工學碩士 學位論文

연안어장 준설퇴적물을 이용한 적조 및 영양염류 제거

Removal of Red Tide Alga and Nutrients using Dredged Sediment from a Coastal Fishery

指導敎授 金 明 珍

2006年 2月

韓國海洋大學校 大學院

土木環境工學科 環境工學專攻

宣 榮 徹

목 차

목 차 ····· i
List of Figures ····· iii
List of Tables ····· v
Abstract ····· vii

1. 서론 ····· 1

2. 이론적 고찰 ····· 3
2.1 연안어장의 오염현황 및 원인 ····· 3
2.2 준설퇴적물의 일반적인 특성 ····· 7
2.3 준설퇴적물의 처리기술 및 동향 ····· 9
2.4 적조생물의 처리기술 및 동향 ····· 15
2.5 질소 및 인 제거 기술 ····· 25

3. 실험재료 및 방법 ····· 37
3.1 실험재료 ····· 37
3.2 실험방법 ····· 38
3.2.1 토양의 특성파악 ····· 39
3.2.2 적조제거 실험 ····· 41
3.2.2.1 토양의 주입량에 따른 적조제거 실험 ····· 41
3.2.2.2 토양의 입자 크기에 따른 적조제거 실험 ····· 42
3.2.2.3 토양의 열처리 및 중금속이 제거된 준설퇴적물에 따른 적조제거 실험 ····· 42

3.2.2.4 첨가제 종류에 따른 적조제거 실험 ·····43
3.2.2.5 칼슘계 화합물의 종류에 따른 적조제거 실험 ·····43
3.2.2.6 첨가제 함량에 따른 적조제거 실험 ·····43
3.2.2.7 적조 생물의 분포 깊이에 따른 적조제거 실험 ·····43
3.2.3 영양염류 제거 실험 ·····44
3.2.3.1 흡착제의 주입량 결정 실험 ·····44
3.2.3.2 흡착제의 흡착성능 비교 실험 ·····44
3.2.3.3 흡착 반응속도 실험 ·····45
3.2.3.4 등온흡착 실험 ·····46
3.2.3.5 pH에 따른 흡착 실험 ·····46
3.2.3.6 해수에서 흡착 실험 ·····47

4. 결과 및 고찰 ·····48
4.1 토양의 특성파악 ·····48
4.1.1 시료의 물리화학적 특성 ·····48
4.1.2 총 중금속 함량 ·····51
4.2 적조제거 실험 ·····52
4.2.1 토양의 주입량에 따른 적조제거 실험 ·····52
4.2.2 토양의 입자 크기에 따른 적조제거 실험 ·····52
4.2.3 토양의 열처리 및 중금속이 제거된 준설퇴적물에 따른 적조제거 실험 ·····53
4.2.4 첨가제의 종류에 따른 적조제거 실험 ·····54
4.2.5 칼슘계 화합물의 종류에 따른 적조제거 실험 ·····55
4.2.6 첨가제의 함량에 따른 적조제거 실험 ·····56
4.2.7 적조생물의 분포 깊이에 따른 적조제거 실험 ·····57

4.3 영양염류 제거 실험 ·····58
4.3.1 흡착제의 주입량 결정 실험 ·····58
4.3.2 흡착제의 흡착성능 비교 실험 ·····58
4.3.3 흡착 반응속도 실험 ·····61
4.3.4 등온흡착 실험 ·····62
4.3.5 pH에 따른 흡착 실험 ·····63
4.3.6 해수에서 흡착 실험 ·····65

5. 결론 ·····66

6. 참고문헌 ·····78

List of Figures

Fig. 2.1 Schematic diagram of a sediment – water system ·····7
Fig. 2.2 Schematic diagram of red tide outbreak ·····16
Fig. 2.3 *Cochlodinium polykrikoides* ·····17
Fig. 2.4 Vertical distribution of *Cochlodimium polykrikoide* ·····18
Fig. 2.5 Mechanism of red tide removal using loess ·····20
Fig. 2.6 Classification of adsorption isotherms ·····32
Fig. 3.1 Sampling site(Jinhae Bay). The mark of ● denotes sampling sites ·····39
Fig. 4.1 SEM image of sediment ·····50
Fig. 4.2 SEM image of loess ·····50
Fig. 4.3 Removal efficiency of *Cochlodinium polykrikoides* depending on soil size(a:<50 μm, b:50 μm<f<100 μm and c:100 μm<f<200 μm) ·····53
Fig. 4.4 Removal efficiency of *Cochlodinium polykrikoides* using mixed sediment with CaO, $Ca(OH)_2$ and $CaCO_3$ ·····56
Fig. 4.5 Removal efficiency of *Cochlodinium polykrikoides* using dredged sediment depending on the water column depth(5cm, 25cm and 50cm) ·····57
Fig. 4.6 Kinetics of nitrate on dredged sediment ·····61
Fig. 4.7 Kinetics of phosphate on dredged sediment ·····61
Fig. 4.8 Adsorption isotherm of nitrate for the dredged sediment ·····62
Fig. 4.9 Adsorption isotherm of phosphate for the dredged

sediment ·····63
Fig. 4.10 Adsorption envelopes of nitrate for dredged sediment in three initial nitrate concentrations(100 μM 1mM and 10mM as N) depending on various pHs. ···64
Fig. 4.11 Adsorption envelopes of phosphate for dredged sediment in three initial phosphate concentrations (100 μM, 1mM and 10mM as P) depending on various pHs. ·····64

List of Tables

Table 2.1 Contamination condition of 9 sea areas ·····4
Table 2.2 Identification and classification of soils for dredging(PLAN, Permanent International Association of Navigation Congress) ·····8
Table 2.3 Various adsorbents and their applications(Copper and Alley, 1997) ·····29
Table 2.4 Physical adsorption and chemisorption ·····31
Table 3.1 Culture condition of *Cochlodinium polykrikoides* ·····41
Table 4.1 Physical and chemical properties of dredged sediment and loess ·····49
Table 4.2 Properties of soil samples ·····50
Table 4.3 *Cochlodinium polykrikoides* removal efficiency according the injecting amount ·····52
Table 4.4 *Cochlodinium polykrikoides* removal depending on thermal treatment(size : <100 μm) ·····54
Table 4.5 *Cochlodinium polykrikoides* removal after injecting MgO, CaO(size : <100 μm) ·····55
Table 4.6 Cochlodinium polykrikoides removal efficiency depending on various CaO percentage ·····56
Table 4.7 NO_3^- and PO_4^{3-} removal efficiency depending on the ratio of dredged sediment to test nutrients ·····58
Table 4.8 Eluted NO_3^-, PO_4^{3-} concentrations from various adsorbents after 4hrs ·····59

Table 4.9 Removal efficiency of 50 μM nitrate and phosphate depending on the adsorbents ·····60
Table 4.10 Removal efficiency of 100 μM nitrate and phosphate depending on the adsorbents ·····60
Table 4.11 Removal efficiency of nitrate and phosphate in sea water ·····65

Abstract

In the present thesis, an experiment study has been performed to study the possibility of removing the red tide alga (*Cochlodinium polykrikoides*) and nutrients (nitrate and phosphate) using the dredged sediment from a coastal fishery.

Experiments for removing *Cochlodinium polykrikoides* were conducted to derive the optimal conditions; the amount and particle size of dredged sediment besprinkled into water, and the amounts and types of additives.

Results showed that the optimal amount of dredged sediment besprinkled into water was 0.6-1.6g/100mL. With decreasing particle size (< 100 ㎛), *Cochlodinium polykrikoides* could be more efficiently removed. CaO and $Ca(OH)_2$ were found to be effective additives in promoting the removal efficiency. The optimal amount of additive was 10%.

The removal efficiency of *Cochlodinium polykrikoides* was up to 99% when the dredged sediment(< 100 ㎛) was besprinkled into water at the ratio of 1.6g/100mL. This result was comparable to that obtained with loess (95%).

In the adsorption experiment of nutrients, on the other hand, the reaction was completed within 10 minutes using 100 ㎛M NO_3^- and PO_4^{3-}. In the steady state, 61% and 77% of 100 ㎛M NO_3^- and PO_4^{3-} were removed respectively. Adsorption isotherms of NO_3^- and PO_4^{3-}

were suitable to the Freundlich equation. In addition, the adsorption reaction was not influenced by the ionic strength and pH.

All the results in the present study showed that the dredged sediment from a coastal fishery could be successfully used as a substitute of loess for removing the red tide alga.

1. 서론

최근 몇 년 동안 오염된 담수 및 해수의 퇴적물 정화는 세계적으로 큰 관심거리가 되고 있다. 해역의 준설은 입출항하는 선박의 안전한 항해를 위해 적절한 수심을 유지하고 해역의 오염된 퇴적물을 제거하기 위해 시행되고 있다. 국내 주요 항만에서 행해진 준설작업의 년 평균 횟수는 1985년부터 1998년까지 30회 정도였다. 1985년 약 83만m^3, 2003년에 2,400만m^3이 발생하는 등 1990년대 중반 이후 준설 횟수 및 준설량의 급격한 증가로 볼 때 준설퇴적물의 발생량이 계속 증가될 것으로 예상된다.

오염해역 준설은 육지로부터의 오염물질 유입방지대책 외에 이미 오염이 심화되면서 오염물질의 준설에 대한 필요성이 제기된 경우라고 할 수 있다. 예를 들면, 마산만의 경우 1988년 12월부터 국내에서 처음으로 오염퇴적물의 준설을 위한 기초조사 및 설계가 시작되었다. 이후 1990년 6월부터 1996년까지 5차례에 걸쳐 오염물질 준설사업이 시행되었다. 287억 원이 투자되었으며 211만 1천 m^3의 퇴적오니를 준설하여 가포만에 투기해 인공 개펄지역으로 유기오염 정화능력과 생태 변화를 살펴 볼 수 있게 하였다. 준설지수(Dredging Index)는 가포만 6개 지점 퇴적층에서 24개 시료에 대해 준설 전(1998년) 0.67이던 지수가 2003년 0.18, 2004년에 0.12로 낮았으며 갯지렁이와 조개, 바지락 등 저서생물도 다양하게 나타나고 있다. 또한 퇴적층 내 중금속 오염도도 크게 줄어 준설 전인 1998년 마산만 퇴적물 아연 평균 농도가 1천203㎎/㎏이었지만 지난해 가포만 준설투기지역 아연농도는 154.3㎎/㎏로 카드뮴은 준설 전 4.01㎎/㎏에서 지난해 0.64㎎/㎏로 감소했다.

이처럼 준설은 오염해역의 수질과 해저퇴적물을 동시에 개선할 수 있

는 방법이라고 평가되고 있다.

준설된 퇴적물은 항구 및 수로 유지를 위해 실시된 경우 대부분 처분장을 만들어 투기하거나 대규모 매립공사와 함께 준설이 실시될 경우에는 매립용으로 사용되는 것이 일반적이다. 그 외 준설퇴적물 전량에 응집제를 투입하여 응집·침전 후 탈수하여 처리하고 있다. 그러나 응집제 등의 화학약품 첨가에 의한 과도한 슬러지 발생과 매립지의 남용 및 운반비용에 따른 운송비 부담 등으로 인해 경제성이 떨어져 새로운 처리·처분 방법의 필요성이 대두되고 있다(이성재, 2003).

준설퇴적물의 처리에 앞서 고려할 점은 준설퇴적물의 오염도라고 할 수 있다. 준설퇴적물이 오염되었을 경우 매립 후에도 이차 오염을 유발할 수 있고 해안 생태계에 미치는 영향 또한 배제할 수 없다. 따라서 단순히 매립 해양투기 같은 일차원적 처리 및 처분이 아닌 준설퇴적물의 오염도에 따라 오염물질을 근본적으로 정화할 수 있는 경제적이고 효과적인 기술 개발과 오염도에 따른 적절한 재활용 처리방법이 필요한 시점이다.

본 연구에서는 약 20여 년간 피조개 양식장으로서 사용된 연안어장 준설퇴적물의 일반적인 특성을 살펴보고, 폐기물 자원 재활용의 한 방법으로 적조 제거를 위한 황토 대체물질과 영양염류를 제거할 수 있는 흡착제로서 그 가능성을 살펴보았다.

2. 이론적 고찰

본 장에는 연안어장의 오염현황 및 원인, 준설퇴적물의 일반적인 특성, 준설퇴적물의 처리기술 및 동향, 적조 제어기술 및 동향, 질소·인 제거 기술에 관한 기존 연구 내용들을 비교 고찰하였다.

