

세척기반처리에 의한 해양오염퇴적물에 함유된 유기 오염물질 제거 공정 중 중금속 처리 가능성

Treatability of Heavy Metals in the Washing Technology of Marine Sediments Contaminated with Organic Matter

심영섭*^{***} · 김경련*[†] · 김석현*^{***}

Young Sub Sim*^{***} · Kyoung Rean Kim*[†] · Suk Hyun Kim*^{***}

*한국해양과학기술원 · **과학기술연합대학원대학교

*Korea Institute of Ocean Science and Technology · **University of Science and Technology

(Received December 8, 2014; Revised December 17, 2014; Accepted December 26, 2014)

Abstract : Treatability of heavy metals in marine sediments contaminated with mainly organic matter was investigated on the basis of washing technology using oxidizers and surfactants. Sediment samples were collected at N area which expected for remediation project of contaminated marine sediment. For additives, hydrogen peroxide (H₂O₂) and Tween-80 were used at oxidizer and non-ionic surfactant, respectively. In experiments, sediments was mixed with sea water at the ratio of 1 : 3 than H₂O₂ (1 M, 3 M, 4 M, 5 M) and Tween-80 (0.05%) were added. Samples were gathered at following reaction time (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 min and 24 h). Total Organic Carbon (TOC) was 55.2% at the conditions of 5 M H₂O₂ + 0.05% Tween-80 24 h. Hence total heavy metals were Cu 29.5%, Zn 42.3%, Cd 73.0% and bioavailable heavy metals were Cu 60.0%, Zn 77.7%, Cd 90.2% at the conditions of 5 M H₂O₂ + 0.05% Tween-80 10 min. The correlations for between bioavailable metals (Cu, Zn, Cd) and TOC were significant (Cu, Zn, Cd; r² = 0.94, 0.85, 0.69, respectively).

Key Words : Contaminated Marine Sediments, Remediation, Heavy Metals, Additives, Washing Technology

요약 : 본 연구에서는 해양오염퇴적물의 유기 오염물질을 제거하기 위한 세척기반처리 공정 중 중금속 특히 생물이용이 가능한 중금속 부분(Bioavailable Heavy Metal)의 동시 처리 가능성에 대해 평가하였다. 해양오염퇴적물 정화사업 대상인 N해역에서 퇴적물을 채취하여 본 연구의 시료로 사용하였다. 세척기반처리 공정에서 첨가제로는 산화제인 과산화수소(H₂O₂)와 비이온 계면활성제(Tween-80)를 사용하였다. 퇴적물과 해수의 고액비는 1 : 3이며 과산화수소의 농도 1 M, 3 M, 4 M, 5 M과 0.05% Tween-80을 첨가하여 각 반응 시간(10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80분, 24시간) 조건에서 시험하였다. 그 결과 총유기탄소(Total Organic Carbon, TOC) 제거 효율은 5 M + 0.05% Tween-80 24시간에서 최대 55.2%로 나타났다. 중금속 총 함량(Total Heavy Metals)은 구리(Cu), 아연(Zn), 카드뮴(Cd) 각각 29.5, 42.3, 73.0%의 제거 효율로 5 M + 0.05% Tween-80 10분에서 가장 좋은 제거효율을 보였다. 생물이용이 가능한 중금속 부분의 경우도 Cu, Zn, Cd에서 각각 60.0, 77.7, 90.2%로 5 M + 0.05% Tween-80 10분에서 가장 좋은 효율을 나타내어 유기물 처리 공정에서의 Cu, Zn, Cd 등 일부 중금속의 동시 제거 가능성을 확인하였다. 총유기탄소 함량과 생물이용이 가능한 중금속 부분의 상관분석 결과 제거 된 Cu, Zn, Cd은 r²값이 0.94, 0.85, 0.69로 좋은 상관관계를 보여주었다.

주제어 : 해양오염퇴적물, 정화 · 복원, 중금속, 첨가제, 세척처리기술

1. 서론

제 1차 경제개발 5개년 계획 이후 급격한 산업화와 인구 증가에 따른 공업 폐수와 생활하수 유입 등 다양한 이용목적 때문에 국내 연안 퇴적물은 유기물과 중금속 등에 복합적으로 오염되어 있다.¹⁾ 현재까지도 오염해역의 정화가 원활하지 않아 전국 연안의 많은 해역퇴적물이 오염기준을 초과하고 있기 때문에 해양오염퇴적물의 정화 · 복원이 시급한 실정이다.²⁾ 국내 · 외 해양오염퇴적물 정화기술은 오염물질의 정화 메커니즘이 유사한 토양정화기술을 일부 수정 보완하여 사용되고 있다.³⁾ 해양오염퇴적물은 염분을 함유하여 염소이온(Cl⁻)에 의한 화학적 · 생물학적 처리에 제한이 될 수 있으며, 해역별 특성에 따라 점토(Clay), 미사질(Silt) 및 사질(Sand) 등 다양한 입경으로 구성되어 있어 토양에 비해

입자의 크기가 작기(육상토양, 75 μm 이하 10% 미만) 때문에 표면적 증가로 인한 오염물질의 물리적 · 화학적 결합이 용이하여 오염도가 상대적으로 증가한다.⁴⁾ 그러므로 해양오염퇴적물에 토양정화기술을 적용하기에는 기술적인 한계가 있다.

