

연안어장 준설퇴적물에 대한 질산염과 인산염의 흡착

선영철* · † 김명진 · 송영채**

* 아이피케이, **, † 한국해양대학교 환경공학과

Adsorption of Nitrate and Phosphate onto the Dredged Sediment from a Coastal Fishery

Young Chul Sun* · † Myoung-Jin Kim · Young-Chae Song**

* International Paint Korea, **, † Department of Environmental Engineering, Korea Maritime University

요 약 : 본 연구에서는 연안어장 준설퇴적물에 대한 영양염류(인공수 중 질산염과 인산염)의 흡착반응에서 흡착제, pH, 이온강도가 미치는 영향을 살펴보았다. 그리고 준설퇴적물을 이용해서 영양염류를 제거할 수 있는 가능성을 평가하고자했다. NO_3^- -N(100 μM , 10mM), PO_4^{3-} -P(100 μM , 10mM)에 대한 흡착반응은 10분 이내에 완료되었고, 정상상태에서 100 μM NO_3^- -N과 100 μM PO_4^{3-} -P가 각각 61%, 77% 제거되었다. 900 $^\circ\text{C}$ 에서 준설퇴적물을 열처리했을 때 영양염류 제거율은 증가하지 않았다. CaO와 MgO 같은 첨가제를 사용하면 질산염의 제거율은 0%까지 감소했으나, 인산염 제거율은 98%까지 증가했다. 질산염과 인산염의 등온흡착은 Freundlich 식에 의해 잘 설명되었다($R^2 > 0.99$). 흡착반응은 pH와 이온강도에 의해 거의 영향을 받지 않았다. 흡착반응시간이 짧고 영양염류 제거율이 상당히 높다는 연구결과는 연안어장 준설퇴적물이 영양염류 제거를 위해 실제로 사용될 수 있는 가능성을 보여준다.

핵심용어 : 질산염, 인산염, 흡착, 영양염류, 준설퇴적물, 연안어장

Abstract : In the present study, experiments have been performed to investigate the effects of the type of adsorbent, pH, and ionic strength on the adsorption of nutrients (nitrate and phosphate in artificial solution) onto the dredged sediment from a coastal fishery. In addition, this study aims to evaluate the possibility of removing the nutrients from the water using the dredged sediment. In the adsorption experiments of the nutrients, the reactions were completed within 10 minutes using NO_3^- -N(100 μM , 10mM) and PO_4^{3-} -P(100 μM , 10mM). In the steady state, 61% and 77% of the initial amounts were removed respectively for 100 μM NO_3^- -N and 100 μM PO_4^{3-} -P. The thermal treatment of the dredged sediment at 900 $^\circ\text{C}$ was not helpful to increase the removal efficiencies of the nutrients. Additives such as CaO and MgO dropped the removal efficiency of NO_3^- to 0%, but increased that of PO_4^{3-} up to 98%. Adsorption isotherms of NO_3^- and PO_4^{3-} could be explained by the Freundlich equation ($R^2 > 0.99$). The adsorption reaction was little influenced by the pH and ionic strength. Based on the results showing short reaction time and considerably high removal efficiencies of the nutrients, it is proposed to apply the dredged sediment from a coastal fishery to removing nutrients such as nitrate and phosphate in the water.

Key words : nitrate, phosphate, adsorption, nutrient, dredged sediment, coastal fishery

1. 서 론

최근 몇 십년동안 호수나 강, 해안, 외해에서 영양염류 농도는 10~20배 증가하여 부영양화를 가중시키고 있다. 부영양화는 1차생산자의 증가, 조류의 종조성 변화, 유해조류의 번성, 용존산소의 감소, 저서생물의 감소 등의 문제를 유발하기 때문에 적절한 대책이 필요하다(Billen et al., 1999).

지금까지 영양염류 제거를 위해 화학적 침전, 생물학적 처리, 흡착제 이용 등의 방법이 시도되어왔다. 화학적 침전을 이용한 방법은 화학약품이 고가이고 슬러지 처리가 어렵다는 것이 단점이고, 생물학적 처리는 환경친화적이지만 미생물이 주위 환경의 변화에 민감하게 반응하기 때문에 운영이 어렵다는

단점이 있다. 흡착 및 침전방법으로 질소와 인을 제거하기 위해 국내외에서 다양한 재료들을 가지고 연구가 수행되었다. 예를 들면, 활성탄, alum sludge, 상수슬러지, 황토, 참나무 탄화물, 란타넘-황토 복합체 등을 이용한 연구결과가 보고되었다(김 등, 2002; 이 등, 2004; 김 등, 2011; 신 등, 2011; Öztürk and Bektaş, 2004; Babatunde and Zhao, 2010). 그러나 지금까지 국내외에서 연안어장 준설퇴적물을 이용해서 영양염류를 제거하는 연구결과가 보고된 적은 없었다.