2.1 연안어장의 오염현황 및 원인

연안어장 준설퇴적물의 오염은 다음 9개 해역의 퇴적물의 오염현황을 살펴봄으로써 그 심각성을 알 수 있다(Table 2.1). 2001년부터 2004년까지 중금속 오염도가 증가되고 있다. 1998년 이후 연안어장의 오염으로 인한 어장의 가치 상실은 이와 무관하지 않다. 예를 들면, 가두리 양식장어장에서 퇴적물을 분석한 결과 통영 오비도의 경우 외국의 수산 환경기준보다 높아 오염이 심각한 상태이다. 피조개 양식의 경우 우리나라에서는 남해안 일대(진해, 거제, 사량도, 남해, 여수)가 주 생산지였고 양식산으로서 진해산을 최고 품질로 자랑하였으나 지금은 피조개의 양식 및 수출 등이 매우 힘든 상태이다. 이처럼 연안어장은 오염되고 있고 생산성 또한 현저하게 떨어져 국가 경제에 큰 걸림돌이 되고있다.

Table 2.1. Contamination condition of 9 sea areas(감사원, 2005)

(unit : mg/kg)

	sea area	category	goallevel	2000year	2001year	2002year	2003year	2004year	
environmentally preservative sea area	Hampyeong bay	Cr^{+6}	52.3	16.10	47.57	62.75	62.75	73.94	exceed
		Cu	18.7	7.23	21.36	12.75	12.75	3.49	
		Pb	30.2	13.64	48.54	28.50	28.50	62.79	exceed
		Zn	124.0	69.91	68.64	59.80	59.80	36.15	
	Wando Doam	Cr^{+6}	52.3	30.75	57.20	60.50	53.29	88.29	exceed
		Cu	18.7	9.74	11.16	21.52	12.54	10.00	
		Pb	30.2	20.05	34.90	32.93	16.37	47.15	exceed
		Zn	124.0	87.64	85.45	202.53	68.56	70.31	
	Deugryang bay	Cr^{+6}	52.3	39.36	57.02	49.54	39.53	62.13	exceed
		Cu	18.7	27.45	24.37	14.68	12.44	12.82	
		Pb	30.2	41.75	63.35	19.01	10.15	64.75	exceed
		Zn	124.0	107.79	95.61	80.55	78.16	93.10	
	Gamag bay	Cr^{+6}	52.3	18.72	44.06	30.56	59.47	81.48	exceed
		Cu	18.7	40.68	31.68	42.59	41.50	29.82	exceed
		Pb	30.2	33.13	71.78	25.31	27.10	50.55	exceed
		Zn	124.0	108.10	109.21	157.59	129.30	60.23	
specially administerative sea area	Sihwa Incheon coast	Cr^{+6}	52.3	45.50	59.53	76.88	21.61	36.18	
		Cu	18.7	9.86	10.19	11.04	14.00	14.61	
		Pb	30.2	14.71	24.26	18.62	26.39	16.26	
		Zn	124.0	52.34	56.94	86.29	53.25	22.00	
	Gwangyang bay	Cr^{+6}	52.3	17.02	63.90	85.00	38.99	123.02	exceed
		Cu	18.7	25.50	29.27	17.00	16.34	17.13	
		Pb	30.2	72.12	53.66	15.95	14.85	48.31	exceed
		Zn	124.0	107.12	152.29	118.10	104.21	132.60	exceed
	Masan bay	Cr^{+6}	52.3	54.58	70.48	67.92	286.20	38.85	
		Cu	18.7	33.43	45.36	49.36	52.29	39.79	exceed
		Pb	30.2	30.58	32.19	39.00	53.64	30.96	
		Zn	124.0	166.70	196.44	193.01	191.36	171.58	exceed
	Busan coast	Cr^{+6}	52.3	60.42	48.73	46.19	48.87	37.78	
		Cu	18.7	26.34	23.99	23.78	24.50	31.70	exceed
		Pb	30.2	23.25	18.31	16.69	21.03	24.78	
		Zn	124.0	123.80	124.91	113.63	100.57	125.89	exceed
	Ulsan coast	Cr^{+6}	52.3	55.05	70.50	67.50	44.77	38.01	
		Cu	18.7	47.18	50.41	46.41	47.14	63.62	exceed
		Pb	30.2	67.86	134.04	137.89	70.36	43.27	exceed
		Zn	124.0	88.65	246.22	248.79	175.60	210.33	exceed

인류는 해안이나 강변에 정착하여 농경 생활을 바탕으로 독특한 문화를 이룩하였다. 전 세계의 인구의 40%가 현재 해안선으로부터 60km 이내에 거주하고 있다. 연안 어장은 임해산업단지, 항만시설, 군사시설, 관광단지 등의 인간의 개발활동에 의한 오염물질의 유입으로 연안이 오염되어 적조, 빈 산소 수괴 현상을 일으키며 결국, 연안양식장의 생태계 또한 파괴하고 있다. 연안어장의 오염원인은 정확하게 밝혀져 있지 않으나 현재까지 조사된 바로, 광의적 관점에서는 바다의 오염과 협의적 관점에서는 양식장 자체의 문제라고 할 수 있겠다.

연안어장의 첫 번째 오염원인은 바다의 오염이라고 할 수 있다. 그러나 바다의 환경에 영향을 주는 요인들은 무수히 많을 뿐만 아니라 복잡해서 어떤 현상을 정확히 설명하기란 어렵다. 바다의 오염으로 인해 나타난 현상은 잦은 부영양화, 적조 발생의 양상변화라고 할 수 있다. 1970년대는 적조의 규모가 작고 무독성 조류에 의해 발생하였으나, 1990년대 들어 적조의 발생규모가 대형화되고 유독성 조류가 발생하였다. 또한 일부 연안해역의 수질오염 및 부영양화가 심각한 상태이다. 해양수산부(2000)에 의하면, 화학적 산소요구량(COD:Chemical Oxygen Demand)지표에 따른 연안의 평균수질은 1991년 이후 점차 개선되는 추세이나 동해는 1등급 수질을, 서·남해는 일부 해역을 제외하고 평균적으로 2등급 수질을 유지하고있다. 서해의 인천·군산·목포연안과 천수만, 남해의 마산·진해·여수·광양만, 부산연안 및 울산연안 등의 경우 수질오염이 심각한 것으로 나타났다. 전남 여수대 최상덕 교수팀은 '양식장의 피조개 폐사원인 분석'에 대한 용역보고회에서 "화학적 산소요구량(COD)이 6~7월 6.8~9.5mg/l에서 8~9월 18.8~22.4mg/l로 높아져 저질이 크게 오염될 때 피조개가 집단폐사하고 있는 것으로 조사됐다"고 밝혔다. 결국 피조개의 집단 폐사원인을 바다 저질과 수질의 오염 때문이라고 밝혔다.

연안어장의 오염원인은 저질의 오염에서 살펴볼 수 있다. 예를 들면, 피조개의 경우 피조개가 퇴적물의 유기물 등 영양성분을 섭취함으로서 오랜 기간 연작을 한 어장은 생산성만을 고려하여 밀식을 함으로써 자연적인 폐사가 일어났을 때 집단폐사를 하게 되고 폐사된 피조개가 부패하면서 발생되는 각종 독성물질에 의해 양식장바닥이 오염되었을 것으로 판단되고 있다. 준설 퇴적물은 산업폐수, 생활오수, 폐기물처리장 침출수, 도시 및 농촌의 강우 유출수에 포함되어 하천으로 유입된 유기물, 영양염류, 유해화학물질 등을 함유하고 있으며, 오염물질은 큰 입자(sand and gravel)에 비하여 작은 입자(silt and clay)에 강하게 흡착되어 있다(EPA, 1991; EPA, 1993)). 따라서 오염퇴적물을 입자별로 분리하여 입자별로 처분하여 처분량 및 처분비용을 감소시켜야 한다. 그리고 오염도에 따라서 처리 방법을 달리하여야 할 것이다.

2.2 준설퇴적물의 일반적인 특성

준설공사의 계획 및 시공, 준설토의 처리 및 처분 등의 준설작업이 환경에 미치는 영향을 평가하기 위해서는 준설토 구성성분 및 물리화학적 특성의 정확한 파악이 가장 중요한 요소이다. 준설토의 특성은 Fig. 2.1과 같이 4개 영역으로 구분하여 설명할 수 있다(John,1992).

수중 퇴적물의 상부층은 대부분이 물이며 소량의 부유물질이 포함되어 있고, 퇴적물과 물의 경계 바로 윗층은 물과 다량의 부유물질이 슬러리 형태로 존재하며 유기물도 다량 포함되어 있다. 물과 퇴적물 경계에서는 혼합이 왕성히 일어나며 혼합정도는 퇴적물의 특성, 수역의 난류정도에 따라 결정된다. 물과 퇴적물 경계 바로 아래는 퇴적작용이 활발히 일어나고 있는 층으로 바람, 조류, 주변유동, 선박의 영향, 유기물의 활동 등에 의해 퇴적물과 퇴적물 내에 포함되어 있는 오염물질이 혼합하고 있는 층이다. 최하층은 오랜 기간에 걸쳐 퇴적이 완료되는 층으로 준설작업과 같은 교란혼합작용이 아니면 퇴적물의 오염물질이 수중에 방출되지 않는다.

준설토의 분류방법에는 여러 가지가 있으나 유럽에서 주로 이용하고 있는 세계 항로협회에서 정한 준설퇴적물 분류법은 Table 2.1.과 같다.

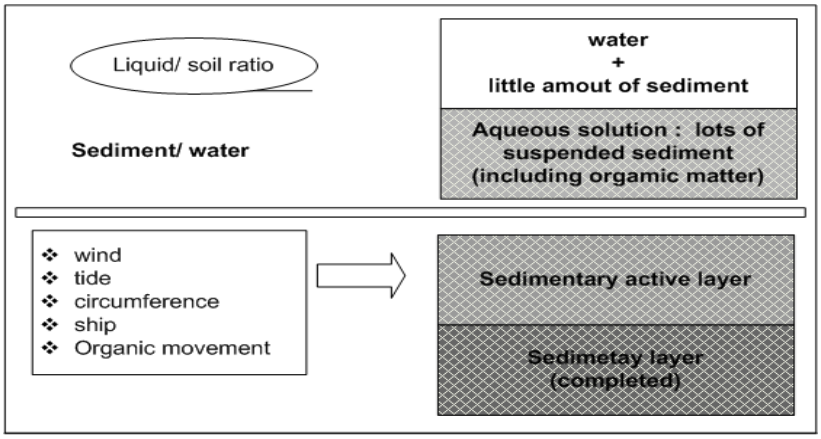

Fig. 2.1 Schematic diagram of a sediment - water system

Table 2.1. Identification and classification of soils for dredging(PLAN, Permanent International Association of Navigation Congress)

Soil type	Particle size identification, Dia. (mm)	Identification
Boulders & Cobbles	smaller than 60	visual examination and measurement
Gravels	coarse : 20 - 60 medium : 6 - 20 fine : 2 - 6	visual examination and measurement
Sands	coarse : 0.6 - 2 medium : 0.2 - 0.6 fine : 0.2 - 0.06	easily identifiable by visual examination
Silts	0.002 - 0.006	visible to the naked eye very little cohesion when dry
Clays	smaller than 0.002	invisible and only grains of a coarse silt may just be seen with the naked eye
Peat and Organic soils	varies	identified by black or brown color with strong organic smell

2.3 준설퇴적물의 처리기술 및 동향

2.3.1 준설퇴적물의 처리방법

국내 준설퇴적물의 처리는 투기장 내 투기하는 방법과 외해에 투기하는 방법으로 시행되고 있는데 현재 항만건설시 발생되는 준설퇴적물 처리는 외해투기를 한다. Hopper, Grab 준설선 등을 이용하여 먼 바다에 투기하는데 해양환경에 미치는 악형향이 크므로 향후 국제간 런던협약으로 외해투기가 어려워지고 있다. 또한 해양수산부는 해양오염방지법 시행규칙을 개정하고 폐기물 배출해역에 대한 주기적인 해적퇴적물 오염도 조사 및 배출해역의 환경기준 설정을 통한 과학적 관리 프로그램을 마련하고 있어 향후 외해투기가 크게 줄어들 것으로 보인다(감사원, 2005).

투기장 내 투기는 투기장 내 투기를 함으로써 장기간 방치, 건조로 이루어지고 있으나 준설퇴적물의 지속적인 발생으로 다른 방향으로 처리방법의 전환이 필요한 실정이다.

준설퇴적물의 처리 방법을 살펴보면, 일반적으로 다음과 같이 네 가지로 나눌 수 있다.

