



## 해양퇴적물에서 중금속 용출 차단 및 퇴적물 산소 요구량 감소를 위한 석회석, 제올라이트 및 폐콘크리트의 피복 소재로서 적용

### Application of Limestone, Zeolite, and Crushed Concrete as Capping Material for Interrupting Heavy Metal Release from Marine Sediments and Reducing Sediment Oxygen Demand

강구\* · 박성직\*\*,<sup>†</sup>

Kang, Ku · Park, Seong-Jik

#### Abstract

This study aims to assess the effectiveness of limestone, zeolite, and crushed concrete as capping material to block the release of heavy metals (As, Cu, Cr, Ni, and Pb) and reduce the sediment oxygen demand. The efficiency of limestone, zeolite, and crushed concrete was evaluated in a reactor in which a 1-cm thick layer of capping materials was placed on the sediments collected from Incheon north harbor. Dissolved oxygen concentration and heavy metal concentration in seawater above the uncapped sediments and capping material were monitored for 17 days. The sediment oxygen demand was in the following increasing order: crushed concrete (288.37 mg/m<sup>2</sup>·d) < zeolite (428.96 mg/m<sup>2</sup>·d) < limestone (904.53 mg/m<sup>2</sup>·d) < uncapped (981.34 mg/m<sup>2</sup>·d). The capping materials could reduce the sediment oxygen demand by blocking the release of biochemical matters consuming dissolved oxygen in seawater. It was also shown that zeolite and crushed concrete could effectively block the release of Cu, Ni, and Pb but those were not effective for the interruption of As and Cr release from marine contaminated sediments.

**Keywords:** marine contaminated sediment; in-situ capping; capping material; heavy metal; sediment oxygen demand

#### 1. 서 론

현대산업의 급속한 발전은 다양한 환경오염 문제를 발생시켰으며, 특히 산업화 및 도시화에 의한 폐수의 배출량 증가는 지속적인 수질오염을 야기하여 심각한 실정에 이르고 있다. 수질오염 및 토양오염에 의해 배출된 오염수는 최종적으로 해양환경으로 유입되고, 이로 인해 해양의 오염을 가중시키고 있다 (Bae et al., 1999). 유입된 일부의 오염물질은 퇴적되고, 이렇게 형성된 퇴적물에서 오염물질이 주변 환경 변화에 따라서 용출되어 수질에 악영향을 미친다 (Jung et al., 2014). 오염물질 중 중금속은 쉽게 분해되지 않아, 오염퇴적물의 정화에는 상당한 시간과 비용이 소비된다 (U.S. EPA, 1998; Yorifuji et al., 2010). US EPA (United state environmental protection

agency)는 생태환경에 영향을 미치는 중금속으로 As, Cu, Cr, Ni, Pb 등 11개 항목을 선정하여 관리하고 있으며, 세계 여러 국가에서도 중금속의 유입 방지와 더불어 유입 중금속의 처리에 중점을 두고 있다 (U.S. EPA, 1999).

해양오염 퇴적물의 정화기술로는 감시하 자연정화 (monitored natural recovery), 준설 (dredging), 원위치피복 (in-situ capping) 법이 있다 (Woo, 2011; Kim et al., 2012). 감시하 자연정화는 정화비용이 발생하지 않아 경제적이고 친환경적인 공법이다. 하지만 최종정화에 필요한 시간이 매우 길고, 고농도의 오염원 처리에는 부적합하며, 주변 환경변화에 매우 민감한 단점이 있다. 준설공법은 고농도의 오염물질을 단기간에 확실하게 처리할 수 있는 장점이 있지만, 준설에 필요한 비용이 많이 소요되며, 준설토의 2차 처리에 추가비용이 발생되는 단점을 가지고 있다. 원위치피복 정화 공법은 준설공법과 비교해 처리 비용이 저렴하고, 고농도의 오염물질을 처리가 가능하며, 2차 처리가 불필요한 장점을 가지고 있다 (Lee 2011; Kim et al., 2012). 원위치 피복이란 피복에 의해 형성된 복토층이 오염물질을 물리적인 고립 및 차단, 화학적 흡착 등의 방법으로 퇴적물 내 오염물질의 용출을 억제시키는 공법이다 (Park et al., 2011).

미국에서는 오염퇴적물의 수계 용출 차단을 위하여 모래,

\* Graduate School of Future Convergence Technology, Hankyong National University

\*\* Department of Bioresources and Rural systems Engineering, Hankyong National University

<sup>†</sup> Corresponding author

Tel.: +81-31-670-5131 Fax: +82-31-670-5139

E-mail: parkseongjik@hknu.ac.kr

Received: April 29, 2015

Revised: June 1, 2015

Accepted: June 5, 2015

자갈, 지오텍스타일 (Geotextile), 지오그리드 (Geogrid) 등을 사용하였고 (U.S. EPA, 1994), 최근에는 국내에서도 피복의 두께를 줄일 수 있고, 소요비용을 경감시킬 수 있는 저가용 반응성 피복소재에 대한 연구가 지속적으로 진행되고 있다. 특히 산업부산물인 제강슬래그, 적니, 굴폐각, 폐콘크리트 등과 천연광물인 벤토나이트, 석회석, 제올라이트, 몬모릴로나이트 등이 반응성 피복소재로 활용되었다 (Kang et al., 2012; Shin et al., 2012; Shin and Kim, 2013; Jo and Park, 2014; Kang et al., 2014; Shin and Kim, 2014; Shin et al., 2014). 해양퇴적물 내 오염물질 중에서 주로 영양물질인 인 (phosphorus) 과 중금속의 피복 공법을 이용한 정화에 관한 연구가 진행되었다. 인 용출 차단을 위해서 제강슬래그 및 몬모릴로나이트의 적용성 평가를 위해 칼럼실험 및 수조실험이 수행되었다 (Jo and Park, 2014; Kang et al., 2014). 해양퇴적물 내 중금속 정화를 위한 반응성 피복 소재의 활용에 관한 연구는 수용액 상에서의 오염물질의 흡착 및 퇴적물 내에서의 중금속 안정화에 대한 연구가 배치실험 수행을 통해 진행되었다 (Kang et al., 2012; Shin et al., 2012; Shin and Kim, 2013; Shin and Kim, 2014; Shin et al., 2014). 기존 연구는 피복소재가 중금속의 흡착 및 안정화에 효과적임을 배치 실험을 통해서 제시하고 있으나, 용존산소, pH, EC 등 피복에 따른 환경 변화를 고려하지 못하고 있다.