일반적으로 영양염류의 농도가 높은 연안어장 준설퇴적물을 이용해서 NO_3^- 와 PO_4^{3-} 이온을 제거하는 연구 및 활용은 그 한계가 있을 수 있으나 다음 목적을 위해 본 연구를 진행하였다. 본 연구실에서는 이전에 연안어장 준설퇴적물을 이용

* 연희원, youngchul.sun@akzonobel.com 010)2664-2803

** 중신회원, soyce@hhu.ac.kr 051)410-4417

† 교신저자 : 연희원, kimmj@hhu.ac.kr 051)410-4433

해서 적조생물인 *Cochlodinium polykrikoides*을 효과적으로 제거하는 연구결과를 발표했다(선 등, 2010). 본 연구는 적조 제어에 대한 추가연구로써 *Cochlodinium polykrikoides*을 제거하기 위해 뿌려진 연안어장 준설퇴적물이 영양염류를 동시에 제거할 수 있는가를 알아보기 위해 수행되었다.

본 연구에서는 연안어장 준설퇴적물을 NO_3^- 와 PO_4^{3-} 이온에 대한 흡착제로 사용해서 다음 실험을 수행하였다: 1) 흡착제의 흡착성능 비교, 2) 흡착 반응속도, 3) 등온흡착, 4) pH에 따른 흡착특성 파악.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료채취

본 연구에 사용한 연안어장 준설퇴적물은 약 20년간 피조개 양식장으로 사용된 곳에서 준설퇴적을 이용하여 채취하였다. 시료를 그늘지고 통풍이 잘되는 곳에서 상온 건조한 후 분말 상태에서 $200\ \mu\text{m}$ 체로 걸렀다.

2.2. 실험방법

NO_3^- , PO_4^{3-} 인공수는 KNO_3 , KH_2PO_4 각각을 초순수에 녹여서 만들었다. 실험에 사용한 준설퇴적물의 입자크기는 $200\ \mu\text{m}$ 이하이었고 온도는 $20\pm 1^\circ\text{C}$ 를 유지하였다.

2.2.1. 흡착제 성능비교

NO_3^- -N($50\ \mu\text{M}$, $100\ \mu\text{M}$), PO_4^{3-} -P($50\ \mu\text{M}$, $100\ \mu\text{M}$) 인공수를 다양한 흡착제와 반응시켜 흡착성능을 비교하였다. Table 1에서 보는 바와 같이 6가지 종류의 흡착제를 만들었는데, 준설퇴적물을 별다른 처리 없이 그냥 사용하기도 했고, 이것을 열처리하거나 CaO 또는 MgO를 첨가하여 영양염류 제거실험을 하였다.

7개의 200mL 삼각플라스크를 준비한 후, 6개의 삼각플라스크에 Table 1에 열거한 각 흡착제와 $50\ \mu\text{M}$ NO_3^- -N 인공수를 1:10의 비율(2g:20mL)로 섞었다. 1:10은 흡착제와 흡착물질 비율을 결정하는 예비실험에서 얻은 적정비율이다. 나머지 1개 삼각플라스크에는 $50\ \mu\text{M}$ NO_3^- -N 인공수만 넣었다. CaO와 MgO가 첨가되는 경우에는 준설퇴적물 1.6g과 각 첨가제 0.4g을 섞어서 흡착제 2g을 만들었다. 7개의 삼각플라스크를 4시간 동안 교반(300rpm)해서 현탁액을 원심분리(5000rpm)한 후, 상등액을 $0.45\ \mu\text{m}$ membrane으로 여과해서 NO_3^- -N 농도를 공정시험법에 따라 측정하였다. $100\ \mu\text{M}$ NO_3^- -N, $50\ \mu\text{M}$ PO_4^{3-} -P, $100\ \mu\text{M}$ PO_4^{3-} -P 인공수를 가지고 동일한 흡착성능 비교실험을 각각 실시했다.

