

《原著》

Birnessite와 Hydroxyapatite에 의한 납과 카드뮴 오염퇴적토의 독성저감 평가

이승배¹ · 정재웅¹ · 김영진² · 남경필^{1*}

¹서울대학교 건설환경공학부

²삼성물산주식회사 토목엔지니어링센터 물/환경팀

Toxicity Assessment of Pb or Cd Contaminated Sediments Amended with Birnessite or Hydroxyapatite

Seungbae Lee¹ · Jae-Woong Jung¹ · Young-Jin Kim² · Kyoungphile Nam^{1*}

¹Department of Civil and Environmental Engineering, Seoul National University

²Water & Env. Team, Civil ENV Center, Samsung C&T Corporation

ABSTRACT

The success of stabilization treatment in heavy metal contaminated sediment depends on the heavy metal bioavailability reduction through the sequestration of the heavy metals. This study was performed to assess the changes in the bioavailability of Pb or Cd in the Pb or Cd contaminated sediments by using birnessite and hydroxyapatite as stabilizing agents. The toxicity tests were carried out using a microorganism (*Vibrio fischeri*), an amphipod (*Hyalella azteca*) and an earthworm (*Eisenia foetida*). With *Vibrio fischeri*, the toxicities of both Pb and Cd were reduced by more than ten times in the presence of birnessite and hydroxyapatite compared to that of in the absence of birnessite and hydroxyapatite. The concentrations of Pb and Cd in the contaminated sediments were lethal to *Hyalella azteca*, however, in the presence of birnessite and hydroxyapatite more than 90%, on average, of *Hyalella azteca* survived. With *Eisenia foetida*, the bioaccumulated concentrations of both Pb and Cd were reduced by more than 75%, on average, lower with the addition of birnessite and hydroxyapatite to the contaminated sediments. These results show that the addition of birnessite and hydroxyapatite can reduce the bioavailability of Pb and Cd in contaminated sediments. In addition, the *in situ* and *ex situ* performance of birnessite and hydroxyapatite as stabilizing agents can be verified using the toxicity tests with *Hyalella azteca* and *Eisenia foetida*, respectively.

Key words : Heavy metal contaminated sediment, Stabilization, Bioavailability, Birnessite, Hydroxyapatite

1. 서 론

현재 우리나라에서는 하천 수로 정비 및 준설 등의 목적으로 퇴적토 처리에 대한 수요가 꾸준히 증가하고 있으며, 이에 따라 퇴적토 오염 처리 방안에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 산업 부산물로 배출된 중금속은 생태계 내에서 자연 분해되지 않고 호소 및 하천 등의 퇴적토에 축적되며, 퇴적토에 축적된 중금속은 환경 변화에 따라 탈착에 의해 수계로 재배출되거나 주변 생물체에게 흡수되어 중금속 오염퇴적토는 수생태계 내에서 오염물질

을 일시적으로 저장하는 잠재적인 오염원으로 간주되고 있다(Calmano et al., 1988, Campbell et al., 1988, Gao et al., 2003, Jenne, 1995). 비교적 최근에 이루어진 국내 일부 하천 및 해양 퇴적토에 대한 오염도를 조사한 자료에 의하면 미국의 퇴적물관리기준인 SQG (Sediment Quality Guidelines)를 상회하는 중금속 및 유기물질의 오염이 발견된 바 있으며, 특히 납과 카드뮴 등의 중금속은 호기성 조건으로 환경이 변화되면 용출될 우려가 있는 것으로 보고되었다(황경엽 등, 2007).

중금속으로 오염된 퇴적토로부터 수용체(생태계, 사람

*Corresponding author : kpnam@snu.ac.kr

원고접수일 : 2011. 4. 7 심사일 : 2012. 6. 20 게재승인일 : 2012. 6. 20
질의 및 토의 : 2012. 10. 31 까지

등)를 보호하는 방법에는 적극적으로 중금속을 제거하는 방법과 퇴적토와 함께 존재하는 중금속의 환경매질로의 이동을 제어함으로써 독성을 저감시키는 방법이었다. 전자는 퇴적토를 준설한 후 세척, 화학적 추출 등의 방법으로 흡착되어 있는 중금속을 제거하는 것이며, 이는 홍콩 구룡지구 퇴적토 정화 사업 등에서 사용된 바 있다 (DeDen et al., 2003). 오염원인 퇴적토를 불투수성 매질로 덮는 복토법(capping) (Palermo, 1998), 공극수의 흐름을 따라 오염물질이 확산되는 것을 차단·정화하는 투수성 반응벽체(PRB, permeable reactive barrier) (Puls et al., 1999) 설치 등은 후자에 속하는 원위치 기술이며, 이와 더불어 최근 미국을 중심으로 퇴적토에 존재하는 중금속을 안정화(stabilization)시킴으로써 그 독성을 저감시키는 공법이 연구되고 있다(Scheckel et al., 2011, Martin et al., 2008, Rijkenberg and Depree, 2010, Catalan et al., 2002, Myers and Zappi, 1992).