본 연구에서는 천연광물인 석회석 (limestone)과 제올라이트 (zeolite), 산업부산물인 폐콘크리트 (crushed concrete)를 퇴적물 내 중금속 용출차단을 위한 반응성 피복소재로서의 적용성을 평가하였다. 이를 위하여 제한된 산소 조건에서 실험을 수행하여 피복소재 적용에 따른 퇴적물의 산소 소비 및 퇴적물로부터 중금속 용출 특성을 파악하였다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 시료채취 및 퇴적물 분석

본 연구에서 사용한 해양퇴적물은 인천광역시 동구와 서구 사이에 위치한 인천북항의 표층을 Grab sampler를 이용하여 수층 아래 10 cm 깊이의 퇴적물 약 40 kg을 채취하였다. 채취된 시료는 고르게 교반 후, 혐잡물을 제거하고 실험에 사용하였다. 채취된 퇴적물의 pH는 퇴적물과 증류수를 1:5 비율 (w/v)로 혼합하고 1시간동안 교반 후 pH 측정기 (Sevenmulti S40, Mettler Toledo, Switzerland)를 이용하여 측정하였고, 퇴적물의 입도분석은 풍건 후 2 mm체를 통과시킨 시료를 입도분석기 (Microtrac, Bluewave S5396, USA)를 이용하여 분석하였다. 퇴적물의 함수율은 해양환경공정시험법에 준하

여 건조 전 무게와 건조 후 무게 차이에 의해 측정하였다. 강열감량 또한 해양환경공정시험법에 준하여 550 °C에서 2시간 동안 열처리 후 측정하였다. 유기탄소와 총 질소는 원소분석기 (Elemental analyzer 2400 series II, Perkin Elmer, USA)로 분석하였고, 퇴적물의 중금속 총량은 풍건시료 1 g에 HNO<sub>3</sub> 0.5 mL, HF 5 mL, HCl 2 mL를 넣고 140 °C에서 2시간 동안 분해 후 As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn 농도를 ICP-OES (PerkinElmer, Optima 8300, USA)로 측정하였다.

### 2. 실험방법 및 피복소재

피복소재 적용에 따른 산소 소비량 변화와 퇴적물로부터 중금속 용출 정도를 평가하기 위하여 지름 15 cm, 높이 25 cm 규격의 아크릴 재질의 원통형 수조를 사용하였다. 제작한 원통형 수조에 퇴적물을 5 cm 두께로 채우고, 퇴적물 위에 피복소재를 1 cm 두께로 각 수조에 채운 후 해수를 퇴적물 및 피복층이 교란되지 않도록 정량펌프 (Masterflex L/S model No. 7528-10, Thermo Fisher Scientific, USA)를 이용하여 2.65 L씩 수조에 채웠다. 해수의 용존산소 (dissolved oxygen, DO) 농도를 모니터링 하기 위하여 DO meter (HI-9146, Hanna instrument, USA)를 사용하였다. 외부와의 공기를 차단하기 위하여 DO meter가 부착된 뚜껑으로 수조를 밀폐시키고, 차광과 온도 유지를 위하여 인큐베이터 (Incubator model IB-21E (Max temp 120 °C), JEIO Tech CO. LTD., Korea)에서 20 °C로 17일간 실험을 수행하였다 (Fig. 1). 실험에 사용된 제올라이트는 경북 포항에 위치한 렉셈에서, 석회석은 충북 진천에 소재한 GMC에서, 폐콘크리트는 경기도 안성에 위치한 동부이엔티에서 각각 제공 받았고, 입도크기를 1.18 -2.36 mm로 체가름 하였다. 실험 전에 증류수로 세척 후 풍건하여 실험에 사용하였다. 피복소재의 물리화학적 특성을 파악하기 위하여 XRF (X-ray fluorescence spectroscopy S8 Tiger 4K, Bruker, Germany) 분석과 비표면적 (Surface area analyzer, Quandrasorb SI, Quantachrome INC, USA) 분석을 실시하였다. 3개의 피복소재를 충전한 원통형 수조와 피복소재를 충전하지 않은 원통형 수조 1개에 대하여 1일 1회 시료 채취 및 분석을 수행하였다. 수중 DO는 수조에 부착된 DO meter로 측정하였으며, 이와는 별도로 해수 시료 20 mL를 주사기를 이용하여 채취한 후 pH, EC는 pH/EC meter (Sevenmulti S40, Mettler Toledo, Switzerland)를 사용하여 측정하였다. 이후 0.45 µm 실린지 필터 (Whatman 0.45 µm pp filter, USA)로 여과하여 해수 중 존재하는 중금속의 농도를 ICP-OES (Perkin-Elmer, Optima 8300, USA)로 측정하였다.

