH_3-N, NO_2-N, NO_3-N, PO_4-P, T-P의 용출 속도를 산출 하였다. 각각 산출된 용출속도 데이터는 다음과 같이 가공되었다: 혐기적 조건의 용출속도를 100%로 하여 '호기적 처리'를 한 경우의 용출율 증감을 그래프로 나타내었다 (Fig. 6, 7). Fig. 6은 CaO_2 주입 처리의 시간적 차이에 따른 증감변화를, Fig. 7은 '산소에 노출'된 조건에서 서로 다른 퇴적토에서 발생한 용출율 변화를 도시한 것이다. 다시 정리하면 퇴적토의 여러 조건을 혼재한 상태(시간, 장소, 평형, 비평형)에서 '호기적 처리'의 용출에

의 영향을 보고자 하였다.

COD의 경우, 한 종류의 퇴적토의 시간차이에 근거한 용출억제는 Fig. 6에 보듯이 최대 55%로 나타나나, 다른 퇴적토를 사용한 경우(Fig. 7)에는 오히려 용출이 가속되는 것처럼 보이기도 하였다. 이유의 하나는 COD의 복합화합물 특성(평균성) 때문에 용출의 실체를 파악하기 어렵다는 것이다.

질소화합물의 특성을 살펴보면, 거의 일관성 있는 용출감소 패턴을 보였다. NH_3-N의 질산화 반응에 의한 소멸을 감안하고라도 T-N의 용출억제도 일률적으로 진행되었다. 암모니아 질소는 강한 용출억제가 나타났는데 앞 서 언급한 질산화의 직접적 영향을 받기 때문이다. 질산화는 암모니아 질소의 감소와 동시에 NOx-N의 증가를 동반함을 역시 그래프를 통해 알 수 있다. Fig. 7의 NO_3-N 결과를 보면 예상대로 퇴적토에 따른 편차가 시간경과의 편차보다 크게 나타남을 알 수 있다.

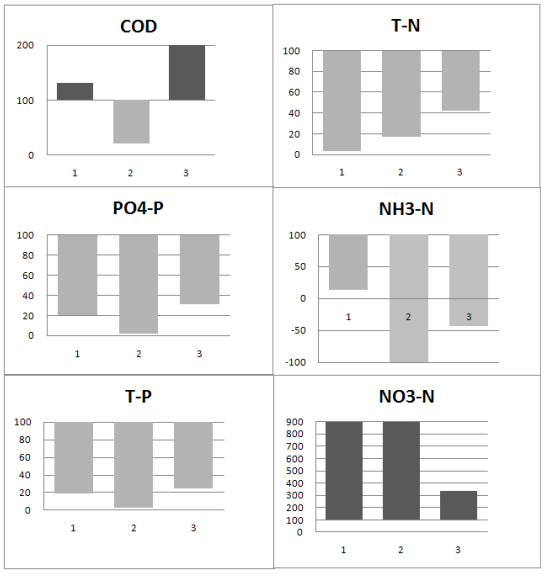

Fig. 7. Increase and decrease in percentiles of release rates under open aerobic condition.

이 분석을 통하여 가장 분명한 효과를 보인 부문은 단연 인(phosphorus)류의 용출특성이다. Fig. 6에 비록 과도기적 과다 인 용출 데이터가 보이긴 하나 전체적으로 인은 큰 폭의 감소(~200%)로 거의 잔류하지 않는 경우도 자주 발견되었다. 심지어 원래의 인 농도보다 감소하는 이른 바 퇴적물내의 비용출성 인까지 '소멸'되는 경우도 보인다 (향후 연구에서 깊이 있게 수행될 예정임). 호수퇴적물 실험결과(Fig. 7)의 인 용출은 평형에 가까운 상태인 만큼 상당히 안정적 용출억제, 50-100% 감소행태를 보였다. 무기성 인과 총인의 감소율 패턴이 매우 유사하다는 점도 퇴적토의 인 용출이 무기인에 의해 좌우됨을 보여주는 반증이기 때문에 흥미롭다. 한편, 혐기성 조건의 높은 pH상태에서는 무기인들이 용존 유기인으로 많이 용출된다 (윤 등, 2007).

3.6. 호기성과 용출의 상관성 분석

Fig. 8은 본 연구의 최종결론으로 자유산소의 유입과 산소발생체 투입이 혐기성 퇴적물의 호기화로 이어져 오염지표 및 각종 염류의 용출억제에 어느 정도 효과적으로 작용하는 지 일목요연하게 보여주고 있다. 대각선 실선은 대조구 즉 혐기적 상태의 퇴적물의 자연적 용출을 대표하고 있고 심볼로 표현된 것이 처리에 따른 소위 '호기화' 상태에서의 농도를 나타내는데 대각선 위는 '대조구를 상회하는 용출'을, 대각선 하위는 용출의 '억제'를 보여준다.