인공수의 NO_3^- 와 PO_4^{3-} 의 농도가 매우 낮으므로($100\ \mu\text{M}$ 이하) 준설퇴적물과 첨가제 자체로부터 용출되는 NO_3^- 와 PO_4^{3-} 의 양을 파악하는 바탕실험을 다음과 같이 실시하였다. 4개 삼각플라스크에 4 가지 물질(준설퇴적물, 900°C 에서 열처리한 준설퇴적물, CaO, MgO) 2g을 각각 넣고 초순수 20mL를 각각

더하여 앞과 같은 방법으로 실험한 다음 용출된 NO_3^- -P와 PO_4^{3-} -N의 농도를 측정했다.

2.2.2. 흡착반응속도

NO_3^- -N($100\ \mu\text{M}$, $10\ \text{mM}$), PO_4^{3-} -P($100\ \mu\text{M}$, $10\ \text{mM}$) 인공수를 가지고 흡착반응속도 실험을 다음과 같이 실시했다. 7개의 200mL 삼각플라스크에 준설퇴적물과 $100\ \mu\text{M}$ NO_3^- -N 인공수를 1:10의 비율(2g:20mL)로 각각 넣은 다음 동시에 교반하다가 일정시간(10, 30, 40, 60, 80, 100, 120분) 간격으로 삼각플라스크를 교반기에서 꺼냈다. 나머지 자세한 실험과정은 “2.2.1. 흡착제 성능비교” 실험에서 기술한 바와 같다. $10\ \text{mM}$ NO_3^- -N, $100\ \mu\text{M}$ PO_4^{3-} -P, $10\ \text{mM}$ PO_4^{3-} -P 인공수를 가지고 동일한 흡착반응속도 실험을 각각 실시했다.

2.2.3. 등온흡착

NO_3^- , PO_4^{3-} 인공수의 이온강도를 각각 두 가지(0M, 0.01M NaCl)로 조절하여 등온흡착 실험을 다음과 같이 실시하였다. 11개의 200mL 삼각플라스크에 준설퇴적물과 11 가지 농도(0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 2, 3, 5, 7, 10mM)의 NO_3^- -N 인공수(0M NaCl)를 1:10의 비율(2g:20mL)로 각각 넣은 후, 2시간 동안 교반하여 평형에 이르도록 하였다. 평형에 도달하는 충분한 시간은 흡착반응속도 실험결과를 바탕으로 선택하였다. 나머지 자세한 실험과정은 “2.2.1. 흡착제 성능비교” 실험에서 기술한 바와 같다. NO_3^- (0.01M NaCl), PO_4^{3-} (0M, 0.01M NaCl) 인공수를 가지고 동일한 등온흡착 실험을 각각 실시했다.

2.2.4. pH에 따른 흡착특성 변화

세 가지 농도($100\ \mu\text{M}$, $1\ \text{mM}$, $10\ \text{mM}$)의 NO_3^- -N 인공수의 pH를 2~12로 조절하여 흡착실험을 각각 실시했다. 인공수의 pH는 HCl과 NaOH를 사용하여 조절하였고, 반응시간은 2시간으로 고정하였다. 나머지 자세한 실험과정은 “2.2.1. 흡착제 성능비교” 실험에서 기술한 바와 같다. 세 가지 농도($100\ \mu\text{M}$, $1\ \text{mM}$, $10\ \text{mM}$)의 PO_4^{3-} -P 인공수를 가지고 동일한 실험을 각각 실시했다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 준설퇴적물의 특성

준설퇴적물은 다공질이며 대부분(92%)의 입자크기가 $100\ \mu\text{m}$ 이하로 작았다. 양이온 교환능력은 $15.4\ \text{meq}/100\ \text{g}$ 로 높은 편이었고, Ca 함량도 26%로 높았다. pH_{PZC} 값은 5.1, pH는 8.3이었다. 유기물 함량은 11.3%로 일반토양보다 높았고, Cu($44.4\ \text{mg}/\text{kg}$), Cr($32.0\ \text{mg}/\text{kg}$), Zn($135\ \text{mg}/\text{kg}$) 농도가 높은 편이었다. 준설퇴적물의 분석방법 및 기타 물리화학적 특성은 본 연구실에서 이전에 발표한 논문에 자세히 설명되어있다(선 등, 2010).

