

ORIGINAL ARTICLE

CaO₂ 적용에 따른 퇴적물의 P fraction 변화와 수질에 미치는 영향

김범근 · 모하메드아케트키를 · 권성현^{1)*}

경상대학교 해양과학대학 해양시스템공학과, ¹⁾경상대학교 해양과학대학 해양환경공학과 공학연구원

The Effect of CaO₂ Application on the Change of Sedimentary Phosphorus Fraction and Water Quality

Beom-geun Kim, Md Akhte Khirul, Sung-Hyun Kwon^{1)*}

Department of Ocean system Engineering, College of Marine Science, Gyeongsang National University, Tongyeong 53064, Korea

¹⁾*Department of Marine Environmental Engineering, College of Marine Science, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Tongyeong 53064, Korea*

Abstract

This study was investigated to improve the phosphorus release and water quality by transformation of sedimentary P fraction for application of CaO₂. For the experiment, 0.5% (w/w) of CaO₂ was homogenized in the sediment and incubated with the control for 20 days. The analytical results showed that pH increased with CaO₂ and redox potential (ORP) was improved in the sediment of the reactor. The growth rate of chlorophyll-a was lower in the CaO₂ reactor and Dissolved Oxygen (DO) of overlying water maintained higher than that of the control. Total phosphorus (T-P) concentration in the overlying water increased from the initial concentration to 0.304mg/L in the control at 20 days. The reactor of CaO₂ was lowered by 29.3%. Ex-P, Fe-P and Ca-P in sediment P fraction were increased with the CaO₂. The formation of bound Fe-P and Ca-P in the sediments seemed to control the release of P by removing the Soluble Reactive Phosphorus (SRP) presented in the pore water. From the result, this indicated that the reduction of P release from the sediments seems to be effective in suppressing the eutrophication of P and improving the oxygen condition in the water quality with the application of CaO₂.

Key words : Calcium peroxide, Phosphorus fraction, Sediment, Phosphorus release

1. 서론

연안의 원활하지 못한 해수교환은 오염물질의 축적으

로 인한 오염을 심화시키고 있으며, 저층에 축적된 물질의 분해과정에서 다량의 산소 소모로 인해 퇴적물의 환원환경이 조성되고 있다. 퇴적물과 접촉한 저층수에서

Received 8 March, 2019; Revised 5 April, 2019;

Accepted 17 April, 2019

*Corresponding author: Sung-Hyun Kwon, Ph.D., Department of Marine Environmental Engineering, (Engineering Research Institute) Gyeongsang National University, Tongyeong 53064, Korea
Phone : +82-55-772-9132
E-mail : shkwon@gnu.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

발생하는 산소의 고갈은 퇴적물의 혐기성 환경의 조성을 일으키며, 빈산소 환경의 퇴적물은 수층으로 영양염을 용출시키는 것을 비롯하여 부영양화를 유발하는 특성이 있으므로 퇴적물은 내부오염원(internal loading)의 역할을 한다(Søndergaard et al., 1999).

퇴적물로부터 발생하는 제한영양염 P(Phosphorus)는, 조류의 성장을 조절하는 가장 중요한 요소 중 하나이다. 수계에 존재하는 인산염 중 반응성 용존 인(SRP)의 경우 orthophosphate가 대표적인 형태로, 생물에게 바로 이용 가능한 것(Bioavailable P)이 특징이다. 이러한 SRP가 다량 공급될 경우 수층의 일차생산력이 크게 증가하여 조류와 미생물의 활발한 증식을 유도한다. 체내에 흡수(uptake)된 인은 유기인의 형태로 수층에 축적되므로, 분해될 경우 용존 산소의 소모를 가속화시킬 가능성이 있다(Froelich et al., 1982).

Ruttenberg(1992)의 연구에 따르면, 퇴적물에 존재하는 인의 존재상은 Exchangeable and loosely bound P; Ferric iron bound P; Carbonate fluorapatite and biogenic apatite; Detrital apatite and other forms of inorganic P; organic P와 같이 5가지로 분류된다. 이 중 실제로 생물이 이용 가능한 인(Bioavailable P)은 Ex-P, Fe-P 등의 형태와 결합한 인산염으로, 퇴적물에 존재하는 용존 산소와 산화-환원 조건에 의해 그 형성에 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 용존 산소가 존재할 경우 용존 상태의 무기인은 Fe, Al, Mn와 같은 금속 산화물과 결합하는 특징을 가지며, 또한 수질 환경의 조건에 따라 인산 광물질, CaCO₃, 산화철과 같은 고형물질과 결합한 인산염이 형성되어, 퇴적물에 흡착되는 제거 형태를 가지기도 한다. 그러므로, 퇴적물에서 용출되는 인은 산소의 공급을 통해 효과적으로 제어될 가능성이 있다.

수질 오염을 정화시키기 위한 노력으로는 capping, 준설, 화학적 및 생물학적 처리방법이 시도 되었으며, 그 중 경제적으로 효율성이 뛰어난 화학적 처리방법으로 CaO₂, MgO₂ 등의 산소발생제(ORC)의 주입을 통한 빈산소 환경의 개선에 대한 여러 연구가 진행되어왔다(Lu et al., 2017; Wang et al., 2019). CaO₂와 같은 칼슘 성분을 포함한 산소발생제의 특징은 물과 만났을 때 화학적 반응을 일으켜 산소를 제공하는 것뿐만 아니라, 발생하는 Ca(OH)₂와 결합한 인산염이 불용성 인을 형성하여 퇴적물에서 영구적으로 제거될 수 있는 장점이 있는 것

으로 알려져 있다(Cho et al., 2010). 하지만, 기존의 ORC 주입을 통한 용출 특성 개선에 대한 연구에서는 인의 총량을 분석하는 방법 외에는 시도되지 않아, 퇴적물에서 발생하는 결합 성분 별 인의 변화에 대해서는 자세히 밝혀지지 않은 실정이다.

