

# 굴 폐각의 입경 및 소성 온도에 따른 연안 오염 저서환경 변화 연구

정일원\* · 우희은\*\* · 이인철\*\*\* · 윤석진\*\*\*\* · 김경희\*\*\*\*†

\*, \*\* 부경대학교 해양공학과 박사과정, \*\*\* 부경대학교 해양공학과 교수, \*\*\*\* 국립수산물과학원 독도연구센터 연구사

## Effects of Particle Size and Pyrolysis Temperature of Oyster Shell on Change of Coastal Benthic Environment

IlWon Jeong\* · Hee-Eun Woo\*\* · In-Cheol Lee\*\*\* · SeokJin Yoon\*\*\*\* · Kyunghoi Kim\*\*\*\*†

\*, \*\* Ph.D. student, Department of Ocean Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

\*\*\* Professor, Department of Ocean Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

\*\*\*\* Researcher, Dokdo Fisheries Research Center, National Institute of Fisheries Science, Pohang 37709, Korea

**요 약 :** 굴 폐각을 입경(0~1, 1~2, 2~5 mm) 및 소성온도(400(P400), 500(P500), 600(P600), 800(P800)℃)별로 전처리 한 후, 퇴적물과 혼합된 실내실험을 통해 퇴적물의 성상변화를 조사하였다. 굴 폐각의 주요 성분인 CaCO<sub>3</sub>는 700℃ 이상의 소성 온도에서 열분해 되어 CaO로 변화하는 것으로 나타났다. P800의 Ca<sup>2+</sup> 농도는 약 790 mg/L로 대조구 및 다른 실험구들에 비해 약 2~3배 높게 나타나 고온 소성된 굴 폐각일수록 용출되는 Ca<sup>2+</sup>는 높은 것으로 확인되었다. 600℃ 이상의 온도에서 소성된 굴 폐각에서는 CaCO<sub>3</sub>의 열분해로 형성된 CaO의 가수분해를 통해 간극수 내의 pH가 0.1~0.5 증가한 것으로 나타났다. 간극수 내의 NH<sub>3</sub>-N은 대조구보다 약 2.2~7.6 mg/L의 범위로 증가하였으며, 이는 가수분해 과정에서 발생한 열, Ca<sup>2+</sup>에 의한 미생물 활동 억제, 소성 과정에서 증가한 굴 폐각 공극을 통한 산소 공급 등이 복합적으로 작용한 결과로 판단된다. P600 및 P800의 직상수 및 간극수 내의 PO<sub>4</sub>-P 농도는 대조구보다 약 0.1~0.2 mg/L 낮게 나타났으며 이는 소성 굴 폐각으로 인한 pH 증가 및 PO<sub>4</sub>-P와의 화학적 반응으로 판단된다. 이상의 결과를 통해 소성 온도에 따라 굴 폐각은 퇴적물 내의 NH<sub>3</sub>-N 및 PO<sub>4</sub>-P의 농도변화에 영향을 미치는 것으로 확인되었으나, 입경에 의한 영향은 크지 않은 것으로 확인되었다. 본 연구의 결과는 향후 소성 굴 폐각을 낮은 오염도의 연안 저서환경을 개선시키기 위한 기초자료로 활용 될 수 있을 것을 판단된다.

**핵심용어 :** 굴 폐각, 오염 퇴적물, 소성 온도, 입경, 영양염

**Abstract :** After pre-treatment of oyster shells according to particle size (0~1, 1~2, 2~5 mm) and pyrolysis temperature (400(P400), 500(P500), 600(P600), 800(P800) °C), changes in the properties of sediments mixed with pre-treated oyster shells were investigated. The primary component of the oyster shell was changed from CaCO<sub>3</sub> to CaO at temperatures above 700 °C. The Ca<sup>2+</sup> concentration in P800 was 790 mg/L, which was 2~3 times higher than those in the control and other experimental samples. Ca<sup>2+</sup> elution significantly increased at the pyrolysis temperature over than 600 °C. In oyster shells pyrolyzed over 600 °C, the pH of the pore water increased by 0.1~0.5, due the hydrolysis of CaO formed by the pyrolysis of CaCO<sub>3</sub>. The PO<sub>4</sub>-P of the overlying and pore water in P600 and P800 were 0.1~0.2 mg/L lower than those of the control. The increased pH and elution of Ca<sup>2+</sup> from oyster shells should suppress the upwelling of PO<sub>4</sub>-P from the sediment. Based on the above results, it was confirmed that the pyrolysis temperature of oyster shells influenced NH<sub>3</sub>-N and PO<sub>4</sub>-P concentrations in the sediment; however, the particle size of oyster shells had little effect. The results of this study can be used as a foundation for research on the use of pyrolyzed oyster shells to improve low-contamination coastal benthic environments.

**Key Words :** Oyster shell, Contaminated sediment, Pyrolysis temperature, Particle size, Nutrients

\* First Author : jeongiw@gamil.com, 051-629-6590

† Corresponding Author : hoikim@pknu.ac.kr, 051-629-6590

## 1. 서론

급격한 산업화 및 도시화로 인해 연안개발이 활발히 이루어지고 있다. 인간활동의 증가로 인해 증가한 해양 유입 오염물질은 하수처리시설 부족, 갯벌 및 해조장 면적 감소로 인해 소비되지 못한 채 연안공간에 축적되고 있다. 연안 퇴적물의 오염은 부영양화, 적조 및 빈산소수괴 발생의 원인으로 작용하여 수산생산성을 낮추고 있다(Kim et al., 2015). 따라서 오염도가 높은 연안 퇴적물을 개선시키기 위한 노력이 활발히 진행되고 있다(Abel et al., 2017; Taneez et al., 2018).