3.2. 흡착제의 성능비교

NO₃⁻-N(50μM, 100μM), PO₄³⁻-P(50μM, 100μM) 인공수를 6가지 흡착제와 반응시킨 실험결과를 Table 1에 나타내었다. 준설퇴적물은 PO₄³⁻ 제거에 좀더 효과적이었다. 어떤 처리도 하지 않은 준설퇴적물은 NO₃⁻와 PO₄³⁻를 각각 61~64%, 77~78% 제거했다. 준설퇴적물을 열처리하면 효율이 높아질 것이라는 예상과 달리 NO₃⁻, PO₄³⁻ 제거율이 모두 감소했다. 900℃에서 열처리했을 때 NO₃⁻(55~58%), PO₄³⁻(52~61%)를 제거했다. 또한 준설퇴적물에 CaO나 MgO를 첨가했을 때 NO₃⁻ 제거율은 0%에 가까웠으나, PO₄³⁻ 제거율은 98%까지 증가했다.

준설퇴적물을 이용하여 NO₃⁻-N, PO₄³⁻-P를 제거하는데 있어서 농도(50μM, 100μM)에 따른 효율차이는 거의 없었다. 또한 앞에 언급한 열처리와 첨가제의 영향도 두 가지 농도에서 비슷하게 나타났다.

흡착제 없이 NO₃⁻, PO₄³⁻만을 삼각플라스크에 넣고 실시한 바탕실험 결과, 인공수에서 NO₃⁻, PO₄³⁻ 농도변화는 무시할 정도로 작았다. 반면에 흡착제에 대한 바탕실험 결과, 준설퇴적물로부터 용출된 NO₃⁻-N 농도는 10.7μM로 높게 나타났다. 이 결과는 NO₃⁻ 제거실험에서 제거효율을 계산할 때 음의 영향을 미칠 수 있다. 반면에 모든 흡착제로부터 용출되는 PO₄³⁻ 농도는 2.7μM 이하로 실험에 거의 영향을 미치지 않을 정도로 낮았다.

국내에서 해수로부터 영양염류를 제거하기 위해 황토와 상수슬러지를 살포한 연구가 진행된 적이 있다(김 등, 2002; 이 등, 2004). 황토를 1~10g/L 비율로 해수에 살포한 지 24시간 지났을 때 59~99%의 인이 제거되었으며 황토살포 농도가 증가할수록 제거효율이 높게 나타났다(김 등, 2002). 상수슬러지를 2g/L 비율로 해수에 첨가하여 연속교반하면 32~100%의 인이 제거가 되었고 상수슬러지 입자크기가 작을수록 제거율이 증가했다(이 등, 2004). 본 연구와 기존 연구의 실험조건이 다르기 때문에 연구결과를 직접 비교하기는 어렵지만 연안어장 준설퇴적물의 영양염류 제거율이 황토나 다른 흡착제에 비해 결코 낮지 않음을 확인할 수 있다.

3.3. 흡착 반응속도

두 가지 농도(100μM, 10mM)의 NO₃⁻-N, PO₄³⁻-P가 준설퇴적물에 흡착하는 반응속도 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 준설퇴적물에 대한 영양염류 흡착반응은 매우 빠르게 일어났다. 영양염류 종류 및 농도에 상관없이 네 가지 경우에 대한 모든 흡착반응이 10분 이내에 완료되었고, 이후 시간에는 흡착되는 NO₃⁻, PO₄³⁻ 양에 거의 변화가 없었다. 이 결과는 상수슬러지와 황토를 이용해서 해수에 녹아있는 약 10~20μM PO₄³⁻을 제거한 다른 연구자의 결과와 다르다(이 등, 2004). 상수슬러지 혹은 황토(2g)와 해수(1L)를 각각 혼합하여 30분~6시간 정도 연속교반했을 때 정상상태에 도달하였다. 입자크기가 작을수록 흡착반응이 완료되는데 걸리는 시간은 짧았다. 두 연구에서 반응완료 시간의 차이가 있는 것은 흡착제와 흡착물질의 비율, 흡착제에 포함된 광물질의 구성비 등이 다르기 때문이라고 판단되며 준설퇴적물을 이용한 영양염류의 흡착반응속도가 상당히 빠름을 확인할 수 있다.