따라서, 본 연구의 목적은 실험실에서 CaO₂가 첨가된 퇴적물을 이용한 용출 반응조를 설치하여, (1)수질 환경 인자의 개선에 대한 효율을 평가하고, (2)CaO₂의 투여에 의해 나타나는 퇴적물 인의 존재상의 변화를 관찰하여 용출 및 일차생산력에 직접적으로 영향을 미치는 형태에 대해 규명하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료 채취 및 배양조 설치

본 연구에 사용된 퇴적물과 해수 시료는 경남 통영시 연안에서 채취하였다. 퇴적물 채취는 포나 그랩 채취기를 이용하였으며, 채수기로 5 m 중층의 해수를 채취한 뒤 연구실로 옮겨와 분석 전까지 4°C로 냉장보관하였다. 대조구를 포함한 2개의 분석 대상을 제조하기 위해 퇴적물에 0.5% (w/w) CaO₂(Aladdin Reagent Co. Ltd., China)를 첨가하여 균질화 시켰다. 준비된 퇴적물 시료를 직경 10 cm의 원통형 플라스틱 반응조에 1.2 kg씩 담았으며, 상층수로는 GF/C 필터로 여과된 해수시료 4 L를 퇴적물의 부유가 일어나지 않게 조심스레 옮겨 담았다. 반응조의 상부는 밀봉하여 대기중의 산소유입을 방지하였다. 반응조의 배양은 인큐베이터에서 22°C 온도 조건에 광량은 약 6300 lux (12L : 12D; white LED)하에서 실시하였다. 실험주기는 시작일로부터 5일에 1회씩 총 20일간 분석항목들을 수행하였다.

2.2. 항목별 분석방법

2.2.1. 퇴적물 순차적 인 추출법 (SEDEX method)

Ruttenberg(1992)의 순차적 추출법(Sequential Sediment Extraction Method; SEDEX)은 퇴적물에 존재하는 인의 형태를 다음과 같이 구분하고 있다. 약하게 흡착되어 쉽게 교환되는 인(Loosely sorbed or exchangeable P), 철 산화물에 결합되어 있는 인(Ferric iron bound P), 자생광물에 포함된 인으로 carbonate fluorapatite나 생물기원 apatite 또는 탄산칼슘에 결합된

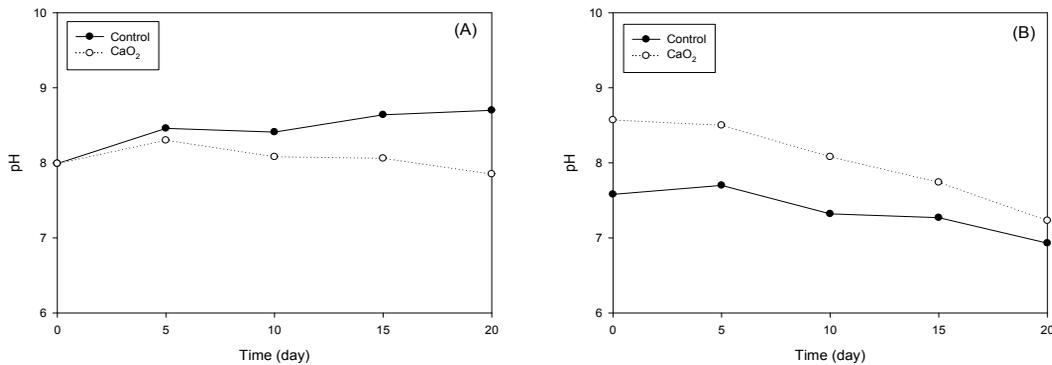


Fig. 1. Variation of pH for 20 days in (A) overlying water and (B) sediment with the application of CaO₂.

인 (Authigenic apatite + Biogenic apatite + CaCO₃ bound P)의 형태와 같다. 자세한 실험 방법은 Ruttenberg(2009)의 순차적 추출법에 따라 수행하였다. 분석과정에서 2단계를 제외한 모든 단계의 용존 인은 몰리브덴 청 발색법으로 880 nm 파장에서 분광분석 하였고 2단계 (Fe bound P)는 Watanabe and Olsen(1962)의 부탄올 추출법에 따라 분석하였다.

2.2.2. 이화학적 분석

본 연구에서 인산염의 분석은 퇴적물 시료의 경우 원심분리 튜브에 채취, 2000 rpm으로 20분 원심분리 하여 추출된 공극수를 정량범위에 맞게 희석하여 사용하였다. 해수시료는 분석 전 GF/C filter로 여과하여 분석에 사용하였다. 용존 총인(DTP), 용존 무기인(DIP), 총 인(T-P)의 분석은 몰리브덴산 흡광법으로 수행하였으며, 총 인의 경우 필터과정 전의 시료에 과황산칼슘을 주입하고 120°C의 고압멸균기에 가수분해 시킨 후 몰리브덴산 흡광법에 따라 분광광도계로 880 nm의 파장으로 측정하였다.

수층의 용존 산소는 DO meter (YSI 550A, USA)를 이용하여 측정하였으며, 수층과 퇴적물의 pH와 ORP는 multi-meter (Orion 3star, USA)로 측정하였다. 클로로필-a의 측정은 아세톤 추출법에 따라 수행하였다. 1 L의 해수 시료를 여과(GF/C, Ø45mm)하여, 90%의 아세톤이 주입된 튜브를 4°C 이하의 냉암소에 24시간 배양 후 실온에서 10분간 3000 rpm으로 원심분리 하였으며, 상등액을 750, 664, 647, 630 nm의 파장으로 흡광도를 측정하여 계산식에 따라 활용하였다.