이러한 원위치 기술은 비용경제적일 뿐만 아니라 준설시 우려되는 수생태계 교란 등의 환경적 문제를 최소화시킬 수 있는 장점을 가지고 있다. 또한 안정화 공법이 준설된 오염 퇴적토를 대상으로 적용될 때는 안정화된 토사를 복토용 또는 건설재료 등의 용도로 재활용할 수도 있는 이점이 있으나, 이는 전함량추출법을 사용하는 토양환경보전법과 용출시험법을 사용하는 폐기물관리법의 적용 여하에 따라 달라질 수 있다.

안정화(stabilization)는 특정 흡착매질을 이용하여 퇴적토에 존재하는 오염물질의 탈착을 촉진시키고(Jho et al., 2011), 수용액 상으로 탈착된 중금속을 다시 강하게 흡착함으로써(Lee et al., 2011) 오염물질의 환경매질로의 유출과 독성을 저감시키는 방법이다. 실제 납으로 오염된 위스콘신 주 Fox강 퇴적토에 인산염, 석회석, 망간산화물을 혼합하여 사용한 안정화 공법이 적용된 사례가 있으며 (Renholds, 1998), 샌프란시스코 만 인근에서 다양한 유기오염물질을 대상으로 활성탄을 사용하여 안정화 공법의 현장 적용성을 평가한 사례가 보고되었다(Cho et al., 2007).

안정화 연구의 큰 틀은 오염 물질을 흡착시키는 안정화 매질의 성능 및 메커니즘에 관한 연구와 안정화 공법의 의해 적용에 따른 격리(sequestration) 효과 및 생물학적 이용성(즉, 독성) 저감에 관한 연구로 나눌 수 있다. 이 가운데 생물학적 이용성을 평가하는 연구는 안정화 처리의 현장 적용성을 평가한다는 의미에서 중요하다. 생물학적 이용성을 평가하는 수단은 화학적 분석을 통한 간접적 유추와 생물을 이용한 직접적인 영향을 살펴보는 것으로 나눌 수 있다(Lanno et al., 2004). 본 연구에서는 선행

연구를 통하여 중금속에 대한 안정화 성능이 입증된 birnessite와 hydroxyapatite를 이용하여 안정화에 따른 퇴적토 내 중금속의 생물학적 이용성을 평가하였다. 대상오염물질은 카드뮴과 납이며, 미생물인 *vibrio fischeri*, 저서성 대형무척추 동물인 *Hyaella azteca*, 붉은 지렁이류인 *Eisenia foetida*를 이용하여 독성 및 생물학적 이용성을 평가하였다.

2. 재료 및 실험 방법

2.1. 퇴적토 시료

본 연구에서 사용된 퇴적토는 한강 지류인 경안천에서 직접 채취하였으며, 자연 풍건시킨 뒤, 10번 체를 사용하여 자갈 및 이물질을 제거하였다. 준비된 시료는 상온에서 보관하였다. 퇴적토의 조성은 모래 42.6%, 실트 39.2%, 점토 18.2%이었으며, pH는 6.17, 전기전도도(electric conductivity, EC)는 0.36 dS/m, 양이온교환능(cation exchange capacity, CEC)는 1.68 cmol/kg 이었다. 총유기탄소량(total organic carbon, TOC)은 2.29%이었다. 이후 퇴적토를 납과 카드뮴으로 인공오염시켜 실험에 사용하였다. 용액과 퇴적토의 비율을 1:5(w/w)로 하여 1 mM Pb(NO₃)₂ 수용액 또는 30 mM Cd(NO₃)₂ 수용액에 퇴적토를 수침시켜 상온에서 4주간 간헐적으로 교반시키면서 흡착을 유도하였다. Acid Digestion(EPA method 3050B)에 의해 측정된 납과 카드뮴의 오염수준은 각각 25.08 mg/kg, 1.72 mg/kg인 것으로 나타났다.

2.2. 안정화 매질

Birnessite(δ -MnO₂)는 중금속과의 반응성이 우수한 망간산화물 중 하나로, 다양한 birnessite 제조법 가운데 McKenzie(1971)가 제안한 방법에 따라 실험실에서 제조하여 사용하였다. 제조 과정을 간략히 기술하면, 증류수 2.5 L가 든 비커에 과망간산칼륨(KMnO₄) 158.03 g(1 mol)을 넣고 교반시키면서 고온에서 용해시킨다. 여기에 HCl 용액(35%) 162.6 mL를 여러 번에 나누어 주입하며 15분 이상 반응시킨다. 반응이 완료된 시점에서 반응용액을 상온에서 냉각시킨 후, 1.2 μ m glass fiber filter(Whatman Inc.)로 여과시키고 filter paper를 증류수로 충분히 세척하여 용해된 보라색의 K⁺ 용액이 잔류하지 않도록 한다. Filter paper 위의 birnessite를 회수하여 완전 건조시킨 뒤, 곱게 갈아 200번 체(75 μ m)를 통과시켜 모은다. 준비된 birnessite는 상온에서 보관하고 사용하였다. 본 연구에 사용된 또 다른 안정화 매질인 hydroxyapatite

(Ca₅(PO₄)₃(OH))는 Sigma-Aldich Inc.에서 제조된 분말상을 이용하였다.