평형상태에서 초기 NO₃⁻-N의 65%(100μM), 30%(10mM)가 준설퇴적물에 흡착되었고, 초기 PO₄³⁻-P의 87%(100μM), 47%(10mM)가 흡착되었다. PO₄³⁻의 높은 제거율은 다공성 준설퇴적물에 흡착되는 것과 높은 함량의 Ca과 반응하여 인산칼슘으로 침전하는 두 가지 기작으로 설명할 수 있다(선 등, 2010; Khelifi et al., 2002). 준설퇴적물에 포함된 높은 Fe(4wt%), Al(12wt%) 함량이 흡착반응을 뒷받침하며, Ca(26wt%) 함량이 침전반응을 뒷받침한다.

Table 1 Removal efficiencies of nitrate and phosphate by various adsorbents

Adsorbents	Removal efficiency (%)			
	NO ₃ ⁻ -N		PO ₄ ³⁻ -P	
	50μM	100μM	50μM	100μM
Dredged sediment	64	61	78	77
Dredged sediment + MgO	0	0	98	98
Dredged sediment + CaO	0	0	98	97
Dredged sediment with thermal treatment at 900℃	55	58	52	61
Dredged sediment with thermal treatment at 900℃ + CaO	0	0	96	94
Dredged sediment with thermal treatment at 900℃ + MgO	0	0	97	96

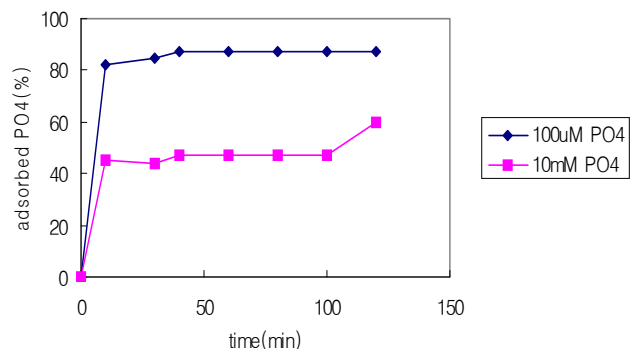
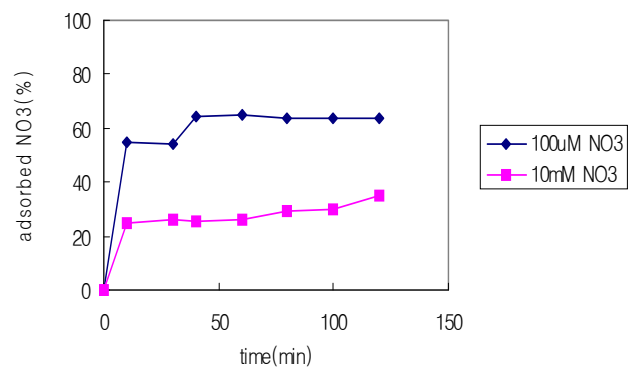


Fig. 1 Kinetics of the adsorption of nitrate and phosphate on the dredged sediment

3.4. 등온흡착

두 가지 이온강도에서 준설퇴적물에 대한 NO_3^- , PO_4^{3-} 의 등온흡착 실험결과를 Fig 2에 나타내었다. 이온강도의 크기에 상관없이 모든 실험조건에서 NO_3^- , PO_4^{3-} 용액의 농도가 증가함에 따라 흡착된 양이 계속 증가했다. 등온흡착 실험결과를 Langmuir 식과 Freundlich 식에 적용했을 때, 다음 Freundlich 식을 잘 만족한다는 결과를 얻었다.

$$S_s = m S_w^n \quad \text{or} \quad \log S_s = n \log S_w + \log m$$

S_s : 단위 준설퇴적물 질량당 흡착된 NO_3^- , PO_4^{3-} 의 양 (mmol/kg)

S_w : 평형상태 도달이후 용액에 남아있는 NO_3^- , PO_4^{3-} 농도 (mmol/L)

m : Freundlich 상수

n : 비선형도

Freundlich식과의 상관계수(R^2)는 0.99 이상이었으며, 이것은 준설퇴적물 표면에서 일어나는 NO_3^- , PO_4^{3-} 흡착반응이 Freundlich 등온흡착식으로 잘 설명됨을 의미한다. 일반적으로 Freundlich 식은 토양과 같이 불균질한 표면을 갖는 물질에서의 흡착반응에 잘 맞는다. 또한 이온강도가 증가함에 따라 흡착효율이 약간 감소했으나 큰 차이를 보이지는 않았다.