국내에서는 해양 오염 퇴적물 정화복원 사업을 1988년부터 시행해 오고 있다. 하지만 대부분 준설을 통해 오염 퇴적물을 물리적으로 제거하고 있는 실정이며, 주요 항만 및 도시 연안과 같은 오염도가 높은 해역을 우선하여 수행하고 있다(MOF, 2016). 준설은 가장 확실하게 오염 퇴적물을 제거할 수 있는 방법이지만, 높은 경제적, 시간적 비용을 요구한다.

한국의 남해안 및 서해안은 복잡한 해안선과 많은 섬으로 인해 소규모의 반폐쇄형 내만이 다수 존재하고 있다. 이러한 해역에서는 낮은 해수 교환율로 인해 퇴적물의 오염도는 수질 변화에 지배적인 요소로 작용한다. 소규모 해역의 상대적으로 오염도가 낮으며 오염층의 두께가 얇은 퇴적물은 준설과 같은 고비용의 방법이 아닌 퇴적물 개선제의 저서환경개선기술을 이용하는 것이 대안이 될 수 있다.

퇴적물 개선제로는 천연자원을 활용한 Activated carbon, zeolite/hydrous zirconia composite, 산업부산물을 활용하는 bauxaline(red mud), 철강 슬래그 및 석탄회 조립물 등이 있다(Asaoka et al., 2009; Kim et al., 2012; Hayashi et al., 2013; Abel et al., 2017; Fan et al., 2017; Taneez et al., 2018). 하지만 환경안정성, 높은 비용 및 낮은 개선효과 등으로 아직 실용화되지 못하고 있다.

한국에서는 매년 약 30만톤의 굴 폐각이 발생하고 있다(Kim et al., 2019). 이 중, 약 30%만이 건축 및 사료, 비료 등으로 활용되고 있고(Kwon et al., 2004), 나머지는 매립 혹은 불법으로 연안 매립장에 야적되어 악취 및 해충, 침출수 등의 환경문제를 유발하고 있다(Yang et al., 2005). 하지만 굴 폐각은 주로 Calcite( $\text{CaCO}_3$ )로 이루어져 있으며, 고온 소성 과정을 거치면, 칼슘의 비율이 99%까지 증가하는 것으로 보고되고 있다(Jeong et al., 2019).

굴 폐각은 질산화과정을 촉진시켜 질소계열의 영양염을 저감시키며, BOD(Biochemical Oxygen Demand) 및  $\text{PO}_4\text{-P}$ , 그리고  $\text{H}_2\text{S}$ 를 감소시키는 것으로 보고되고 있다(Yamamoto et al., 2012; Shih and Chang, 2015; Yen and Chou, 2016; Jeong et al., 2019). 또한, 3차원의 유기 구조형태를 가지고 있는 굴 폐각은 미생물 및 미소저서동물에 서식지를 제공하여 생태계의

종 다양성을 촉진할 수 있는 것으로 보고되고 있다(Guo and Pennings, 2012). 그리고 다른 산업부산물과는 달리 바다에서 생산된 친환경적인 자원이기 때문에, 연안 퇴적물 개선제로 이용하는데 거부감이 없다. 따라서 굴 폐각을 환경 개선에 접목하기 위해 다음과 같은 다양한 연구가 진행되고 있다.

따라서 본 연구에서는 연안 오염 퇴적물의 정화 및 복원을 위한 굴 폐각의 활용 가능성을 평가하기 위해, 낮은 오염도의 연안 퇴적물에 다양한 입경 및 소성온도로 전처리한 굴 폐각을 적용하여 저서환경의 변화를 조사하였다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1 퇴적물 및 해수

실험에는 경남 남해안에서 채취한 퇴적물(D50: 약 0.005 mm, Cu(균등계수): 약 19.9)이 사용되었다. 퇴적물은 이물질을 제거한 후 균질하게 혼합하여 실험에 이용하였다. 실험에 이용한 퇴적물과 해수의 초기 성상은 Table 1에 나타내었다. 기존의 유사연구와 비교하여 상대적으로 낮은 오염도의 퇴적물인 것을 알 수 있다(Kim et al., 2014; Yamamoto et al., 2015). 해수는 부산 용호만에서 채취하였으며, 유리섬유여과지(GF/C-47, Whatman)로 여과한 후, 실험에 이용하였다.

Table 1. The properties of sediment and sea water used in this experiment

Contents	Sediment	Sea water
pH	7.00	8.54
ORP (mV)	- 239.25	103.35
$\text{PO}_4\text{-P}$ (mg/L)	0.21	0.005
$\text{NH}_3\text{-N}$ (mg/L)	1.35	N.D
$\text{NO}_2\text{-N}$ (mg/L)	0.02	0.0055
$\text{NO}_3\text{-N}$ (mg/L)	0.03	0.01
Water content (%)	80.97	-
Loss on ignition (%)	11.50	-

### 2.2 굴 폐각의 전처리

굴 폐각은 경남 통영의 박신장에서 채취하여 실험실로 운반 후, 자연상태로 30일 동안 건조하였다. 건조된 굴 폐각을 일부 채취하여 시차열중량분석(Thermo Gravimetric-Differential Thermal Analyzer, Shimadzu DTG-60H)을 수행하였다. 남은 굴 폐각은 분쇄한 후 체를 이용하여 0~1 mm(Small Diameter, SD), 1~2 mm(Middle Diameter, MD), 그리고 2~5 mm(Large Diameter, LD)의 입경으로 분류하였다. 입경별로 분류된 굴 폐각은 다시 소성 온도별 분류를 통해 각각 400°C(P400), 500°C(P500), 600°C(P600) 및 800°C(P800)로 1시간씩 소성하였다.