세척 처리 기술은 오염된 토양에 첨가제를 첨가하여 산화 · 환원반응, 결합구조 파괴, 추출 등 오염물질을 정화하는 방법이다. 주로 쓰이는 첨가제로는 과산화수소(H₂O₂), 과망간산칼륨(KMnO₄), 오존(O₃), 과황산나트륨(Na₂S₂O₈) 등이 사용된다.⁵⁾ 특히 과산화수소의 경우 토양이나 퇴적물에 침철광, 적철광, 자철광 같은 광물수산기(oxyhydroxide minerals)들이 다량 포함되어 있기 때문에 토양이나 퇴적물에 과산화수소를 주입 시 추가적인 철염을 주입하지 않더라도 펜톤 반응과 같은 촉매반응인 유사-펜톤반응이 일어나게 된다.⁶⁾

[†] Corresponding author E-mail: kyoungrean@kiost.ac Tel: 031-400-6185 Fax: 031-408-4493

그리고 강력한 hydroxyl radical의 과산화수소 분해는 유기 화합물의 확산속도를 조절하여 비 특이성 산화반응을 하며⁷⁾ 오염토양이나 퇴적물에 함유된 유기오염물질을 정화할 수 있어 최근 많은 연구가 되고 있다.^{8,9)} 현재 저자 등도 마찬가지로 세척기반처리의 오염 정화 특성과 한계를 평가하여 분리 및 세척기반공정을 이용한 유기물과 중금속의 제거 메커니즘에 기초한 상용 정화 기술을 개발 중에 있다.¹⁰⁾

따라서 본 연구에서는 해양오염퇴적물의 정화를 위한 전체 기술 개발 과정 중 유기물 제거 공정인 유사-페톤반응(Fenton-like reaction)을 이용하여 유기물을 제거하였을 때 중금속의 동시 저감 가능성을 평가하여 이런 기술이 해양오염 퇴적물 정화 사업 현장에서 적용될 경우 중금속의 동시 제거를 통한 후단의 고도 처리의 부하를 줄이기 위한 공정개발의 기초자료로써 제시하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료채취

해양오염퇴적물 정화사업이 예정된 해역 중 N해역¹¹⁾에서 2012년 1월 22일과 2014년 1월 21일 두 번에 걸쳐 각각 3개의 정점에서 대략 1 ton의 해양 퇴적물을 채취하였다. 해양 퇴적물은 반 빈 그랩 퇴적물 채취기(Van Veen Grab Sampler)를 이용하여 표층 퇴적물을 채취한 뒤 대형 플라스틱 컨테이너에 담아 퇴적물을 균질하게 혼합하고 뚜껑을 닫아 밀봉하였다. 채취한 시료는 냉장 보관하여 실험실로 운반한 후 1 mm의 체(Sieve)를 이용하여 협잡물을 제거한 뒤 다시 냉장 보관하였다.

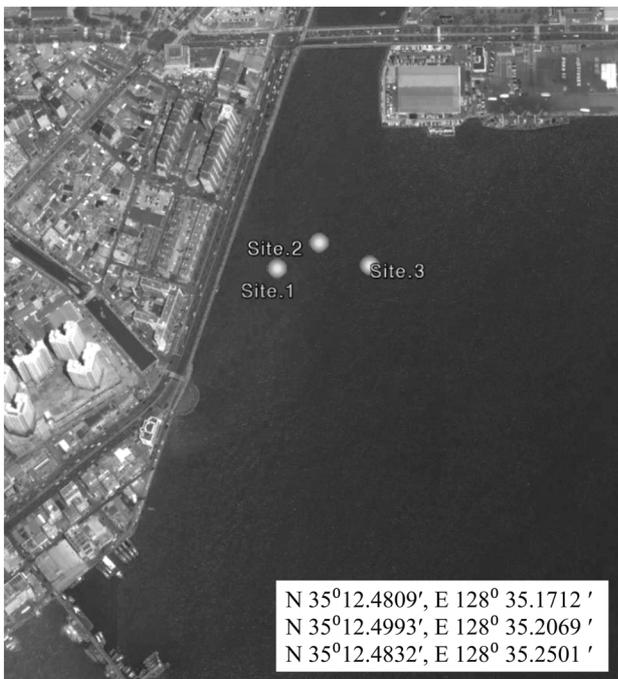


Fig. 1. Sampling sites of N area.

2.2. 해양 퇴적물 세척기반처리 공정

2.2.1. 첨가제

첨가제는 산화제(과산화수소; H₂O₂, Dae-Jung, Reagent grade)와 비 이온 계면활성제(Tween-80, Sigma-Aldrich, Reagent grade)를 사용하였다. 과산화수소의 농도의 범위는 1 M, 3 M, 4 M, 5 M로 변화를 주었고, Tween-80은 0.05%의 농도를 사용하였다. 반응시간은 10분, 20분, 30분, 40분, 50분, 60분, 70분, 80분, 24시간으로 하여 반응시간에 따른 유기물과 중금속 제거 정도를 알아보았다.

2.2.2. 실험 방법

유효용적 18 L의 반응조(스테인리스 강; Stainless Steel)에 퇴적물 시료(습중량 7.5 kg)를 넣어준 뒤 퇴적물(고상)과 해수(액상)의 비율을 1:3으로 하였다. 첨가제는 조건에 따라 과산화수소와 비 이온 계면활성제를 급격한 반응이 일어나는 것을 방지하기 위해 일정시간 동안 넣어주었다. 반응 동안 첨가제가 완전하게 혼합될 수 있도록 교반하였다. 첨가제 주입 후 각 반응 시간(10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80분, 24시간)에 따라 부시료를 일정량 채취하고 바로 원심분리기(VS-6000CFI)를 이용하여 3,200 rpm에서 10분 동안 분리하여 상등액은 버리고 고상을 분리하였다. 분리된 고상은 반응잔류물을 제거하기 위하여 3차 증류수를 이용하여 3번 씩 세척, 원심분리 과정을 거쳐 동결건조하여 균질화한 후 보관하였다.