2.3. 용출물의 산정

배양조의 수층 상등액을 대상으로 퇴적물에서 용출되어 축적되는 영양염의 용출률을 Hietjjes and Lijklema(1980)의 연구에 따라 다음의 공식과 같이 산정하였다.

$$r = \frac{V_1(C_n - C_0) + \sum V_2(C_{n-1} - C_a)}{At}$$

r: 단위 면적당 용출량(mg/m²/day)

C_n: n회 채수시의 농도(mg/L)

C₀: 초기 농도(mg/L)

C_a: 재주입한 시료의 농도(mg/L)

V₁: 반응조의 상등수의 부피(m³)

V₂: 분석하기 위해 채수한 부피(m³)

A: 퇴적물과 상등수의 접촉면적 (m²)

t: 채수 일 간격 (day)

3. 결과 및 토론

3.1. CaO₂에 의한 물리·화학적 특성 변화

pH의 경우, 수층의 pH 변화를 Fig.1의 (A)에 나타내고 있다. 초기 pH가 7.9인 해수를 공급하였으며, 시간의 경과에 따라 대조구는 20일차 8.7까지 증가하였다. CaO₂를 첨가한 반응조는 5일차 8.3으로 증가하였으나, 이후 20일차 7.8까지 감소하는 경향을 나타내었다. 퇴적물의 pH 변화를 Fig.1의 (B)에 나타내었다. 초기 퇴적물에 CaO₂를 투여한 후 pH가 크게 상승함을 보였으며,

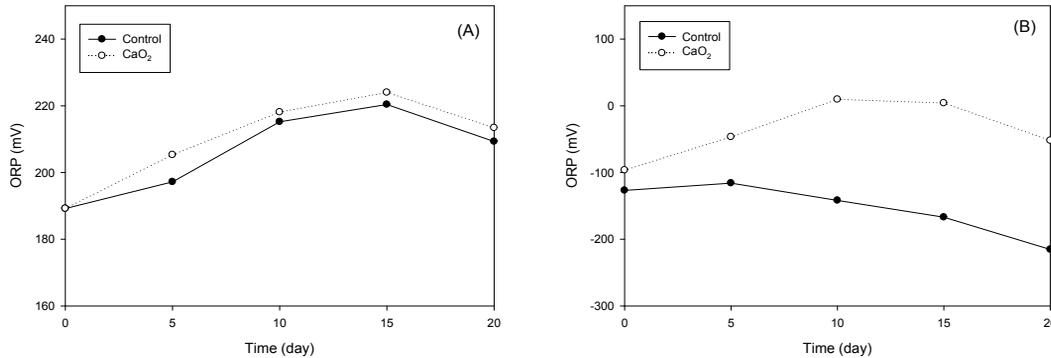


Fig. 2. Variation of ORP for 20 days in (A) overlying water and (B) sediment with the application of CaO₂.

시간의 경과에 따라 서서히 감소하여 안정성을 되찾는 것으로 보여진다. 대조구에서는 pH 초기값 7.5에서 20일차 6.9로 안정적으로 유지하였다. CaO₂를 첨가한 반응조는 초기값 8.5에서 20일차 7.2까지 서서히 감소하여 안정성을 보였다. 퇴적물에서 pH의 경우 CaO₂를 첨가한 초기에는 화학적 반응으로 인해 pH가 급격히 상승하였으나, 이후 천천히 원래의 pH농도로 돌아가는 안정성이 관찰되었다. 퇴적물에서 pH의 변화는 CaO₂를 첨가한 후 H₂O와 반응하여 생성된 Ca(OH)₂의 영향으로 인해 상승한 것으로 보여진다(Wang et al., 2019). pH가 급격히 상승하거나 낮아지는 경우 인의 용출과 간접적인 영향이 있다고 알려져 있으나(Boers, 1991), 본 연구에서는 일정 범위 내에서 pH의 안정화가 진행 중이었으므로, 변화 현상에 대한 주의가 필요할 것으로 판단된다.

수층과 퇴적물의 ORP값 변화를 Fig.2의 (A) 및 (B)에 나타내고 있다. 수층의 ORP의 경우, 전체적으로 안정적이며, 큰 변동은 나타나지 않는 것이 관찰되었다. 대조구는 초기 189 mV에서 20일차 209 mV까지 증가하였다. CaO₂를 첨가한 반응조는 초기 189 mV에서 20일차 213 mV로 증가하여 수층에서는 반응조 사이 큰 차이가 발생하지 않은 것이 관찰되었다. 퇴적물의 경우 ORP값이 대조구를 제외한 CaO₂를 첨가한 반응조에서 크게 증가하는 변화 양상이 나타났다. 대조구에서 ORP는 초기 값 -126 mV에서 20일차 -215 mV까지 지속적으로 감소하였다. CaO₂를 첨가한 반응조에서는 초기 -96 mV에서 15일차 4 mV까지 증가하여 양의 값을 나타냈으며, 이후 20일차 -52 mV로 감소하는 경향을 나타냈

다. 퇴적물에서 관찰되는 ORP의 수치는 수중으로 공급되는 인산염에 크게 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Hyun, 2005). 퇴적물에서 산소가 소비되어 혐기화가 진행될 경우 ORP의 값은 음의 방향으로 진행되며, ORP의 감소가 진행될수록 물질의 환원반응이 지배적으로 일어나는 환경이 조성된다(Matijević et al., 2007). 이는 환원된 이온 물질이 퇴적물로부터 수중으로 용해되는 현상의 주된 원인으로 작용할 가능성이 있다. 반응조에 투입한 CaO₂는 대조구와 비교하여 ORP의 수치가 양의 방향으로 증가하였는데, 이는 화학적 산소발생제가 H₂O와 반응을 일으켜 퇴적물에 지속적으로 산소를 공급하여 산화환원 환경이 개선된 결과로 판단된다.