2.3. *Vibrio fischeri* 독성 실험

Microtox®(Model 500 Analyzer, SDI Inc., DE, USA)는 해수중 발광성 미생물(luminescent bacterium)인 *Vibrio fischeri*를 이용하여 독성 물질의 영향에 따른 미생물군의 치사 정도를 발광량을 통해 분석할 수 있는 장비로, *Vibrio fischeri*와 오염퇴적물이 들어 있는 큐벳을 발광량을 측정할 수 있는 hole에 넣어 발광량을 측정하는 장치이다. 이를 이용하여 중금속 오염퇴적물 및 안정화 매질의 독성을 측정하였으며, 실험은 modified Basic Solid-Phase Test(mBSPT) 방법을 사용하였다(Campisi et al., 2005). 각각 1 mM의 납과 카드뮴 용액을 이용하여 4주간의 인공 오염시킨 퇴적토 7g에 35 mL의 diluent solution (35 g/L NaCl solution)을 넣고 상온에서 24시간 동안 교반시켜 평형상태(equilibrium state)가 되도록 하였다. 이 시료에 birnessite 또는 hydroxyapatite 0.35 g(퇴적토 전체 중량의 5%)을 주입하여 교반시킨다. 교반 중인 시료에서 1 mL을 채취하여 13회에 걸쳐 단계별 희석(희석배수 2.0)을 수행하였다. 활성화 시킨 *Vibrio fischeri* 10 µL를 각각의 2 mL 큐벳에 넣는다. 이때 각각의 초기발광량(I₀)을 측정된 뒤, 단계별로 희석시킨 각 샘플들을 500 µL씩 큐벳에 주입한 후 곧바로 발광량(I_m)을 측정하여 고체상에 의한 간접 영향을 고려한 기준발광량을 도출하였다. 각 샘플의 독성 영향에 따른 발광량(I_t)은 실험 시작으로부터 15분 경과 후에 각각 측정하였다.

2.4. *Hyaella azteca* 독성 실험

퇴적토에 서식하는 저서성대형무척추동물로서 담수종 단각류(amphipod)인 *Hyaella azteca*를 선정하여 독성실험을 수행하였으며, 실험법은 USEPA에서 제공하는 Test Method 100.1(*Hyaella azteca* 10-d Survival Test for Sediments)을 참조하였다(USEPA, 2000). 실험에 사용된 퇴적토 시료는 앞서 서술한 방법과 동일하게 중금속을 인공오염 시켰으며 오염퇴적토에 첨가한 안정화 매질 비율도 퇴적토 중량의 5%로 동일하게 구성하였다. 구체적인 실험 방법은, 먼저 400 mL 폴리프로필렌 비커(polypropylene beaker)에 100 mL의 퇴적토 또는 퇴적토와 안정화 매질(birnessite 또는 hydroxyapatite)을 담고 175 mL의 담수(hardness 95 mg/L as CaCO₃, alkalinity 65~70 mg/L as CaCO₃, pH 8.0-8.3)를 넣고 실험을 개시할 인큐베이터에서 3일간 실험조건의 평형상태를 유도하였다. 구체적인 실험조건은 Table 1과 같으며 실험 시작으로부터 10일 뒤 육안으로 운동성을 띄는 생존 개체수를 세어 측정하였다. *Hyaella azteca* 독성 실험은 4회 반복으로 이루어졌다.

2.5. *Eisenia foetida* 생체축적 실험

*Eisenia foetida*를 이용한 생축적량 평가실험은 Test No. 207: Earthworm, Acute Toxicity Tests(OECD, 1984)를 참고하여 진행하였다. 납 또는 카드뮴으로 인공오염시킨 퇴적토 시료 200 g을 birnessite 또는 hydroxyapatite 10 g과 함께 500 mL 유리용기에서 넣은 뒤, 증류수 100 mL 넣고 3일간 수침시켰다. 준비된 시료는 최종적으로 함유수 35%가 되도록 수분량을 조절하였다. 실험에 이용할

Table 1. Experimental conditions for the 10-day sediment toxicity test with *Hyaella azteca* (USEPA, 2000)

Parameters	Conditions
Temperature	23 ± 1°C
Light quality	Wide-spectrum fluorescent lights
Illuminance	About 500 lux
Photoperiod	Light : Dark = 16 h : 8 h
Sediment volume	100 mL
Overlying water volume	175 mL
Renewal of overlying water	2 volume additions/day
Age of organisms	7- to 14-day old at the start of the test
Number of organisms/chamber	10
Feeding	YCT food (1.0 mL/chamber/day)
Aeration	None (unless dissolved oxygen in overlying water drops below 2.5 mg/L)
Overlying water	culture water (hardness 95 mg/L as CaCO ₃ , alkalinity 65~70 mg/L as CaCO ₃ , pH 8.0-8.3)
Endpoint	Survival