1) 해면 매립

해면매립은 준설퇴적물의 가장 일반적인 처리(처분)방법으로 준설지역과 가까운 경우로 대량처리에 적합하다. 충분한 유효매립지를 확보해야 하고, 여수 및 복토처리에 의해 매립물질의 유출 및 2차 오염을 방지해야한다. 매립지 용량 산정에는 매립물질의 팽창량, 복토용 토사용량, 지반침하 등이 고려되어야하며, 매립호안이 설계되는 경우에는 유해물질 유출과 침출방지, 월파에 의한 유출방지 및 구조물의 안정도 등을 고려해야한다.

2) 육상 매립

육상 매립은 처분할 준설퇴적물의 양이 비교적 적은 경우에 이용되며, 매립토지 확보가 어렵기 때문에 매립물질을 축소하여 매립하는 것이 바람직하다. 특히, 세립 준설퇴적물은 함수율이 높기 때문에 침전지에 유입시켜 상층수를 분리시킨 후 기계적으로 탈수하는 탈수 공법이 주로 이용된다. 준설퇴적물에 포함된 유해물질의 용출위험이 있으면 약품, 시멘트, 석회 등을 이용한 고화처리기법을 이용하기도 한다. 유기물의 부패 등에 의한 2차오염이나 매립지의 이용성 문제점이 우려되면 소각처리법을 사용하기도 하지만 처리비용문제, 유해중금속의 기화에 의한 대기오염 문제 등을 고려해야한다. 살충제나 독성 유기물질이 포함되어 있는 준설토의 경우에는 미생물을 이용한 생물학적 처리법, 오염퇴적물의 추출법, 열탈착법 등이 이용된다.

3)해양투기

준설퇴적물의 육상처리가 곤란하거나 비용이 과다하게 요구될 때에는 매립지 확보, 별도 처리시설 설치에 따른 비용절감 및 폐기물 안정처리를 위하여 해안매립을 실시한다. 오염되지 않은 준설퇴적물질을 해양에 투기하는 경우에는 주위 동식물 환경에 유익하기도 하지만 방오 호안이 없으면 투기물이 넓은 해역까지 확산하게 되며 특히, 수로유지 차원의 준설토의 경우는 세립물질이 많이 포함되어 있어 혼탁현상 등이 야기될 수 있으므로 주위해야한다. 준설퇴적물이 오염도가 심할 경우에는 연근해 어류 생태계에 심각한 영향을 미쳐 해양환경 문제를 일으키기 때문에 점차 줄어들 것으로 생각된다.

4)재활용법

재활용법은 준설퇴적물을 자원이라는 개념으로 다양한 방면으로 재활용 방안을 모색하는 것이다. 육상 매립 처분 시 매립지 확보 문제와 해면 매립 시 매립호안 건설비용 증가, 오염된 준설퇴적물의 해양투기에 의한 해양오염방지를 위해 준설퇴적물을 투기하지 않고 유효자원으로 재활용하는 것이다.

선진국의 경우 일반 준설퇴적물을 육상, 연안, 해상지역으로 구분하여 육상의 경우 제방 및 복토재로 활용과 인공토 개발에 의한 공원용·농업용 재료로 재활용하고 일반 퇴적물을 건축용 재료인 포틀랜드 시멘트(Hinchee, 2001)로서 사용한 것이 있었다. 연안의 경우 저습지 개발, 지오텍스타일 재료, 침식 조절용 재료, 방파제 안정용 재료로, 해상의 경우 어류의 생식을 위한 구조물 등으로 다양하게 활용되고 있었다. 현재까지 연안 어장 준설토의 경우 다양한 연구가 없었으며 재활용한 경우는 양식장 퇴적물을 이용한 비료화 가능성 연구(김정배, 2001)가 있을 뿐이다.

2.3.2 오염된 준설퇴적물의 처리기술

준설퇴적의 오염된 정도에 따라 적용되는 처리기술이 달라지며, 오염부분과 비오염부분을 엄격하게 분리하면 오염되지 않은 준설퇴적물은 재활용으로, 오염된 퇴적물은 처리방법인 소각이나 유해폐기물 매립 등과 같이 비용이 많이 드는 방법으로 처분해야 하므로 처리대상 물질량의 감축은 처리비용 절감효과가 있다. 오염된 준설물질에 대한 처리기술의 선택은 아래와 같이 구분될 수 있다(USEPA, 1999).

1) 오염 퇴적물 질량감축

덜 오염된 자갈 및 조립 퇴적물들과 미세퇴적물을 분리하여 오염퇴적물의 총량을 저감하는 방법이다. 조대퇴적물들은 육상 매립공사에 재활용하며 미세퇴적물은 고속연속원심분리기(hydrocyclone)로 처리하거나, 세척하여 미세물질을 농축한 후 처리한다.

2)고정화(안정화) : 고화제를 섞어 오염 퇴적물을 물리적으로 안정한 상태의 고화체로 만드는 한편 오염물질의 이동을 물리적으로 구속시키거나, 고화제와의 화학반응에 의해 퇴적물 내 오염물질의 독성과 이동성을 감소시키는 방법이다.

3) 오염물질의 분해

박테리아, 균류(fungi)등의 미생물을 이용하여 생물학적으로 분해하며 알칼리 금속 탈염화방법으로 염화유기화학물질 등을 이용하여 화학, 독성물질을 제거한다. 또한 고온에서 유기휘발성물질을 처리하는 열적처리기술 등이 있다.

4) 추출

적절한 추출제 즉, TRIETHYLAMINE, 메탄올, 아세톤, 수용성 산성액 등을 이용하여 추출하며, 특히 가격이 저렴하여 유해폐기물 정화에 널리 이용한다.

5) 열 처리

저온 (200 - 1000°F)열처리 방법으로 특히, 함수율과 유기탄소 함량이 적은 퇴적물에 적절하며, 휘발성 및 준휘발성유기물, 휘발성금속을 제거하고 시안(CN^-)을 처리하는데 효과적이다.

2.3.3 현재 사용중이거나 개발된 준설퇴적물의 처리기술(USEPA, 1999)

1)오염퇴적물과 비오염 퇴적물의 분리기술 - 최종처분오염물질량을 감축하여 처리비용을 절감시키는 효과가 있다.

2)염습지에 비오염 퇴적물질을 피복하는 기술 - 토양이 복원되며, 습지와 인접한 수계복원에도 효과적이다.

3)항만 준설물질 정화기술 - 실물크기실험을 거쳐 상용화 시설로 처리되고 있으며, m^3당 처리비용은 $39로 책정되었다.

4)폐쇄수계처리방안 - 현재 2개 주에서 프로그램관리와 현존하는 법규개정에 이용하고 있다.

5)오염퇴적물의 PCB 제거기술 - 복합적인 작용에 의한 40%정도의 PCB 감소효과가 있다.

6)준설물질로 벽돌제조생산 - 현재 벽돌생산에 이용함으로써 처리와 동시에 재이용하고 있다.

7)준설물질의 유리화기술 - 유해 중금속 및 독성물질 등이 함유된 물질이 소결 고형화 과정에서 안정화되어 용출되지 않으며, 유리제품생산에도 재이용되고 있다.

8)미세퇴적물 준설과 처분기술(해안 라군 시스템 건설) - 환경관리 Criteria를 능가하는 최근기술 및 Know-how 개발

9)복원기술인 Flotation처리기술 - 중금속 처리 및 회수효과

이상과 같은 준설물질 처리기술이 선진국에서는 지속적으로 연구 개발되고 있으며 현실에 적절한 방법으로 적용하고 있다.

2.4 적조 생물의 처리기술 및 동향

2.4.1 적조발생 원인

적조(Red tide)는 해양오염으로 해수가 부영양화되어 식물플랑크톤 또는 일부의 원생동물 및 박테리아와 같은 미생물이 일시에 다량으로 증식을 일으키거나 또는 물리적으로 집적되어 바닷물의 색깔을 변화시키는 현상이라고 정의할 수 있다. 적조 현상이 왜 발생하는가에 대해서는 많은 연구가 진행되고 있으나 생물의 환경·생리적 특성이 복잡하여 정확한 적조발생 메커니즘이 아직까지도 완전하게 규명되지 않았다.

지금까지 밝혀진 바(국립수산과학원, 2000)로는 적조는 일정 영양염류 농도를 유지할 수 있도록 지형적으로 외양과의 해수교환이 적은 폐쇄성 내만해역에 발생하기 쉬우며, 적조생물의 성장과 번식에 필요한 영양염류와 성장을 촉진시키는 비타민류, 철, 망간 등의 미량원소가 바닷물 속에 풍부하게 녹아 있을때 발생한다. 또한 적조생물의 광합성 활동에 필요한 일조량이 충분하고 해수의 온도가 15~25℃인 봄철에서 가을철까지 적조가 발생한다. 그리고 안정된 수괴가 형성되어야 하는 것도 한 가지 조건이다. 적조생물의 생리특성이 종에 따라 다르므로 발생 조건에도 차이가 있다. 예를 들면, 규조류의 증식에 규산염이, 편모조류의 증식에 질산염과 인산염이 제한인자로 작용한다. 적조는 Fig. 2.2 와 같이 발생된다.

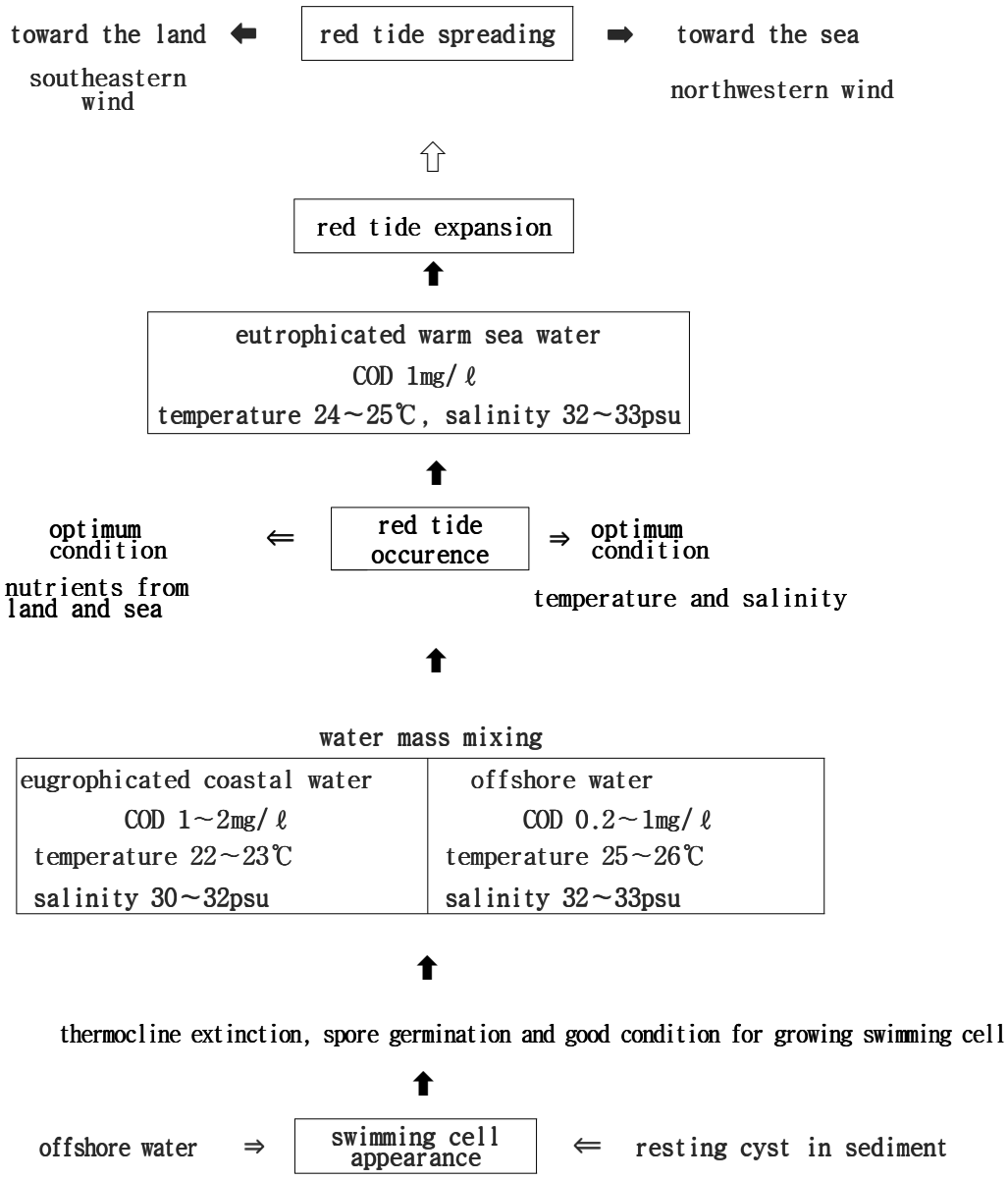

Fig. 2.2 Schematic diagram of red tide outbreak(국립수산과학원,2000)

2.4.2 *Cochlodinium polykrikoides*의 특징

2.4.2.1 형태적 특징

세포는 대체로 8 - 16개의 연쇄상 군체를 형성하며 크기는 길이가 30 - 40㎛, 폭이 20 - 30㎛ 정도이다(Fig. 2.3). 횡구는 잘 발달되어 있으며 종구는 매우 좁고 얕다. 횡구는 세포의 정단에서 체장의 1/4 - 1/5 지점에서 시작되며, 세포의 주위를 약 2주기 정도 감싼다. 종분류는 편조류이며 발생 시기는 늦여름에서 초여름정도까지이다.