3.2. CaO₂의 주입이 수질에 미치는 영향

3.2.1. 용존 산소 및 클로로필-a

수층에서 식물성 플랑크톤의 성장 변화를 알아보기 위해 측정된 클로로필-a 농도를 Fig.3의 (A)에 나타내었다. 반응조 별 전체적인 식물플랑크톤의 성장은 시간에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 시작일 Chl-a 농도 3.45 µg/L의 해수가 공급된 이후, 대조구의 경우 10일차 56.37 µg/L까지 증가하였으며, 이후 성장이 급격히 증가하여 20일차 151.10 µg/L로 나타났다. CaO₂를 첨가한 반응조에서는 10일차 39.61 µg/L로 증가하였으며, 20일차 92.05 µg/L까지 증가하는 경향을 보였다. 실험 종료인 20일차 시점에서 CaO₂를 첨가한 반응조의 Chl-a 농도를 대조구와 비교하면 39.1% 대조구에 비해 낮게 나타났다. 또한 전체 배양 기간 동안 식물플랑크톤의

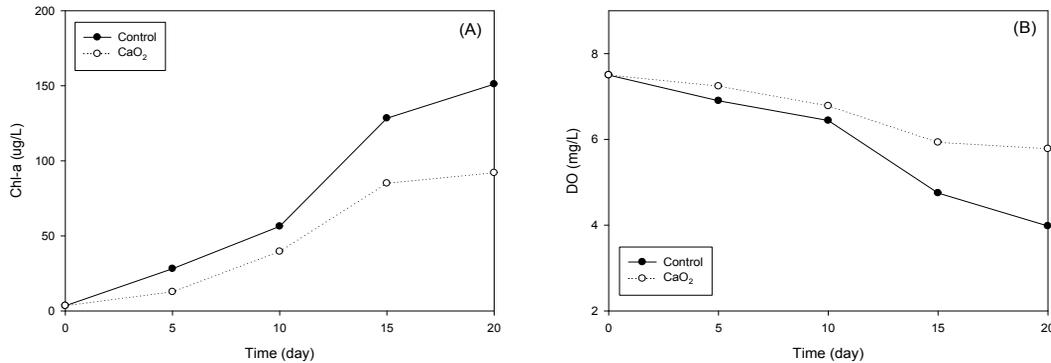


Fig. 3. (A) Chlorophyll-a and (B) Dissolved oxygen in overlying water for 20 days with application of CaO₂.

성장이 느린 것으로 관찰되었다. 식물플랑크톤의 성장은 수층에서 제한영양염으로 작용하는 반응성 무기인산염 형태가 일차생산력에 크게 영향을 미치므로, 퇴적물로부터 공급되는 인의 양과 형태에 주목할 필요가 있는 것으로 판단된다(Hyun, 2005).

수층에 존재하는 용존 산소의 농도를 측정한 값을 Fig.3 (B)에 나타내었다. 초기 공급된 해수로부터 전체 기간 동안 용존 산소가 감소하는 경향을 나타내었다. 대조구에서 용존 산소는 초기값 7.5mg/L에서 10일차 6.44 mg/L로 나타났으며, 이후 급격히 감소하여 20일차 3.98 mg/L로 나타났다. CaO₂를 첨가한 반응조는 10일차 6.78 mg/L로 나타났으며, 20일차 5.76 mg/L까지 서서히 감소하였다. 반응조 별 용존 산소 변화를 비교하였을 때, 10일을 기점으로 용존 산소의 감소량이 급증하였으며, 특히 대조구에서 다른 반응조에 비해 용존 산소의 감소가 현저한 경향이 관찰되었다. 수층에서 용존 산소와 Chl-a의 관계를 살펴보면, 두 지표에서 초기 배양일부터 10일까지 변동량이 적었으나, 10일을 기점으로 변화가 급격히 발생하는 음의 상관관계를 나타내고 있다. 이는 조류 및 미생물의 성장이 광합성-호흡 과정을 동반하는데(Murray and Wetzel, 1987), 본 실험은 12 h의 암배양 이후 측정된 결과로, 차광기간 동안 발생한 호흡량이 조류가 많이 발생할수록 증가하는 현상과 관련이 있는 것으로 판단된다. 또한, 저층으로 침강된 조류의 사체인 유기물이 호기성 미생물에 의해 분해되는 과정에서 산소를 소모하여 혐기적 환경으로의 진행을 촉진시키는 것으로 판단된다(Lee et al., 1992).

3.2.2. 인 계열 (T-P, DTP, DIP)

CaO₂를 첨가한 반응조의 수층에서 인 계열(총 인, 용존 총 인, 용존 무기인)의 농도 변화를 관찰한 결과를 Fig.4에 나타냈다. 전체 분포를 살펴보면, 총 인의 값이 시간에 따라 증가하는 경향이 대조구를 포함한 모든 반응조에서 나타났으며, 대조구에서 증가량이 가장 높은 것으로 관찰되었다. 초기 0.043 mg/L인 총 인의 농도는 대조구에서 20일차 0.304 mg/L, CaO₂는 0.215 mg/L까지 증가하였으며, CaO₂를 첨가한 반응조의 총 인은 대조구에 비해 29.3% 낮은 결과가 관찰되었다. 용존성 인의 분포에 대해 살펴보면, 5일차 시점까지 인의 농도가 증가하였으나, 이후 각 반응조에서 감소하는 경향이 관찰되었으며, 그 중 용존성 무기인의 감소하는 비율이 큰 것으로 나타났다. 총 인의 농도가 가장 높은 시점인 20일에서 총 인과 용존성 무기인의 비율을 살펴보면, 25.1% 가량으로 측정되었다.