지렁이(*Eisenia foetida*)는 실험 시작 하루 전에 빈 살레로 꺼내어 놓아 굶기고 내장에 먹이 등의 잔류물이 없도록 배설을 유도한 뒤, 퇴적토 시료 당 7마리씩을 투입하였다. 지렁이가 성장하면서 퇴적토 내의 유기물을 충분히 이용하도록 하기 위하여 지렁이 먹이(Magic Products Inc.)는 3일에 한번씩 약 0.05 g 씩 최소한으로 공급하였다. 지렁이 성장 조건은 20°C 항온기에서 광주기(photoperiod)를 24시간 중 16시간 동안 인공 조명이 비추도록 설정하였으며, 광량은 500 lux로 일정하게 하여 2주간 배양하였다. 배양 2주 후 지렁이를 회수하여 실험 시작 때와 마찬가지로 24시간 동안 먹이를 주지 않고 빈 살레에 꺼내어 놓아 배설을 유도하고, 진공동결건조기(Vacuum Freeze Dryer, SFDSF06, SAMWON, Korea)를 이용하여 -85°C에서 24시간 동안 건조시켰다. 건조가 완료된 샘플에 HNO₃ 용액 5 mL을 넣고 7시간 동안 상온에서 반응시킨 뒤, 90°C에서 2시간 동안 증탕하면서 산분해를 하였다. 산분해된 샘플에 추가적으로 2 mL 과산화수소(30%)를 넣고 90°C에서 30분간 반응을 시킨 뒤 상온에서 충분히 식히고, 50 mL 증류수로 희석하여 0.45 µm GHP(hydrophilic polypropylene) membrane syringe filter를 통과시키는 방법으로 잔류 부유물을 제거하였다. 필터를 통과한 용액의 증류수 농도는 원자흡광광도계(atomic absorbance spectrophotometer, AA-7000, SHIMADZU, Tokyo, Japan)를 이용하여 측정하였다. *Eisenia foetida* 생체축적 실험은 3회 반복으로 이루어졌다.

결과 및 고찰

3.1. Birnessite와 hydroxyapatite의 흡착 특성

본 연구진은 선행연구를 통하여 안정화 매질로서 birnessite와 hydroxyapatite의 흡착 성능 및 화학적 결합 안정성에 대해서 이미 검증한 바 있다(Lee et al., 2011). 안정화 매질 1 g에 대하여 각각 농도를 달리한 Pb(NO₃)₂ 또는 Cd(NO₃)₂ 수용액(pH 5.0)에 대하여 등온흡착실험을 진행하여, birnessite는 납에 대하여 362 mg/g, 카드뮴에 대하여 122 mg/g, hydroxyapatite는 납에 대하여 222 mg/g, 카드뮴에 대하여 133 mg/g의 최대흡착량을 갖고 있음을 확인하였다. 또한 TCLP와 sequential extraction과 같은 용출 실험을 수행한 결과, 납과 카드뮴을 흡착한 birnessite와 hydroxyapatite는 기준치 이하의 용출능과 안정적인 흡착 강도를 가지고 있는 것으로 분석되었다(Lee et al., 2011).

Table 2. Toxicity for *Vibrio fischeri* in sediment samples

Samples	IC ₅₀ (mg/L)	TU (100/IC ₅₀)
Pristine		
Sediment	4.86 × 10 ³	2.06 × 10 ⁻²
Pb-spiked		
Sediment	1.04 × 10 ²	9.60 × 10 ⁻¹
Sediment w/ Birnessite	1.87 × 10 ³	5.35 × 10 ⁻²
Sediment w/ Hydroxyapatite	1.24 × 10 ⁴	8.09 × 10 ⁻³
Cd-spiked		
Sediment	1.60 × 10 ³	6.23 × 10 ⁻²
Sediment w/ Birnessite	2.79 × 10 ⁴	3.58 × 10 ⁻³
Sediment w/ Hydroxyapatite	ND	ND

* ND = Not Determined

3.2. 미생물(*Vibrio fischeri*)를 이용한 독성 평가

*Vibrio fischeri*를 이용한 독성 평가 결과는 Table 2와 같다. 독성 결과는 IC₅₀(half-maximal inhibitory concentration)으로 정량화하였으며, 독성 결과를 쉽게 비교하기 위해 100을 IC₅₀으로 나눈 독성값(toxicity unit, TU)을 이용하여 정리하였다(Table 2). 일단 안정화 매질인 birnessite와 hydroxyapatite를 오염 퇴적토에 첨가시킨 실험 결과와 그렇지 않은 실험 결과와 비교하면 안정화 매질에 의해 독성이 10배 이상 감소함을 확인할 수 있었다. 납으로 오염시킨 퇴적토의 독성(TU = 9.60 × 10⁻¹)이 birnessite가 존재할 때 5.35 × 10⁻², hydroxyapatite가 존재할 때 8.09 × 10⁻³으로 감소하였다. 또한 카드뮴으로 오염시킨 퇴적토의 독성(TU = 6.23 × 10⁻²)이 birnessite로 처리한 경우 3.58 × 10⁻³으로 낮아짐을 확인할 수 있었고, hydroxyapatite로 처리한 경우에는 독성 정도가 미비하여 IC₅₀을 결정할 수 없었다.