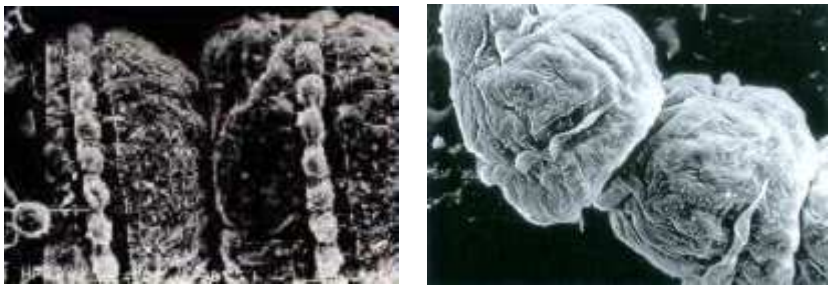

Fig. 2.3 *Cochlodinium polykrikoides*

2.4.2.2 생태적 특성

1995년 이후부터 8월경 남해안의 나로도 주변해역에서 가장 먼저 출현하여, 인근해역으로 확산되면서 1 - 2개월간 가까이 적조가 지속되는데, 적조의 확산시기와 지속기간 등은 발생해역의 해양환경과 생물학적 특성 등에 따라 다르다.

단독으로도 발생하는 종이며, 주간에는 무리를 이루고, 뚜렷한 주야 수직일주운동을 보여, 오전 11시부터 오후 4시까지의 한낮에는 90%이상이 표층으로부터 3m 이내에 분포한다. 번식속도가 느린데 1회 분열시 2 - 5일이 소요되며 광합성 외 부식성 영양섭취도 한다.

적조 발생 시기는 수온 20 - 28℃이며, 실내 실험결과 25℃ 내외에서 가장 성장이 좋은 것으로 나타났다. 협염성이며 염분 25psu 이하의 낮은 구간에서보다는 35psu 내외의 고염에서 성장률이 높다. 조도가 높을수록 성장률도 높으며 7500lux이상에도 잘 성장한다. 성장은 pH 8.5에서 좋

으며 환경이 좋지 않을 때 포자로 존재한다.

인체에 무해하나 점액물질을 갖고 있어 어류의 아가미에 붙어 호흡곤란으로 질식사하게 만든다. *Cochlodinium polykrikoides*의 시간에 따른 분포를 Fig. 2.4에 나타냈다.

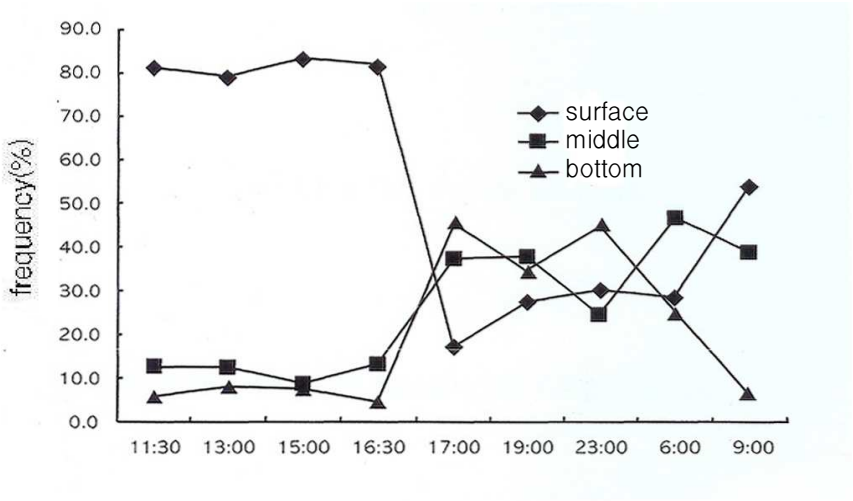

Fig. 2.4 Vertical distribution of *Cochlodinium polykrikoides*

2.4.3 적조 제어방법

2.4.3.1 물리적 방법

물리적 방법은 응집제 살포에 의한 침강, 초음파 처리에 의한 파괴, 해면회수 여과, 원심분리 등의 방법으로 제거하는 것이다. 재료로는 황토, 무기응집제, 계면활성제, 초음파(160-4000KHz) 등을 들 수 있으며 현재 우리나라는 황토를 사용하고 있다. 최근 수산과학원에서 개발한 적조생물 차단막은 개발하여 적조생물은 통과하기 어렵지만 산소는 통과 가능한 천으로 만들어져 적조를 차단할 수 있도록 한 것이다(국립수산과학원, 2002)

2.4.3.2. 화학적 방법

화학적인 방법은 약품을 이용한다. 재료로는 수산화마그네슘, 제올라이트, 과산화수소 등을 사용하며, 여기에 첨가물질로서 토루말린, 숯, 응집제, 슬러지, 전로슬래그 등을 사용하고 있다. 주로 황토의 주요한 성분들이 이용하려는 다양한 연구가 진행되고 있다.

2.4.3.3 생물학적 방법

생물학적 방법은 적조 생물에 영향을 줄 수 있는 식물 추출물, 포식압, 기생 또는 분해 등으로 생리활성물질, 섬모충류, 갑각류, 바이러스, 박테리아 등을 이용한다. 예를 들면, *Kordia algicida*라는 세균은 적조가 발생했던 남해안의 바닷물에서 미생물을 분리해 관찰하던 중 발견한 종으로서 적조생물을 죽이는 신종 세균으로 적조 제거에 큰 효과가 예상된다.

2.4.3.4 황토에 의한 적조 제거

적조제거에 수많은 방법들이 있지만 현재 우리나라에서는 적조에 황토를 살포하고 있다. 황토는 손쉽게 얻을 수 있는 재료이고, 생물에 대한 해가 없고 가격이 저렴하고 특히 해수 중의 현탁물질을 응집, 흡착하는 성질이 있는 것에 착안하여 적조생물구제에 이용한다(김학균,1998).

적조 발생시 황토를 살포하면, 점토가 수표면에 분산되고 점토와 조류가 수층에서 응집· 흡착한 후, 점토와 조류의 응집이 플럭이 되고 침전한다(Fig. 2.5). 응집, 침전된 조류는 광합성을 하지 못하여 결국 죽게 된다(김성재, 1999).

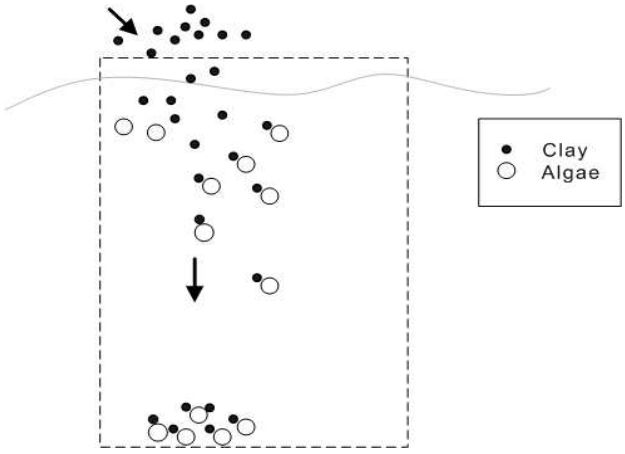

Fig. 2.5 Mechanism of red tide removal using loess

황토에 의한 적조 제거에 영향을 주는 여러 가지 요인이 있다. 적조제거효과는 황토의 입도에 반비례하여 크기가 작을수록 제거가 잘되며(윤종섭, 2003), 단일 광물질을 가지고 실험한 경우 nm크기가 적조효과에 더 탁월한 효과가 있다(장영남, 2000). 또한 제거효과는 Al, Fe함량에 비례하며 적조를 제거하는데 효과적인 크기는 50nm 크기라고 보고되었다(김학균, 2000).

2.4.3.5 금속 산화물, 금속 수산화물에 의한 적조 제거

적조 제거시 첨가제로서 MgO, CaO를 이용하는데 이는 질소, 인의 용출을 예방하고 향후 용존산소를 제공하는 반응을 하기 때문에 첨가물질로 사용하였다(디엔텍, 2004).

금속 수산화물의 반응식은 다음과 같다.

$MO + H_2O_2 \rightarrow MO_2 + H_2O$

$M(OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow MO_2 + 2H_2O$

금속 산화물(MO) 또는 금속 수산화물($M(OH)_2$)에서 금속(M)으로는 알칼리금속인 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs) 또는 프란슘(Fr)을 사용하거나 알칼리토금속인 베릴륨(Be) 마그네슘(Mg) 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba) 또는 라듐(Ra) 을 사용하거나 혹은 실리콘(Si) 알루미늄(Al)등의 금속을 사용하는 것이 바람직하며 특히 이중 마그네슘(Mg) 또는 칼슘(Ca)을 사용하는 것이 가격 측면 및 장시간의 용존산소 증가 특성 등을 고려할 때 바람직하다.

또한 금속 과산화물은 수중에서 장기간에 걸쳐 분해하여 산소가 해리되어 용존산소를 증가시키게 된다. 이는 화합물의 분자상에서 해리되면서 산소를 방생시키는 것이므로 기존의 포기등과 같은 산소공급방법과는 비교할 수 없을 정도의 용존산소 증가 효과를 발휘할 수 있게 된다.

$MO_2 + H_2O \rightarrow M(OH)_2 + 1/O_2$

또한, 금속산화물 등으로부터, 양이온으로 해리된 금속이온은 수중의 수산화기(OH^-)와 반응하여 금속 수산화물을 형성하면서 미반응된 금속이온 특히 칼슘이나 마그네슘 이온들은 질소와 함께 녹조, 적조생물들의 영양원으로 알려져 있는 수중의 인성분과 결합하여 안정한 화합물을 만든다.

2.4.4 적조제거 연구 동향

적조 제거에 대한 연구는 1995년 나라도 연안에 유해적조 생물인 *Cochlodinium polykrikoides*가 출현함으로써 가속화되었다. 현재, 적조 제거방법으로서 가장 핵심을 이루고 있는 것은 황토 살포법이다. 황토의 적조 방지효과를 바탕으로 그 성분에 대한 분석을 통한 유사 광물질, 화학약품 등을 이용한 적조생물 제어방법이 연구되고 있으며 미생물인 천적을 이용한 제거방법 또한 연구되고 있다. 연구 현황을 살펴보면 다음과 같다.

황토를 이용한 경우 소성한 황토에 굴 패각 분말, 그리고 알루미나 등을 혼합하여 적조 생물 제거 및 연안어장의 저질토 중화 및 알칼리성 토질로 환원하는 용도로 사용하였다(박남종, 2003). 또 황토에 숯을 첨가하여 분쇄하여 적조에 투입하여 10분 이내에 적조 생물을 제거하였다(최명부, 2004). 또한 황토를 분쇄하고 열처리한 후, 소석회 그리고 토루말린을 첨가하여 혼합 후 주입하여 적조를 제거하면 *Cochlodinium polykrikoides*(2000cell/L)에 10g/L로 주입할 때98% 정도의 제효율을 보였다(대동그린산업, 2001).