총 인이 나타내는 것은 수층에 존재하는 고형성 유기인과 용존성 인을 포함하는 것을 의미한다. 총 인이 증가하는 현상은 외부 유입이 없는 반응조에서 퇴적물로부터 수층으로 인산염의 공급이 일어난 것으로, 수질의 환경 조건에 따라 표층 퇴적물-수층의 계면을 통해 인산염이 확산되어 용출이 발생한 결과이다(Fisher et al., 1982). 모든 반응조에서 수층으로 지속적인 인 공급이 발생하고 있으나 CaO₂를 처리한 반응조에서 증가율이 낮은 경향을 나타내었다(Fig.4). 이는, 퇴적물로부터 산소를 공급하는 ORC의 영향과 수층에서 저감된 플랑크톤의 증식으로 인해, 퇴적물로부터 발생하는 총 인의 용출량이 대조구에

비해 억제되었기 때문으로 판단된다. 또한, Fig.3에서 Chl-a의 농도가 증가함에 따라, 수층의 용존 무기인이 감소함과 동시에 고형성 유기인의 농도가 증가하는 결과로 보았을 때, 수중으로 공급되는 인의 주요 형태는 반응성 무기인이며, 이러한 무기인이 플랑크톤에게 섭취(uptake)되어 유기인의 형태로 전환되는 현상으로 판단된다(Chapra, 2008). 따라서, 퇴적물에 존재하는 인의 형태와 수중으로 공급되는 인의 변화에 대한 관계를 살펴볼 필요가 있다.

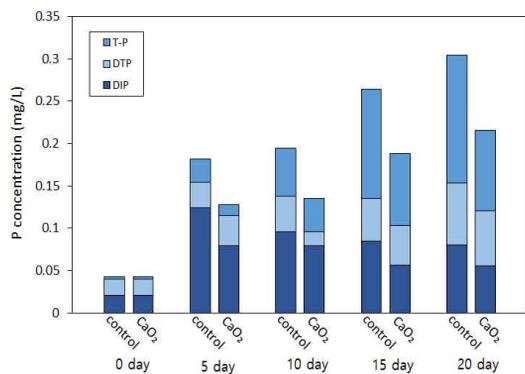


Fig. 4. TP, DTP and DIP in the overlying water for 20 days with the application of CaO₂.

3.3. CaO₂ 주입에 따른 퇴적물 인의 분포 변화

3.3.1. 퇴적물 인의 존재형태

Ruttenberg(2009)의 SEDEX method에 따라, 퇴적물에 흡착된 형태로 존재하는 인의 분류에 대해 파악하기 위해, 건조된 해양퇴적물의 입자로부터 순차적으로 추출된 인을 다음과 같이 Fig. 5에 나타내었다. 추출 순서에 따라 (A)약하게 흡착되어 쉽게 교환되는 인, (B)철(III)산화물 결합 인, (C)자생광물 및 CaCO₃와 결합한 인으로 나타내었다. 이 세가지 형태의 인산염 결합물은 수계의 환경조건 변화에 민감한 반응을 보이며, 1차생산자가 사용 가능한 반응성 용존인(SRP)을 환경인자의 변화에 따라 퇴적물에서 수중으로 공급 또는 퇴적물로 제거하는 역할을 할 가능성이 있어 그 중요도가 높게 시사된다(Jensen and Thamdrup, 1993). 또한, 순차적 추출 과정에서 측정된 잔류 무기인, 잔류 유기인과 같이 변동성 및 중요도가 비교적 낮은 형태는 결과에서 제외하였다.

먼저, 첫 단계에서 추출되는 ‘약하게 흡착되어 쉽게 교환되는 인’의 경우, 검출되는 인의 성분은 CaCO₃-P 그리고 식물성 및 동물성 플랑크톤과 같은 유기인이 구성의 대부분을 차지한다(Ruttenberg, 1992). 대조구는 초기 0.513 mg/gdw에서 20일차 0.670 mg/gdw으로 증가하였고, CaO₂ 반응조는 초기 0.585 mg/gdw에서 20일차 0.655 mg/gdw으로 나타나며, 각 반응조에서 시간에 따라 지속적으로 증가하는 경향을 보였다(Fig. 5A). 또한 반응조 별 농도를 비교하면, CaO₂를 첨가한 반응조가 대조구보다 높은 농도 분포를 형성하는 것이 관찰되었다. 이 형태의 인의 구성성분을 고려하면, 퇴적물에 Ca 성분의 유입으로 인해 CaCO₃와 결합한 인의 형태가 일부 형성되어, CaO₂ 반응조에서 대조구보다 전체적으로 높은 농도를 나타낸 것으로 판단된다. 또한, 모든 반응조에서 시간이 지남에 따라 초기에 비해 증가하는 경향이 있는데, 이는 Fig.3을 고려하였을 때, 수층의 플랑크톤 증식으로 인해 표층퇴적물로 축적되는 유기인의 양이 증가한 결과로 판단된다.

다음으로 추출되는 성분은 철(III) 산화물과 결합한 인산염의 형태로, 주로 FeOOH, Fe(OH)₃, Fe₂O₃ 등 입자 상태의 산화철에 수중의 인산염이 흡착되어 FePO₄를 형성한다(Ruttenberg, 1992). 대조구는 초기 0.173 mg/gdw에서 20일차 0.107 mg/gdw으로 감소하였으며, CaO₂ 반응조는 초기 0.219 mg/gdw에서 20일차 0.257 mg/gdw으로 초기값에 비해 증가하는 경향을 보였다(Fig. 5B). 이는 산화철과 결합한 인의 물질순환적 특성으로, Fig.2의 대조구에서 낮아지는 산화환원전위로 인해 환원반응이 일어남에 따라 고형의 Fe(III) 형태로 존재하는 철 산화물이 용존 상태의 Fe(II)로 환원됨과 동시에 결합하고 있던 인산염 또한 이온 상태로 수중으로 분리되는 현상으로 인한 결과로 판단된다(Bostrom, 1982). CaO₂ 반응조의 경우, 공급되는 산소로 인해 퇴적물 내 높은 ORP 환경을 유지할 수 있었으며, 퇴적물에 산소가 존재할 경우 Fe(II)은 반 고형의 산화철을 형성하며 인과 결합하여 반응성 인의 용출을 억제하는 연구 결과가 보고된 바 있다(Yang et al., 2015). 대조구에서는 분리된 형태의 반응성 인이 용출에 기여했을 것으로 판단되며, CaO₂를 투입한 반응조의 경우 결합 형태가 유지되어 용출이 부분적으로 억제된 것으로 볼 수 있다. 따라서, 철과 결합한 인에서 분리된 인산염은 수중으로