미생물을 이용한 독성실험결과를 해석하는데 있어 한 가지 유의해야 할 사항은, 증류수를 인위적으로 오염시키지 않은 퇴적토(pristine sediment)의 경우, 사전 오염도 평가에서 비교적 높은 수준의 독성(TU = 2.06 × 10⁻²)을 보였다는 점이다. 그 원인은 Microtox solid phase toxicity test 실험 방법의 한계에 있다고 사료된다. 본 연구에 사용된 mBSPT 방법은 고체상을 포함하는 샘플에서 초기 발광량을 기준으로 하여 독성 물질을 포함한 샘플의 발광량을 비교함으로써 독성을 평가하게 되는데, 이 때 고체상에 의한 탁도 및 색이 결과에 영향을 주는 것으로 알려진 바 있다(Campisi et al., 2005). 퇴적토 시료의 경우, 미세입자의 부유 및 교란으로 인해 발광량이 균일하게 측정되기 어려운 상황이라고 판단된다. 이러한 실험 상의 한계로 인해, 본 연구에서는 미생물을 이용한 solid-phase

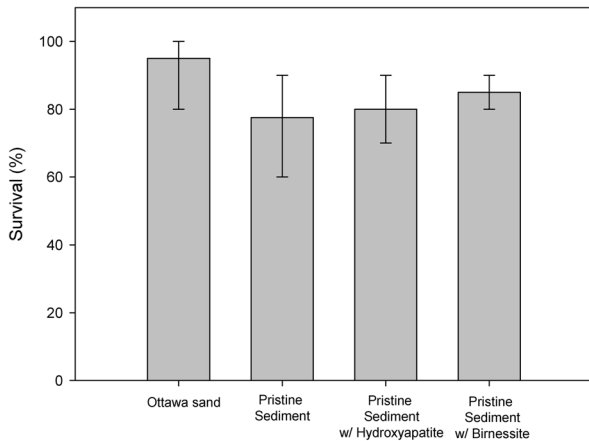


Fig. 1. Effect of stabilizing agents (i.e. birnessite and hydroxyapatite) on survival of *Hyalella azteca*.

toxicity test 결과를 단각류, 지렁이 등을 이용하여 다시 확인해 보았다.

3.3. 단각류(*Hyalella azteca*)를 이용한 독성 평가

수생태계 내 퇴적토의 독성을 평가하기 위하여 실제 퇴적토를 터전으로 살아가는 수저 생물종을 이용하였다. 담수종 단각류(amphipod) *Hyalella azteca*는 타 수서생물에 비해 중금속에 대한 민감도가 높아 중금속 독성 평가의 대표생물로 사용된다(USEPA, 2000). 본 실험에 앞서 수행된 원퇴적토의 독성 및 안정화 매질에 의한 독성 영향을 살펴보기 위한 실험의 결과는 Fig. 1과 같다. 원퇴적토의 경우 control로 이용된 Ottawa sand와 비교하여 생존율이 떨어지긴 하지만 생존율이 약 80% 이상으로 독성 영향이 크지 않은 것으로 보인다. 또한 원퇴적토에 안정화 매질을 넣은 경우, 원퇴적토와 비슷한 수준 또는 약간의 생존율 증가 경향을 보였다. 이는 birnessite와 hydroxyapatite는 *H. azteca*의 독성에 영향을 주지 않으며, 오히려 원퇴적토 내의 미량 독성물질에 의한 독성을 저감시키는 효과가 있는 것으로 사료된다.

인공오염 퇴적토로만 진행한 실험에서는 생존한 개체가 전혀 없었다(Fig. 2). 그러나, birnessite와 hydroxyapatite를 이용한 안정화 처리 시, *H. azteca*의 생존율이 급격히 상승함을 확인할 수 있었다(Fig. 2). 안정화 매질로 birnessite를 이용한 결과를 보면 납 오염 퇴적토의 경우 100%(± 0.0), 카드뮴 오염퇴적토에서는 92.5%(± 9.57)의 생존율을 보였다. 또한 hydroxyapatite를 이용한 경우에도 납 오염퇴적토에 대하여 95%(± 10.0), 카드뮴 오염퇴적토에 대하여 92.5%(± 5.0)의 생존율을 보였다. *H. azteca*의 독성 발현은 퇴적토 내 오염물질의 전함량보다 공극수에

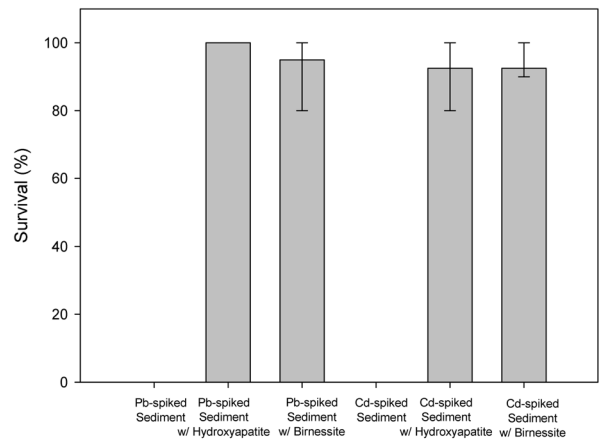


Fig. 2. Survival of *Hyalella azteca* in Pb- or Cd-spiked sediment in the presence or absence of birnessite and hydroxyapatite as a stabilizing agent (No *Hyalella azteca* was survived in Pb- or Cd-spiked sediment sample).

