

연안 오염퇴적물의 재부상에 의한 중금속의 수계용출특성

Release of Heavy Metals into Water from the Resuspension of Coastal Sediment

송영채[†] · 수바 · 우정희*

Young-Chae Song[†] · Bakthavachallam. Subha · Jung-Hui Woo*

한국해양대학교 환경공학과 · *한국해양대학교 원전기자재연구센터

Department of Environmental Engineering, Korea Maritime and Ocean University

*Nuclear Power Equipment Research Center, Korea Maritime and Ocean University

(2014년 6월 2일 접수, 2014년 7월 7일 수정, 2014년 7월 14일 채택)

Abstract : The study investigated the physicochemical characteristics and the ecological risk of the Northport sediment in B city and the releasing properties of heavy metals into seawater during the resuspension also studied. The major components of the sediment are fine silt and clay which contains high organic matter and AVS (Acid volatile sulfide) and the ecological risk of the heavy metals in sediment also very high. The release rate of heavy metals into seawater was in order of Pb>>Cu>Cr>>Zn>Cd during the resuspension in a batch experiment, and the heavy metal release mainly attributed to the oxidation of metal sulfides. Heavy metals which came from easily oxidisable metal sulfides rapidly contaminated seawater within about 1.0 h of the sediment resuspension. The sulfide oxidation during the resuspension increased the residual fraction of heavy metals in the sediment, decreased the organic bound fraction, and changed the other fractions of heavy metals in the sediment. The release of heavy metals from the sediment during resuspension was affected by the resuspension time, the oxidation rate of metal sulfides and resuspended concentration of the sediment particle.

Key Words : Coastal Sediment, Resuspension, Heavy Metal Release, Acid Volatile Sulfide, Fractionation

요약 : 본 연구는 B광역시 북항을 대상으로 해양 퇴적물의 물리화학적 특성과 오염도를 평가하고, 해양 퇴적물의 재부상 시 중금속의 용출특성 및 생태적 위험성을 평가하였다. 북항 퇴적물의 주요 구성성분은 미세 실트질 및 점토질이었으며, 유기물 질과 산휘발성 황화물이 높게 포함되어 퇴적물 내 함유된 중금속으로 인한 생태적 위험도가 높은 것으로 평가되었다. 회분식 실험결과, 퇴적물의 재부상으로 인한 중금속 용출속도는 납>>구리>크롬>>아연>카드뮴 순이었으며, 중금속 용출은 금속 황화물의 산화반응에 기인하는 것으로 평가되었다. 중금속은 퇴적물의 재부상 약 1시간 내에 급격히 용출되었으며, 재부상에 의한 황화물의 산화는 퇴적물에 존재하는 중금속의 광물내 잔류분율을 증가시키고, 유기물과 결합된 중금속의 분율을 감소시킬 뿐만 아니라 퇴적물에 함유된 중금속의 다른 결합분율의 변화에 영향을 미쳤다. 퇴적물의 재부상에 의하여 해수로 용출되는 중금속의 용출량은 재부상 시간, 금속 황화물의 산화속도와 재부상하는 퇴적물의 농도에 영향을 받았다.

주제어 : 연안퇴적물, 재부상, 중금속용출, 산휘발성황화물, 중금속 존재형태

1. 서론

도시와 인접한 항만 등이 위치한 연안 해역에 침전되어 있는 퇴적물은 대부분 중금속을 포함한 각종 육상기원 유·무기물질들로 오염되어 있으며, 이러한 오염물질들은 연안 생태계를 구성하는 수중생물에 악영향을 미칠 위험성이 높다. 연안해역의 퇴적물은 바람이나 선박운항, 어업활동, 준설작업 등과 같이 연안해역의 자연적인 또는 인위적인 물리 환경 변화에 의해 수계로 재부상할 수 있다.¹⁾ 재부상한 연안퇴적물로부터 여러 가지 오염물질들이 수계로 용출될 수 있는데 용출 정도는 재부상하는 퇴적물의 양과 부상시간 그리고 연안퇴적물에 존재하는 오염물질들의 상태에 의해 큰 영향을 받는다.^{2,3)} 연안퇴적물에 함유된 여러 가지 오염물질들 중에서 중금속은 재부상된 연안퇴적물로부터 수계로 용출될 경우 생물이용성이 커지게 되어 수중생물에 대한 위해성이 크게 증가한다.⁴⁾ 그러나, 아직까지 재부상한 연안

퇴적물로부터 용출되는 중금속의 존재형태 및 용출량을 설명하기 위한 연구는 많지 않다. 문헌에서는 연안 퇴적물의 물리화학적 특성과 연안 퇴적물이 재부상하는 해수의 염도, pH, 산화환원전위 등과 같은 환경 인자들이 중금속 존재형태와 용출 특성에 영향을 미친다고 보고하고 있다.^{3,5-8)} 연안 퇴적물에서 중금속들은 생물이용성이 낮은 결정질 광물격자 사이에 잔류하거나 황화물, 유기물, 탄산염, 철과 망간 등의 금속산화물 등과 결합된 상태로 존재한다.^{2,8-10)} 중금속으로 오염된 도시근교의 연안퇴적물은 일반적으로 산휘발성황화물(acid volatile sulfide, AVS)의 농도가 높은 무산소 또는 혐기성상태이며, 유기물 농도가 높은 것이 특징이다.^{11,12)} AVS 및 유기물과 결합된 형태로 존재하는 중금속은 대부분 연안 퇴적물에 함유된 중금속의 위해성에 가장 큰 영향을 미친다.^{1,12,13)} 특히, 오염된 연안 퇴적물은 대부분 미세한 실트 및 점토질로 이루어져 있어 재부상하는 경우 침전속도가 느리기 때문에 해수 중에서 체류하는 시간이 길

[†] Corresponding author E-mail: soyoc@kmou.ac.kr Tel: 051-410-4417 Fax: 051-410-4415

어지게 되어 결국 퇴적물에 함유된 중금속이 수중으로 이동하는 용출반응의 평형상태까지 도달하는 경우가 많다.