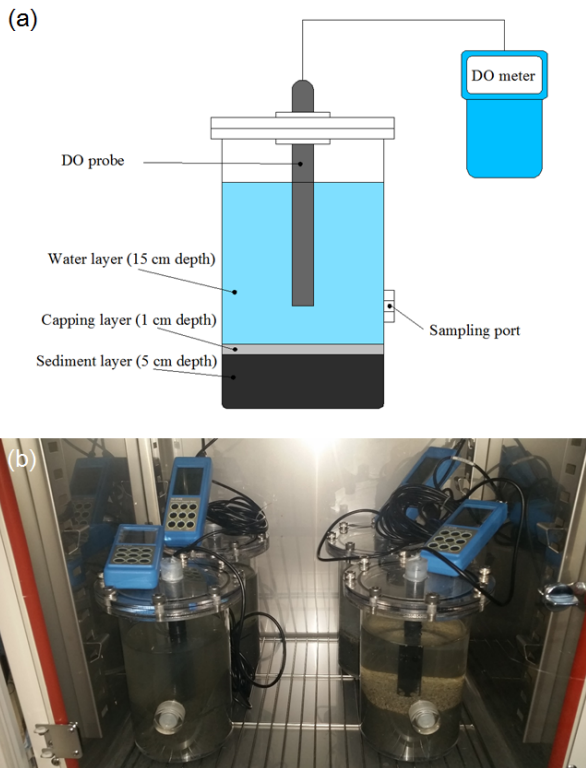


Fig. 1 (a) schematic diagram and (b) digital image of apparatus used for heavy metal release experiment

### 3. 산소 소비 및 중금속 용출속도 산정

SOD (Sediment oxygen demand)는 퇴적물에서 유기물 분해 시 소모되는 산소량으로 수질을 결정하는데 지표로 이용된다 (Otubu, 1989). 퇴적물에 의한 수중 DO의 감소 정도를 지속적으로 측정하여 SOD (sediment oxygen demand) 값을 식 (1)과 같이 산출하였다.

$$\text{SOD (mg/m}^2 \cdot \text{d)} = \frac{\Delta C_o \times V}{A \times t} \quad (1)$$

여기서  $\Delta C_o$ 는 초기와 분석시기의 용존산소 차이값 (mg/L) 이고, V는 해수의 부피 (L), A는 해수와 퇴적물의 접촉면적 ( $\text{m}^2$ ), t는 시간 (day)이다.

중금속 용출속도의 산정은 다음 식 (2)를 이용하였다.

$$\text{Release rate (mg/m}^2 \cdot \text{d)} = \frac{(C_F - C_I) \times V}{t \times A} \quad (2)$$

여기서  $C_F$ 는 해수 채취시 중금속의 농도 (mg/L)이고,  $C_I$ 는 해

수의 초기 중금속 농도 (mg/L), V는 해수의 부피이며 (L), t는 시간 (day), A는 해수와 퇴적물의 접촉면적 ( $\text{m}^2$ )이다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 퇴적물 및 피복소재의 특성분석

본 연구에서 사용된 해양퇴적물의 특성분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 퇴적물의 pH는 7.7이고, silt-clay 함량은 98%, 함수율은 51.3%로 분석되었다. 감열감량은 4.8%, 유기탄소는 1.2%, 총질소는 0.13 mg/kg을 나타내었다. 인천북항 퇴적물의 중금속 분석결과 Zn (219.6 mg/kg) > Cu (92.1 mg/kg) > Cr (82.5 mg/kg) > Ni (61.8 mg/kg) > Pb (25.0 mg/kg) > As (9.3 mg/kg) > Cd (1.4 mg/kg) 순으로 높은 농도를 나타내었다. 특히 Zn, Cu의 경우 부정적인 생태영향이 발현될 개연성이 매우 높은 농도인 관리기준 (probable effect level)을 초과하는 것으로 나타났고, Ni, Pb, Cd의 경우 비교적 부정적인 생태영향이 적을 것으로 예측되는 농도인 주의기준 (threshold effect level)을 초과한 것으로 나타났다 (Ministry of Oceans and Fisheries, 2013). 인천북항의 경우 제철소가 인접하고 대형 선박의 운행이 매우 빈번하기 때문에 Cd, Cu, Ni, Pb, Zn 중금속에 의한 오염도가 높은 것으로 판단된다. 반면에 As, Cr은 해양환경기준을 초과하지 않는 것으로 나타났다.

피복소재인 석회석, 제올라이트, 페콘크리트의 물리화학적 특성 분석을 수행하였고, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 석회석은 CaO (94.9%)이 주성분이며,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1.3%)가 미량 포함되어 있다. 제올라이트는  $\text{F}_2\text{O}_3$  (40.6%), CaO (30.0%),  $\text{SiO}_2$  (16.3%)를 주성분으로 포함하며, 페콘크리트의 경우  $\text{SiO}_2$  (38.4%), CaO (36.2%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (9.9%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (6.0%)의 순으로 화학적 조성을 형성한다. 석회석, 제올라이트, 페콘크리트의 비표면적은 각각 0.08, 40.39, 6.61  $\text{m}^2/\text{g}$ 으로 제올라이트의 비표면적이 석회석과 페콘크리트에 비하여 큼을 알 수 있다.