### 2.3 실험 방법

굴 패각이 전처리 조건에 따라 퇴적물의 환경 변화에 미치는 단기적 영향을 평가하기 위한 실내 실험을 수행하였다. 1 L HDPE(High Density Polyethylene) 병에 퇴적물 800 mL을 채운 후, 해수 200 mL를 퇴적물이 재부상되지 않도록 주입하여 대조구(Control, Con)로 설정하였다. 실험구는 1 L HDPE 병에 퇴적물 400 mL와 소성 온도 및 입경별로 분류된 굴 패각을 400 mL를 균질하게 혼합하여 채운 후, 200 mL의 해수를 주입하였다. 대조구 및 실험구는 각각 2개씩 제작하여 실험실에서 상온(약 18℃) 상태로 2주 간 보관 후, 직상수와 간극수 수질 분석을 실시하였다.

실험 종료 후, 직상수는 퇴적물의 재부상이 발생하지 않도록 채취한 후, Syringe filter(0.45 μm)로 여과하여 분석에 사용하였다. 직상수 분석항목으로는 pH, DIN(Dissolved Inorganic Nitrogen(NH<sub>3</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N)), 그리고 PO<sub>4</sub>-P이며, pH meter(LAQUA F-53, Horiba)와 영양염 자동 분석장치(DR 3900, Hach)를 이용하여 분석하였다. 직상수를 제거한 후, 퇴적물의 pH를 pH meter(D-53, Horiba)로 측정하였다. 이 후, 퇴적물을 50 ml 원심관에 담아 원심분리기(3800 rpm)를 이용하여, 퇴적물과 간극수를 분리하였다. 분리된 간극수는 Syringe filter(0.45 μm)로 여과하여 직상수와 동일한 항목을 분석하였다. ICP(Inductively Plasma Mass Spectrometer, Perkin Elmer, NexION 300D) 분석기를 이용하여 대조구 및 P400, P500, P600, P800의 SD 간극수 내의 Ca<sup>2+</sup> 농도를 분석하였다. 모든 분석은 3회 반복 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 굴 패각의 시차열중량분석 결과

Fig. 1에 자연상태로 건조된 굴 패각의 시차열중량분석 결과를 나타냈다. 상승온도 약 680℃까지 굴 패각의 중량 손실은 약 5%로 나타났다. 이후 굴 패각의 중량은 급격하게 감소하여, 800℃부근에서 굴 패각의 중량 약 45%가 감소하는 것으로 나타났다. 굴 패각은 주로 Calcite(CaCO<sub>3</sub>)의 형태로 존재하나 약 600℃ 이상의 소성 온도에서 Calcium oxide(CaO)로 열분해(Eq. 1) 되는 것을 알 수 있다(Hellen et al., 2019).



### 3.2 직상수 및 간극수의 pH 변화

Fig. 2에 대조구 및 실험구의 pH 변화를 나타냈다. 직상수의 pH는 대조구에서 7.98, 실험구에서 7.76~7.92의 범위로 나타났다. 간극수 내 pH는 대조구에서 7.38, 실험구에서 7.10~7.88의 범위로 나타났다. 대조구 및 실험구 pH는 해수 초

기값 8.54에 비해 낮아졌으며, 간극수 내 pH는 간극수의 초기값에 비해 높아진 것으로 나타났다.

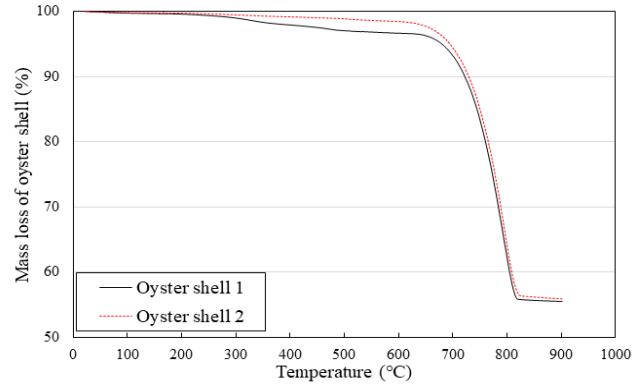


Fig. 1. The result of thermo-gravimetry/differential thermal analysis on oyster shell.

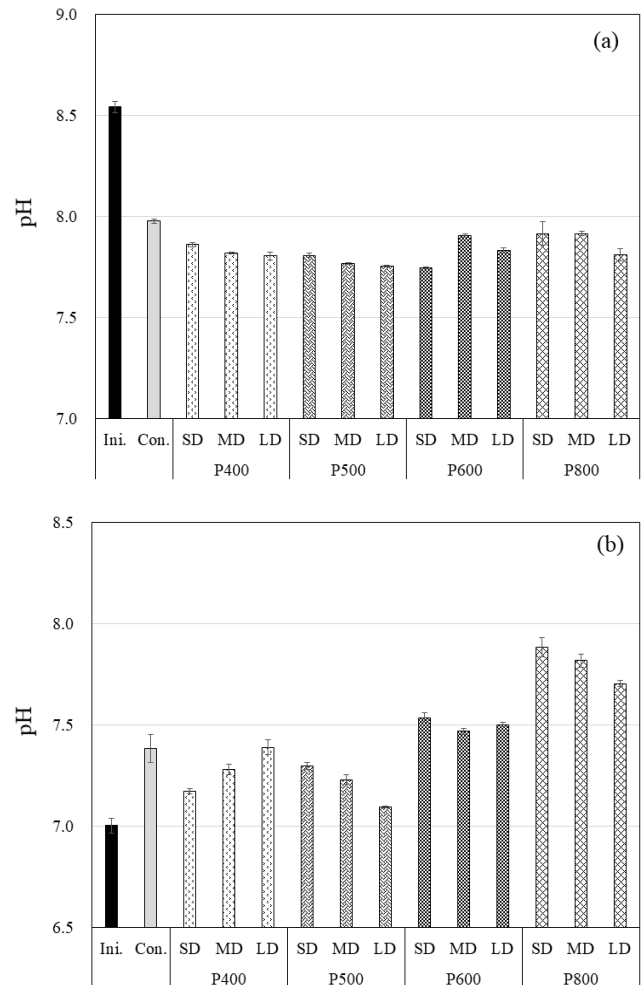
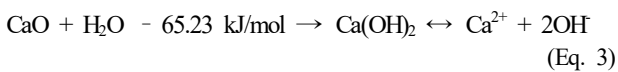