본 연구에서는 B광역시 북항에서 채취한 퇴적물의 물리화학적 특성을 조사하여 오염도를 평가하고, 북항 퇴적물에 존재하는 중금속의 존재형태를 조사하였으며, 연안 퇴적물의 재부상으로 인한 중금속의 존재형태 변화 및 수계로의 용출 특성을 규명하기 위한 연구를 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 연안퇴적물 시료의 물리화학적 특성 및 중금속 용출 실험

B광역시에 위치한 북항 인근 해역에서 동계 및 춘계에 각각 오염된 연안 퇴적물 시료를 채취하기 위하여 채취하였다. 채취한 북항 퇴적물 시료는 실험실로 옮긴 뒤에 4°C의 냉장고에 보관하였으며, 함수율 및 입도조성과 같은 물리적 특성을 조사하였다. 또한, 채취한 북항 퇴적물의 화학적 산소요구량(chemical oxygen demand, COD), 휘발성고형물(volatile solids, VS), pH, 산취발성황화물(acid volatile sulfide, AVS)과 같은 화학적인 특성을 조사하였으며, 북항 퇴적물 내에 함유된 중금속의 존재형태를 확인하기 위하여 연속추출법으로 전처리한 뒤에 중금속 함량을 분석하였다.

연안해역에서 발생하는 해수유동의 급격한 변화로 인하여 재부상하는 북항 퇴적물의 양(suspended particulate matter, SPM)이 중금속의 용출 특성에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 북항 퇴적물 입자의 농도가 50, 500, 1,000 및 5,000 mg SPM/L가 되도록 적당량의 춘계 북항 퇴적물 시료를 취하여 해수 1 L에 혼합하였다. 재부상실험에 사용된 해수는 북항에서 채취한 것으로 pH 값이 약 8.2로서 약알카리이며, 용존 산소농도가 약 8.02 mg/L이었고, 수온은 17.4°C로서 일변화가 크지 않았다. 북항에서 채취한 해수의 Cr과 Pb의 농도는 각각 85.08 및 78.18 ug/L이었으며, Cu, Zn 및 Cd은 약 42~48 ug/L로서 상대적으로 낮았다. 북항 퇴적물이 혼합된 해수 시료를 2 L 비이커에 옮겼으며, 퇴적물 입자가 비이커 내의 해수 중에 충분히 부유하도록 터빈 블레이드를 설치한 Jar tester를 이용하여 3시간 동안 250 rpm으로 교반하였다. Jar tester를 이용한 재부상 실험이 완료된 퇴적물 시료는 교반을 중단하여 부유 퇴적물 입자를 침전시켰으며, 상등 해수 시료의 중금속 분포 특성을 조사하였다. 또한, 재부상 실험 전 후에 연안 퇴적물에 함유된 중금속의 분포특성 변화를 비교하기 위하여 퇴적물 입자의 농도가 5,000 mg SPM/L인 비이커의 경우 3시간 동안의 재부상 실험 후에 침전된 퇴적물 시료를 취하여 연속추출법으로 중금속의 존재형태를 조사하였다. 중금속의 용출 특성에 대한 재부상 시간의 영향을 살펴보기 위하여 퇴적물 입자의 농도가 500 mg SPM/L인 비이커에서 0.5, 1, 1.5 및 3시간 교반 후에 상등수 및 침전된 퇴적물 시료를 취하여 해수 시료 및 침전물에서의 중금속 농도 및 존재형태 변화를 평가하였다.

2.2. 분석

북항 퇴적물 시료를 구성하는 물질의 입도, COD, VS 및 AVS 등의 물리화학적 특성은 해양오염공정 시험법으로 분석하였으며, 결과들은 퇴적물 건조중량을 기준으로 나타내었다. 연안 퇴적물의 중금속 함량과 분포형태를 조사하기 위하여 연안 퇴적물시료를 Song 등¹⁴⁾이 사용한 연속추출법에 따라 전처리한 뒤 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy)를 이용하여 중금속을 분석하였다. 본 연구에서 사용한 연속추출법을 간략히 소개하면 1 M의 MgCl₂를 이용하여 실온에서 1시간 교반하여 치환가능분율을 먼저 추출하고, 1 M의 NaOAc을 이용하여 pH 5에서 5시간 동안 탄산염 결합분율을 추출하였다. 이후 0.04 M의 NH₂OH·HCl 및 25% (v/v) HOAc를 이용하여 96±3°C에서 6시간 동안 철 및 망간 산화물 형태의 중금속을 추출하였다. 잔류물로부터 NaOCl을 이용하여 90°C에서 2시간 동안 2회 반복하여 추출하여 유기물 결합분율을 결정하고 질산으로 10분간 소화시켜 광물내 잔류분율을 결정하였다. 시험에 사용한 해수는 북항 인근의 해수면에서 채취하였으며, DO, pH 및 수온을 현장에서 측정된 뒤 실험실로 옮겼으며, ICP-AES를 이용하여 중금속 함량을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 북항 퇴적물의 물리화학적 특성과 중금속 존재형태

연안 해역 퇴적물에 함유된 중금속 등의 오염물질에 의한 위해성은 퇴적물의 조성, 입자크기, AVS 함량 등과 같은 물리화학적 특성과 밀접한 관계가 있다. 북항에서 동계 및 춘계에 채취한 퇴적물의 물리화학적 특성은 Table 1과 같다. 북항 퇴적물은 미세입자인 점토질과 실트질 함량이 82.6~85.7%로서 높았으며, COD_{Mn}과 강열감량이 각각 18.82~28.4 g/kg 및 39.16~110.6 g VS/kg로서 유기물 함량이 대단히 높은 것으로 평가되었다. 이것은 북항 인근의 하천을 통하여 유입하는 육상기원 비점오염원에 주로 기인하는 것으로 여겨진다. 북항 퇴적물의 AVS 함량은 246.15 mg S/kg로서 높은 값을 보였다. 해수의 경우 황산염 농도가 높기 때문에 북항 퇴적물과 같이 유기물이 풍부한 혐기성상태의 연안 퇴적물에서는 황화물을 생성하는 황산염환원반응에 의해 AVS 함량이 높은 것으로 알려지고 있다.¹⁵⁾