특정 성분이나 원소를 이용해서 적조를 제어하는 경우의 연구가 있었다. 해수를 전기분해하여 차아염소소산나트륨(NaOCl)을 제조한 후,적조 발생 해역에 살포함으로써 적조생물을 사멸시키는 방법이다. 0.3 - 0.5ppm 살포했을 때 80% 정도의 효율을 보였다(포항산업과학연구원, 2001). 바닷물 속에 녹아있는 원소를 구성성분으로 하여 새로운 화합물 및 혼합물을 생성하는 연구가 있었는데 이는 NaCl, KCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$, MgO 등을 이용하여 적조를 퇴치하는 방법이다. 적조생물(2,000cell/mL)를 주입하고 여기에 제조한 혼합물 0.5g을 주입하였을 때 1분 경과 후 95%, 30분 경과 후 97%, 60분 경과 후 100%가 제거되었다(류영호, 2003). 산화제인 과산화수소수(H_2O_2)를 살포 및 2가철염(Fe^{2+})과 함께 살포

하여 적조를 방제하는 방법이 있었다. 3 - 6 mgH_2O_2/L를 주입시 93-100% 정도가 유영을 중지했으며, H_2O_2 와 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$를 3mg/l:3mg/l 정도로 주입하였을 때 30분 후 90%이상 적조생물이 유영을 중지하였다.(한상배, 2002)

황토가 pH를 낮추기 때문에 pH를 저하 방지를 고려한 방법으로서 $Mg(OH)_2$ 슬러리를 적조방지제로 사용하는 연구가 있었다. 이는 적조 발생원인 유기물과 황산염을 제거하면서도 적조 먹이를 불활성 염으로 만든다(최병용, 1999).

최근에는 미생물 등 적조생물의 천적을 이용한 적조제거가 최근 많이 연구되고 있고 환경과 비용을 고려한 최적의 방법이라고 평가 받아진다. 예를 들면, 정해진(99)은 천적을 이용한 적조제어방법을 시도하였다.
적조 생물인 *Heterosigma akashiwo*가 대규모로 발생한 해수 (20,000cell/mL)에 천적인 *Oxyrrhis marina*를 mL당 1천 마리 꼴로 투입한 결과 3일만에 적조 생물이 완전히 제거됐다.
*Cochlodinium polykrikoides*의 경우 밀도가 mL 당 2천 마리인 적조 해수에 천적인 *Strombidinopsis*를 mL당 6마리 꼴로 투입한 결과 이 적조 생물 역시 3일만에 모두 사라져서 이번 현장 실험을 통해 대규모로 적조가 발생한 해역에서 천적을 활용해 적조를 효과적으로 퇴치할 수 있는 방법을 입증하였다.

2.5 질소 및 인 제거 기술

2.5.1 물리화학적 질소 및 ·인 제거

질소와 인의 물리화학적 처리방법에는 여과(filtration), 흡착(carbon absorption), 역삼투법(reverse osmosis), 파괴점 염소산화법 (breakpoint chlorination), 암모니아 탈기(ammonia stripping), 응집침전(coagulation and precipitation)등이 있다. 상기 방법 중 여과나 탄소흡착에 의한 방법은 입자형 상태로 존재하는 유기성 질소제거효율이 30~90% 정도로 다소 효과적이나 용해성인 암모니아(NH_3)나 질산염(NO_3^-)의 제거효율은 매우 미미한 수준을 나타내고 있다. 그러나 천연 제오라이트 중 clinoptilolite는 암모니아의 선택적 흡착성이 우수하여 제거효율이 뛰어난 것으로 알려져 있다.

역삼투법에 의한 질소제거는 부유성 질소는 100% 제거가 가능하고, 용해성 질소 제거는 80~85% 제거가능한 것으로 알려져 있다. Cellulose acetate같은 반투막은 온도의 제약을 받고, colloid나 유기물은 막 표면에 부착되어 부작용을 유발하고, 용해도가 낮은 염도 막표면에 침적되어 부작용을 일으키므로 활성탄흡착, 응집침전, 여과 등의 전처리가 요구될 수도 있다.

염소산화법의 경우에는 암모니아성 질소를 산화시켜 질소가스로 전환제거하는 방법으로 암모니아를 100%제거 가능하지만 운전비용이 과다 소요되고, 방류수에 잔류하는 염소를 제거하기 위하여 탈염소화 장치가 필요한 단점이 있다. 암모니아 탈기법은 NH_4^+이온과 NH_3의 평형방정식에서 pH가 7이상으로 증가하면 평형은 왼쪽으로 이동하여 NH_4^+이온이 NH_3로 변하며, 이때 폐수를 저어주어 대기중으로 탈기시켜 제거하는 방법으로 폐수의 pH를 올리는데는 석회가 주로 사용되고 다량의 공기를 불어넣어주어야 효과적이며, 기온이 떨어지는 겨울에는 처리효율이 떨어지는 것으

로 알려져 있다.

인의 제거에는 주로 응집침전법이 사용되고 있다. 응집제로 사용되는 약품은 황산반토(Alum,$Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$), 철염(Fe^{3+}), 석회(Lime, $Ca(OH)_2$), 고분자응집제(polymer)등이 주로 사용되고 있다. 위의 금속이온에 의해 인산염이 $Al(PO_4)$, $Fe(PO_4)$, $Ca_3(PO_4)_2$ 형태로 침전 제거되고 유기물 입자형태로 되어있는 유기성인도 응집 가능하며, 각 응집제의 반응식은 다음과 같다.

$Al^{3+} + PO_4^{3-} \rightarrow Al(PO_4)$

$Fe^{3+} + PO_4^{3-} \rightarrow Fe(PO_4)$

$3Ca^{3+} + 2(PO_4^{3-}) \rightarrow Ca_3(PO_4)_2$

Polymer는 그 특성상 생분해가 가능한 응집제이므로 후속의 생물학적공정에서 처리가 가능하여 폐수처리에 적용 가능성이 매우 높을 것으로 예상된다.

2.5.2 생물학적 질소 및 인 제거 방법

생물학적인 질소제거의 원리는 미생물의 동화작용에 의해 소모되어 제거되는 것과 질산화작용과 탈질화 작용에 의해 제거되는 두 가지로 나눌 수 있다. 이중에서 두 번째인 질산화와 탈질산화를 최대화하는 것이 질소 제거의 가장 중요한 요소로 호기성 상태에서의 질산화(nitrification) 작용은 다음의 두 단계를 거쳐 암모니아성 질소가 NO_2^-에서 NO_3^-로 산화하는 것으로 반응식은 다음과 같다.

$2NH_4^+ + 3O_2 \rightarrow 2H_2O + 2NO_2^- + 4H^+$(Nitrosomonas)

$2NO_2^- + O_2 \rightarrow 2NO_3^-$ (Nitrobacter)

무산소조 상태에서 일어나는 탈질화반응(denitrification)의 탈질 미생물들은 주로 heterotrophic bacteria로 최종 전자 수용체로 산화된 질소의 형태인 NO_x를 이용하고, carbon source로는 유기 탄소원을 이용하여 아래와 같은 단계를 거쳐 N_2 가스형태로 대기 중으로 방출하여 제거한다.

$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$

생물학적인 인의 제거 원리는 호기성 미생물이 인을 과잉섭취할 수 있는 현상을 이용하는 것이다. 혐기성 상태에서는 미생물내에 축적된 Poly Phosphate가 가수분해되어 Orthophosphate형태로 방출되어 미생물의 체내에 인이 부족한 상태가 된다. 인이 부족한 상태인 미생물이 호기성상태에서는 미생물에 필요한 인보다 2~3배이상 과잉으로 인을 섭취하는 과잉섭취(Luxury uptake) 현상이 일어나 과잉 섭취한 미생물을 제거하므로써 인을 제거하는 방법이다.

상기와 같이 살펴본 질소와 인의 제거 원리를 적절히 조합하여 질소와 인의 효율적인 동시제거를 위한 처리공정의 연구가 활발히 진행되고 있다.

2.5.3 흡착이론

흡착(adsorption)이라 함은 어떤 물질이 인접하는 상의 내부나 혹은 표면에 스며들어가는 현상이다. 흡착물질과 흡착제의 종류에 따라 흡착의 종류는 달라진다. 예를 들면 고체에 의한 기체의 흡착, 고체에 의한 액체의 흡착 등이다. 환경에서의 중요한 화학물질의 흡착은 일반적으로 액체나 기체의 화학물질 등이 고체물질에 흡착하는 경우이다. 흡착현상을 이용하면 기체나 액체 또는 고체의 농도가 극히 낮을 경우라도 일정한 흡착제를 사용하여 선택적으로 제거할 수 있다(Table 2.2).

흡착제는 다공성이며 모세관이 많을수록 흡착이 잘 일어나고 흡착제가 갖추어야 할 가장 중요한 특성은 비표면적과 흡착물질에 대한 친화력이며, 비표면적과 친화력이 크면 클수록 흡착의 효과는 커진다(김동련, 1990). Langmuir에 의하면 분자층으로 구성된 고체표면에 있는 원자의 자유결합손과 흡착물질과의 화학적 결합에 의하여 흡착이 일어나고, 또한 흡착제의 강인한 견인력이 물질을 흡착하게 한다. 따라서 흡착된 물질은 흡착층을 구성하고, 최외각 흡착층은 흡착제가 견인하기 때문에 이 흡착층을 일종의 압력층과 같다고 하는 견해도 있다. 그러나 대부분의 경우 인력과 압력이 개별적으로 작용하기보다는 복합적으로 작용하므로 활성탄의 흡착력은 분자 모세관 응축에 주로 기인한 것이고, 반면 실리카겔의 흡착력은 모세응축 현상에 기인한 것이다. 그러나 어떤 고체 흡착제의 흡착력은 그 고체 흡착제의 형상과 흡착물질의 성질에 따라 크게 변한다는 점에 유의하여야한다(이익춘, 1991).

Table 2. 3 Various adsorbents and their applications(Cooper and Alley, 1992)

Adsorbents	Applications	Porosity	Surface area(m^2/g)
Activated carbon	solvent recovery elimination of orders purification of gases	55 ~ 75	600 ~ 1,400
Alumina	drying of gas, air and liquid	30 ~ 40	200 ~ 300
Bouxite	treatment of petroleum fractions, drying of gases and liquids	30 ~ 40	200 ~ 300
Bone char	decolorizing of sugar	50 ~ 55	100
Decoloring Carbon	decolorizing of oils, fats, and waxes, decolorizing of domestic water		
Fuller's earth	refining of lube oils, and vegetable and animal oils fats, and waxes	50 ~ 55	130 ~ 250
Magnecia	treatment of gasoline and solvents, removal of metallic impurities from caustic solutions	75	200
Silicagel	drying and purification of gases	70	320
Strontium sulfate	purification or dry of gases, removal of iron from caustic solutions		
Zeolite	purification of gases, separation or collection of hydrocarbons		
Molecular sieves	selective removal of contaminants from hydrocarbons		

흡착 Mechanism에는 물리적 흡착(physical adsorption)과 화학적 흡착(chemisorption)이 있다(Table 2.3.). Van der Waals 흡착이라 불리는 물리적 흡착은 흡착제 표면과 흡착질 간에 전자의 공유를 갖지 않기 때문에 흡착분자라는 소유 분자간 인력, 즉 London 분산력에 의해 흡착제의 표면 가까이에 일시적으로 붙잡힌 상태에 놓여져 있다. 이렇게 약하게 흡착된 분자는 용액의 농도 변화나, 고온 저압에서 쉽게 탈착될 수 있기 때문에 가역적이라고 보며, 이러한 원리들은 흡착제를 재생시키는데 이용되고 있다. 물리적 흡착의 경우 흡착열은 화학흡착열의 1/10정도인 몰당 수 kcal 정도로서 액체의 응축열과 비슷하며, 저온에서는 흡착속도가 빠르고 단시간에 평형에 도달하며 흡착량도 크다.

화학적 흡착은 화학반응 속도에 영향을 미치는 유형의 흡착으로 흡착된 원자 또는 분자는 결합원자 사이에서 일어나는 힘과 같은 형태의 결합력에 의하여 표면에 붙어 있게 된다. 화학적 흡착은 온도가 상승하면 흡착속도가 증가하며 결합력이 강하고 비가역적이며, 단분자 층이 형성되는데 이것은 흡착제와 피흡착제의 상호작용이 피흡착제와 용매간의 작용보다 약하기 때문이다. 화학적 흡착은 흡착제와 피흡착물과의 반응에 의한 실제 화학결합을 포함하며, 화학적 흡착열은 반응열과 비슷한 수준이다. 활성탄 표면에서 $SO_2 \rightarrow SO_3$로의 산화는 화학적 흡착의 한 예이다. 이러한 사실은 특수한 응용을 제외하고, 만약 피흡착물이 상당량 화학적으로 흡착된다면 흡착공정으로 이 물질을 회수할 수 없다(Cooper and Alley, 1997).