2.3. 분석 방법

2.3.1. 일반 항목

함수율(Water Contents), 강열감량(Ignition Loss, IL), 화학적산소요구량(Chemical Oxygen Demand, COD), 산휘발성 황화물(Acid Volatile Sulfides, AVS)은 해양환경공정시험기준¹²⁾에 따라 분석하였고, 입도는 균질화 된 시료를 자동 체질기(Vibratory Sieve Shaker, Fritsch, Germany)를 이용하여 1 mm 이상, 1 mm~500 μm, 500 μm~250 μm, 250 μm~125 μm, 125 μm~63 μm, 63 μm~32 μm, 32 μm 이하의 입경 별로 분리하였다.

총유기탄소는 시료 0.5 g의 무게를 측정 후 20 mL 유리 vial에 담는다. 무기탄소를 제거하기 위하여 1 M 염산(Reagent grade, Merck Co., Germany) 10 mL를 넣어준 뒤 전기 오븐에서 105 °C로 건조시킨다. 건조된 시료를 데시케이터(desiccators)에 넣어 방냉 후 무게를 측정한다. 3~10 mg 정도를 전자저울(METTER TOLEDO, MX5)로 측정하여 주석캡슐(Thermo, TIN Capsule)로 싸서 원소 분석기(Thermo Scientific, Flash EA1112 CHNS/O Analyzers)로 측정하였다. 검량선 작성을 위한 표준물질은 Aspartic acid (Thermo)를 사용하였다. 표준물질 1941B (National Institute of Standards and Technology of USA)를 동일한 실험 조건에서 분석하여 검증하였으며, 회수율(recovery)은 96.4~96.6%로 나타났다.

2.3.2. 중금속 총 함량(Total Heavy Metals)

시료 20 mg을 고압용 테플론 용기(Teflon Bomb)에 담은 후 질산(HNO₃)과 과염소산(HClO₄)을 넣어준 뒤 뚜껑을 닫고 가열판 위에서 약 180℃로 12시간 동안 용해시키고 산을 날려 보낸다. 고체화된 시료를 다시 질산과 불산(HF)을 넣고 뚜껑을 닫은 후 다시 한번 약 180℃에서 12시간 동안 가열한다. 용해된 시료는 산을 날려 보낸 뒤 1% 질산으로 녹여 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP-MS, Thermo X series)로 측정하였다. 시약은 모두 Merck Co. (Germany)의 Suprapur grade로 사용하였다. 표준물질 MESS-3 (National Research Council Canada)와 NIST-2702 (National Institute of Standards and Technology of USA)을 시료와 같은 방법으로 분석하여 회수율을 검증하였다(Table 1).

2.3.3. 단일시약 추출법(Single Extraction Method)

퇴적물 내 중금속 존재 형태는 가용성(soluble), 교환가능성(exchangeable), 유기성(organic), 산화물(oxide) 그리고 잔류물(residual)의 상태로 존재하며 생물이용도와 인위적인 오염을 평가하는 방법으로는 연속추출법(sequential extraction methods)과 단일시약 추출법이 사용된다. 이 중 연속추출법에 비해 분석 시간과 절차가 상대적으로 간단한 단일시약 추출법¹³⁾을 사용하여 생물이용이 가능한 중금속 부분을 평가하였다. 단일시약 추출법에서 사용하는 여러 가지 시약(EDTA, 염산, 질산, 아세트산 등)중에서 1 M 염산을 이용한 추출법이 국외에서도 권장되고 있으며^{14,15)} 좋은 민감도를 나타내므로 1 M 염산을 이용한 단일시약 추출법을 통

한 생물이용이 가능한 중금속을 평가하였다.¹⁶⁻¹⁸⁾

분석은 퇴적물 1 g과 1 M 염산을 20 mL w/v의 비로 잘 혼합하여 상온에서 orbital shaker를 이용하여 4시간 동안 반응시킨 후 상등액을 0.45 μm 필터로 여과하였다. 여과용액을 1% 질산으로 희석하여 ICP-MS로 분석하였다. 표준물질 MESS-3을 시료와 같은 방법으로 분석하여 72.6~108.9%의 회수율을 검증하였다.¹⁵⁾

2.4. 시료의 특성

2.4.1. 입도

해양오염퇴적물 정화 기술에 있어서 입자의 크기는 가장 우선시 고려해야 할 특성 중 하나로 입경이 작아질수록 표면적이 증가하므로 오염물질들이 흡착 또는 결합하기가 쉬워 오염도는 상대적으로 증가한다. N해역의 입도는 125 μm 이상의 퇴적물 3.3%, 125 μm~63 μm의 퇴적물 11.2%, 63 μm~32 μm의 퇴적물 16.6%, 32 μm 이하의 퇴적물은 68.9%로 나타났다. N해역의 퇴적물은 미사질과 점토가 85.5%로 대부분 미세입자로 구성되어 있는 것으로 나타났다(Table 2).

2.4.2. 부영양화 관련 평가 항목

N해역 퇴적물 내 강열감량은 13.7%, 화학적 산소요구량은 41.2 mg/g, 산취발성황화물은 4.7 mg/g, 총 유기탄소는 2.8%로 나타났다. 이 결과를 토대로 N해역 퇴적물의 부영양화 관련 물질 오염도를 평가하기 위하여 항목별 오염도¹²⁾에 따라 부영양화정화지수(CI_{ET})를 산정하였다. 그 결과 부영양화정화지수(CI_{ET})가 11로 정화·복원 기준값인 6보다 높은 값을 나타내어 부영양화 관련하여 퇴적물의 정화 처리가 필요한 것으로 나타났다(Fig. 2).