Fig. 2. The comparison of pH in (a) overlying and (b) pore waters.

간극수 내 pH가 증가한 원인은 굴 폐각의 가수분해 영향으로 판단할 수 있다. CaCO<sub>3</sub> 및 CaO는 물과 반응하여 가수분해 과정(Eqs. 2 and 3)을 통해 OH<sup>-</sup>를 방출하지만 CaO의 가수분해능이 CaCO<sub>3</sub>보다 높다(Alidoust et al., 2015; Smith et al., 1998). 따라서 600°C 이상에서 소성된 굴 폐각에서 상대적으로 높은 pH가 나타났으며, 800°C 소성 굴 폐각에서 가장 높은 pH가 관측된 것으로 판단된다. 반면 입경에 따른 간극수 내 pH 변화는 크지 않은 것으로 나타났다.



### 3.3 직상수 및 간극수의 DIN 농도 변화

Fig. 3과 Fig. 4에 대조구 및 실험구의 DIN 농도와 DIN의 구성 비율을 각각 나타냈다.

직상수에서 대조구 NH<sub>3</sub>-N 농도는 0.43 mg/L로 측정되었다. 반면, P500(MD, LD), P600, P800에서 NH<sub>3</sub>-N 농도는 약 1 mg/L 내외로 확인된 반면, P500(SD)는 4.12 mg/L, P400은 4.85~6.58 mg/L의 범위로 높게 나타났다.

간극수에서 대조구 NH<sub>3</sub>-N 농도는 3.67 mg/L로 측정되었으며, 굴 폐각이 혼합된 실험구의 NH<sub>3</sub>-N 농도는 대조구보다 높은 4.73~13.25 mg/L의 범위로 나타났다. 혼합된 굴 폐각의 소성 온도가 증가할수록 간극수 내 NH<sub>3</sub>-N 농도가 낮아지는 경향이 나타났다. 이는 소성 온도에 따라 증가한 Ca<sup>2+</sup> 농도에 의해 미생물에 의한 유기물 분해활동이 저하되었기 때문으로 판단된다(Whittinghill and Hobbie, 2012).

P800의 NH<sub>3</sub>-N 농도는 10.00~12.40 mg/L의 범위로 높게 나타났다. 굴 폐각 내의 CaCO<sub>3</sub>의 얇은 시트로 구성된 Folia 구조가 열분해 되면서 다수의 공극이 형성된다(Lee et al., 2008). 굴 폐각에 생성된 공극에는 산소가 저장될 수 있으며, 공극에 저장된 산소를 이용하여 유기물의 호기성 분해가 촉진될 수 있다(Pereira et al., 1994). 또한 CaO 가수분해 과정에서 발생하는 열은 퇴적물 내부의 온도를 상승시켜(Eq. 3), 유기물 분해 속도를 상승시킬 수 있다. 이러한 소성폐각의 영향으로 P800의 NH<sub>3</sub>-N 농도가 증가한 것으로 판단된다.

직상수의 NO<sub>2</sub>-N 농도는 대조구에서 0.02 mg/L, P400 및 P800에서 0.01~0.02 mg/L, P500 및 P600에서 0.05~1.81 mg/L의 범위로 나타났다. 반면 간극수 내 NO<sub>2</sub>-N 농도는 대조구에서 0.02 mg/L, P400 및 P800에서 0.01~0.02 mg/L, P500 및 P600에서 0.03~0.31 mg/L의 범위로 나타났다.

전반적으로 NO<sub>2</sub>-N 농도는 간극수에 비해 직상수에서 높은 것으로 나타났으며, 이는 퇴적물에서 용출된 NH<sub>3</sub>-N이 용존산소 농도가 상대적으로 높은 직상수에서 질산화과정을

거쳐 NO<sub>2</sub>-N로 산화되었기 때문으로 판단된다(OECD, 2002).

직상수의 NO<sub>3</sub>-N 농도는 대조구에서 0.13 mg/L, P400 및 P800에서 0.02~0.03 mg/L로 나타난 반면, P500 및 P600은 0.21~3.15 mg/L로 나타났다. 간극수 내 NO<sub>3</sub>-N 농도는 대조구에서 0.09 mg/L, P400 및 P800에서는 0.01~0.02 mg/L의 범위로 측정되었다. P500 및 P600은 0.075~0.51 mg/L의 농도로 나타났다. 전반적으로 NO<sub>3</sub>-N 농도는 간극수보다 직상수에서 높았으며, NO<sub>2</sub>-N의 농도와 유사한 경향으로 나타났다.