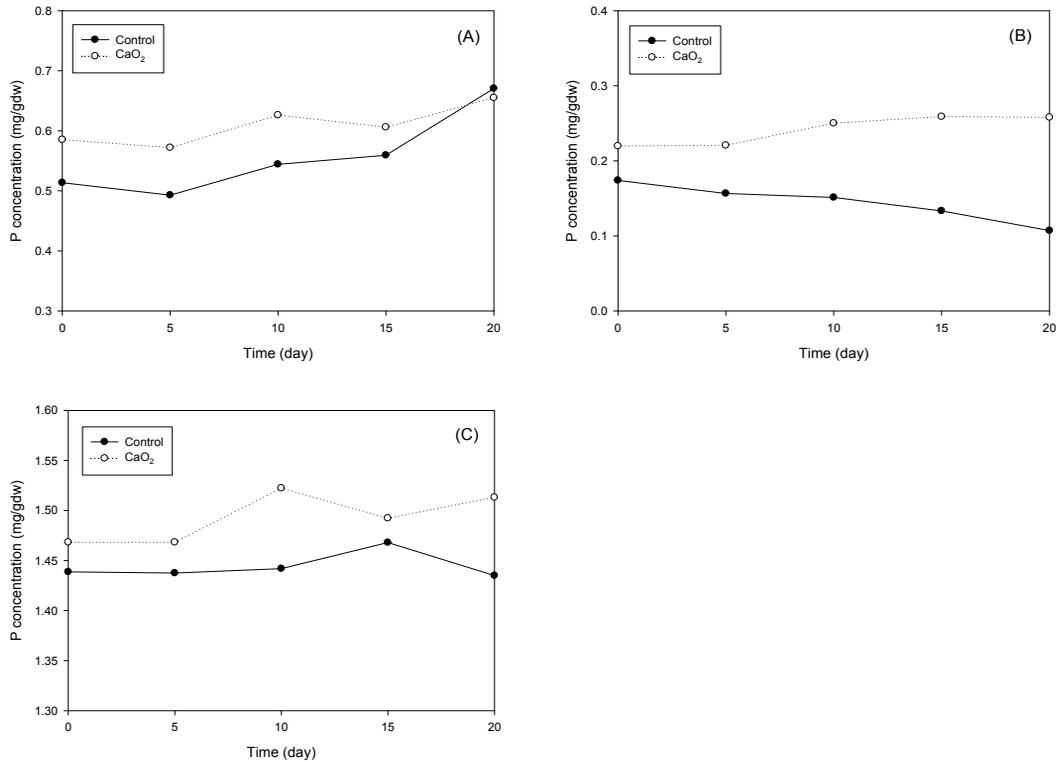


Fig. 5. The effect of CaO₂ on Sedimentary P fractions for 20 days (A: Ex-P, B: Fe-P, C: Ca-P).

확산될 경우 일차생산력을 증가시키는 중요한 역할을 담당하는 것으로 보여진다.

자생광물과 결합한 인의 경우, 이 형태의 인은 퇴적물에 CaCO₃ 함량이 높을 때 형성되며, 광물 형태의 안정적인 상태로 존재한다. 퇴적물에 공급되는 반응성 인을 난분해성 인으로 전환시켜, 수계에 존재하는 반응성 인을 제거시키는 중요한 역할을 하며, 수중으로 용출되기 어려운 특징을 가진다(Ruttenberg and Berner, 1993). 대조구는 초기 1.438 mg/gdw에서 20일차 1.435 mg/gdw으로 크게 변화가 나타나지 않았으며, CaO₂를 첨가한 반응조는 초기 1.468 mg/gdw에서 20일차 1.513 mg/gdw으로 초기값에 비해 증가하였다(Fig. 5C). 반응조 별 특징을 비교하면, CaO₂를 첨가한 반응조가 대조구 보다 전체적으로 높은 농도 분포를 나타내었다. 이는 Fig. 5A와 마찬가지로, 퇴적물에 공급된 Ca 물질과 관련 있으며, 대조구의 경우 배양 기간 동안 외부로부터 Ca 성분의 유입

이 없었으므로 CaCO₃와 결합한 형태의 인은 거의 변동이 없는 것으로 나타났으나, CaO₂를 주입한 반응조에서는 퇴적물에 존재하는 반응성 인산염과 Ca성분의 결합으로 인해, 용출이 어려우며 비반응성인 CaCO₃-P의 형태가 생성된 결과로 판단된다.

3.3.2. 퇴적물 공극수 인(T-P, IP)

CaO₂를 첨가한 반응조에서 측정된 퇴적물 공극수의 인 계열(총 인, 무기인)의 농도 변화에 대해 나타내었다(Fig. 6). 전체 분포를 살펴보면, 시간에 따라 대조구를 포함한 반응조에서 인의 농도가 감소하는 경향이 관찰되었다. 그중 대조구의 경우, 초기값에 비해 감소율이 낮은 편으로 CaO₂가 첨가된 반응조에 비해 높은 수치의 농도를 유지하였다. 대조구에서 총 인의 농도는 초기 0.296 mg/g에서 20일차 0.210 mg/g으로 감소하였으며, 감소율은 29%로 나타났다. CaO₂를 첨가한 반응조는 초기 0.302 mg/g에서 20일차 0.153 mg/g으로 49%의 감소

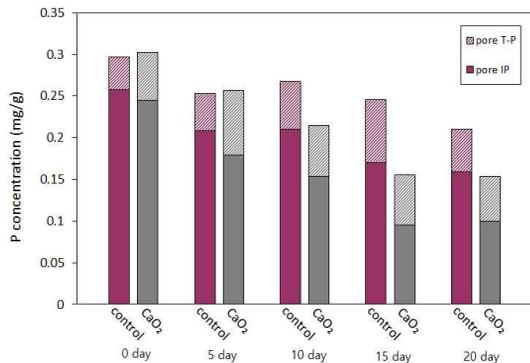


Fig. 6. TP and IP in the pore water of sediment for 20 days with the application of CaO₂.