Table 1. Comparison of analytical of MESS-3 and NIST 2702 with certified values

CRM	Certified values	Measured values	Recoveries (%)
MESS-3 (mg/kg)			
Cu	33.9 ± 1.6	33.5 ± 1.0	99
Zn	159 ± 8	154 ± 4	97
Cd	0.24 ± 0.01	0.31 ± 0.03	129
NIST 2702 (mg/kg)			
Cu	117.7 ± 5.6	115.7 ± 1.9	98
Zn	485.3 ± 4.2	449.5 ± 13.4	97
Cd	0.817 ± 0.011	0.963 ± 0.036	118

Table 2. Fraction of particle size

Particle size	Fraction (%)
> 1 mm	0.1
> 500 μm	0.1
> 250 μm	0.5
> 125 μm	2.6
> 63 μm	11.2
> 32 μm	16.6
< 32 μm	68.9

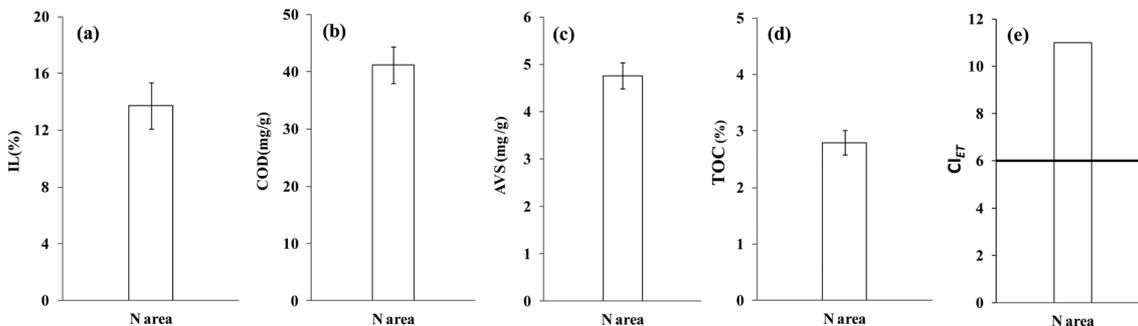


Fig. 2. Characteristic of eutrophication relation elements: (a) Ignition loss (IL), (b) Chemical oxygen demand (COD), (c) Acid volatile sulfide (AVS), (d) Total organic carbon (TOC) and (e) eutrophication decontamination factor (CI_{ET}).

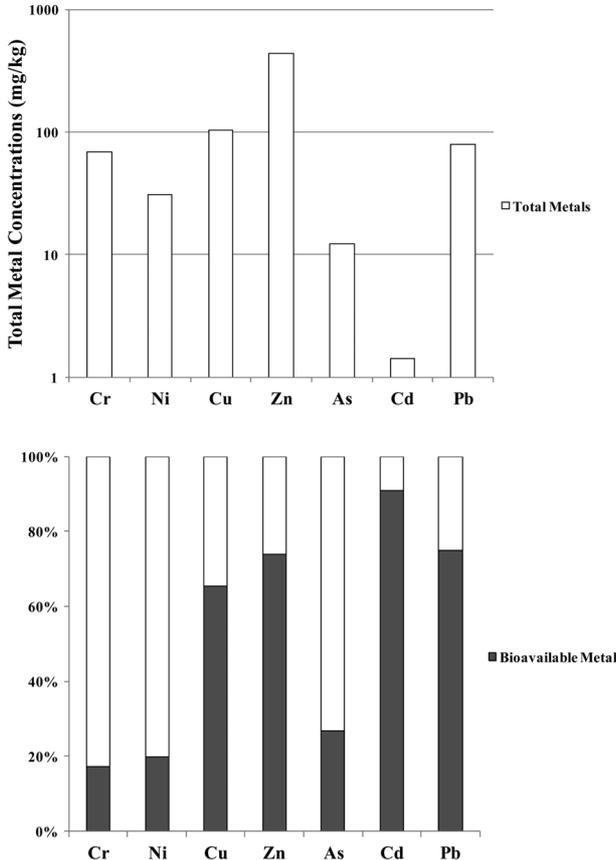


Fig. 3. Total metals concentrations and bioavailable metal portion of total metals.

2.4.3. 중금속 총 함량(Total Heavy Metals)

N해역 표층 퇴적물의 중금속의 농도는 Zn가 429.77 mg/kg으로 가장 높았으며, Cu 106.56 mg/kg, Pb 79.42 mg/kg, Cr 70.97 mg/kg, Ni 29.77 mg/kg, As 12.48 mg/kg, Cd 1.41 mg/kg의 순으로 나타났다.

또한 단일시약 추출법을 이용한 생물이용이 가능한 중금속은 총 중금속에 비해 Pb이 80.0%로 가장 많은 부분을 차지하고 있었고, Cd 76.0%, Zn 64.8%, Cu 54.7%, Ni 20.2%, As 20.0%, Cr 15.1% 순으로 나타났다.