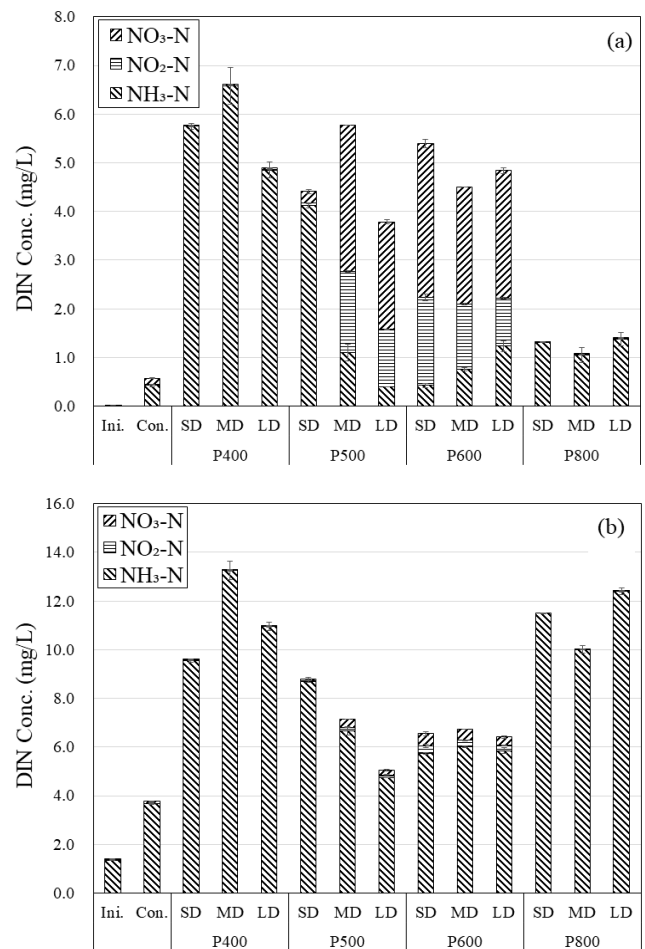


Fig. 3. The comparison of DIN proportion in (a) overlying and (b) pore waters.

직상수의 NH<sub>3</sub>-N은 초기 0%였으나, 실험 후 대조구에서 약 74%로 나타났다. P400, P500(SD), 그리고 P800에서 직상수 NH<sub>3</sub>-N은 약 98% 이상으로 조사된 반면 P500(MD, LD)과 P600에서는 약 25% 이하로 나타났다. 간극수 내 NH<sub>3</sub>-N은 초기 약 96%였으나, 실험 후 대조구에서 약 97%로 나타났다. P400 및 P800에서 직상수 NH<sub>3</sub>-N은 약 93~100%로 나타난 반면 P500과 P600에서는 약 89~99%로 나타났다.

P500과 P600의 직상수와 간극수 중 NO<sub>2</sub>-N 및 NO<sub>3</sub>-N의 비율이 다른 실험구에 비해 월등히 높은 것을 확인할 수 있다. Whittinghill and Hobbie(2012)에 따르면 높은 Ca<sup>2+</sup> 농도는 미생물의 호흡율을 저해하는 것으로 보고되어 있다. 즉, P800의 경우 높은 CaO 함량의 굴 폐각에 의해 간극수 중의 Ca<sup>2+</sup> 농도가 높아져, 질산화균의 활동이 억제된 결과로 NO<sub>2</sub>-N 및 NO<sub>3</sub>-N의 비율이 가장 낮아진 것으로 추측된다.

전반적으로 DIN의 농도 변화에는 소성 온도에 의한 영향이 높은 것으로 판단된다.

으며, P400에서는 1.68~2.21 mg/L, 그리고 P500, P600, P800에서 약 0.045~0.57 mg/L의 범위로 나타났다. 간극수에서 PO<sub>4</sub>-P 농도는 대조구에서 약 0.40 mg/L로 나타났으며, P400에서 3.02~5.40 mg/L, 그리고 P500, P600, P800에서 약 0.15~1.04 mg/L의 범위로 나타났다.

직상수 및 간극수 내 PO<sub>4</sub>-P 농도는 초기치보다 증가하였으며, 이는 퇴적물 내 유기물의 분해 및 수층으로의 확산에 의한 것으로 판단된다(Wu et al., 2020).

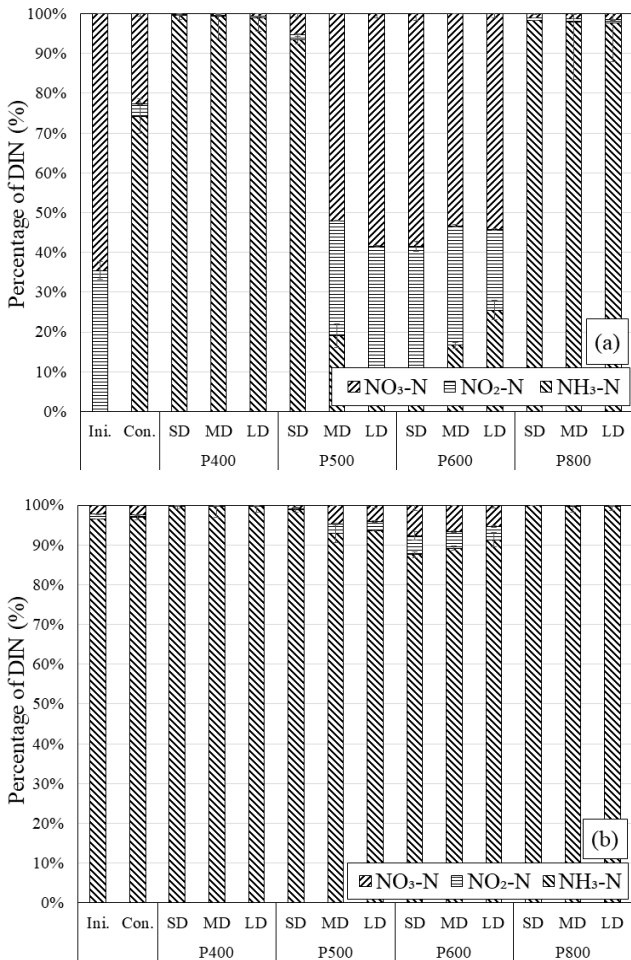


Fig. 4. The comparison of DIN in (a) overlying and (b) pore waters.