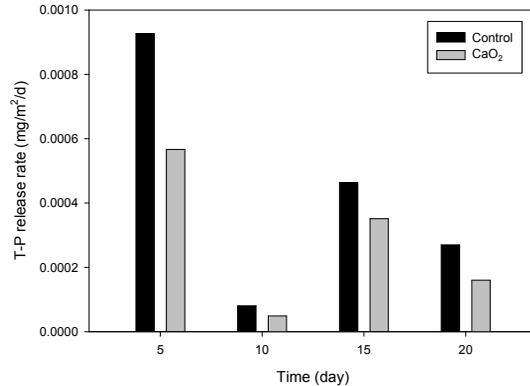


Fig. 7. The release rate of T-P for 20 days with the application of CaO₂.

을 나타냈다. 무기인의 경우도 마찬가지로 총 인과 유사한 경향을 보이며 전체적으로 감소하였으며, 대조구는 초기 0.257 mg/g에서 20일차 0.159 mg/g, CaO₂ 반응조는 초기 0.244 mg/g에서 20일차 0.102 mg/g을 나타내며 감소하는 경향이 관찰되었다.

퇴적물의 공극수에 존재하는 인의 함량이 높을 경우, 농도기울기에 의한 확산 현상으로 퇴적물-수층 간에 이온교환이 발생한다(Nelson and Saffarini, 1994; Mort et al., 2010). 따라서 대조구의 경우 퇴적물 공극수에 축적된 높은 총 인의 농도가 수층으로 이동하는 인의 용출량에 크게 기여한 것으로 판단된다. 총 인의 제거율이 대조구에 비해 크게 나타난 CaO₂를 첨가한 반응조의 경우, Fig.5를 통해서 나타난 인의 존재상의 변화를 고려하였을 때, 퇴적물 공극수에 존재하는 반응성 인이 Ca 성분과 결합하여 CaCO₃-P의 불용성 인 상태로 퇴적물 입자에 제거되었을 가능성이 큰 것으로 보인다. 또한, 퇴적물에서 CaO₂에 의한 산소발생과 ORP의 상승으로 인해 산화 환경이 조성되어, 철(III) 산화물 결합 인의 형성에 기여하였으며, 이를 통해 반응성 인산염이 수층으로 이동하는 현상이 억제된 것으로 판단된다(Cha et al., 2005).

3.4. CaO₂에 의한 인 용출율의 변화

각 반응조의 퇴적물로부터 수층으로 유입되는 총 인에 대한 용출율을 Hieltjes and Lijklema(1980)에 따라 산출하였으며 그 결과를 Fig.7에 나타내었다. 용출율의 전체 분포를 살펴보면, 모든 반응조에서 5일차 경과 후의

용출율이 가장 높게 나타났다. 이후 10일차에서 급감하였으나, 다시 20일차까지 증가된 용출율이 관찰되었다. 용출율이 음의 값을 나타낼 경우, 수층에 존재하던 물질이 퇴적물로 유입되는 것을 의미하지만, 본 연구에서 관찰된 결과는 전체 기간 동안 용출율이 양의 값을 나타내고 있으며, 퇴적물에서 지속적인 용출이 발생하여 수층의 총 인 농도가 상승하고 있는 것을 의미한다. 이는, 5일을 제외한 나머지 일자의 용출율 변화와 용존 산소의 관계를 고려하였을 때, 수층에 존재하는 용존 산소의 감소에 의한 결과로 판단된다. 각 반응조별 용출율의 차이를 살펴보면, 5일차에서는 대조구에 비해 CaO₂ 반응조에서 61%로 CaO₂의 용출 감소율이 높게 나타났다. 이후 15일차를 기점으로 CaO₂에서 75%를 나타내며 CaO₂의 감소율이 더 크게 나타나는 결과가 관찰되었다. 이러한 용출율이 감소하는 효과의 발생은 퇴적물에 산소공급에 의한 산화환원전위 조절 및 Ca 성분의 공급을 통해 퇴적물에서 용출되는 반응성 인이 억제된 결과로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 산소발생제인 CaO₂를 퇴적물에 혼합하여 발생하는 배양조의 환경 변화를 관찰함으로써 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 대조구와 비교하여 반응조의 퇴적물에서 pH가 크게 상승하였으며, 대조구에서 시간에 따라 ORP가 감소하는데 반해, 처리된 퇴적물의 ORP가 증가하여 산화환원 환경이 개선되는 것을 확인