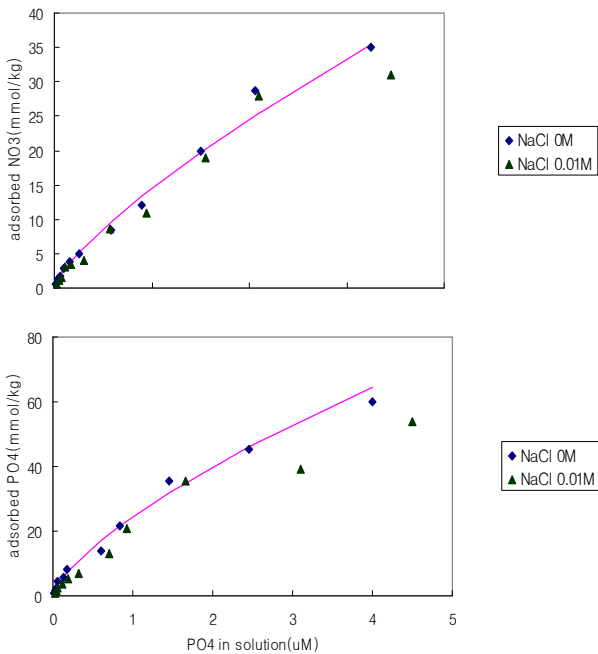


Fig. 2 Adsorption isotherms of nitrate and phosphate on the dredged sediment

3.5. pH에 따른 흡착특성 변화

NO_3^- , PO_4^{3-} 의 흡착반응에 대한 pH 영향을 초기 NO_3^- ,

PO_4^{3-} 농도를 세 가지로(100 μM , 1mM, 10mM) 달리해서 살펴 보았다. 토양 용액의 pH에 따라 토양 표면의 전하가 변하기 때문에 넓은 pH 범위(2~12)가 선택되었다. pH 변화에 따른 NO_3^- , PO_4^{3-} 흡착반응 결과가 Fig 3에 나타나있다. 실험에서 선택한 모든 pH(2~12), 모든 농도(100 μM , 1mM, 10mM)에서 PO_4^{3-} 의 흡착율이 NO_3^- 보다 높았고, 농도에 따른 흡착율 차이도 PO_4^{3-} 의 경우에 더 크게 나타났다. 세 가지 농도(100 μM , 1mM, 10mM)의 NO_3^- -N에 대해 pH에 따른 흡착효율 차이가 크지 않았고 일정한 경향을 나타내지 않았다. 그러나 PO_4^{3-} 의 제거율은 세 가지 농도에서 pH에 따라 동일한 경향을 보였고 실험한 pH 중 pH 4에서의 인 제거율이 다른 pH에서보다 낮았다.

기존연구결과에 의하면 pH는 PO_4^{3-} 제거속도와 메커니즘에 중요한 영향을 미친다. pH>8 일때는 화학적인 침전이 우세하고, pH<6 일때는 흡착반응이 우세하다고 알려져 있다(Lee et al., 1997; Khelifi et al., 2002). 상수슬러지를 이용하여 해수에서 인을 제거하는 실험에서는 pH 10에서의 인 제거율이 다른 pH(6~9)에서보다 더 높게 나왔다(이 등, 2004). 본 연구결과만으로 pH와 영양염류 제거 메커니즘의 관계를 규명하기는 어렵지만, 연구결과를 종합하면 일반적인 해수의 pH가 7.5~8.5 이므로 준설퇴적물을 바닷물에 살포할 경우 PO_4^{3-} 제거율이 매우 높고 NO_3^- 제거율도 상당히리라고 기대한다.