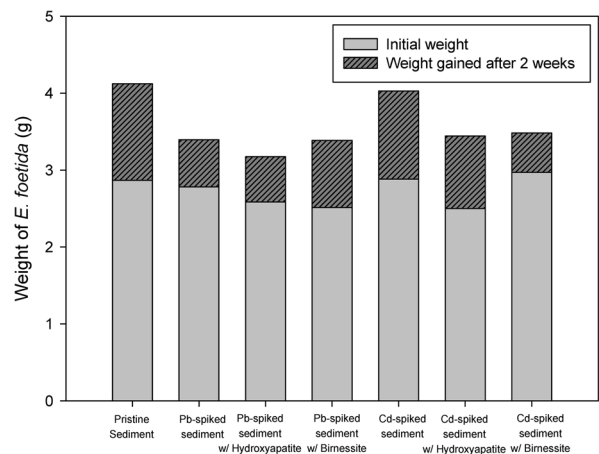


Fig. 3. Growth of *Eisenia foetida* during the bioaccumulation experiments. (weight of *Eisenia foetida* is the total weight of seven earthworms in each experiment group).

서의 오염물질 농도와 관계가 깊고(Hawthorne et al., 2007), 중금속에 의한 생물 독성 영향은 Cd^{2+} 와 Pb^{2+} 같은 자유이온상에서 가장 크다고 알려져 있다(Bryan and Langston, 1992). 이 연구 결과를 이용하여 유추하면, 안정화 처리에 의한 급격한 생존율의 상승은 납/카드뮴과의 결합력이 우수한 birnessite와 hydroxyapatite가 오염퇴적토로부터 공극수로 용출되는 자유이온형태의 중금속을 흡착하고 격리(sequestration)시킴으로써 가능했을 것으로 사료된다.

3.4. 지렁이(*Eisenia foetida*)를 이용한 생물축적 평가

지렁이를 이용한 실험은 중금속으로 오염된 퇴적토를

준설한 후 토양과 혼합해서 또는 단독으로 건설재료, 농업용 등의 용도로 사용할 때, 그 안정성을 확인하기 위해 수행되었다. 실험이 진행된 2주간의 지렁이의 성장을 살펴본 결과는 Fig. 3과 같다. 안정화 처리의 유무와 상관 없이 모든 중금속 오염퇴적토에서 *Eisenia foetida*의 성장이 확인되었다. 중금속 오염퇴적토에서의 성장률은 오염되지 않은 퇴적토에서의 성장 정도와 비교하여 다소 작으나 크게 차이가 나지 않는 수준이었으며 *Eisenia foetida*의 성장률은 1.17배에서 1.44배였다. 이를 통해 본 실험의 중금속 오염 수준이 *Eisenia foetida*의 성장에 큰 영향을 주지 않을 정도의 수준임을 확인할 수 있었다.

Fig. 4와 Fig. 5는 각각 납과 카드뮴 오염퇴적토에서 안정화 처리 유무에 따른 *Eisenia foetida*의 생축적량을 나타낸 그래프이다. 원퇴적토에서 성장시킨 지렁이는 중금속의 체내 축적량이 거의 없는 것으로 나타났다. 오염되지 않은 퇴적토에서의 납 축적량은 $1 \mu\text{g/g}$ 이하로 측정 가능 수준 이하였으며, 카드뮴 축적량 또한 $6.6 \mu\text{g/g}$ 으로 경미하였다. 반면 오염시킨 퇴적토의 경우 중금속 축적량은 높은 증가를 보였다. 납 오염퇴적토에서 성장시킨 *Eisenia foetida* 체내 납 축적량은 $156.5 \mu\text{g/g-worm}$ 에서 $272.4 \mu\text{g/g-worm}$, 카드뮴 오염퇴적토에서는 $293.0 \mu\text{g/g-worm}$ 에서 $380.6 \mu\text{g/g-worm}$ 으로 많은 다량의 중금속이 축적됨을 확인할 수 있었다. 하지만 동일한 조건에서 안정화 매질인 birnessite와 hydroxyapatite를 첨가한 경우 약 72%에서 98%의 중금속 축적량 감소를 보였다. 구체적으로 납 오염퇴적토에 대한 *Eisenia foetida* 체내 축적량이 birnessite로 처리 시 $25.6 \mu\text{g/g-worm}$ 에서 $44.8 \mu\text{g/g-worm}$, hydroxyapatite로 처리 시 $4.15 \mu\text{g/g-worm}$ 에서 $26.4 \mu\text{g/g-worm}$ 으로 나타났다. 또한 카드뮴 오염퇴적토에 대한 축적량은 birnessite로 처리 시 $32.1 \mu\text{g/g-worm}$ 에서 $41.5 \mu\text{g/g-worm}$, hydroxyapatite로 처리 시 $83.5 \mu\text{g/g-worm}$ 에서 $104.1 \mu\text{g/g-worm}$ 으로 나타났다. hydroxyapatite 추가 시의 중금속 생축적량을 비교해보면, 납 오염퇴적토에서는 처리 전과 비교하여 납 축적량이 약 90% 감소하였으나(Fig. 4), 카드뮴 오염퇴적토에서는 hydroxyapatite 첨가에 따른 카드뮴 축적량의 감소 비율이 약 75%로 상대적으로 감소 비율이 적었다(Fig. 5). 카드뮴 축적량 감소 비율이 납에 비해 낮은 것은 hydroxyapatite에 의한 생물학적으로 이용 가능한 카드뮴의 감소비율이 납에 비해 더 낮기 때문이며, 이는 납과 카드뮴의 탈착률의 차이로 설명할 수 있다. Hydroxyapatite에 흡착된 중금속은 다시 탈착이 되기도 하는데, 탈착된 중금속은 용존상으로 존재하여 생물학적으로 이용 가능하다. 이 때, 카드뮴은 납에