### 3.4 직상수 및 간극수의 PO<sub>4</sub>-P 농도 변화

Fig. 5에 직상수 및 간극수의 PO<sub>4</sub>-P 농도를 나타냈다. 소성 온도가 높아질수록 PO<sub>4</sub>-P 농도는 낮아졌으며, 입경이 클수록 PO<sub>4</sub>-P 농도도 낮아지는 경향이 관찰되었다.

직상수의 PO<sub>4</sub>-P 농도는 대조구에서 약 0.22 mg/L로 나타났

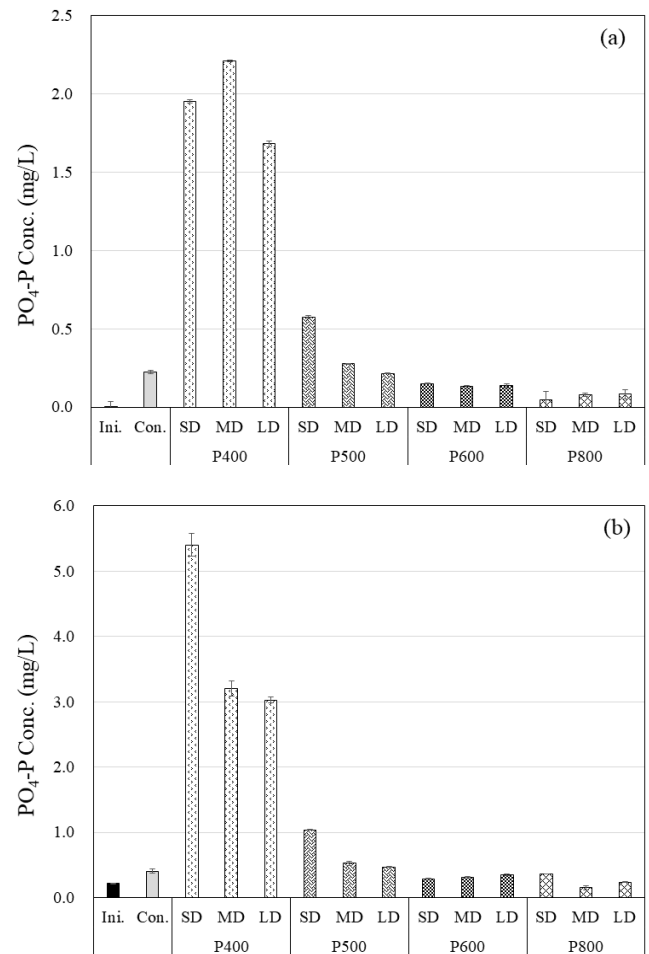
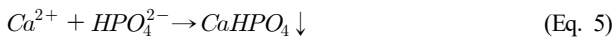
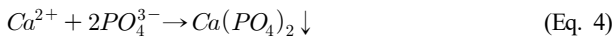


Fig. 5. The PO<sub>4</sub>-P concentration in (a) overlying and (b) pore waters.

소성 온도가 높을수록 직상수와 간극수의 PO<sub>4</sub>-P 농도가 감소하는 경향이 나타났으며, 500°C 이상 소성 폐각에서 감소량이 매우 컸다. 이는 높은 온도에서 소성한 굴 폐각의 CaO 함량이 높기 때문이며, CaO의 가수분해로부터 생성된 Ca<sup>2+</sup>(Eq. 3)가 PO<sub>4</sub>-P와 반응(Eqs. 4 and 5)하여 안정화된 것으로 판단된다(Jeong et al., 2019).



또한, pH가 증가할수록 불용성 인산칼슘이 형성되기 때문에, 이로 인해 고온 소성 된 굴 폐각이 혼합된 실험구일수록 낮은 PO<sub>4</sub>-P 농도가 나타난 것으로 판단된다(Kim et al., 2018).

### 3.4 간극수의 Ca<sup>2+</sup> 농도 변화

Fig. 6에 실험 후 간극수 내 Ca<sup>2+</sup> 농도를 나타냈다. Ca<sup>2+</sup> 농도는 대조구에서 약 338 mg/L, 실험구인 P400, P500, P600 및 P800에서는 각각 약 324, 304, 201, 790 mg/L로 나타났다.

P600에서 Ca<sup>2+</sup> 농도가 가장 낮게 나타난 이유로는, 간극수 내의 상대적으로 높은 pH로 인해 Ca<sup>2+</sup>와 PO<sub>4</sub>-P의 반응성이 높았기 때문으로 판단된다(Kim et al., 2018). P800의 Ca<sup>2+</sup> 농도가 다른 실험구에 비해 높은 이유로는 고온소성 된 굴 폐각으로부터 용출 된 많은 양의 Ca<sup>2+</sup>가 PO<sub>4</sub>-P를 안정화시킨 후에도 간극수 중에 존재하기 때문으로 판단된다.