### 2. 피복소재 적용에 따른 pH, EC 및 산소 소비 경향 분석

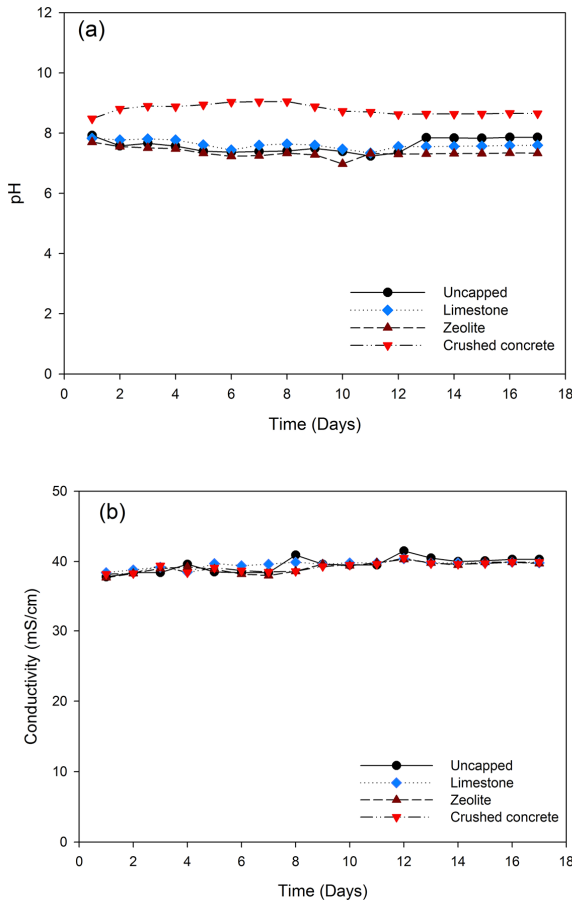
해양퇴적물 내 오염물질 용출저감을 위하여 오염퇴적물 위에 석회석, 제올라이트, 페콘크리트를 피복하였고, 이에 따른 pH 및 EC의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. pH의 경우 피복을 하지 않은 수조는 실험 1일차 7.92에서 17일차 7.86으로 나타났고, 석회석을 피복한 수조의 경우 1일차 7.83에서 17일차 7.60, 제올라이트는 1일차 7.70에서 17일차 7.33으로 큰

**Table 1** Properties of sediments sampled from north harbor in Incheon

pH	Silt-Clay (%)	Water content (%)	IL (%)	OC (%)	TN (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	As (mg/kg)	Cr (mg/kg)
7.7	98.0	51.3	4.8	1.2	0.13	61.8	219.6	92.1	25.0	1.4	9.3	82.5
Threshold effect level (mg/kg)						47.2	68.4	20.6	44.0	0.75	14.5	116.0
Probable effect level (mg/kg)						80.5	157.0	64.4	119.0	2.72	75.5	181.0

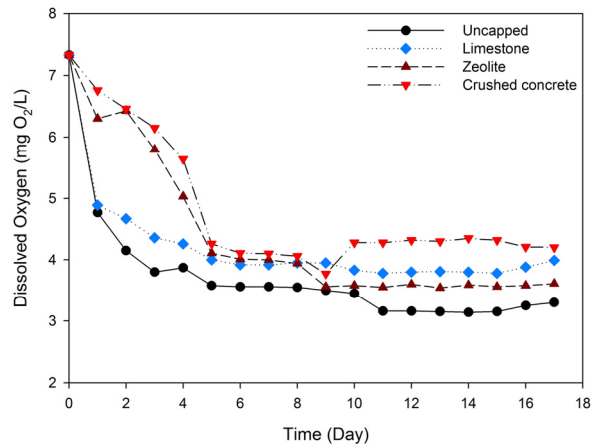
**Table 2** Chemical composition and surface area of limestone, zeolite, and crushed concrete

Capping material	Element Wt. (%)								Surface area (m <sup>2</sup> /g)
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	
Limestone	1.3	0.2	3.0	—	0.1	94.9	—	0.2	0.08
Zeolite	—	40.6	16.3	—	—	30.0	2.1	—	40.39
Crushed concrete	9.9	6.0	38.4	1.5	0.4	36.2	0.1	—	6.61



**Fig. 2** (a) pH and (b) EC of the seawater overlying the uncapped sediments and capped sediments

변화가 없었다. 반면 페콘크리트를 피복한 수조의 경우 1일차 8.48에서 실험 8일차 9.05로 증가하다가 17일차 8.65로 다시



**Fig. 3** Consumption of dissolved oxygen in seawater overlying uncapped sediments and capped sediments

감소하는 경향을 나타냈다 (Fig. 2a). 페콘크리트의 pH가 높은 이유는 페콘크리트의 생성과정에 있어 칼슘-실리케이트-알루미늄에이트 화합물의 수화반응에 의해 알카리성을 띠는 수산화칼슘 (Ca(OH)<sub>2</sub>)을 보유하기 때문으로 알려져 있다 (Seo and Lee, 2002).

석회석, 제올라이트, 페콘크리트 피복에 따른 전기전도도 (EC)를 측정된 결과 미피복 수조의 경우 실험 1일차 37.8 mS/cm에서 17일차 40.3 mS/cm로 증가하였고, 석회석, 제올라이트, 페콘크리트를 피복하였을 때 1일차 각 38.4, 37.7, 38.2 mS/cm에서 실험 17일차 39.8, 39.7, 39.9 mS/cm로 미미하게 증가하였다 (Fig. 2b). 실험 조건에 따라서 EC 값의 차이가 거의 없는 것으로 나타났다.

피복소재 적용에 따른 산소 소비 경향 즉, 수중 DO를 측정 한 결과를 Fig. 3에 제시하였다. 미피복 수조와 석회석 피복

**Table 3** Sediment oxygen demand of uncapped sediments and capped sediments for 17 days

capping materials	Uncapped	Limestone	Zeolite	Crushed concrete
Sediment oxygen demand (mg/m <sup>2</sup> · d)	981,34	904,53	428,96	288,37

수조의 경우 해수의 DO는 실험 1일차에 급격하게 감소하고 실험 12일차까지 꾸준히 감소하여 미피복 수조와 석회석 피복 수조의 DO 농도는 각각 3.2, 3.8 mg O<sub>2</sub>/L로 유지되었다. 제올라이트 및 페콘크리트 피복 시 DO 농도의 변화는 5일간 뚜렷한 감소 경향을 보였고 10일까지 꾸준히 감소하였다. 페콘크리트 피복 시 10일 이후 미세하게 증가되는 DO는 광물 또는 유기물과 결합되어있던 산소들이 제한된 산소 조건에서 일부 분해되기 때문으로 판단된다 (Kim and Jeong, 2006).