Table 1. Physico-chemical characteristics of Northport sediment in B-metrocity

Parameters	Busan Northport values
Sand (%)	14.3 (14.30~17.4)
Silt and clay (%)	85.7 (82.6~85.7)
pH (at 25°C)	7.56 (7.56~8.02)
COD _{Mn} (g/kg)	28.40 (18.82~28.40)
Water content (%)	48.67 (48.67~49.00)
VS (g/kg)	110.60 (39.16~110.60)
AVS (mg S/kg)	246.15

Table 2. Levels of sediment pollution based on COD and AVS

COD (mg/g)	Conc.	<5	5~10	10~15	15~20	20~25	25~30	>30
	Score	0	8,3	16,7	25,0	33,3	41,7	50,0
AVS (mg/g)	Conc.	<0,05	0,05~0,10	0,10~0,15	0,15~0,20	0,20~0,25	0,25~0,30	>0,30
	Score	0	8,3	16,7	25,0	33,3	41,7	50,0
Level	Score	I	II	III	IV	V		
	Score	0~20	20~40	40~60	60~80	>80		
Pollution degree		Low ←			→ High			
This study		41,8 for COD _{mn} + 33,3 for AVS =75,1						

연안 퇴적물의 오염정도는 **Table 2**에 제시된 바와 같이 COD와 AVS 함량을 기준으로 점수를 매긴 뒤 합산한 점수를 이용하여 오염도가 거의 없는 1등급과 오염도가 심각한 5등급으로 구분하여 평가할 수 있다.¹⁶⁾ 본 연구에서 퇴적물의 재부상에 의한 중금속 용출특성 평가에 사용된 북항 퇴적물의 오염도를 평가하면 **Table 2**에서 보는 바와 같이 COD_{Mn} 점수가 41.8이며, AVS 점수가 33.3으로서 총점이 75.1이므로 오염정도는 4등급으로서 오염도가 비교적 심한 상태라 할 수 있다. 이 결과는 B광역시 항만 퇴적물이 유기물과 중금속으로 크게 오염되었다는 최근의 연구 보고와 일치한다.¹⁷⁾

한편, 미국 환경보호청에서는 **Table 3**에서 보는바와 같이 중금속에 의한 퇴적물의 위해성을 나타내기 위하여 생물에 대한 악영향이 드물게 관찰되는 최고 농도(threshold effect level, TEL) 및 생물에 대한 악영향이 자주 관찰되는 최대농도(probable effect level, PEL) 그리고 생물의 10%에 악영향이 나타날 수 있는 농도(effect range low, ERL)와 생물 50%에 악영향이 나타날 수 있는 농도(effect range median, ERM)를 사용하고 있다.^{16,18)} TEL은 독성 시험 결과의 15번째 백분위수와 영향이 나타나지 않는 값의 중간 값(median)의 기하평균값을 의미한다. 또한, PEL은 영향을 받는 독성 표본의 50번째 백분위수와 영향을 받지 않는 85번째 백분위수의 기하평균값을 의미한다.¹⁸⁾ 북항 퇴적물의 경우 **Table 3**에서 보는 바와 같이 Cd와 Pb는 ERL과 ERM 사이의 중금속 분율이 각각 30.72 및 44.17%이었으며, ERM을 초과하는 중금속 분율이 각각 64.89 및 24.34%으로서 북항 퇴적물에서 위해성이 가장 큰 중금속으로 평가되었다. Cu의 경우도 77.8%가 ERL과 ERM 사이로 평가되어 생물에 위해성이 비교적 큰 물질로 평가되었으나, Cr의 경우는 46.05%가 TEL과 PEL

Table 3. Classification of the Northport sediment based on sediment quality guidelines (SQGs) of US EPA

Content	SQGs (mg/kg)				Percentage of the heavy metal contents in the sediment exceeding SQGs (%)			
	TEL	PEL	ERL	ERM	TEL-PEL	>PEL	ERL-ERM	>ERM
Cr	52,3	160,4	81	370	46,05	-	16,45	-
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	18,7	108,2	34	270	58,29	29,52	77,85	-
Zn	124	271	150	410	-	-	-	-
Cd	0,68	4,2	1,2	9,6	12,87	84,64	30,72	64,89
Pb	30,2	112,2	46,7	218	55,30	24,34	44,17	24,34

Table 4. Heavy metal contents and their fractionations in the Northport sediment in B-metrocity

Content	Total metal (mg/kg)	Percentages of Heavy metals in sediment (%)				
		Exchange-able	Carbo-nate	Mn-Oxide	Organic	Residual
Cr	96,95	16,67	18,60	28,30	19,30	16,97
Fe	372,75	14,67	17,87	14,30	14,90	38,23
Cu	153,51	9,70	20,28	20,40	42,46	6,98
Zn	49,80	16,56	34,54	24,90	19,67	4,31
Cd	27,34	9,38	33,59	2,30	22,51	32,18
Pb	148,30	6,54	22,79	17,79	35,20	17,95

사이였으며, 16.45%가 ERL과 ERM 사이로 평가되어 상대적으로 위해성이 낮은 중금속으로 평가되었다. 그러나, Zn의 중금속 함량은 27.34 mg/kg으로서 TEL이나 ERL보다 낮은 값을 보임으로서 생물에는 위해성이 거의 없는 것으로 평가되었다.