Table 2.4. Physical adsorption and chemisorption(Cooper and Alley, 1997)

Item	physical adsorption	chemisorption
Temperature	adsorption capacity is large at low temperature	majority occur at high temperature
Adsorbate	unselectivity	selectivity
Adsorption energy	small(10Kcal/g mole)	large(10-30Kcal/g mole)
Adsorption rate	fast	slow
Reversibility	reversible	irreversible

2.5.3.1 흡착의 양상(메커니즘)

토양에서 흡착은 주로 Freundlich나 Langmuir 등의 등온흡착으로 설명될 수 있으며 보통 4가지로 나눌 수 있다.

1)S형 흡착 - 토양 중 고체상과 액체상의 친화력이 큰 경우에 쉽게 일어난다.

2)L형 흡착 - 전형적인 Langmuir의 등온흡착식의 결과이며, 가장 정상적인 흡착 양상으로서 흡착의 초기상태로부터 토양 중 고체상과 흡착이 진행되어 점차 흡착 부위가 적어져 흡착이 정지된다.

3)C형 흡착 - 흡착제가 액체상보다는 토양 중 고체상으로 쉽게 침투하는 경우에 나타나므로 최대 흡착량에 도달할 때까지 일정한 속도로 흡착이 진행되며 최대치에 도달하면 직선형의 평균값을 나타내게 된다.

4)H형 흡착 - 흡착제가 토양 중 고체상과 아주 큰 친화력을 갖는 경우에 볼 수 있다.

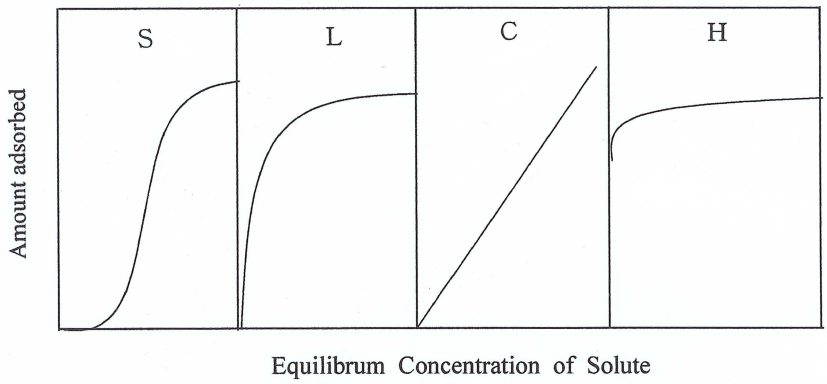

Fig. 2.6 Classification of adsorption isotherms

2.5.3.2 평형 모델

1) Freundlich Isotherm

Freundlich 식은 피흡착제가 표면에 흡착되면 분자의 결합 또는 분해가 없으며, 화학적 흡착은 전혀 일어나지 않는다는 가정을 전제로 얻어진 것으로 Freundlich 식에서는 흡착된 상태에서 분자의 형태변화가 없는 순수한 물리적 과정이어야 한다.

$$\log q = \log k + \frac{1}{n}\log C$$

q: 흡착된 용질의 질량/흡착제 질량(mg/g)

k : 흡착능의 측정 단위

$1/n$: 흡착강도

C : 용액에 잔류하는 평형농도(mg/L)

2)Langmuir Isotherm

Langmuir 흡착모델은 표면 흡착점에는 한 분자만 흡착되어 고정되어 있으며 모든 흡착점의 에너지 상태는 동일하고 흡착된 분자들 사이에는 상

호작용이 없으며, 흡착열은 모든 흡착점에서 주위의 흡착상태와 무관하다는 가정을 전제로 한 것이다. 즉, 고체표면은 균일하며, 흡착된 분자들 사이에 상호작용이 없으며, 흡착된 분자는 흡착점에 강하게 흡착되어 있다는 것을 의미한다.

$$\frac{C_{eq}}{M} = \frac{1}{bX_m} + \frac{C_{eq}}{X_m}$$

C_{eq} : 용액 중에서 흡착질의 농도(mmol/L)
M : 흡착제 단위무게당 흡착질의 양(mmol/L)
X_m : 단분자층을 형성하기 위해 흡착된 양(흡착능, mmol/kg)
b : 결합에너지 상수

3)BET Isotherm

BET 등온흡착식은 다분자층 흡착에 적용되며, 흡착되는 분자와 흡착제 사이에 선택성이 없는 물리적 흡착에 적용될 수 있고 등온흡착식으로 부터 단분자층 흡착량을 쉽게 결정할 수 있어서 촉매의 표면적을 계산하는데 널리 이용된다. 이 등온흡착식은 흡착된 분자가 다음 흡착될 분자의 흡착점이 될 수 있으며, 고체표면에 흡착되는 분자의 흡착열(E_1), 흡착된 분자위에 흡착되는 분자의 흡착열(E_2, E_3....)이 기체의 액화열(E_L)과 같다는 가정 하에서 유도되었다.

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C-1}{v_m C}\frac{P}{P_0}$$

P_0 : 흡착제의 포화 압력

P : 압력

v : 실제 흡착된 가스의 부피

v_m : 단분자층에서 흡착될 수 있는 가스의 부피

$$C = \exp(\frac{E_1 - E_L}{RT})$$

BET 등온흡착식이 성립되는 흡착계에서는 P/P_0와 $P/v(P_0-P)$ 사이의 관계는 기울기 $(C-1)/v_mC$, 절편 $1/v_mC$인 직선이 얻어지며, 기울기와 절편을 합한 값의 역수는 단분자층의 흡착량(v_m)이 된다.

2.5.4 국내외 연구 동향

우리나라가 획일적으로 생물학적 처리를 할 때 유럽은 이미 80년대부터 화학적 처리기술과 생물학적 처리를 통해 질소, 인을 제거해왔고 방류기준 또한 T-N 20mg/L, T-P 2mg/L로서 선진국의 기준(T-N 15mg/L, T-P 1mg/L에 비해 낮은 수준이다. 영양염류 중 질소 인 처리 신기술 및 처리방법은 나열할 수 없을 정도로 많다. 크게 보면 비슷하거나 세부적으로 보면 약간의 차이가 있을 뿐이다. 질소는 미생물을 이용하여 질소가스로 변화시키고 인은 Al 혹은 Fe염을 첨가하여 침전시켜 제거하는 것이 가장 보편적이다.

국외에서의 최근 연구동향을 살펴보면 $Al_2(SO_4)_3$, Al_2O_3, $Ca(OH)_2$, Fe^{2+}와 Fe^3 등의 약품과 fly ash, 황성탄과 대나무와 숯 등의 폐기물 및 천연재료 그리고 인공습지 이용한 경우가 있었다.

$Al_2(SO_4)_3$로 담수에서 낮은 농도의 인 제거, 0.1mg/l에 대해 90%가 제거하였으며(Hano et al., 1997), 부영양화된 호수에서 인 제거를 한 경우가 있었다(Hullebusch et al., 2002). Al_2O_3로 인을 제거할 때 pH가 4일 때 인 제거에 최적이었는데, 흡착된 인산염의 양은 pH와 음이온들에 의해 영향을 받는 것으로 나타났다(Tanada et al., 2003). $Ca(OH)_2$의 사용은 pH를 높여줌으로써 식물성플랑크톤의 생물자원의 증가를 억제하고 인이 침전됨을 보여주었다(Zhange and Prepas, 1995).

철(Fe^{2+}, Fe^{3+}) 이온의 사용으로 인 제거는 Fe^{2+}가 Fe^{3+}보다 20%정도 더 많이 제거되었고 전체 인의 45% 정도 제거되었다(Deppe and Benndorf, 2002).

폐기물인 fly ash를 이용, 초기 pH가 6인 경우 최대의 인산염 제거효율을 보여주었고 fly ash를 많이 사용할수록 물에서 최종 pH와 칼슘이온의 용해성 증대 때문에 인산염제거율이 높았다(Yildiz, 2004). 활성탄과 대나무 숯을 사용하여 먹는 물의 질산염의 제거의 경우 온도에 따라

효율이 다르며 온도가 10 - 20℃, 질산염의 농도가 10mg/l 정도의 경우 활성탄보다 안정적인 결과를 보여주었다.(Mizuta et al., 2004).

인공습지에서 점토를 사용하거나(Johansson et al, 1997), Florida주에서는 인공습지에서 여과를 이용하여 부영양화 제어를 시도한 적이 있다. 질소와 인의 제거 비율은 28:1정도 되었고 인은 30-60%, 질소는 30-52% 정도 제거되었다(Coveney et al., 2002).

국내에서의 연구동향을 살펴보면 생물학적 화학적인 처리보다 폐자원을 이용한 연구가 주도적이었다. 인 fly ash, 굴패각, 폴리우레탄 담체, 인공습지, 정화 생물을 이용한 방법 등이 있었다.

폐자원을 이용한 경우, Fly ash, slag를 ordinary Portland cement와 비교 실험을 하여 인산염에 fly ash가 가장 효과적임을 보여주었고 흡착제어 효율의 차이가 CaO의 함량과 상관관계가 있음을 밝혔다(황주영 등, 2004). 굴 패각을 이용한 경우 750℃에서 1시간 동안 소성 후 인산염을 98%까지 제거하였다(Kwon et al., 2004). 굴 껍질과 수산화칼슘과에 의한 인산염 제거연구에서는 인산이온이 굴 껍질의 특성에 의한 흡착반응을 통해서 제거된다고 보고했다(김운회과 정형근, 2004).

생물학적 공정에 담체를 응용하여 영양염류를 제거하였는데 다공성 폴리우레탄 담체를 이용하여 미생물이 영양염을 더 잘 이용할 수 있게 환경을 조성한 경우로서 기존 생물학적 처리에 비해 25%정도 더 효율이 좋았다(박희등 등, 1997).

인공습지를 이용한 질소인 제거 시도가 국내에서도 있었는데, 인공습지에서 갈대와 부레옥잠을 가지고 처리했을 때, T-N과 T-P의 제거효율은 각각 18.3%, 34.5%이었다(허인량 등, 1999).

정화생물을 이용한 방법으로 생이가래를 이용한 영양물질의 제거를 시도한 연구에서는 7일과 14일간 초기농도 1.49~12.56 mg/l(as P)에서 각각 제거효율은 60.8-77.5%, 33.2-86.4%로 나타났다(안윤주 등, 1995).

3. 실험재료 및 방법

3.1 실험재료

3.1.1 연구대상지역

진해 연안어장은 약 20여 년간 피조개의 주요 산지로서 해외 수출 등 국가 경제에 중요한 역할을 하고있는 어장이다. 그러나 최근 몇 년 동안 피조개 치패의 이식율이 5%도 미치지 않아 매우 심각한 상황이다. 진해만은 반폐쇄형 만이며 조류 소통이 원활하지 못하여 외해와의 해수교환율이 낮고 유속이 느린 지형 및 해양특성을 갖추고 있다. 또한 해안에 선박의 정박 시설, 선박조선소 및 수리소 등이 있어 해역환경의 오염이 가속화되기 쉬운 환경에 놓여있다. 진해 어장은 환경을 고려하지 않고 지난 80, 90년대 까지 생산성만을 고려한 어장의 생산성 위주의 정책으로 사료찌꺼기와 양식어 배설물이 해저에 쌓여 오염이 더 가중되었다. 진해만은 해역 Ⅱ등급이며 여름철 저층의 용존산소의 농도가 2mg/L이하로 빈 산소 수괴가 형성되는 지역이다(국립수산과학원, 2002). 진해만은 COD가 1.93 - 1.98mg/L 범위로 해역Ⅱ등급이며 COD가 1.5mg/L 이상으로 유기 오염도가 비교적 높은 것으로 나타났다(Muligan, et at, 2001). 부영양화도는 지수값이 8.1로서 높게 나타났다(국립수산과학원, 2002a).

진해만의 저질 현황은 COD가 31.28mg/g·dry로 오염도가 높으며 양식장 오염니 기준(20mg/g·dry)보다 높고 산휘발성황화물(AVS), TOC함량은 남해 중 가장 심각한 상태로 나타났다.

본 연구에서 사용한 연안어장 준설퇴적물은 중금속과 유기물질 등으로 오염되어 있으므로 만일 이 물질을 적조제거를 위해 실제 해수에 살포한다면 적절한 전처리 후에 사용하는 것이 요구된다.