퇴적물 내 용존산소 감소정도인 SOD (sediment oxygen demand) 분석 결과를 Table 3에 나타내었다. 17일간 진행된 SOD의 평균값을 비교한 결과 미피복 수조는 981.34 mg/m<sup>2</sup>·d를 나타냈고, 석회석 피복은 904.53 mg/m<sup>2</sup>·d, 제올라이트 피복은 428.96 mg/m<sup>2</sup>·d, 페콘크리트 피복은 288.37 mg/m<sup>2</sup>·d의 값을 나타내었다. 이를 통해 제올라이트 피복은 SOD저감을 약 2배 이상, 페콘크리트 피복은 약 3배 이상의 SOD를 저감할 수 있는 것으로 나타났다. 제올라이트 및 페콘크리트 피복 시 미피복 수조에 비하여 SOD 값이 감소하는 실험 결과를 통해서 피복소재의 적용에 의해 용존산소의 소비가 늦춰지는 것을 알 수 있었는데, 이는 퇴적물에서 용출되는 용존산소를 소모하는 생화학적 물질의 수계로 용출이 피복에 의해 감소한다고 판단된다 (Kim and Jeong, 2006). 페콘크리트 피복의 경우 타 조건에 비하여 높은 pH (평균 pH 8.78)는 미생물의 서식 및 유기물 분해에 악영향을 미쳐서 SOD 감소에 일부 기여한 것으로 판단된다.

**3. 미피복 및 피복 퇴적물에서 중금속 용출 농도**

실험 17일 동안 미피복 수조와 피복 수조의 퇴적물 내 중금속 (As, Cr, Cu, Ni, Pb) 용출 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 해수 내 용존 As의 농도 측정결과 미피복 수조는 실험 1일차에서 17일차까지 0.0090-0.0251 mg/L의 농도범위로 측정되었고, 석회석 피복수조의 경우도 실험 1일차에서 17일차까지 0.0099-0.0232 mg/L의 농도 범위에서 불규칙적으로 나타났다. 제올라이트와 페콘크리트를 피복한 수조에서도 각각 0.0129-0.0349, 0.0164-0.0312 mg/L의 농도범위를 나타내었다 (Fig. 4a). 미피복 수조 및 피복 수조 모두에서 As의 농도는 전실험 기간 동안 해양생태계보호 기준의 단기기준 (As: 0.0094 mg/L)을 모두 초과하므로 이에 대한 관리 및 주의가 필요하다.

Cr의 경우 미피복 수조와 제올라이트 피복 수조는 각각 실험

1일차 0.0301, 0.0300 mg/L에서 17일차 0.0340, 0.0347 mg/L로 농도가 미미하게 증가하는 추세를 나타내었지만, 석회석을 피복한 경우 실험 1일차 각각 0.0292 mg/L에서 17일차 0.0315 mg/L로 미피복 수조보다는 낮은 Cr의 농도를 나타내었다. 반면 페콘크리트를 피복한 수조는 실험 1일차 (0.0403 mg/L)부터 상대적으로 높은 수치의 Cr농도를 나타내었으며, 실험 5일차 (0.0686 mg/L)까지 지속적으로 증가하는 경향을 보인 후 6일차부터는 감소하는 추세를 나타내었고, 실험 17일차 0.0521 mg/L의 Cr농도를 나타내었다 (Fig. 4b). Cr의 경우는 실험기간동안 해양생태계보호 기준의 단기기준 (Cr(VI): 0.2000 mg/L) 미만의 양으로 용출되는 것으로 나타났다.

미피복 수조의 Cu 농도는 실험 2일차와 6일차를 제외하고는 해양생태계보호 기준의 단기기준 (Cu: 0.0030 mg/L) 농도를 초과하였으며, 7일차에 0.0466 mg/L로 최대값을 나타냈다. 석회석 피복 수조의 Cu 농도는 실험 기간 17일 동안 해양생태계보호 기준의 단기기준 (Cu: 0.0030 mg/L) 이상으로 존재하였다. 제올라이트, 페콘크리트를 피복한 수조의 경우는 실험 15일차부터 해수 내 용존 Cu의 농도가 기준치 미만으로 낮아진 것을 알 수 있었다. 미피복 수조 및 석회석 피복 수조에서 Ni 용출은 시간이 지남에 따라서 지속적으로 증가하여 미피복 수조에서 Ni 농도는 해양생태계보호 기준에 근접하였다. 실험 종료 시 Ni 농도는 석회석 피복, 제올라이트 피복, 페콘크리트 피복 순으로 높은 농도를 나타냈다. 마지막으로 Pb는 모든 실험 조건에서 증가 및 감소가 반복되었다. 미피복 수조에서 Pb 농도는 실험 초기 3일간 해양생태계보호 기준을 초과하였고, 12일차와 실험 종료 17일차에 그 기준을 초과하였다. 반면 페콘크리트의 경우에는 Pb 농도가 증가 감소를 반복함에도 불구하고 해양생태계보호 기준 이하로 존재하였다.