북항 퇴적물에 함유된 중금속의 경우 **Table 4**에서 보는 바와 같이 Cr과 Cu 그리고 Pb의 함량은 96.95, 153.51 및 148.30 mg/kg으로서 대단히 높았으며, Fe는 373.73 mg/kg이었다. 그러나, Zn과 Cd은 각각 49.8 mg/kg 그리고 27.34 mg/kg으로 상대적으로 낮았다. 연안 퇴적물에서 저서생물에 대한 중금속의 위해성은 퇴적물에 함유된 중금속들의 존재형태 및 AVS 함량과 밀접한 상관관계가 있다. 퇴적물에서 존재하는 중금속은 **Table 4**에서 보는 바와 같이 쉽게 용출 가능한 형태인 치환가능분율(exchangable fraction)과, 탄산염 결합분율(carbonate bound fraction), 철 및 망간산화물 결합분율(Fe/Mn oxides bound fraction), 유기물 결합분율(Organic bound fraction) 그리고 광물내 잔류분율(residual fraction)로 나눌 수 있다.^{8,9)}

본 연구에서 조사한 북항 퇴적물에 함유된 중금속들의 광물내 잔류분율이 4~39% 범위로서 중금속에 따라 차이를 보였다. 특히, 카드뮴과 철의 경우 각각 32.18 및 38.23%로서 높았으나, 아연과 구리의 광물내 잔류분율은 각각 4.31 및 6.98%로서 상대적으로 낮았다. 통상적으로 광물내 잔류분율(residual fraction)에 해당하는 중금속은 주로 퇴적물을 구성하는 무기성분들의 결정질 격자들 사이에 합체된 것들로서 매우 안정하며 독성이 거의 없는 것으로 알려지고 있다.^{10,19)} 이러한 결과는 북항 퇴적물을 ERL 및 ERM 등으로 판단한 하였을 때 위해성이 큰 중금속으로 평가된 Cd 및

Pb의 경우 상대적으로 큰 광물내 잔류분율로 인하여 생물에 대한 위해성이 상당히 감소될 수 있음을 보여준다. 북향 퇴적물에 함유된 중금속들의 유기물 결합분율은 구리와 납이 42.46 및 35.2%로서 가장 높았으며, 철과 크롬 그리고 아연이 각각 14.90, 19.30 및 19.67%로서 상대적으로 낮았다. 유기물과 결합된 형태로 존재하는 중금속의 분율에는 유기물과 결합된 중금속과 황화물과 결합된 형태로 존재하는 중금속들이 포함된다. 퇴적물 내에서 유기물과 결합된 형태로 존재하는 중금속들은 용출될 가능성이 낮으므로 생물에 대한 직접적인 위해성은 상대적으로 낮다고 볼 수 있다.⁹⁾ 그러나, 유기물과 결합된 중금속은 퇴적물 내의 유기물이 생물학적인 작용에 의해 분해될 경우 용출될 우려가 있다.^{8,10)} 또한, 황화물과 결합된 형태의 중금속은 연안 퇴적물이 환원상태를 유지하는 동안에는 중금속과 결합하여 침전물을 형성하기 때문에 중금속의 위해성을 감소시키는 역할을 한다. 그러나, 퇴적물이 해수 중으로 재부상하는 경우 해수에 함유된 용존산소와 반응하여 황화물이 산화됨과 동시에 결합된 중금속이 해리되어 해수 중으로 용출될 가능성이 대단히 높다.^{2,6,20)} 연안 퇴적물에 존재하는 중금속들의 존재형태 중에서 치환가능분율, 탄산염 결합분율 및 철/망간 결합분율의 경우는 결합력이 약하여 쉽게 해수 중으로 해리될 수 있는 형태이다. 따라서, 이러한 분율의 중금속은 퇴적물이 재부상할 경우 해수 중으로 용출될 가능성이 대단히 높은 형태로서 잠재적인 수질오염원이라 볼 수 있다. 본 연구에서 조사한 북향 퇴적물에서 쉽게 용출가능한 치환가능분율, 탄산염 결합분율 및 철/망간 결합분율의 합은 약 45~76%까지로 차이를 보였으며, 크롬과 아연의 경우 각각 63.57 및 76.00%로서 가장 높았다.

3.2. 퇴적물의 재부상 시간이 중금속의 용출 및 분포형태에 미치는 영향

연안 퇴적물은 대부분 육상 또는 해상기인의 다양한 유기 및 무기물질들과 이들의 변성체들로 구성되어 있다. 연안 퇴적물에서 중금속들은 퇴적물을 구성하는 여러 가지 형태의 유·무기물질 및 퇴적물 입자들 사이에 존재하는 간극수와 상호작용을 하며, 평형상태를 이루고 있다. 퇴적물 내에서 중금속들의 평형상태는 퇴적물의 입자크기, pH, 산화환원전위, 미생물의 활성 등과 같은 다양한 인자들에 의해서 영향을 받는다.^{3,6,8)} 연안퇴적물이 재부상하는 경우 중금속을 함유한 퇴적물 입자들이 상호작용을 하는 간극수는 퇴적물 상층의 해수로 바뀌게 된다. 퇴적물 상부 해수의 물리화학적 특성은 퇴적물 입자들 사이의 간극수와는 크게 다르기 때문에 중금속들은 새로운 평형상태를 찾아가게 되며, 이 과정에서 퇴적물에 함유된 중금속들은 해수 중으로 용출되어 해수의 수질오염을 초래할 수 있다.²⁰⁾ 연안 해역에서 단기간 동안 일어나는 퇴적물의 재부상이 중금속의 용출에 미칠 수 있는 가장 큰 환경변화는 산화환원전위와 간극수에 비하여 상대적으로 낮은 해수 중의 중금속 농도이다. 연안 퇴적물이 재부상하는 경우 퇴적물 입자들은 해수 중의

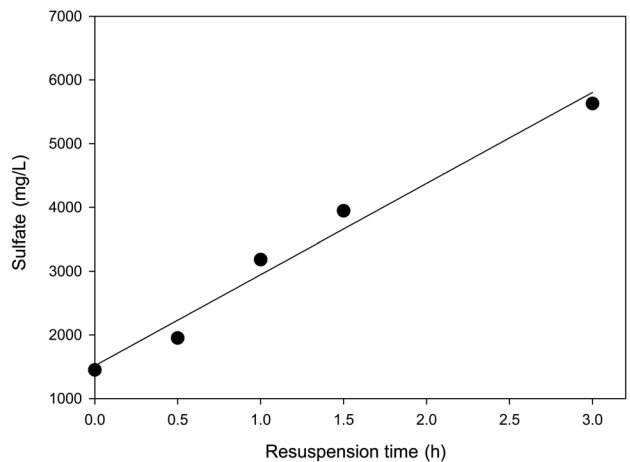


Fig. 1. Changes of sulfate in seawater with resuspension time of sediment.