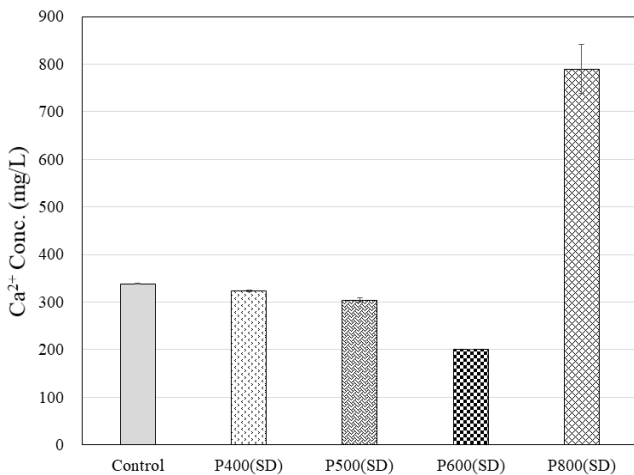


Fig. 6. The Ca<sup>2+</sup> concentration in pore water after experiment.

## 4. 결론

본 연구에서 굴 폐각을 입경(0~1, 1~2, 2~5 mm) 및 소성 온도(400, 500, 600, 800℃)에 따라 분류 후, 퇴적물과 혼합하여 연안 퇴적물의 성상변화를 조사하였다.

굴 폐각의 주요 구성성분인 CaCO<sub>3</sub>는 소성 온도가 600℃ 이상에서 CaO로 열분해 되는 것으로 나타났으며, 800℃로 소성된 굴 폐각이 혼합된 실험구의 간극수에서 Ca<sup>2+</sup> 농도가 790 mg/L으로 가장 높은 것을 확인하였다.

소성 굴 폐각에 존재하는 CaO의 가수분해로 인해 P600 및 P800의 간극수 내 pH는 대조구보다 0.1~0.5의 범위로 높게 나타났다. 이를 통해 소성 굴 폐각은 산성화 된 오염 퇴적물을 중화시킬 것으로 판단된다.

간극수 내 DIN에서 NH<sub>3</sub>-N는 약 90% 이상의 비율을 차지하는 것으로 나타났으며, NH<sub>3</sub>-N 농도는 대조구보다 약 2.2~7.6 mg/L의 범위로 높게 나타났다. 이는 퇴적물 내의 유기물 분해, 가수분해를 통한 퇴적물 내 온도 상승, 그리고 굴 폐각에서 용출된 Ca<sup>2+</sup>에 의한 미생물 분해 활동 억제 등이 복합적으로 작용한 영향으로 판단된다.

직상수 및 간극수에서 P400 및 P500의 PO<sub>4</sub>-P 농도는 대조구보다 0.1~3.5 mg/L 높게 나타났으며, P600 및 P800은 약 0.1~0.2 mg/L 낮게 나타났다. 고온 소성 된 굴 폐각에서 용출된 CaO가 pH를 증가시키고, Ca<sup>2+</sup>가 PO<sub>4</sub>-P와 반응하면서 PO<sub>4</sub>-P의 용출이 억제된 것으로 판단된다. 따라서 굴 폐각의 적정 소성 온도는 600℃ 이상으로 판단된다.

굴 폐각의 소성 온도에 따라 퇴적물 내의 DIN 농도변화는 크지만, 소성온도가 높아짐에 따라 퇴적물에서의 PO<sub>4</sub>-P가 안정화되어 용출량은 현저히 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 반면, 입경에 따른 유의미한 영양염 농도변화는 나타나지 않았다. 이상의 결과를 통해 오염된 퇴적물을 대상으로 한 소성 굴 폐각의 피복은 연안해역의 부영양화를 억제하고 저서환경을 개선시키는데 효과적인 방법임을 의미한다.

## 사 사

위 논문은 2020년도 정부(해양수산부) 재원으로 영남씨그랜트센터의 지원을 받아 수행된 연구이며, 본 연구의 일부는 국립수산물과학원 수산과학연구소(R2020025)의 지원으로 수행되었음.

## References

- [1] Abel, S., I. Nybom, K. Mäenpää, S. E. Hale, G. Cornelissen, and J. Akkanen(2017), Mixing and capping techniques for activated carbon based sediment remediation - Efficiency and adverse effects for Lumbriculus variegatus, Water Research, Vol. 114, pp. 104-112.
- [2] Alidoust, D., M. Kawahigashi, S. Yoshizawa, H. Sumida, and M. Watanabe(2015), Mechanism of cadmium biosorption from aqueous solutions using calcined oyster shells, Journal of Environmental Management, Vol. 150, pp. 103-110.
- [3] Asaoka, S., T. Yamamoto, I. Yoshioka, and H. Tanaka(2009),