**4. 석회석, 제올라이트, 페콘크리트 피복에 따른 퇴적물 내 중금속 용출 차단**

피복소재 적용에 따른 수조실험 결과를 중금속의 평균 용출속도로 산출하여 Fig. 5에 나타내었다. As는 미피복수조 (0.1195 mg/m<sup>2</sup>·d) < 석회석 (0.1463 mg/m<sup>2</sup>·d) < 제올라이트 (0.1906 mg/m<sup>2</sup>·d) < 페콘크리트 (0.2604 mg/m<sup>2</sup>·d)의 순으로 용출속도가 낮게 나타났고, Cr은 석회석 (0.2741 mg/m<sup>2</sup>·d) < 미피복수조 (0.2951 mg/m<sup>2</sup>·d) < 제올라이트 (0.3020 mg/m<sup>2</sup>·d) < 페콘크리트 (0.4652 mg/m<sup>2</sup>·d)의 순으로 낮은 용출속도를

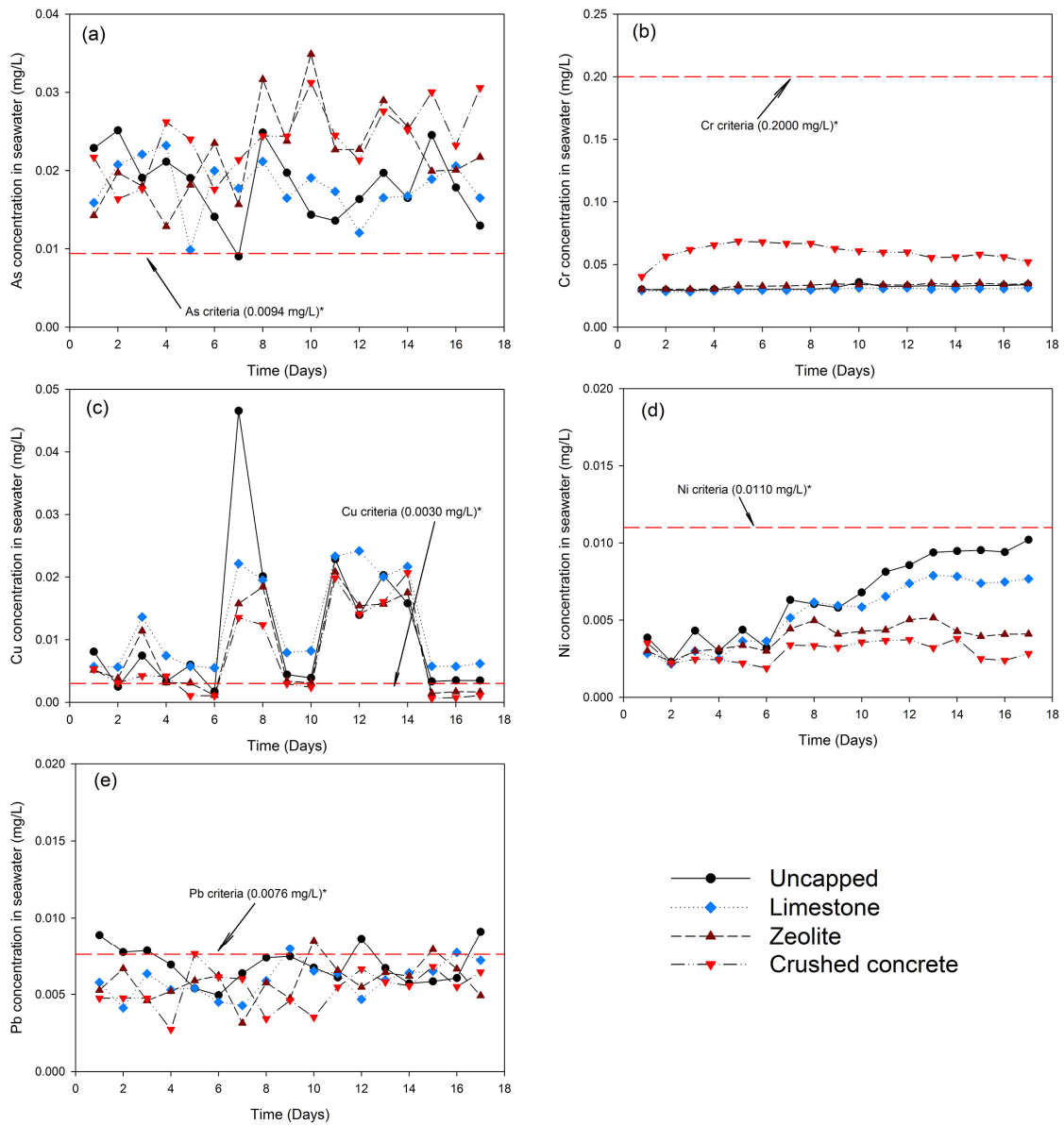


Fig. 4 Concentrations of (a) As, (b) Cr, (c) Cu, (d) Ni, and (e) Pb released from uncapped sediments and capped sediments with criteria of metal concentrations for protecting marine ecosystem (Ministry of Oceans and Fisheries, 2013)

보였다. 실험 결과 석회석, 제올라이트, 페콘크리트 피복은 As의 용출 차단에 효과적이지 못한 것으로 나타났고, Cr은 페콘크리트를 피복하였을 때 미피복 수조에 비하여 훨씬 높은 농도의 용출속도를 나타내었다. 본 연구에서 적용한 피복소재, 석회석, 제올라이트, 페콘크리트에서 화학적 구성물을 분석한 결과 As 및 Cr화합물이 검출되지 않았다. 그럼에도 불구하고 피복에 따른 As, Cr의 증가는 다음과 같이 설명할 수 있다. 토양 및 수용액에서 음이온으로 존재하는 As와 Cr은 비특이적인 정전기적 인력 (Nonspecific electrostatic forces)과