3. 연구 결과 및 고찰

3.1. 세척기반처리 후 시료의 특성

3.1.1. 부영양화 관련 평가 항목

세척기반처리 후 부영양화 관련 평가 항목에 대해 분석 및 국내 기준¹¹⁾과 비교하였다. 강열감량은 조건1 (1 M + 0.05% Tween-80)에서 18.3~22.5%(평가점수 3), 조건2 (3 M + 0.05% Tween-80)에서 26.8~34.7%(평가점수 3), 조건3 (4 M + 0.05% Tween-80)에서 28.8~38.1%(평가점수 3), 조건4 (5 M + 0.05% Tween-80)에서 34.6~51.2%(평가점수 3)로 제거되었고, 조건4실험의 10분에서 51.2%로 가장 좋은 제거율을 보였다. 실험 전 후 평가점수는 모두 3으로 기준농도 15%

미만이었지만 조건4의 10분에서 최저 농도 6.4%로 기준농도 5%(평가점수 0)에 가까운 값을 나타내었다.

화학적 산소량의 경우 조건1의 실험에서 3.6~7.3%(평가점수 6)로 약간의 감소가 일어났으며, 조건2에서 15.5~35.5%(평가점수 4, 24시간에서 2), 조건3에서 16.2~42.3%(평가점수 4, 24시간에서 2), 조건4에서 49.3~62.6%(평가점수 1~2)로 제거 되었다. 조건4의 60분에서 62.6%으로 가장 큰 제거율을 보였다.

총유기탄소의 경우 조건1에서는 -0.2~5.9%로 제거가 되지 않았으며, 조건2에서 6.6~27.0%, 조건3에서 12.5~35.8%, 조건4에서 39.0~55.1% 제거되는 것을 볼 수 있었다. 조건2와 조건3의 경우 시간이 지남에 따라 24시간까지 계속적으로 감소하였고, 조건4에서는 10분까지 급격히 감소하여 10분까지의 변화율이 45.3%로 가장 크게 나타났다. 이 실험 결과로 조건2 이상의 H₂O₂의 농도와 최소 10분의 처리시간에서 부영양화 관련 물질의 정화가 가능한 것으로 판단된다.

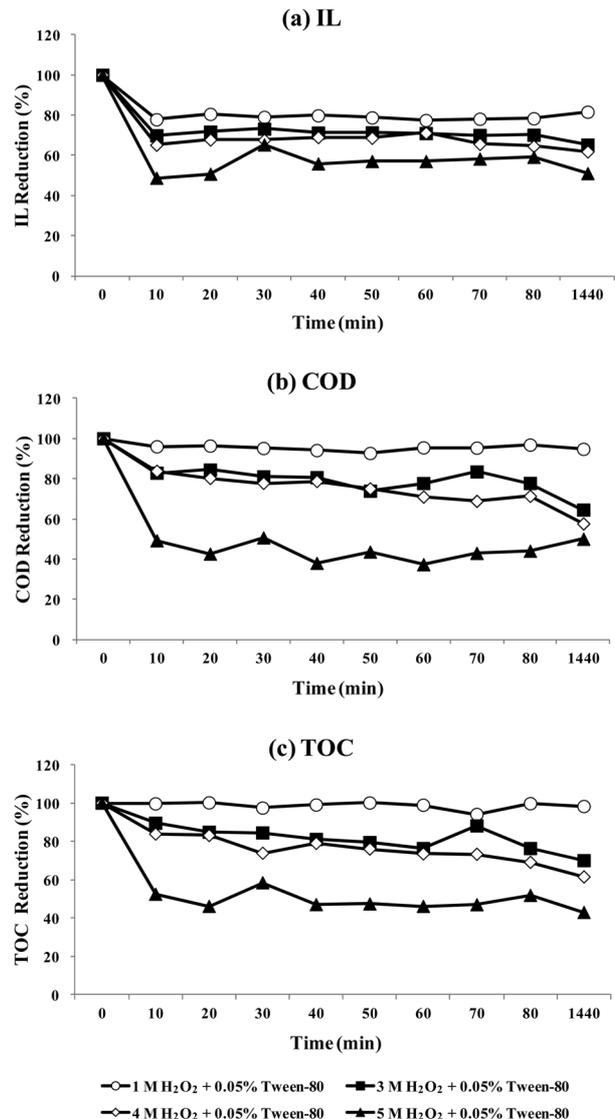


Fig. 4. Reduction of eutrophication elements after washing technology in treatment time: (a) IL, (b) COD and (c) TOC.

3.1.2. 중금속 총 함량(Total Heavy Metals)

중금속 총 함량의 경우 농도와 시간에 따른 제거율을 볼 수 있었는데, Cu는 조건1에서는 0%로 제거가 되지 않았으며, 조건2에서는 3.4~17.2% 조건3에서 2.0~22.5%, 조건4에서 21.2~31.3%의 제거 효율을 보였다. Zn은 조건1에서 0%로 제거되지 않았으며, 조건2에서 6.0~40.4%, 조건3에서 14.8~40.4%, 조건4에서 33.8~43.6%의 제거 효율을 보였다. Cd은 조건1에서 0%로 제거되지 않았으며, 조건2에서 36.9~72.3%, 조건3에서 52.6~73.7%, 조건4에서 66.0~74.5%의 제거 효율을 보였다. Cu, Zn, Cd 모두 조건2와 3에서 처리 시간에 따라 제거율이 점점 증가하는 것을 볼 수 있고, 조건4에서는 10분에 가장 빠르게 반응하여 제거된 뒤 처리 시간이 지나도 변화율이 크지 않은 것을 볼 수 있었다. 조건2와 3에서는 24시간 후 가장 좋은 제거 효율을 나타내었고, 조건4에서는 10분에서 가장 좋은 시간 대비 처리 효율을 볼 수 있었다. 이 실험 결과 주로 유기물을 제거하는 과산화수소 세척처리 공정에서도 Cu, Zn, Cd의 동시 처리가 가능할 것으로 판단되며 2차 처리 또는 추가 공정을 이용할 경우 Cu, Zn, Cd을 제외한 나머지 중금속의 제거를 중심으로 설계하여 공정의 부하를 줄이거나 효율을 증대시킬 수 있을 것으로 판단된다.⁴⁾