3.2 실험방법

3.2.1 토양의 특성 파악

3.2.1.1 시료 채취

본 연구에 사용된 시료는 진해시의 연안어장에서 2003년 12월에 채취하였다. 대상 연안어장의 연혁은 약 20년 정도이며 피조개의 주요산지로서 알려져 있다. 이 지역 어장은 지금껏 양식장으로 사용됨으로서 사료찌꺼기와 양식어 배설물이 해저에 쌓여 오염이 더욱 가증되어 연안 어장으로서의 가치를 거의 상실하게 되었다. 연안 어장 준설퇴적물은 오염정도가 심한 해역 중, 두 지점을 선정하여 준설토 채취기 및 준설선을 이용하여 퇴적물 시료를 채취하였다. 황토는 2004년 3월 밀양시에서 깨끗하고 오염되지 않은 지역에서 60㎝ 깊이 이하에서 채취하였다. 시료는 채취한 직후 비닐 백에 넣어 밀봉하여 실험실로 옮긴 후 시료를 그늘지고 통풍이 잘되는 곳에서 상온 건조하여 100㎛, 200㎛, 2㎜ 체로 거른 후 잘 섞어서 균질화한 후 냉장 보관하였다.

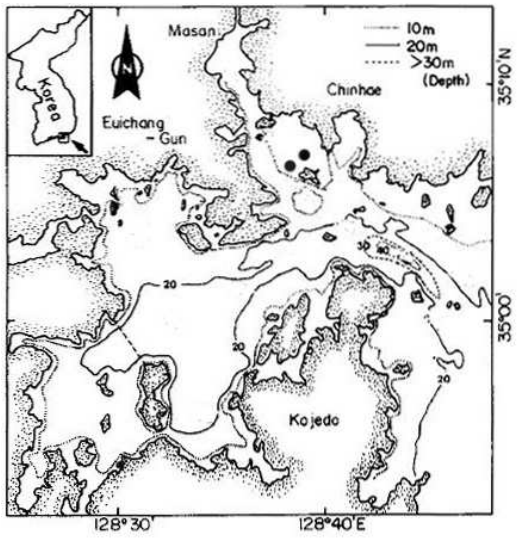

Fig. 3.1 Sampling site(Jinhae Bay). The mark of ● denotes sampling sites.

3.2.1.2 시료의 물리·화학적 특성

토양의 pH와 전기전도도(conductivity)를 측정하기 위해 시료를 다음과 같이 준비했다. 토양과 초순수의 비율이 1:10(질량:질량)이 되도록 혼합하여 1시간동안 진탕해서 원심분리(5,000rpm)했다. 상등액을 0.45 μm membrane filter로 거른 다음 그 값들을 측정하였다. 양이온 교환능력(cation exchange capacity, CEC)은 unbuffered salt extraction 방법으로 측정하였다(Grove et al., 1982; Sumner et al., 1996). pH(Orion,250A)와 DO(YSI model 58)를 측정하였다. 준설퇴적물과 황토의 표면분석은 X-ray diffraction(XRD, Mac Science Co. M03XHF22)과 scanning electron microscopy(SEM, JEOL Co. JSM-5310LV)을 이용하였다.

준설퇴적물에 함유된 총 유기물질 함량은 작열감량법으로 측정했다. 토양시료의 pH_{PZC}는 potentiometric titration 방법으로 측정했고, 실험과정은 다음과 같다(Zelazny et al., 1996). 토양시료 2.5g을 pH 및 이온강도를 조절한 용액 25mL와 함께 50mL 원심분리관에 넣어 4시간 동안 진탕하고, 원심분리하여 상층액의 pH를 측정하였다. 용액의 pH는 0.005M HCl이나 0.005M NaOH로 조절하였으며, 이온강도는 0.005, 0.01, 0.05M NaCl 용액을 만들어서 조절하였다. 토양시료를 첨가하지 않은 바탕시료(blank solution)에 대해서도 위와 같은 과정을 반복했다. 이산화탄소의 영향을 배제하기 위하여 용액에 질소를 계속 주입(bubbling)하였다.

토양 중의 총 중금속 함량 분석에는 EPA methods 6010방법을 이용하였다. 이 방법은 $HNO_3/H_2O_2/HCl$을 이용한 강산 분해방법이다.

3.2.2 적조제거 실험

적조제거 실험은 적조 제거에 영향을 미칠 수 있는 여러 인자를 고려하여 크게 7가지로 나누어서 실험하였다. 그 내용을 보면 토양의 주입량에 따른 적조제거 실험, 토양의 입자 크기에 따른 적조제거 실험, 토양의 열처리 및 중금속 제거된 준설퇴적물에 따른 적조제거 실험, 첨가제의 종류에 따른 적조제거 실험, 칼슘계 화학물의 종류에 따른 적조제거 실험, 첨가제의 함량에 따른 적조제거 실험, 적조 분포 깊이에 따른 적조제거 실험을 수행하였다.

각 토양시료는 건조 후 분말상태에서 100㎛, 200㎛, 2㎜ 체로 걸러서 사용하였고 실험실 온도를 23℃ 이상으로 유지하였으며 같은 과정을 다른 날 반복해서 재현성 있는 결과를 얻으려했다. 유해 적조생물인 *Cochlodinium polykrikoides*은 국립수산과학원에서 순수종만 협조 받았고, f/2배지에서 Table 3.1.과 같은 조건으로 배양한 후 실험에 사용하였다. 실험에 사용한 적조생물의 개체수는 3000-3500 cell/mL이었다.

Table 3.1. Culture condition of *Cochlodinium polykrikoides*

Controlling factor	Condition
Temperature	23℃
Illumination	over 5000 lux
Salinity	33‰
pH	8
Light:Dark	14L:10D

3.2.2.1 토양의 주입량에 따른 적조제거 실험

본 실험에서는 적조제거시 준설퇴적물의 최적 주입량을 알아보기 위해 100㎛ 이하의 준설퇴적물과 황토를 사용했고, 100mL에 토양주입량을

각각 0.4g, 0.6g, 0.7g, 1.0g, 1.3g, 1.6g으로 다양하게 실험을 실시하였다.

배양한 *Cochlodinium polykrikoides*를 3개의 비커에 100mL씩 각각 넣고 S/R(Sedgwick-Rafter) Chamber에 4회 분취하여 실험 전 *Cochlodinium polykrikoides*의 개체수(cell/mL)를 확인하였다. 2개의 비커에 준설퇴적물, 황토를 각각 1g씩 주입하고 하나의 비커에는 아무것도 넣지 않았다. 10분, 30분, 60분 후에 4회 분취하여 적조생물의 운동성과 침강성을 관찰하고 Lugol용액으로 고정 및 염색 후 *Cochlodinium polykrikoides*의 개체수(cell/mL)를 확인하였다.

3.2.2.2 토양의 입자 크기에 따른 적조제거 실험

본 실험에서는 토양의 입자크기가 적조제거율에 미치는 영향을 알아보기 위해 세 가지 입자크기(<50㎛, 50㎛<f<100㎛, 100㎛<f<200㎛)의 준설퇴적물과 M황토를 준비했다. 준설퇴적물과 황토의 주입량은 100mL에 1g(1%)으로 하였으며, 3.2.2.1과 동일한 방법으로 실험하였다.

3.2.2.3 토양의 열처리 및 중금속이 제거된 준설퇴적물에 따른 적조제거 실험

굴 패각 및 조개로부터의 Ca성분이 많이 포함된 연안 어장 준설퇴적물을 750℃ 이상에서 열처리하면 $CaCO_3$이 CaO로 변하고 적조구제 효과를 높일 수 있다고 판단되어 본 연구에서 대상 준설퇴적물의 일부를 열처리해서 실험했다.(양한춘, 2002)

<100㎛의 준설퇴적물과 900℃ 전기로에서 1시간동안 열처리한 준설퇴적물과, 중금속을 에너지원으로로 $FeSO_4$를 첨가하여 박테리아로 중금속을 침출한 준설퇴적물을 준비한 후 3.2.2.1과 동일한 방법으로 적조제거실험을 하였다.

3.2.2.4 첨가제의 종류에 따른 적조제거 실험

본 실험은 첨가제가 적조 제거에 미치는 영향을 살펴보기 위해 MgO와 CaO를 첨가제로 사용했고 100㎛이하의 준설퇴적물을 사용했다. 각 준설퇴적물과 첨가제를 일정비율(4:1)로 혼합해서 적조제거실험에 사용했다. 주입량, 방법 등은 3.2.2.1 실험과 동일했다.

3.2.2.5 칼슘계 화합물의 종류에 따른 적조제거 실험

첨가제의 종류에 따른 제거 실험에서 칼슘이 함유된 물질이 적조 제거에 효과적임을 확인한 후, 세 가지 칼슘함유물질[CaO, $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$]을 가지고 적조 제거 실험을 했다. 적조제거 물질 투입량은 0.6g/100mL로 했고, 100㎛ 이하의 준설퇴적물을 사용하며 칼슘함유 첨가제의 함량은 10%이었다. 실험 방법은 3.2.2.1 실험과 동일했다.

3.2.2.6 첨가제의 함량에 따른 적조제거실험

본 실험에서는 첨가제의 종류에 따른 적조제거 실험에서 MgO에 비해 좋은 효과를 보인 CaO를 사용하였다. 이 실험은 100㎛ 이하의 준설퇴적물과 황토를 가지고 실시했고, 주입량은 1g/100mL로 고정시켰다. CaO 함량을 5%, 10%, 20%로 변화시키면서 3.2.2.1에서와 같은 방법으로 적조제거실험을 실시했다.

3.2.2.7 적조 생물의 분포 깊이에 따른 적조제거실험

본 실험에서는 적조 생물의 분포 깊이에 따른 적조 제거효율의 차이를 알아보기 위해 동일한 원통형 반응용기(지름×높이; 5.5cm ×60cm)를 제작하여 배양한 적조생물을 용기의 정해진 높이(5cm, 25cm, 50cm)만큼 넣었다. 100㎛ 이하의 준설퇴적물, 황토를 사용했고 주입량은 1g/100mL로 고정시켰다. 3.2.2.1에서와 같은 방법으로 적조제거실험을 실시했다.

3.2.3 영양염류 제거실험

적조의 앞 단계인 부영양화 상태에서 중요한 인자인 영양염류를 준설퇴적물로 제거하기 위해 크게 5가지로 나누어서 실험하였다. 그 내용을 보면 흡착제의 주입량 결정실험, 흡착제의 흡착성능 비교실험, 흡착반응속도 실험, 등온흡착 실험, pH에 따른 흡착특성 변화실험, 해수에서 영양염류 제거를 수행하였다.

각 토양시료는 건조 후 분말상태에서 200㎛ 체로 걸러서 사용하였다.

3.2.3.1 흡착제의 주입량 결정 실험

본 실험은 준설퇴적물을 NO_3^-와 PO_4^{3-}를 흡착하기 위한 흡착제로 사용하는데 있어서 적정 주입량을 산정하기 위해 수행하였다. 200μm 이하의 준설퇴적물을 사용하였고 온도는 25℃를 유지하였다. 실험에 사용할 NO_3^-와 PO_4^{3-}는 100μM이었다.

준설퇴적물과 100μM NO_3^-용액의 주입비를 1:5, 1:10, 1:20, 1:30, 1:40, 1:50으로 하여 100mL 삼각플라스크에 넣은 후, 2시간 동안 진탕(200rpm)했다. 혼탁액을 원심분리(5000rpm)한 후, 상등액을 0.45μm membrane으로 여과하여 NO_3^- 농도를 공정시험법에 따라 측정하였다. PO_4^{3-} 결정 실험에서는 100μM KH_2PO_4 용액을 사용하였으며 NO_3^-와 동일한 방법으로 실험을 수행하였다.

3.2.3.2 흡착제의 흡착성능 비교 실험

본 실험에서는 준설퇴적물과 황토에서 용출되는 NO_3^-와 PO_4^{3-}를 측정하고 준설퇴적물과 황토를 흡착제로서 사용가능한지 비교실험을 하였다. 200μm 이하의 준설퇴적물과 황토를 사용하였고 온도는 25℃를 유지하였다. 실험에 사용할 NO_3^-와 PO_4^{3-}의 농도가 50, 100μM로 낮으므로 준설퇴적물, 황토, 첨가제 자체로부터 용출되는 NO_3^-와 PO_4^{3-}의 양을

먼저 파악하였다.

50μM, 100μM NO_3^-, PO_4^{3-}용액을 다양한 흡착제와 반응시켜 흡착성능을 비교하는 실험은 다음과 같이 수행하였다. 100mL 삼각플라스크를 준비한 후, Table 4.9에 열거한 흡착제를 각각 2.5g씩 넣고 50μM KNO_3 용액 25mL씩을 넣었다. 나머지 1개(blank)의 플라스크에는 KNO_3 용액만 넣었다. MgO와 CaO가 첨가되는 경우는 토양을 2g, 첨가제를 0.5g 섞어서 흡착제가 총 2.5g이 되도록 했다. 각 플라스크를 2시간 동안 진탕(200rpm)해서 원심분리(5000rpm)한 후, 0.45μm membrane으로 여과해서 NO_3^- 농도를 공정시험법에 따라 측정하였다.