리간드 교환반응 (Ligand exchange reaction)에 의하여 토양에 흡착되는 것으로 알려져 있으며 (McBride, 1994), 이중 정전기적 인력에 의한 비특이적 흡착은 수용액의 pH에 많은 영향을 받는다. 즉, 수용액의 pH가 입자의 등전점 (point of zero charge) 이상일 경우에는 입자의 표면 전하는 음전하를 띄게 되어 음전하를 띄는 As, Cr 이온과 정전기적으로 반발하게 된다. 미피복 수조의 pH는 실험 기간동안 7.24-7.92를 나타낸 반면 페콘크리트를 피복한 수조의 pH는 8.48-9.05로 매우 높은 pH를 나타내었다. 석회석으로 피복한 수조의 pH의 범위가

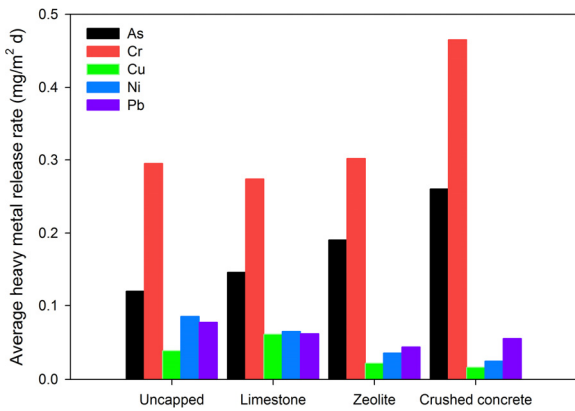


Fig. 5 Average heavy metal release rate from uncapped sediments and capped sediments with limestone, zeolite, and crushed concrete for 17 days

는 7.34-7.83로 나타났으며, 실험 시작부터 12일차까지 미피복 수조의 pH 보다 높게 나타났다. 따라서 피복 수조의 pH가 미피복 수조의 pH 보다 높아서 As 및 Cr의 용출을 효율적으로 차단시키지 못한 것으로 판단된다.

피복소재 적용에 따른 Cu의 용출은 폐콘크리트 (0.0165 mg/m<sup>2</sup>·d) < 제올라이트 (0.0220 mg/m<sup>2</sup>·d) < 미피복수조 (0.0390 mg/m<sup>2</sup>·d) < 석회석 (0.0610 mg/m<sup>2</sup>·d)의 순으로 용출 속도가 낮았고, Ni의 경우는 폐콘크리트 (0.0249 mg/m<sup>2</sup>·d) < 제올라이트 (0.0357 mg/m<sup>2</sup>·d) < 석회석 (0.0648 mg/m<sup>2</sup>·d) < 미피복수조 (0.0852 mg/m<sup>2</sup>·d)의 순서로 나타났다. 마지막으로 Pb의 용출속도는 제올라이트 (0.0441 mg/m<sup>2</sup>·d) < 폐콘크리트 (0.0551 mg/m<sup>2</sup>·d) < 석회석 (0.0617 mg/m<sup>2</sup>·d) < 미피복수조 (0.0773 mg/m<sup>2</sup>·d)의 순서로 낮은 용출 속도를 보였다. Cu, Ni, Pb의 용출차단에 폐콘크리트 및 제올라이트가 효과적인 것으로 나타났으며, 특히 Cu와 Ni은 폐콘크리트가, Pb은 제올라이트가 용출 차단에 효과적인 것으로 나타났다. 본 연구에 사용된 반응성 피복 소재는 중금속의 용출을 제한하는 물리적 차단층 뿐만 아니라 음전하로 대전된 피복 소재의 표면과 양이온을 띠는 Cu, Ni, Pb과 같은 중금속과의 정전기적 인력에 의하여 결합을 형성하며, 피복소재에서 용출되는 수산화이온(OH<sup>-</sup>)의 영향으로 인하여 중금속의 이동성이 감소한다 (McBride, 1994; Aziz and Smith, 1992; Kang et al., 2012). 더불어 피복소재 표면의 화학적흡착 (Chemisorption)에 의한 작용에 의하여 용출량이 감소한 것으로 사료된다 (Stipp et al., 1992; Xu et al., 1996; Sturchio et al., 1997; Cheng et al., 1998). 본 연구의 결과를 토대로 석회석 및 폐콘크리트는 퇴적물 내 Cu, Ni, Pb의 용출차단 소재로 매우 적합할 것으로 판단된다.

## IV. 결 론

본 연구에서는 퇴적물 내 중금속 용출차단을 위하여 천연 광물인 석회석, 제올라이트와 산업부산물인 폐콘크리트를 인천북항의 퇴적물에 피복하여 17일간 실험을 실험실 내에서 수행하였다. 인천북항 퇴적물의 중금속 분석결과 Zn > Cu > Cr > Ni > Pb > As > Cd의 순으로 높은 농도를 나타내었고, Zn, Cu는 해양환경기준을 초과하는 것으로 나타났다. 석회석, 제올라이트, 폐콘크리트 피복에 따른 수체 내 산소 소비 경향을 파악한 결과 폐콘크리트 < 제올라이트 < 석회석 < 미피복의 순으로 낮은 결과를 나타냈다. 피복 시 해수 내 DO 농도 감소가 작은 이유는 피복에 의해 수층과 퇴적층이 격리되어 생물 화학적으로 소모되는 산소량이 적어지기 때문이다. 피복소재 적용에 따른 퇴적물 내 중금속 용출속도를 분석한 결과 제올라이트 및 폐콘크리트는 해양오염퇴적물 내 중금속 중 Cu, Ni, Pb 용출차단에 효과적인 피복소재로 판단되지만, As 및 Cr의 용출차단 대한 효과는 매우 미미한 것으로 나타났다. 이에 As 및 Cr의 용출 차단을 위해서는 다양한 피복소재의 개발과 더불어 피복소재의 복합적인 사용 등에 대한 추가적인 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다.

## 사 사

이 논문은 2015년 국토해양부의 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임 (지속가능 해양오염퇴적물 정화기술 개발).