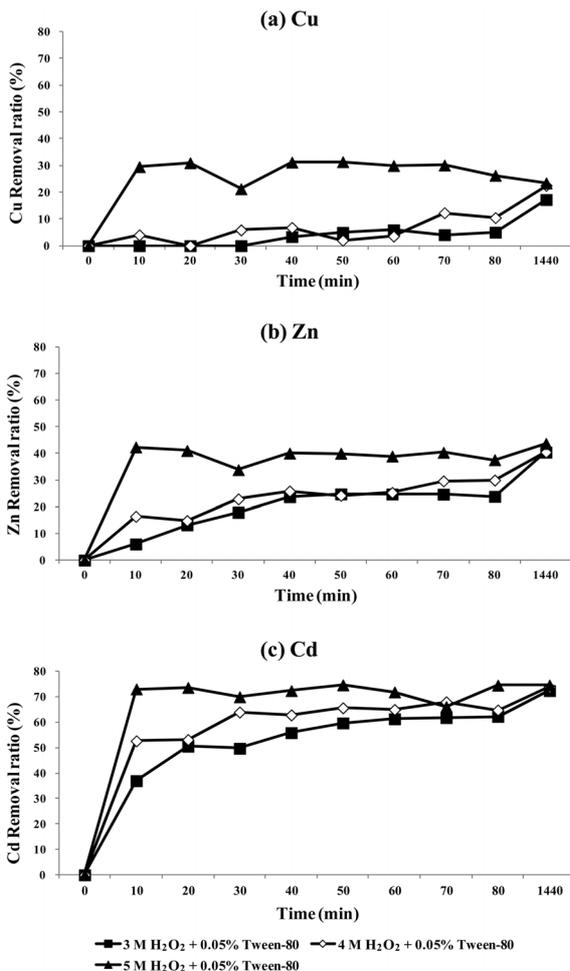


Fig. 5. Removal ratio of total metals after washing technology in treatment time: (a) Cu, (b) Zn and (c) Cd.

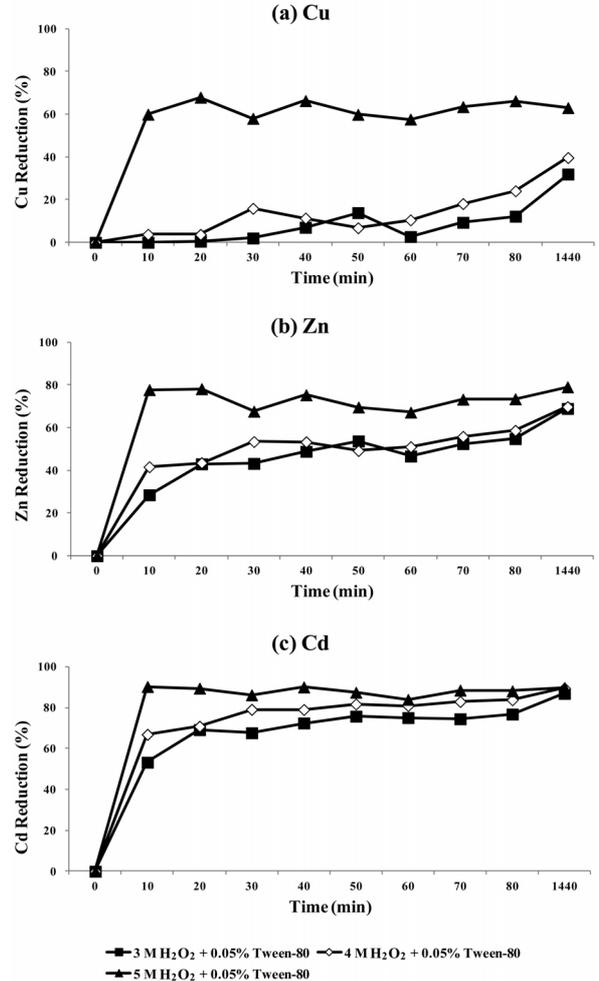


Fig. 6. Removal ratio of bioavailable metals after washing technology in treatment time: (a) Cu, (b) Zn and (c) Cd.

3.1.3. 단일시약 추출법에 의한 1 M 염산추출부분

생물이용이 가능한 중금속 또한 농도와 시간의 따른 제거율을 볼 수 있었다. 각각 Cu는 조건2에서 0.5~31.9%, 조건3에서 3.7~39.6%, 조건4에서 57.6~67.9%, Zn은 조건2에서 28.5~68.9%, 조건3에서 41.6~69.7%, 조건4에서 67.2~79.0%, Cd은 조건2에서 53.2~86.8%, 조건3에서 66.8~89.4%, 조건4에서 83.9~90.1%의 제거 효율을 보여 Cu, Zn, Cd 모두 조건4에서 가장 좋은 효율을 나타내었다.