하였다. 조류가 성장함에 따라 수층으로 공급된 무기인 이 유기인으로 전환되어 축적, 유기인의 분해와 생물의 호흡으로 인해 전체적인 용존 산소는 감소하는 경향을 나타내었으며, 대조구에 비해 CaO₂를 처리한 반응조에서 그 경향이 낮게 나타나는 것이 관찰되었다. 수층에서 측정된 총 인의 농도는 전체적으로 증가하는 경향을 보였으나, 대조구에서 총 인의 증가율이 더 높았으며, CaO₂를 처리한 반응조에서는 20일차 대조구에 비해 29.3% 낮은 총 인의 농도가 검출되었다. 수층으로 용출되는 인과 퇴적물 인의 존재형태와의 관계를 알아보기 위해, 건조된 퇴적물에서 순차적으로 추출한 인산염 결합 물질 Ex-P, Fe-P, Ca-P를 측정하였다. 그 결과, 대조구에서는 ORP의 감소로 인한 환원반응에 의해 Fe-P의 농도가 감소하였으나, CaO₂를 처리한 퇴적물의 Fe-P 농도는 증가하였다. 또한, 대조구의 Ca-P 농도는 큰 변화 양상이 없었으나, CaO₂를 처리한 퇴적물에서는 전체적으로 증가하는 경향을 관찰하였다. 이는 퇴적물의 공극수에 존재하는 용존 인의 농도에 영향을 미치며, 퇴적물 결합상태에서 분리되어 공극수로 용출된 인산염이 축적될 경우, 수층과 공극수 사이의 농도기울기에 의한 확산이 발생하기 때문에 수층에서의 총 인이 증가하는 것으로 판단된다. 또한, 산정된 용출율의 경우 대조구와 비교하여 CaO₂ 반응조에서 낮은 결과를 나타내었다. 이는 퇴적물에 첨가한 CaO₂의 화학적 작용을 통한 용존 산소의 공급과 산화환원환경이 개선됨에 따라, 퇴적물에서 Fe-P가 형성되어 SRP의 용출이 억제되었으며, Ca-P의 생성으로 공극수에 존재하는 인산염이 불용화되어 제거됨을 알 수 있었다. 따라서 화학적 첨가제인 CaO₂의 적용은 수층으로 확산되는 인의 용출을 효과적으로 제어할 수 있는 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2017년 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업(2017R1A2B4008720)와 BK21plus 프로그램으로 수행되었음에 감사드립니다.

REFERENCES

- Boers, P. C., 1991, The influence of pH on phosphate release from lake sediments, *Water Res.*, 25, 309-311.
- Bostrom, B., 1982, Phosphorus release from lake sediment, *Arch.Hydrobiol.Beih.Ergebn.Limn.*, 18, 5-59.
- Cha, H. J., Lee, C. B., Kim, B. S., Choi, M. S., Ruttenberg K. C., 2005, Early diagenetic redistribution and burial of phosphorus in the sediments of the southwestern east sea (japan sea), *Mar. Geol.*, 216, 127-143.
- Chapra, S. C., 2008, *Surface water-quality modeling*, Waveland press.
- Cho, D. C., Bae, H. J., Lee, J. Y., Kwon, S. H., 2010, Environmental change and its enhancement of a bay sediment by using useful microbial and chemical treatments, *J. Environ. Sci. Int.*, 19, 1355-1362.
- Fisher, T. R., Carlson, P. R., Barber, R. T., 1982, Sediment nutrient regeneration in three north carolina estuaries, *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 14, 101-116.
- Froelich, P. N., Bender, M. L., Luedtke, N. A., Heath, G. R., DeVries, T. D., 1982, The marine phosphorus cycle, *Am. J. Sci.*, 282, 474-511.
- Hieltjes, A. H., Lijklema, L., 1980, Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments 1, *J. Environ. Qual.*, 9, 405-407.
- Hyun, J. H., 2005, Significance of dissimilatory fe (III) reduction in organic matter oxidation and bioremediation of environmental contaminants in anoxic marine environments, *The Sea*, 10, 145-153.
- Jensen, H. S., Thamdrup, B., 1993, Iron-bound phosphorus in marine sediments as measured by bicarbonate-dithionite extraction, 47-59.
- Lee, Y. S., Choi, E. J., Park, M. D., Park, S. S., 1992, Determination of dissolved oxygen change caused by aquatic plant and sediment: A Stream model approach, *Korea J.Limnol.*, 25, 215-223.
- Lu, S., Zhang, X., Xue, Y., 2017, Application of calcium peroxide in water and soil treatment: A review, *J. Hazard. Mater.*, 337, 163-177.
- Matijević, S., Kušpilić, G., Kljaković-Gašpić, Z., 2007, The redox potential of sediment from the middle adriatic region, *Acta Adriat.*, 48, 191-204.
- Mort, H. P., Slomp, C. P., Gustafsson, B. G., Andersen, T. J., 2010, Phosphorus recycling and burial in baltic sea sediments with contrasting redox conditions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74, 1350-1362.
- Murray, L., Wetzel, R. L., 1987, Oxygen production and consumption associated with the major autotrophic

- components in two temperate seagrass communities, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 38, 231-239.
- Nealson, K. H., Saffarini, D., 1994, Iron and manganese in anaerobic respiration: Environmental significance, physiology, and regulation, *Annu. Rev. Microbiol.*, 48, 311-343.
- Ruttenberg, K. C., 1992, Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments, *Limnol. Oceanogr.*, 37, 1460-1482.
- Ruttenberg, K. C., Berner, R. A., 1993, Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 991-1007.
- Ruttenberg, K., Ogawa, N., Tamburini, F., Briggs, R., Colasacco, N., Joyce, E., 2009, Improved, high throughput approach for phosphorus speciation in natural sediments via the SEDEX sequential extraction method, *Limnology and Oceanography: Methods*, 7, 319-333.
- Søndergaard, M., Jensen, J. P., Jeppesen, E., 1999, *Internal phosphorus loading in shallow danish lakes*, Springer, 145pp.
- Wang, Y., Wang, W. H., Yan, F. L., Ding, Z., Feng, L. L., Zhao, J. C., 2019, Effects and mechanisms of calcium peroxide on purification of severely eutrophic water, *Sci. Total Environ.*, 650, 2796-2806.
- WATANABE, F. T., Olsen, S. R., 1962, Colorimetric determination of phosphorus in water extracts of soil, *Soil Sci.*, 93, 183-188.
- Yang, J., Lin, F. K., Yang, L., Hua, D. Y., 2015, A Bench-scale assessment for phosphorus release control of sediment by an Oxygen-Releasing Compound (ORC), *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 50, 49-59.

-
- 김범근, 경상대학교 해양시스템공학과 대학원생
kbg@gnu.ac.kr
 - 모하메드아케트키룰, 경상대학교 해양시스템공학과
박사과정 / md.akhtekhirul@gmail.com
 - 권성현, 경상대학교 해양환경공학과 교수
shkwon@gnu.ac.kr