## REFERENCES

1. Aziz, H. A., and P. G. Smith, 1992. The influence of pH and coarse media on manganese precipitation from water. *Water Resources* 26: 853-855.
2. Bae, S. W., S. Y. Han, B. J. Lee, and Y. B. Kwon, 1999. Characteristics of Cement Based Solidification Process for Municipal Solid Wastes Incineration Plant Fly Ash. *Journal of Korean Solid Wastes Engineering Society* 16(1): 67-72 (in Korean).
3. Cheng, L., N. C. Sturchio, J. C. Woicik, K. M. Kemner, P. F. Lyman, and M. J. Bedzyk, 1998. High-resolution structural study of zinc ion incorporation at the calcite cleavage surface. *Surface Science* 415(1-2): 976-982.
4. Jung, K. W., C. G. Yoon, I. H. Lee, S. I. Lee, S. M. Kang, and J. H. Ham, 2014. Pollutants release from sediments in estuarine reservoir. *Journal of the Korean Society of Agricultural*

- Engineers* 56(1): 1-9 (in Korean).
5. Jo, S. W., and S. J. Park, 2014. Applicability assessment of steel slag as reactive capping material for blocking phosphorus release from marine sediment. *Journal of the Korean Society of Agricultural Engineers* 56(3): 11-17 (in Korean).
  6. Kang, K., S. J. Park, W. S. Shin, B. H. Um, and Y. K. Kim, 2012. Removal of synthetic heavy metal( $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) from water using red mud and lime stone. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers* 34(8): 566-573 (in Korean).
  7. Kang, K., Y. K. Kim, S. G. Hong, H. J. Kim, and S. J. Park, 2014. Application of montmorillonite as capping material for blocking of phosphate release from contaminated marine sediment. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers* 36(8): 554-560 (in Korean).
  8. Kim, G. H., and W. H. Jeong, 2006. Impact of thickness of sand capping on phosphorus release rate from sediment. *Korean Journal of Limnology* 39(3): 331-339 (in Korean).
  9. Kim, K. R., S. H. Kim, and G. H. Hong, 2012. Remediation technologies for contaminated marine sediments. *Journal of Korean Environmental Dredging Society* 2(1): 20-25 (in Korean).
  10. Lee, J. K., 2011. Analysis of fast in-situ treatment technologies for contaminated marine sediment. *Rural Resources* 53: 34-38.
  11. McBride, M. B., 1994. *Environmental chemistry of soils*. Oxford university press, New York
  12. Ministry of oceans and fisheries, 2013. *Marine environment management act*. Ministry of oceans and fisheries
  13. Otubu, J. E., 1989. *Temperature and nutrient effect on tubificid worm and their relation to sediment oxygen demand*. Ph. D. Thesis. Department of Environmental Science, Rutgers University.
  14. Park, K. S., 2011. Capping remediation using steel slag for the treatment of contaminated bottom sediment. *Rural Resources* 53: 22-33.
  15. Seo, C. H., and H. S. Lee, 2002. *Mechanism and effect factors of carbonation in concrete*. KCI research committee report in KCI 2002 spring proceedings.
  16. Shin, W. S., and Y. K. Kim, 2013. Removal characteristics of mixed heavy metals from aqueous solution by recycled aggregate as construction waste. *Journal of the Korean Society for Marine Environment and Energy* 16(2): 115-120 (in Korean).
  17. Shin, W. S., and Y. K. Kim, 2014. Stabilization of mixed heavy metals in contaminated marine sediment using steel slag. *Journal of Korean Navigation and Port Research* 38(3): 269-275 (in Korean).
  18. Shin, W. S., K. Kang, S. J. Park, B. H. Um, and Y. K. Kim, 2012. Application of red mud and oyster shell for the stabilization of heavy metals(Pb, Zn and Cu) in marine contaminated sediment. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers* 34(11): 751-756 (in Korean).
  19. Shin, W. S., K. R. Na, and Y. K. Kim, 2014. Stabilization of heavy metals in contaminated marine sediment using bentonite. *Journal of Korean Navigation and Port Research* 38(6): 655-661 (in Korean).
  20. Stipp, S. L., M. F. Hochella, G. A. Park, and J. O. Leckie, 1992.  $\text{Cd}^{2+}$  uptake by calcite, solid-state diffusion, and the formation of solid-solution: interface processes observed with near-surface sensitive techniques(XPS, LEED, and AES). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56: 1941-1954.
  21. Sturchio, N. C., R. P. Chiarello, L. Cheng, P. F. Lyman, M. J. Bedzyk, Y. Qian, H. You, D. Yee, P. Geissbuhler, L. B. Sorensen, Y. Liang, and D. R. Baer, 1997. Lead adsorption at the calcite-water interface: synchrotron X-ray standing wave and X-ray reflectivity studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61: 251-263.
  22. U. S. EPA, 1994. *Assessment and remediation of contaminated sediments* (ARCS) Program Remediation guidance.
  23. U. S. EPA, 1998. *EPA's contaminated sediment management strategy*. Johns Hopkins University Press, Baltimore, MD
  24. U. S. EPA, 1999. *CERCLA list of priority hazardous substance*.
  25. Woo, J. H., 2011. Treatment problem and remediation technologies of contaminated marine sediment. *Rural Resources* 53: 15-2.
  26. Xu, N., N. Hochella, M. F. Brown, and G. A. Park, 1996. Co (II) sorption at the calcite-water interface: I. X-ray photoelectron spectroscopic study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60: 2801-2815.
  27. Yorifuji, T., T. Tsuda, S. Kashima, S. Takao, and M. Harada, 2010. Long-term exposure to methylmercury and its effect on hypertension in Minamata. *Environmental Research* 110(1): 40-46.