3.2. 유기물 제거와 생물이용 가능한 중금속 제거와의 관계

유기물 제거 공정에서 중금속의 동시 저감 가능성을 평가하기 위하여 총유기탄소와 생물이용 가능한 중금속의 상관관계를 SPSS package for windows (Version 13.0, SPSS, Chicago, IL)를 이용하여 Pearson 상관계수를 구하여 판단하였다($\alpha = 0.05$). Cu는 $r^2 = 0.94$, Zn은 $r^2 = 0.85$, Cd은 $r^2 = 0.69$ 로 높은 양의 상관관계를 볼 수 있었다. 이는 유기물이 분해되면서 결합구조가 깨져 높은 안정화를 이루기 위해 organic ligand와 결합하려는 성질이 강한 생물이용이 가능한

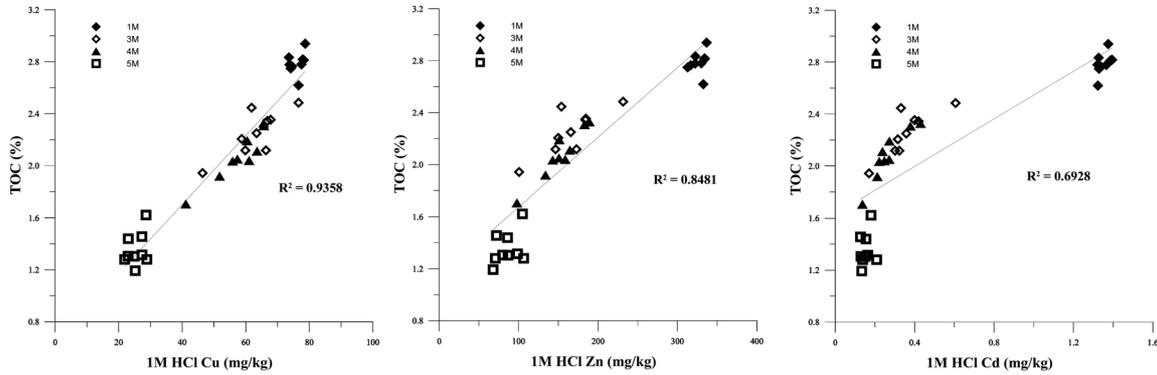


Fig. 7. Correlation of total organic carbon and bioavailable metal after washing technology in treatment time (n = 36).

중금속(Cu, Zn, Cd)이 용출되어 저감되었음을 보여준다.^{19,20)}

3.3. 국내 환경 기준과 비교

국내 환경 기준¹¹⁾과 세척기반 처리 후 중금속 총 함량을 비교하였다. Cu는 초기농도가 기준2 (108 mg/kg)에 가까운

농도 104 mg/kg에서 최대 80 mg/kg의 농도로 감소하였고, Zn은 초기농도가 기준2 (410 mg/kg)를 초과하는 439 mg/kg에서 최대 247 mg/kg으로 기준1에 가까운 농도로 감소하였고, Cd은 초기농도가 기준1 (0.68 mg/kg)을 초과하는 1.43 mg/kg에서 최대 0.36 mg/kg으로 기준1을 넘지 않는 농도로 감소하였다. 이 실험의 결과로 세척기반처리 공정으로 유기오염물질과 일부 중금속오염도를 동시에 저감시킬 수 있으며, 국내 해양오염퇴적물에 적용이 가능할 것으로 판단된다.

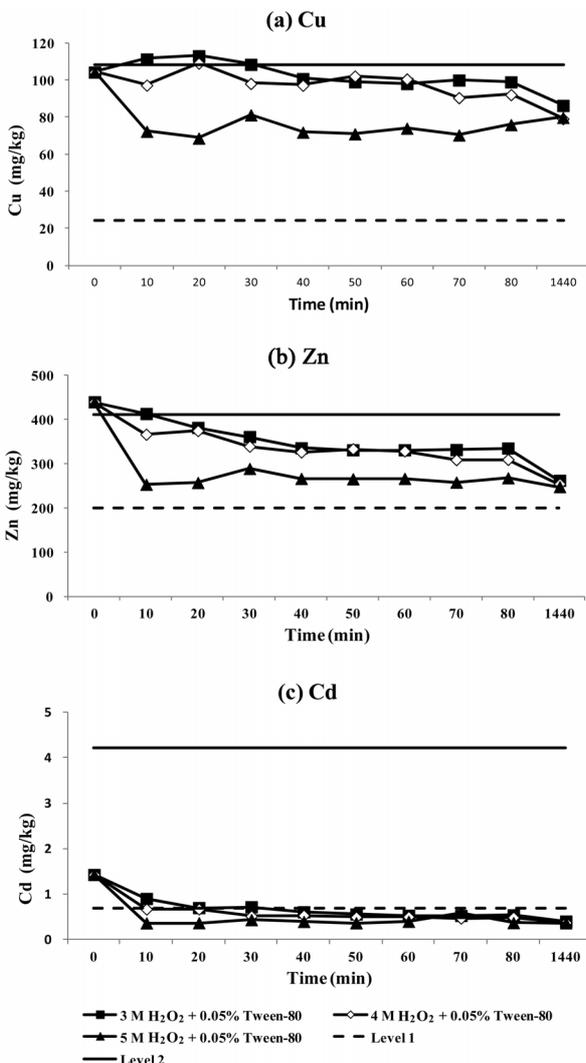


Fig. 8. Comparison between total metal and ocean dumping standards of Korea.

4. 결론

오염퇴적물 세척기반처리에서 유기물 제거 공정 중 동시에 발생하는 중금속의 저감 가능성을 시험한 결과 다음과 같은 결과를 도출하였다.