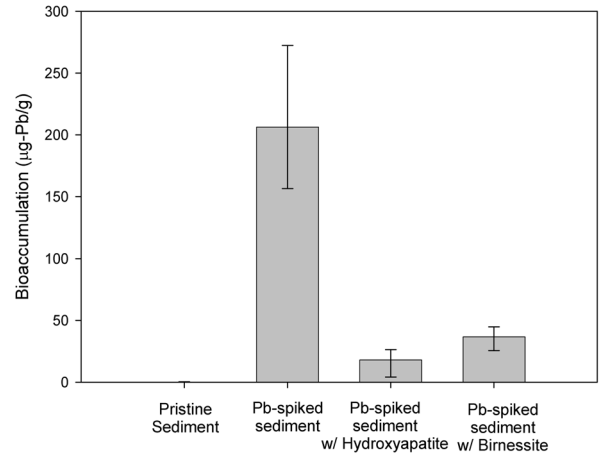


Fig. 4. Bioaccumulation of Pb in *Eisenia foetida* in the presence of birnessite or hydroxyapatite. In pristine sediment without Pb spiking, bioaccumulated concentration of Pb was less than $1.0 \mu\text{g-Pb/g}$.

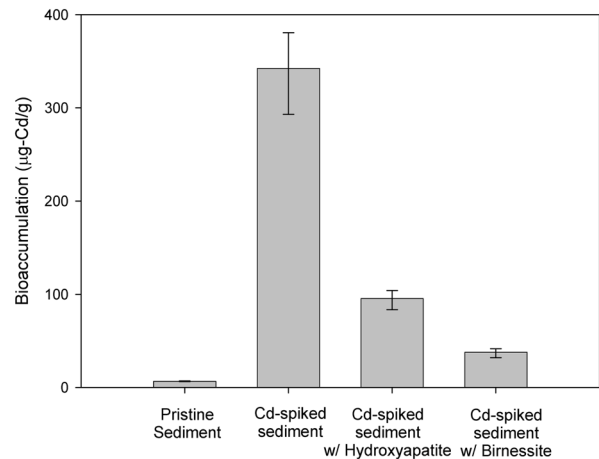


Fig. 5. Bioaccumulation of Cd in *Eisenia foetida* in the presence of birnessite or hydroxyapatite.

비해 탈착이 더 잘 일어나며(Chen et al., 2010), 이 때문에 카드뮴의 생물학적으로 이용 가능한 비율이 납에 비해 상대적으로 높아지는 것이다.

4. 결 론

납 또는 카드뮴 오염퇴적토에 대한 birnessite와 hydroxyapatite가 안정화 매질로서 독성 및 생물학적 이용성 저감 정도를 평가하기 위해 *Vibrio fischeri*, *Hyaella azteca*, *Eisenia foetida*를 이용한 실험을 수행하였다. 저서성무척추동물인 *Hyaella azteca*를 이용한 실험에서는 치사 수준의 오염퇴적토를 birnessite와 hydroxyapatite로

처리 시 90% 이상의 생존 조건으로 변화시킴을 확인할 수 있었고, 이를 통해 원위치(*in situ*)에서 퇴적토 내 중금속의 생물학적 이용성을 저감시키는 기술로서 높은 효율을 보일 것으로 사료된다. 붉은 지렁이과의 *Eisenia foetida*를 이용한 생축적량 평가 결과에서 birnessite와 hydroxyapatite에 의하여 중금속 오염퇴적토에서의 중금속 축적량을 25% 수준 이하로 저감시킴을 확인할 수 있었고, 이는 birnessite와 hydroxyapatite를 이용한 안정화 공정이 위치외(*ex situ*) 처리 조건에서도 생물학적 이용성 저감에 효과적임을 시사한다.