용존산소와 접하기 때문에 산화환원전위가 크게 증가할 수 있다. 산화환원전위가 증가하게 되면 재부상한 퇴적물에 존재하는 황화물이 황산염으로 산화될 수 있다. 퇴적물에 함유된 황화물의 산화는 황화물과 결합된 형태로 존재하는 중금속들을 해리시킴으로서 퇴적물에 함유된 중금속들의 존재형태에 영향을 미치게 되며 해수 중으로 용출될 수 있다. 그러나, 해수에서 재부상한 퇴적물에서 황화물의 산화반응은 재부상 시간과 더불어 해수의 pH, 용존산소, 수온, 황화물의 농도 등에 의해서 영향을 받을 수 있을 것으로 평가된다.

Fig. 1에서는 실온의 회분식 실험에서 평가한 퇴적물 재부상실험에서 시간에 따른 황산염의 농도변화이다. 재부상한 퇴적물 입자의 농도가 500 mg SPM/L인 경우 퇴적물 재부상 실험초기에 해수의 황산염 농도는 1,450 mg SO₄²⁻/L였으나 황산염의 농도는 3시간까지 부상시간에 비례하여 증가하였다. 이결과는 퇴적물의 재부상에 의한 황산염의 생성반응이 황화물 농도와 관련없이 진행되는 영차반응(반응속도상수는 1429.3 mg SO₄²⁻/L·h)임을 의미하는 것이다. 또한, 황산염의 증가량이 시험에 사용된 연안 퇴적물의 산화환원전위와 황화물 함량에 비하여 황산염의 증가량이 대단히 높았다. 이결과는 재부상 시험에 사용한 퇴적물에 염태로 높은 농도의 황산염이 존재하였음을 의미한다. 따라서, 재부상실험 동안의 황산염 농도 증가만으로 황화물의 산화반응을 정확히 추정하기는 어려웠다. 그러나, 일반적으로 황화물의 산화속도는 황화물과 결합된 금속의 종류에 따라 크게 다른데 FeS > PbS > CuS > ZnS ≃ CdS 순이라고 알려지고 있다.²¹⁾ 또한, 황화물의 산화반응은 산화속도가 서로 다른 물질들의 함량의 함수로서 1차반응으로 나타낼 수 있다고 하였다.

Fig. 2는 퇴적물의 재부상 시간에 따른 해수 중의 중금속 농도변화를 보여주고 있다. 재부상시간이 증가함에 따라 퇴적물에 함유된 중금속의 용출로 인한 해수 중의 중금속 농도들은 점차 증가하는 경향을 보였다. 그러나, 해수에서 중금속농도 증가량과 퇴적물로부터 중금속의 용출 속도는 중

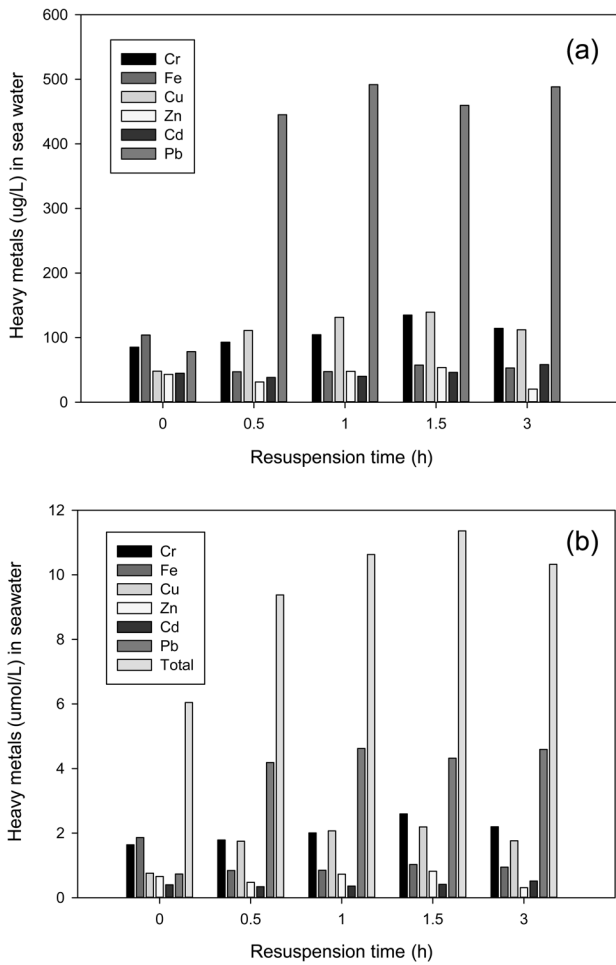


Fig. 2. Changes of heavy metals in (a) ug/L unit and (b) umol/L unit in seawater according to the resuspension time.