- 1) 총유기탄소는 1 M + 0.05% Tween-80 제외한 3 M + 0.05% Tween-80에서 최대 27.0%, 4 M + 0.05% Tween-80에서 35.8%, 5 M + 0.05% Tween-80에서 55.1% 제거된 것으로 나타났다. 그러므로 이 공정은 유기물에 오염된 퇴적물의 정화·복원에 충분히 적용될 수 있을 것으로 판단된다.
- 2) 세척처리 공정에서 중금속 중 Cu, Zn, Cd의 총 함량의 경우 Cu는 최대 31.3%, Zn은 43.6%, Cd은 74.5%로 중금속 총 함량의 제거에도 효과적인 것으로 판단된다. 특히 Cu, Zn은 페인트 발색 도료로 사용되며, 국내 오염해역 퇴적물의 주요 오염물질 중 하나이므로 이 공정을 적용하여 제거할 수 있을 것으로 판단된다.
- 3) 중금속 총 함량 중 생물이용이 가능한 중금속도 Cu는 최대 67.9%, Zn은 79.0%, Cd은 90.1%의 상당량 제거되었으며, 총유기탄소와 생물이용이 가능한 중금속(Cu, Zn, Cd)의 상관관계가 각각 $r^2 = 0.94, 0.85, 0.69$ 로 나타나 N해역 퇴적물의 중금속오염도는 유기물오염도와 밀접한 상관관계가 있는 것으로 판단되며, 본 공정은 생물이용이 가능한 중금속 저감에 효과적이므로 처리된 퇴적물의 유효 활용에 보다 적합할 것으로 판단된다.

Acknowledgement

이 연구는 2011~2014년 해양수산부의 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원을 받아 수행(지속가능 해양오염퇴적물 정화기술개발: 피복 및 현장처리기술, PM 56620, PM 57180, PM 57750, PM 58230)되었기에 저자들은 관계자 여러분들께 감사를 드립니다.

KSEE

References

1. Korea Environmental Yearbook 1994. (No. 7), Ministry of Environment Republic of Korea, p. 597(1994).
2. Annual Monitoring Report of Korea Marine Environment 2011, Korea Marine Environment Management Corporation, p. 519(2011).
3. Guidelines for Contaminated Soil Remediation Method, Ministry of Environment Republic of Korea, p. 214(2007).
4. Kim, K. R., Choi, K. Y., Kim, S. H. and Hong, G. H., "Feasibility of Present Soil Remediation Technologies in Korea for the Control of Contaminated Marine Sediment: Heavy Metals," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **32**(12), 1076~1086(2010).
5. Karpenko, O., Lubenets, V., Karpenko, E. and Novikov, V., "Chemical oxidants for remediation of contaminated soil and water. a review," *Chem. Chemical Technol.*, **3**(1), 41~45(2009).
6. Watts, R. J. and Stanton, P. C., "Mineralization of solved and NAPL-phase hexadecane by catalyzed hydrogen peroxide," *Water Res.*, **33**(6), 1405~1414(1999).
7. Werner, R., Haag, C. C. and David, Y., "Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants," *Environ. Sci. Technol.*, **26**(5), 1005~1013(1992).
8. So, M. H., Ha, J. Y., Yu, J. B. and Kim, C. G., "Fenton-like Reaction for Treatment of Petroleum-Contaminated Silty Clay after Soil Washing Process," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **31**(1), 1~8(2009).
9. Romero, A., Santos, A., Cordero, T., Mirasol, J. R., Rosas, J. M. and Vicente, F., "Soil remediation by Fenton-like process: Phenol removal and soil organic matter modification," *Chem. Eng.*, **170**(1), 36~43(2011).
10. Kim, K. R. and Kong, J., "System for process for purifying ocean and lake bottom," Patent No. 10-1426519(2014.07.29).
11. The Final Report of Total Pollutant Load Management System Implementation Plan Study within Special Management Area, Korea Maritime Institute, p. 213(2005).
12. Regulations regarding Investigation of Contaminated Marine Sediments and Remediation range, Ministry of Oceans and Fisheries, Notification, No. 2013~206, Attached 2,3(2013).
13. Bettiol, C., Stievano, L., Bertelle, M., Delfino, F. and Argese, E., "Evaluation of microwave assisted acid extraction procedures for the determination of metal content and potential bioavailability in sediments," *Appl. Geochem.*, **23**(5), 1140~1151(2008).
14. Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality, ANZECC and ARMCANZ(2000).
15. Townsend, A. T., Palmer, A. S., Stark, S. C. and Samson, C., Scouller R. C., Snape I., "Trace metal characterisation of marine sediment reference materials MESS-3 and PACS-2 in dilute HCl extracts," *Mar. Pollut. Bullet.*, **54**(2), 236~249(2007).
16. Snape, I., Scouller, R. C., Stark, S. C., Stark, J., Riddle, M. J. and Gore, D. B., "Characterisation of the dilute HCl extraction method for the identification of metal contamination in Antarctic marine sediments," *Chemosphere*, **57**(6), 491~504(2004).
17. Mulligan, C. N., Young, R. N. and Gibbs, B. F., "An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments," *Hazard. Mater.*, **85**(1-2), 145~163(2001).
18. Tandy, S., Bossart, K., Mueller, R., Ritschel, J., Hauser, L., Schulin, R. and Nowack, B., "Extraction Heavy Metals from Soils using biodegradable chelating agents," *Environ. Sci. Technol.*, **38**(3), 937~944(2004).
19. Kim, S. K., Lee, M. K., Ahn, J. H., Kang, S. W. and Jeon, S. H., "The Effects of Mean Grain Size and Organic Matter Contents in Sediments on the Nutrients and Heavy Metals Concentrations," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **27**(9), 923~931(2005).
20. Bloom, P. R., "Metal organic matter interactions in soil," *In: Chem. Soil Environ., ASA Spec. Publ. Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wisc.*, **40**, 129~150(1981).