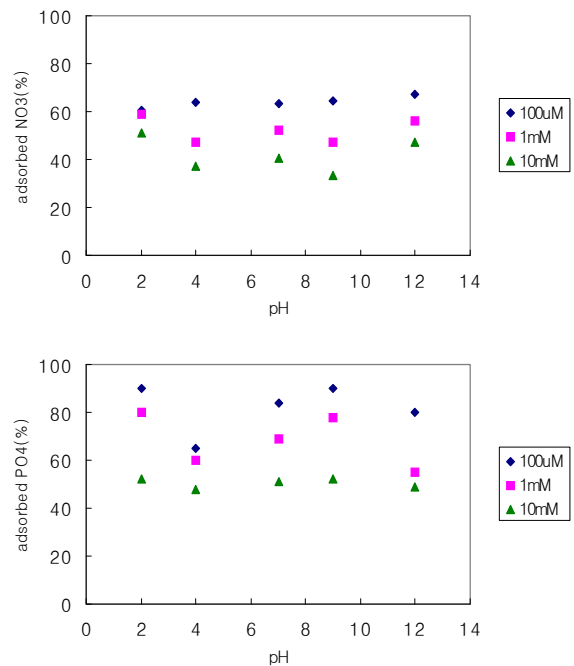


Fig. 3 Removal efficiencies of nitrate and phosphate for three initial concentrations (100 μM , 1mM, and 10mM) by the dredged sediment at various pHs

4. 결론

본 연구결과에 의하면 연안어장 준설퇴적물은 부영양화의

주원인이 되는 영양염(NO_3^- , PO_4^{3-})을 제거하는데 매우 효과적이다. $100\mu\text{M}$ NO_3^- -N, PO_4^{3-} -P을 각각 61%, 77% 제거했다. 준설퇴적물을 열처리하거나 첨가제를 넣는 것은 NO_3^- 제거율을 오히려 감소시켰다. 그러나 첨가제를 넣었을 때 PO_4^{3-} 제거율은 98%까지 높아졌다. 준설퇴적물에 의한 영양염류 흡착반응은 매우 빨랐고, 이온강도나 pH 변화에 크게 영향을 받지 않았다.

본 연구결과는 연안어장 준설퇴적물로 부영양화와 적조의 원인이 되는 영양염류를 효과적으로 제거할 수 있다는 데 그 의의가 있으며, 적조와 동시에 영양염류를 제거할 수 있어서 적조예방에도 매우 도움이 되기를 기대한다.

materials", J. Hazard. Mater., Vol. B112, pp. 155-162.

원고접수일 : 2012년 3월 22일
 심사완료일 : 2012년 7월 9일
 원고채택일 : 2012년 7월 12일

참 고 문 헌

- [1] 김정애, 정경훈, 최형일, 문경도, 이호령(2011), "참나무 탄화물을 이용한 질산성질소의 흡착 특성", 한국환경과학회지, 20권 2호, pp. 215-222.
- [2] 김평중, 허승, 윤성중(2002), "황토살포에 의한 해수중 영양염류의 흡착제거기구", J. Korean Fish Soc., 35권 2호, pp. 146-154.
- [3] 선영철, 김명진, 송영채, 고성정, 황응주, 조규태(2010), "연안어장 준설퇴적물을 이용한 *Cochlodinium polykrikoides* 제거", 대한환경공학회지, 32권 1호, pp. 53-60.
- [4] 신관우, 추연덕, 김금용, 류홍덕, 이상일(2011), "인 제거를 위한 흡착제로서 란타넘-황토 복합체의 흡착특성", 대한환경공학회지, 33권 2호, pp. 143-148.
- [5] 이영식, 박영태, 정정조(2004), "상수슬러지에 의한 해수중의 인 및 *Cochlodinium polykrikoides*의 제거 특성", 대한환경공학회지, 26권 2호, pp. 127-131.
- [6] Babatunde, A.O. and Zhao, Y.Q.(2010), "Equilibrium and kinetic analysis of phosphorus adsorption from aqueous solution using waste alum sludge", J. Hazard. Mater., Vol. 184, pp. 746-752.
- [7] Billen, G., Garnier, J., Deligne, C. and Billen, C.(1999), "Estimates of early-industrial inputs of nutrients to river systems: implication for coastal eutrophication", Sci. Total Environ., Vol. 243-244, pp. 43-52.
- [8] Khelifi, O., Kozuki, Y., Murakami, H., Kurata, K and Nishioka, M.(2002), "Nutrients adsorption from seawater by new porous carrier made from zeolitized fly ash and slag", Mar. Pollut. Bull., Vol. 45, pp. 311-315.
- [9] Lee, S. H., Vigneswaran, S. and Chung, Y.(1997), "A detailed investigation of phosphorus removal in soil and slag media", Environ. Technol., Vol. 18, pp. 699-710.
- [10] Öztürk, N. and Bektaş, T.E.(2004), "Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various