금속 종류별로 큰 차이를 보였다. Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이 Pb의 경우 해수 중의 초기농도는 78.19 ug/L이었으나 해수 중으로의 용출반응이 급격히 진행되어 재부상 30분 후에 445.17 ug/L로 증가하였으며, 60분 이후부터는 큰 농도의 변화가 없었다. 해수 중의 Cr과 Cu 및 Zn 농도의 경우 재부상 시험 초기부터 90분까지 꾸준히 증가하는 경향을 보였다. 해수 중의 Cd 농도는 재부상 실험을 진행한 3시간 동안 꾸준히 증가하여 재부상에 의한 중금속의 용출반응이 지속적으로 일어나고 있는 것으로 평가되었다. 퇴적물의 재부상에 따른 중금속의 용출 속도는 $Pb \gg Cu > Cr \gg Zn > Cd$ 순이었다. 이것은 문헌에서 알려진 금속산화물의 산화순서와 일치하였다.²¹⁾ 전체 중금속의 용출량은 Fig. 2(b)와 같이 해수에서 총 중금속의 몰농도(umol/L)의 변화로부터 확인할 수 있다. 퇴적물의 부상실험이 시작된 이후 부상 1.5시간까지 전체 해수에서 총 중금속의 몰농도는 약 6 mmol/L에서 10 mmol/L로 지속적으로 증가하였다. 그러나, 퇴적물의 부상 실험에서 3시간째에는 해수에서 총 중금속의 몰농도가 1.5시간에 비하여 오히려 감소하였으며, 1.0시간의 총 중금속 몰농도와 비슷하였다. 이결과는 퇴적물의 부상으로 인하여 중금속들이 새로운 평형에 도달하기 위한 반응이 1.5시간

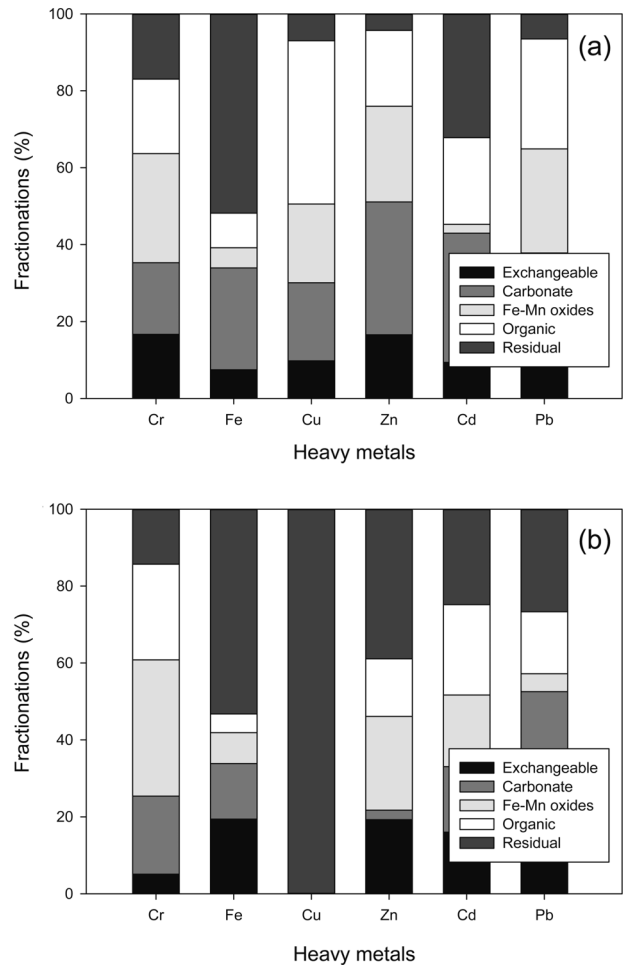


Fig. 3. Heavy metals fractionations in (a) Northport sediment, (b) after resuspension for 3 h.

이내에 급격히 진행되며, 이후에는 상대적으로 느린 반응이 이어짐을 알 수 있다. 문헌에서는 토양에서 중금속을 주입할 경우 존재형태 변화가 초기 3시간 이내에 급격히 진행되며, 8주 후에도 느리게 진행된다고 보고하고 있다.¹⁹⁾ 해수에서 중금속들의 몰농도 변화는 Fig. 2(a)의 질량농도(ug/L)와 유사한 경향을 보였다. 연안 퇴적물이 재부상하는 동안 중금속의 존재형태에 영향을 주는 가장 큰 영향인자는 퇴적물에 함유된 황화물의 산화반응이다. 이것은 연안 퇴적물에서 중금속들의 일정한 분율이 황화물과 결합된 형태로 존재하며, 황화물이 산화되면 중금속을 해수로 용출시키기 때문이다. Fig. 3에서 보면 퇴적물을 구성하는 중금속들의 광물내 잔류분율은 3시간 재부상 실험 후에 뚜렷하게 증가하였다. 이것은 잔류 중금속의 경우 용출되지 않기 때문에 함량은 변하지 않는 반면 다른 형태로 존재하는 중금속의 함량이 감소하기 때문이다. 퇴적물이 함유하고 있는 여러 가지 형태의 중금속 들 중에서 유기물과 결합된 Fe, Cu, Zn 및 Pb의 분율은 재부상 실험 이후에 크게 감소하였다. 특히, Cu의 경우는 재부상실험 이후에 광물내 잔류분율 형태가 대부분이었다. 유기물과 결합된 중금속의 분율 감소는 황화물의 산화에 직접 비례한 것으로 평가된다. Fe-Mn 산화물, 탄산염

및 치환가능 분율의 경우는 재부상실험 전후에 중금속별로 차이를 보였는데 이것은 퇴적물의 재부상에 의하여 해수로 용출되는 중금속의 용출 반응이 황화물의 산화반응과 퇴적물 입자 사이의 간극수에 비하여 상대적으로 낮은 해수의 중금속 농도에 의해서 영향을 받기 때문이다.