사 사

본 연구는 환경부의 토양, 지하수 오염방지기술개발사업인 GAIA(Geo-Advanced Innovative Action) Project의 지원을 받아 수행되었습니다. 서울대학교 공학연구소의 기술적 지원에도 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- 황경엽, 박성열, 백원석, 정제호, 김영훈, 신원식, 이남주, 황인성, 2007, 낙동강 퇴적물 내 중금속 존재 형태 및 용출 가능성, 상수도학회지, **21**(1), 113-122.
- Bryan, G. and Langston, W., 1992, Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review, *Environ. Pollut.*, **76**(2), 89-131.
- Calmano, W., Ahlf, W., and Forstner, U., 1988, Study of metal sorption/desorption processes on competing sediment components with a multichamber device, *Environ. Geol.*, **11**(1), 77-84.
- Campisi, T., Abbondanzi, F., Casado-Martinez, C., DelValls, T., Guerra, R., and Iacondini, A., 2005, Effect of sediment turbidity and color on light output measurement for Microtox Basic Solid-Phase Test, *Chemosphere*, **60**(1), 9-15.
- Catalan, Lionel J.J., Merlière, Emmanuel and Chezick, Christine, 2002, Study of the physical and chemical mechanisms influencing the long-term environmental stability of natrojarosite waste treated by stabilization/solidification, *J. Hazard. Mater.*, **94**(1), 63-88.
- Chen, J., Wang, Y., Zhou, D., Cui, Y., Wang, S., and Chen, Y., 2010, Adsorption and desorption of Cu(II), Zn(II), Pb(II), and Cd(II) on the soils amended with nanoscale hydroxyapatite, *Environ. Prog. Sustain. Energy*, **29**(2), 233-241.
- Cho, Y., Smithenry, D., Ghosh, U., Kennedy, A., Millward, R., Bridges, T., and Luthy, R., 2007, Field methods for amending marine sediment with activated carbon and assessing treatment effectiveness, *Mar. Environ. Res.*, **64**(5), 541-555.
- DeDen, M., Johnson, K., Stevens, C., Amiran, M., and Wilde, C., 2003, Ex situ remediation of Hong Kong marine sediments using BioGenesis washing technology, *Remediation of Contaminated Sediments-2003*, Battelle Press, Venice, Italy.
- Gao, Y., Kan, A., and Tomson, M., 2003, Critical evaluation of desorption phenomena of heavy metals from natural sediments, *Environ. Sci. Technol.*, **37**(24), 5566-5573.
- Hawthorne, S.B., Azzolina, N.A., Neuhauser, E.F., and Kreitinger, J.P., 2007, Predicting bioavailability of sediment polycyclic aromatic hydrocarbons to *Hyalella azteca* using equilibrium partitioning, supercritical fluid extraction, and pore water concentrations, *Environ. Sci. Technol.*, **41**(17), 6297-6304.
- Jho, E.H., Lee, S.B., Kim, Y.J., and Nam, K., 2011, Facilitated desorption and stabilization of sediment-bound Pb and Cd in the presence of birnessite and apatite, *J. Hazard. Mater.*, **188**(1-3), 206-211.
- Lanno, R., Wells, J., Conder, J., Bradham, K., and Basta, N., 2004, The bioavailability of chemicals in soil for earthworms, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **57**(1), 39-47.
- Lee, S., An, J., Kim, Y.-J., and Nam, K., 2011, Binding strength-associated toxicity reduction by birnessite and hydroxyapatite in Pb and Cd contaminated sediments, *J. Hazard. Mater.*, **186**(2), 2117-2122.
- Martina, W.A., Larsona, S.L., Felta, D.R., Wrightb, J., Griggasa, C.S., Thompsonc, M., Concad, J.L., and Nestler C.C., 2008, The effect of organics on lead sorption onto Apatite IITM, *Appl. Geochem.*, **23**(1), 34-43.
- McKenzie, R., 1971, The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese, *Mineral. Mag.*, **38**(296), 493-502.
- Myers, T.E. and Zappi, M.E., 1992, Laboratory evaluation of stabilization/solidification technology for reducing the mobility of heavy metals in New Bedford Harbor superfund site sediment, Gilliam, T. M., *Stabilization and solidification of hazardous, radioactive, and mixed wastes*, ASTM, Philadelphia, PA, USA.
- OECD, 1984, Test No. 207: Earthworm, Acute Toxicity Tests, OECD Publishing.
- Palermo, M.R., 1998, Design considerations for *in situ* capping of contaminated sediments, *Water Sci. Technol.*, **37**(6-7), 315-321.
- Puls, R.W., Blowes, D.W., and Gillham, R.W., 1999, Long-term performance monitoring for a permeable reactive barrier at the US Coast Guard Support Center, Elizabeth City, North Carolina, *J. Hazard. Mater.*, **68**(1-2), 109-124.
- Renholds, J., 1998, *In situ* treatment of contaminated sediments, US EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response, Tech-

nology Innovation Office, Washington, D.C., USA.

Rijkenberg, Micha J.A. and Depree, Craig V., 2010, Heavy metal stabilization in contaminated road-derived sediments, *Sci. Total. Environ.*, **408**(5), 1212-1220.

Scheckel, Kirk G, B. Williams, Aaron G, Dermott, GregoryMc, Gratson, David, Neptune, Dean and Ryan, James A.,

2011, Lead speciation and bioavailability in apatite-amended sediments, *Appl. Environ. Soil. Sci.*, **2011**, 1-8.

USEPA, 2000, Methods for measuring the toxicity and bioaccumulation of sediment-associated contaminants with fresh water invertebrate, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., USA.