이를 기준으로 평가해 보면, COD, T-N은 뚜렷한 용출억제 효과가 보이지 않는 반면, NH_3-N, PO_4-P, T-P는 용출억제 효과가 분명하게 드러남을 알 수 있다. 상대적으로 적은 농도이지만 NO_3-N은 (질)산화 등의 결과로 '과용출'된 것처럼 나타났다. 즉, 호기적 반응으로 인해 '소멸'된 NH_3-N과 달리 관계된 (질)산화반응으로 말미암아 '생성'된 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구를 통하여 해양 및 호소의 퇴적물의 용출특성과 퇴적물의 주변조건과의 상관성을 규명하고자 하였다. 혐기 및 호기조건에서 현장에서 채취한 퇴적토 및 원수를 사용한 실험실 규모의 용출모사 실험이 수행되어 주요 영양염의 농도변화 및 용출속도가 분석·비교되었고 간단한 수리적 모사도 수행되어 실험결과를 보완토록 하였다. 본 연구를 통하여 1) 자유산소의 유입이나 산소발생제 처리를 통해 퇴적토 환경이 호

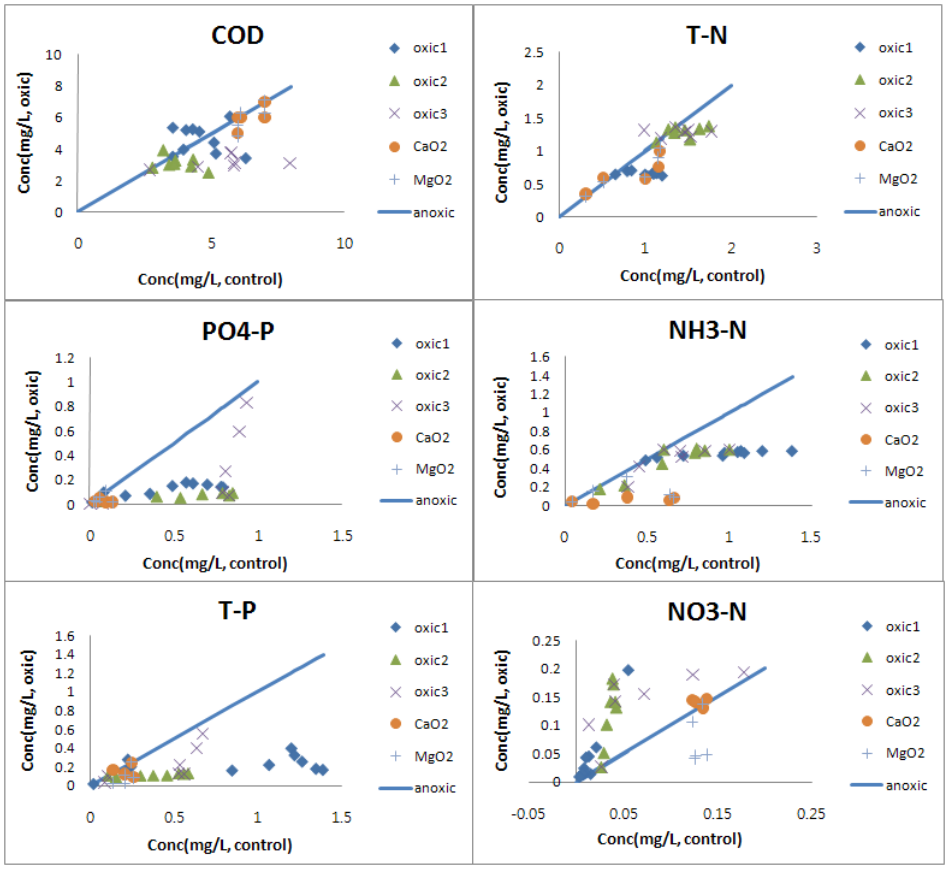

Fig. 8. Correlations: release versus aerobic condition(the diagonal lines stand for the exact correlation between x and y coordinates).

기적으로 전환되며 2)이에 따르는 부차적 산화반응으로 암모니아성 질소, 총질소와 같은 오염지표의 농도가 크게 감소(용출억제 및 전환반응)하였고 3)인의 용출 또한 인 방출 혐기성 미생물의 감소, 화학적 침강 등의 원인으로 크게 억제되었다. 4)결론적으로 2가지 방식의 '호기조건' 전환 처리에 의해 염류의 용출은 현저히 억제되어 상호 상관성이 매우 크다고 분석되었다.

참 고 문 헌

윤미해, 현준택, 허남수, 권성현, 조대철, 2007, 호수퇴적물의 호기 및 혐기조건에서의 용출 특성에 대한 연구, 대한환경공학회지, 29(9), 1003-1012.

해양환경공정시험법, 2005, 해양수산부.

Barcelona, M. J., Xie, G., 2001, In situu lifetimes and kinetics of a reductive whey barrier and oxidative ORC barrier in the subsurface, Environ. Sci. Technol., 35(16), 3378-3385.

Eyre, B., Ferguson, J. P., 2002, In Sediment biogeochemical indicators for defining sustainable nutrient loads to coastal ecosystems, Coastal Biogeochemistry Southern Cross University, 101-104.

Heggie, D. T., Skyring, G. W., Orchardo, J., Longmore, A. R., Nicholson, G. J., Berelson, W. M., 1999, Denitrification and denitrifying efficencies in sediments of Port Phillip Bay: direct determinations of biogenic N_2 and N-metabolote fluxes with implications for water quality, Marine Freshwater Research, 50, 589-596.

Hieltjes, A. H. M., Lijklema, L., 1980, Fractionation of inorganic phosphates in calkcareous sediments, J. Environ. Qual., 9, 405-407.

Lee, Y. S., Lee, K. S., 2000, A study on release characteristics of sediment and its impacts on water quality in Daecheong Dam reservoir, Kor. Sci. Environ. Impact Assess., 9(2), 99-107.

Nurnburg, G. K., 1988, prediction of release rates from total and reductant-soluble phosphorus from river sediments, Can. J. Fish. Aquat. Sci., 45, 453-462.

Schmidfke, T., White, D., Woolard, C., 1999, Oxygen release kinetics from solid phase oxygen in Arctic Alaska, Journal of Hazardous Materials., 64, 157-165.