3.3. 퇴적물 입자의 재부상 양이 중금속의 용출 및 중금속의 존재형태에 미치는 영향

해역에서 퇴적물의 재부상에 의한 황화물의 산화 및 중금속 용출량 그리고 중금속의 존재형태는 재부상하는 연안 퇴적물의 양에 의해 영향을 받는다. Fig. 4에서는 3시간 동안의 재부상한 퇴적물의 양에 따른 황산염농도 변화를 보여주고 있다. 재부상한 퇴적물의 농도가 50 mg SPM/L에서 1,000 mg SPM/L으로 증가하였을 때 황산염의 농도는 4,216 mg/L에서 7,698 mg/L로 선형적으로 크게 증가하였다. 그러나, 재부상한 퇴적물의 농도가 5,000 mg SPM/L일 때는 황산염의 농도가 8,404 mg/L로서 재부상한 퇴적물의 농도가 1,000 mg SPM/L인 황산염 농도보다 9.2% 증가하는데 그쳤다. 재부상하는 동안 황산염의 농도변화의 큰 부분이 시험 퇴적물에 염 형태로 존재하는 황산염의 용해에 기인한다고 볼 때 황산염의 농도변화 만으로 황화물의 산화반응 및 중금속의 용출 특성을 직접 유추하기는 어려웠다. 그러나, 황화물의 산화반응이 황산염의 농도변화에 일정한 영향을 준다고 볼 때 재부상한 연안 퇴적물의 농도가 1,000 mg SPM/L 이상일 때는 해수 중으로 용출되는 중금속의 양이 재부상한 연안 퇴적물의 양에 직접 비례하지 않을 수 있음을 의미한다. 또한, 3시간 동안의 부상실험 동안 일어나는 황화물의 산화반응이 FeS, PbS, CuS 등과 같이 주로 쉽게 산화 가능한 금속 황화물들의 함유량에 먼저 의존할 것으로 판단된다.

Fig. 5에서는 3시간 동안의 재부상한 퇴적물의 양에 따른 해수에서의 중금속 농도를 보여주고 있다. 재부상한 퇴적물의 농도가 50 mg SPM/L에서 1,000 mg SPM/L까지는 증가하였을 때 해수에서의 중금속 농도는 황산염의 농도의 경우와 같이 선형적으로 증가하였다. 그러나, 재부상한 퇴적물의

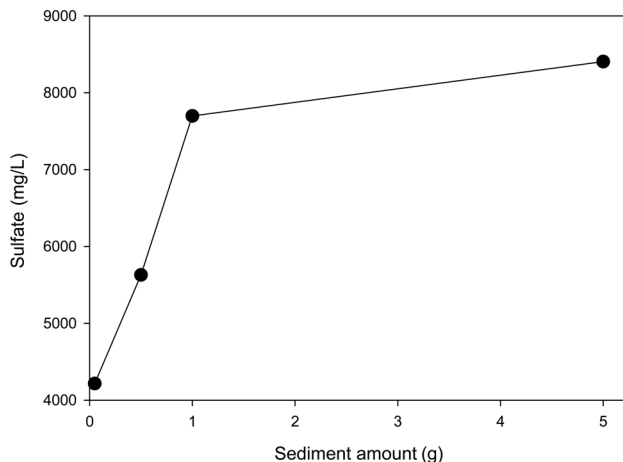


Fig. 4. Sulfate concentrations in seawater according to the sediment amounts after resuspension for 3 h.

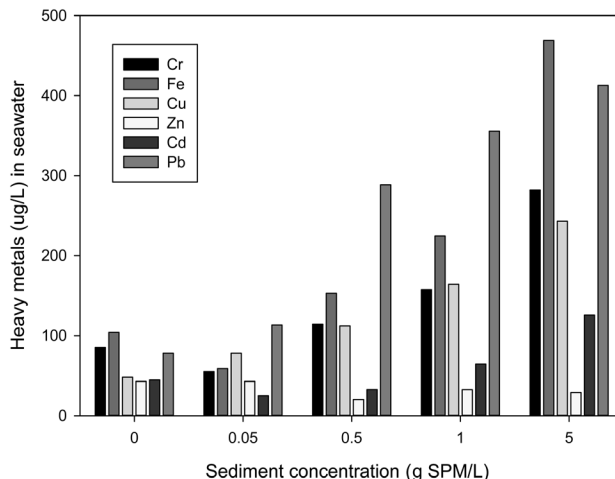


Fig. 5. Heavy metal concentration in seawater according to the sediment amount after resuspension for 3 h.

농도가 5,000 mg SPM/L인 경우 해수의 중금속 농도는 재부상한 퇴적물의 농도가 1,000 mg SPM/L인 경우보다 높았으나 재부상한 퇴적물의 농도에 비례하여 증가하지는 않았다. 이것은 재부상 퇴적물의 양에 따른 황산염 농도변화에서와 같은 경향의 결과로서 퇴적물의 재부상에 의해서 용출되는 중금속의 종류와 용출량이 재부상 시간과 밀접한관계가 있음을 보여준다. 따라서, 퇴적물의 재부상 시간이 충분히 길다고 하면 퇴적물로부터 용출되는 중금속의 양은 재부상한 퇴적물 양에 비례할 것이라고 볼 수도 있다. 이결과는 빈번하게 발생하는 해수 유동의 급격한 변화에 의해 상당량의 북향 퇴적물이 장시간 재부상할 경우 중금속이 해수로 용출되어 연안생태계에 심각한 영향을 미칠 수 있다는 것을 의미한다.

4. 결론

본 연구에서는 B광역시 북향 퇴적물을 이용하여 연안 퇴적물의 중금속으로 인한 위해성을 평가하고 재부상이 중금속의 수계 용출에 미치는 영향에 대하여 연구하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) B광역시 북향 해역의 연안 퇴적물은 실트 및 점토질 함량이 82.5%로서 대부분 미세입자들로 구성되어 있었으며, 유기물과 AVS 함량이 높아 오염도가 심각한 것으로 평가되었다.
- 2) 연안 퇴적물의 재부상으로 인한 함유 중금속들의 용출 속도는 $Pb \gg Cu > Cr \gg Zn > Cd$ 순이었으며, 황화물과 결합되어 존재하는 중금속들의 산화반응에 기인하는 것으로 평가되었다.
- 3) 연안 퇴적물에 함유된 Pb, Cu, Cr 등의 중금속은 재부상 1시간 정도에 급격히 용출반응이 진행되어 수질을 오염시킬 수 있는 것으로 평가되었다.