- Remediation of coastal marine sediments using granulated coal ash, *J Hazard Mater*, Vol. 172, No. 1, pp. 92-98.
- [4] Fan, Y., Y. Li, D. Wu, C. Li, and H. Kong(2017), Application of zeolite/hydrous zirconia composite as a novel sediment capping material to immobilize phosphorus, *Water Research*, Vol. 123, pp. 1-11.
- [5] Guo, H. and S. C. Pennings(2012), Post-mortem ecosystem engineering by oysters creates habitat for a rare marsh plant, *Oecologia*, Vol. 170, No. 3, pp. 789-798.
- [6] Hayashi, A., T. Watanabe, R. Kaneko, A. Takano, K. Takahashi, Y. Miyata, S. Matsuo, T. Yamamoto, R. Inoue, and T. Ariyama(2013), Decrease of Sulfide in Enclosed Coastal Sea by Using Steelmaking Slag, *ISIJ International*, Vol. 53, No. 10, pp. 1894-1901.
- [7] Hellen, T., J. Mesquita-Guimarães, B. Henriques, F. Silva, and M. Fredel(2019), The Potential Use of Oyster Shell Waste in New Value-Added By-Product, *Resources*, Vol. 8, pp. 1-15.
- [8] Jeong, I. W., H. E. Woo, I. C. Lee, J. S. Kim, and K. H. Kim(2019), Evaluation of Nutrients Removal using Pyrolyzed Oyster Shells, *Journal of the Korean Society of Marine Environment and Safety*, Vol. 25, pp. 906-913.
- [9] Kim, H. C., H. E. Woo, I. W. Jeong, S. J. Oh, S. H. Lee, and K. H. Kim(2019), Changes in Sediment Properties Caused by a Covering of Oyster Shells Pyrolyzed at a Low Temperature, *Journal of the Korean Society of Marine Environment and Safety*, Vol. 25, No. 1, pp. 74-80.
- [10] Kim, K. H., S. Asaoka, T. Yamamoto, S. Hayakawa, K. Takeda, M. Katayama, and T. Onoue(2012), Mechanisms of hydrogen sulfide removal with steel making slag, *Environ Sci Technol*, Vol. 46, No. 18, pp. 10169-10174.
- [11] Kim, K. H., I. C. Lee, Y. K. Kang, and T. Hibino(2015), Remediation of Muddy Tidal Flat using Porous Pile, *Journal of Korean Society of Coastal and Ocean Engineers*, Vol. 27, No. 1, pp. 9-13.
- [12] Kim, K. H., T. Hibino, T. Yamamoto, S. Hayakawa, Y. Mito, K. Nakamoto, and I. C. Lee(2014), Field experiments on remediation of coastal sediments using granulated coal ash, *Mar Pollut Bull*, Vol. 83, No. 1, pp. 132-137.
- [13] Kim, K. M., K. H. Kim, S. Asaoka, I. C. Lee, D. S. Kim, and S. Hayakawa(2018), Quantitative Measurement on Removal Mechanisms of Phosphate by Class - F Fly Ash, *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, pp. 1-12.
- [14] Kwon, H. B., C. W. Lee, B. S. Jun, J. d. Yun, S. Y. Weon, and B. Koopman(2004), Recycling waste oyster shells for eutrophication control, *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 41, No. 1, pp. 75-82.
- [15] Lee, S. W., Y. M. Kim, R. H. Kim, and C. S. Choi(2008), Nano-structured biogenic calcite: A thermal and chemical approach to folia in oyster shell, *Micron*, Vol. 39, No. 4, pp. 380-386.
- [16] MOF(2016), Ministry of Ocean and Fisheries, Research on improvement method of marine pollution sediment management system. TRKO201900000976, 1525006332.
- [17] OECD(2002), Test No. 308: Aerobic and Anaerobic Transformation in Aquatic Sediment Systems, *OECD Guidelines for the Testing of Chemicals*, Section 3, OECD Publishing, Paris.
- [18] Pereira, A., B. Tassin, and S. E. Jørgensen(1994), A model for decomposition of the drown vegetation in an Amazonian reservoir, *Ecological Modelling*, Vol. 75-76, pp. 447-458.
- [19] Shih, P. K. and W. L. Chang(2015), The effect of water purification by oyster shell contact bed, *Ecological Engineering*, Vol. 77, pp. 382-390.
- [20] Smith, K. A., L. E. Goins, and T. J. Logan(1998), Effect of Calcium Oxide Dose on Thermal Reactions, Lime Speciation, and Physical Properties of Alkaline Stabilized Biosolids, *Water Environment Research*, Vol. 70, No. 2, pp. 224-230.
- [21] Taneez, M., C. Hurel, F. Mady, and P. Francour(2018), Capping of marine sediments with valuable industrial by-products: Evaluation of inorganic pollutants immobilization, *Environmental Pollution*, Vol. 239, pp. 714-721.
- [22] Whittinghill, K. A. and S. E. Hobbie(2012), Effects of pH and calcium on soil organic matter dynamics in Alaskan tundra, *Biogeochemistry*, Vol. 111, No. 1, pp. 569-581.
- [23] Wu, M., F. Yang, Q. Yao, L. Bouwman, and P. Wang(2020), Storm-induced sediment resuspension in the Changjiang River Estuary leads to alleviation of phosphorus limitation, *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 160, pp. 111628.
- [24] Yamamoto, T., K. H. Kim, and K. Shirono(2015), A pilot study on remediation of sediments enriched by oyster farming wastes using granulated coal ash, *Mar Pollut Bull*, Vol. 90, No. 1-2, pp. 54-9.
- [25] Yamamoto, T., S. Kondo, K. H. Kim, S. Asaoka, H. Yamamoto, M. Tokuoka, and T. Hibino(2012), Remediation of muddy tidal flat sediments using hot air-dried crushed oyster shells, *Mar Pollut Bull*, Vol. 64, No. 11, pp. 2428-2434.
- [26] Yang, E. I., S. T. Yi, and Y. M. Leem(2005), Effect of oyster shell substituted for fine aggregate on concrete characteristics:

Part I. Fundamental properties, Cement and Concrete Research, Vol. 35, No. 11, pp. 2175-2182.

- [27] Yen, H. Y. and J. H. Chou(2016), Water purification by oyster shell bio-medium in a recirculating aquaponic system, Ecological Engineering, Vol. 95, pp. 229-236.

---

Received : 2020. 11. 03.

Revised : 2020. 12. 03.

Accepted : 2020. 12. 28.