4) 연안 퇴적물의 재부상에 의한 황화물의 산화는 퇴적물에 존재하는 중금속의 광물내 잔류분율을 크게 증가시키고 유기물과 결합된 중금속의 분율을 감소시킬 뿐만 아니라 퇴적물에 함유된 중금속의 치환가능분율, 탄산염 결합분율 및 철-망간 산화물 결합분율에도 크게 영향을 미쳤다.

5) 연안 퇴적물의 재부상에 의하여 해수로 용출되는 중금속의 용출량은 재부상 시간과 황화물과 결합되어 존재하는 중금속의 산화속도 및 재부상하는 퇴적물의 농도에 의하여 결정되었다.

사사

본 연구는 2011년 국토해양부의 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원(지속가능 해양오염퇴적물 정화기술 개발)을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

KSEE

Reference

- Je, C. H., Hayes, D. F. and Kim, K. S., "Simulation of re-suspended sediments resulting from dredging operations by a numerical flocculent transport model," *Chemosphere*, **70** (2), 187~195(2007).
- Simpson, S. L., Apte, S. C., Hortle, K. G. and Richards, D. G., "An evaluation of copper remobilization from mine tailings in sulfidic environments," *J. Geochem. Explorat.*, **63**(3), 203~215(1998).
- Atkinson, C. A., Jolley, D. F. and Simpson, S. L., "Effect of overlying water pH, dissolved oxygen, salinity and sediment disturbances on metal release and sequestration from metal contaminated marine sediments," *Chemosphere*, **69**(9), 1428~1437(2007).
- Fichet, D., Radenac, G. and Miramand, P., "Experimental Studies of Impacts of Harbour Sediments Resuspension to Marine Invertebrates Larvae: Bioavailability of Cd, Cu, Pb and Zn and Toxicity," *Mar. Pollut. Bullet.*, **36**(7-12), 509~518(1998).
- Kiratli, N. and Ergin, M., "Partitioning of heavy metals in surface Black Sea sediments," *Appl. Geochemistry*, **11**(6), 775~788(1996).
- Cantwell, M. G. and Burgess, R. M., "Variability of parameters measured during the resuspension of sediments with a particle entrainment simulator," *Chemosphere*, **56**(1), 51~58 (2004).
- Eggleton, J. and Thomas, K. V., "A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events," *Environ. Int.*, **30**(7), 973~980 (2004).
- Zhu, W. H., Huang, T. L., Chai, B. B., Yang, P. and Yao, J. L., "Influence of the environmental conditions on the fractionation of heavy metals in the Fenhe reservoir sediment," *Geochem. J.*, **44**(5), 399~410(2010).
- Guo, T., Delaune, R. D. and Patrick JR, W. H., "The Effect of Sediment Redox Chemistry on Solubility/Chemically Active Forms of Selected Metals in Bottom Sediment Receiving Produced Water Discharge," *Spill Sci. Technol. Bullet.*, **4**(3), 165~175(1997).
- Dabrin, A., Schäfer, J., Bertrand, O., Masson, M. and Blanc, G., "Origin of suspended matter and sediment inferred from the residual metal fraction," Application to the Marennes Oleron Bay, France, *Continental Shelf Res.*, **72**(1), 119~130(2014).
- Saulnier, I. and Mucci, A., "Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments: Saguenay Fjord, Canada," *Appl. Geochem.*, **15**(2), 191~210(2000).
- Gao, X., Li, P. and Chen, C. T. A., "Assessment of sediment quality in two important areas of mariculture in the Bohai Sea and the northern Yellow Sea based on acid-volatile sulfide and simultaneously extracted metal results," *Mar. Pollut. Bullet.*, **72**(1), 281~288(2013).
- Wang, S., Jia, Y., Wang, S., Wang, X., Wang, H., Zhao, Z. and Liu, B., "Fractionation of heavy metals in shallow marine sediments from Jinzhou Bay, China," *J. Environ. Sci.*, **22**(1), 23~31(2010).
- Song, Y. C., Sivakumar, S., Nguyen, T. T., Kim, S. H. and Kim, B. G., "The immobilization of heavy metals in biosolids using phosphate amendments-Comparison of EPA (6010 and 3051) and selective sequential extraction methods," *J. Hazard. Mater.*, **167**(1~3), 1033~1037(2009).
- Matsui, T., Kojima, H. and Fukui, M., "Effects of temperature on anaerobic decomposition of high-molecular weight organic matter under sulfate-reducing conditions," *Estuarine, Coastal Shelf Sci.*, **119**, 139~144(2013).
- Kim, D. H. and Um, H. H., "Estimation of the Sediment Pollution in Coast of Gwangyang, Mokpo and Shinan, Korea," *J. Kor. Soc. Mar. Environ. Saf.*, **19**(4), 303~308(2013).
- Choi, B. R. and Lee, T. Y., "Evaluation of organic compounds and heavy metals in sediments from the Busan harbor," *J. Kor. Soc. Waste Manage.*, **28**(3), 269~274(2011).
- Luo, W., Lu, Y., Wang, T., Hu, W., Jiao, W., Naile, J. E., Khim, J. S. and Giesy, J. P., "Ecological risk assessment of arsenic and metals in sediments of coastal areas of northern Bohai and Yellow Seas," *China, AMBIO*, **39**(5-6), 367~375 (2010).
- Lu, A., Zhang, S. and Shan, X. Q., "Time effect on the fractionation of heavy metals in soils," *Geoderma*, **125**(3-4), 225~234(2005).
- Simpson, S. L., Ward, D., Strom, D. and Jolley, D. F., "Oxidation of acid-volatile sulfide in surface sediments increases the release and toxicity of copper to the benthic amphipod *Melita plumulosa*," *Chemosphere*, **88**(8), 953~961(2012).
- Vanthuyne, M. and Maes, A., "Metal speciation in sulphidic sediments: A new method based on oxidation kinetics modelling in the presence of EDTA," *Sci. Total Environ.*, **367**(1), 405~417(2006).