PO_4^{3-} 실험에서는 50μM KH_2PO_4 용액을 사용하였으며 NO_3^-와 동일한 방법으로 실험을 수행하였다. 100μM NO_3^-, PO_4^{3-}용액을 이용한 실험도 용액의 농도만 달리하고 나머지는 앞과 동일하게 실시했다.

3.2.3.3 흡착 반응속도 실험

NO_3^- 용액의 초기농도를 두 가지(100μM, 10mM as N)로 조절하여 흡착 반응속도 실험을 각각 실시했다.

준설퇴적물 2.5g과 각 NO_3^- 용액 25mL를 7개의 100mL 삼각 플라스크에 넣어서 총 14개의 플라스크를 동시에 교반하였다(25℃). 용액의 초기 NO_3^- 농도가 다른 각 플라스크를 일정 시간 간격으로 교반기에서 꺼냈다(10, 30, 40, 60, 80, 100, 120분). 현탁액을 원심분리하여 상등액을 0.45㎛ membrane으로 여과해서 NO_3^- 농도를 공정시험법에 따라 측정하였다.

PO_4^{3-} 용액의 초기농도를 두 가지(100 μM, 10mM as P)로 조절하여 흡착 반응속도 실험을 하였다. 나머지 자세한 실험과정은 NO_3^- 용액을 가지고 실시한 실험에서와 같다.

3.2.3.4 등온흡착 실험

NO_3^-, PO_4^{3-} 용액의 이온강도를 두 가지(0M, 0.01M NaCl)로 조절하여 등온흡착 실험을 각각 실시하였다.

25℃에서 이온강도를 조절하고 NO_3^- 용액의 초기농도를 11 가지(0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 2, 3, 5, 7, 10mM as N)로 조절하여 흡착평형 상태에 도달하도록 하였다. 준설퇴적물과 이온강도를 조절한 각 농도의 NO_3^- 용액을 1:10의 비율(2.5g:25mL)로 100mL 삼각 플라스크에 넣은 후, 2시간 동안 반응시켜 평형에 이르도록 하였다. 평형에 도달하는 충분한 반응시간은 흡착 반응속도 결과를 근거로 하여 선택하였다. 0.45㎛ membrane으로 여과해서 NO_3^- 농도를 공정시험법에 따라 측정하였다.

PO_4^{3-} 용액의 초기농도를 11 가지(0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 2, 3, 5, 7, 10mM as P)로 조절하여 흡착평형 상태에 도달하도록 하였다. 나머지 자세한 실험과정은 NO_3^- 용액을 가지고 실시한 실험에서와 같다.

3.2.3.5 pH에 따른 흡착 실험

본 실험에서는 NO_3^-, PO_4^{3-}의 흡착에 있어서 pH의 영향을 알아보기 위해 용액의 pH를 조절하여 실험했다. NO_3^- 용액의 초기농도를 세 가지(100μM, 1mM, 10mM as N)로 조절하고 pH를 2-12로 조절하여 실험했다. NO_3^- 용액의 pH는 HCl과 NaOH를 사용하여 조절하였다. 모든 흡착반응을 25℃에서 2시간 동안 진행했다. 0.45㎛ membrane으로 여과해서 NO_3^- 농도를 공정시험법에 따라 측정하였다.

PO_4^{3-} 용액의 초기농도를 세 가지(100 μM, 1mM, 10mM as P)로 조절하여 pH에 따른 흡착특성 변화를 살펴보았다. 나머지 자세한 실험과정은 NO_3^- 용액을 가지고 실시한 실험에서와 같다.

3.2.3.6 해수에서 영양염류 제거

본 실험은 실제 해수에서 NO_3^- ,PO_4^{3-} 의 제거율을 알아보기 위해 실시하였다. NO_3^- 용액의 초기농도를 100μM로 조절하여 실험했다. 모든 흡착반응을 25℃에서 2시간 동안 진행했다. 0.45㎛ membrane으로 여과해서 NO_3^- 농도를 공정시험법에 따라 측정하였다.

PO_4^{3-} 용액의 초기농도를 100μM로 조절하여 해수에서 흡착특성을 살펴보았다. 나머지 자세한 실험과정은 NO_3^- 용액을 가지고 실시한 실험에서와 같다.

4. 결과 및 고찰

4.1 토양의 특성 파악

4.1.1 시료의 물리화학적 특성

진해만 연안 어장에서 채취한 준설퇴적물의 물리·화학적 특성을 Table 4.1, Table 4.2에 나타내었다. 준설퇴적물은 악취가 심했는데 이는 준설퇴적물이 굉장히 오염된 환경에 있음을 의미한다. 준설퇴적물의 입자크기 분포를 살펴보면, <100㎛의 양이 92.1% 정도로 나타났다. 함수율은 70% 정도였고, pH는 8.3으로 약 알칼리성을 띠었고 pHpzc는 5.1이었다. 전기전도도는 4482uS/cm이었으며, 양이온 교환능력(CEC)은 15.36으로 일반 토양보다 높았고, 유기물함량(L.O.I) 또한 높았다. 황토는 준설퇴적물에 비해 입자가 큰 편이었고 함수율은 25% 정도 되었다. pH는 6.53으로 약산성을 띠었고 pHpzc는 4.4이었다. 전기전도도는 64.6uS/cm, 양이온 교환능력은 8.65로서 준설퇴적물보다 낮았다. Table 4.2.에는 준설퇴적물,황토 그리고 열처리한 준설퇴적물과 황토의 열처리한 황토의 양이온교환능력, pH 그리고 전기전도도를 나타내었다.

Table 4.1. Physical and chemical properties of dredged sediment and loess

property	unit	dredged sediment	loess
Soil size distribution			
<100㎛	%	92.1	73.0
100㎛<f<200㎛	%	2.1	4.3
200㎛<f<100㎛	%	3.7	8.0
>2mm	%	2.1	14.7
Water content	%	70	25
pH[a]		8.3	6.53
Conductivity[a]	㎲/cm	4482	64.6
CEC	cmol/kg	15.36	8.65
pHpzc		5.1	4.4
L.O.I [b]		1.59	1.59
Metal			
As	mg/kg	ND[c]	ND[c]
Cd	mg/kg	1.3	0.8
Cu	mg/kg	44.35	20.25
Cr	mg/kg	31.95	17.9
Pb	mg/kg	39	34.45
Fe	mg/kg	40350	38385
Mn	mg/kg	9700	8420
Zn	mg/kg	135	70

a: measured in supernatant of soil suspension (soil:solution=1:10 by mass)

b: Loss On Ignition

c: Not Detected

Table 4.2. Properties of soil samples

Absorbents	CEC(meq/100g)	pH	Conductivity(uS/cm)
Dredged sediment	15.36	8.45	4363
Dredged sediment with thermal treatment at 900℃	2.00	6.83	397
M Loess	8.65	6.66	40
M Loess with thermal treatment at 900℃	1.20	6.68	44

Fig. 4.1, Fig. 4.2은 준설퇴적물과 황토의 표면분석결과이다. 황토가 준설퇴적물의 경우보다 다공질이었다.

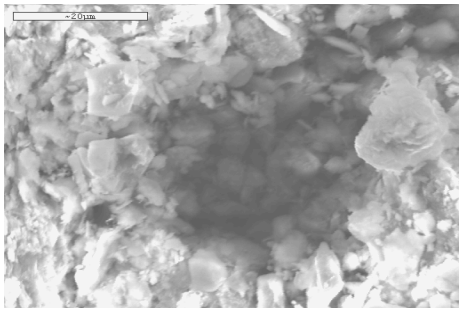

Fig. 4.1 SEM image of sediment

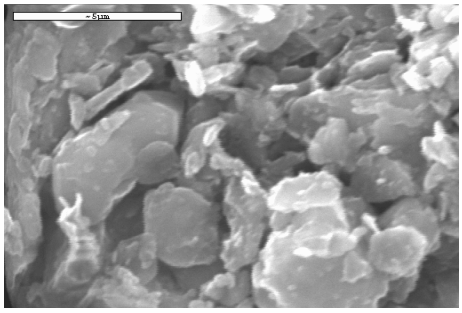

Fig. 4.2 SEM image of loess

준설퇴적물의 분석결과, 주성분 함량은 Si 27%, Al 12%, Ca 26%이고 황토의 경우는 Si 59%, Al 28%이었다. SiO_2가 주성분이고 Al, Si, Fe, Na를 포함하는 $Mg_3Fe(SiO_4)_3$, $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$, $KFeO_2$, $FeAl_2O_4$, Na_2ZnSiO_4, $NaAlSiO_4$ 등의 다양한 광물질이 존재할 가능성이 있음을 알았다.
연안 준설퇴적물의 특성상, Ca성분의 함량이 높게 나왔는데 이것은 저질토 및 해수로부터 인(P), 철(Fe) 등의 용출을 억제하고 적조 예방 및 제어에 효과가 높으리라고 사료된다(양한춘, 2002).

4.1.2 총 중금속 함량

$HNO_3/H_2O_2/HCl$ 등의 강산을 이용한 용출법인 EPA 6010방법에 의해 준설퇴적물과 황토에 포함된 중금속 총 함량을 분석하였다. Table 4.3에서 준설퇴적물과 황토에서 철과 망간의 농도가 매우 높았다. 준설퇴적의 철의 농도는 40350mg/kg이고 망간의 농도는 9700mg/kg였고 황토는 철의 농도는 38385mg/kg이고 망간의 농도는 8420mg/kg으로 나타났다. 기타 중금속으로서는 준설퇴적물의 경우 Cu의 농도는 44.35mg/kg, Cr의 농도는 31.95mg/kg, Pb의 농도는 39mg/kg, Zn의 농도는 135mg/kg이 나왔고 황토의 경우 Cu의 농도는 20.25mg/kg , Cr의 농도는 17.9mg/kg, Pb의 농도는 34.45mg/kg, Zn 농도는 70mg/kg이 용출되었다. 연안어장 준설퇴적물에 함유된 중금속을 용출하기 위한 수정연속 회분식 침출공정에 의하면 중금속 용출효율이 준설퇴적물의 주입률을 0.65 - 4.0%로 할때 Cr를 제외한 모든 중금속이 토양오염 우려기준의 “가” 기준치보다 크게 낮은 것으로 나타났다. 그러나 준설퇴적물에는 중금속 이외의 알려지지 않은 다양한 오염물질이 존재하고 난분해성 오염물질은 총 농도 기준으로 PAHs(polyacromatic hydrocarbons)는 363.09ng/g dw였고, dioxin은 1197.63ng/g dw, 그리고 LDPCB는 0.13896 pg TEQ/g이었다(해양수산부, 2005). 준설퇴적물마다 특성은 다르지만 해당 준설지역의 특성을 조사하고 적용시 중금속 및 오염물질을 최대한 처리하는 것이 필요하며 해양생물에 대한 위해성 평가가 반드시 필요하다.

4.2 적조제거실험

4.2.1 토양의 주입량에 따른 적조 제거실험

준설퇴적물과 황토의 주입량이 증가할수록 적조제거율은 큰 차이를 보이면서 증가했다(Table 4.3). 준설퇴적물의 주입량이 0.6g/100mL - 1.6g/100mL일 경우 *Cochlodinium polykrikoides*의 제거효율이 60분 후 71-99%로 상당히 높았다. 현미경 관찰 결과 분해된 흔적이 많이 남아 있었고 유영하는 생물은 시간이 지남에 따라 점차 움직임이 느려졌다.

Table 4.3. Removal efficiency of *Cochlodinium polykrikoides* depending on the injecting amount(size: <100㎛)

Soil	Reaction time(min)	Removal efficiency(%)					
		0.4g	0.6g	0.7g	1.0g	1.3	1.6g
dredged sediment	10	51	59	65	73	78	82
	30	53	67	72	78	85	92
	60	58	71	81	85	93	99
loess	10	47	62	68	72	77	80
	30	52	66	70	82	85	89
	60	57	72	79	85	92	95

4.2.2 토양의 입자 크기에 따른 적조 제거실험

Fig. 4.3에서 보는 바와 같이 준설퇴적물과 황토의 입자가 작을수록 적조제거율이 높았다(윤종섭, 2003). 50㎛ 이하의 준설퇴적물을 사용해서 60분 후, 최고 94%의 제거율을 나타냈는데, 이 결과는 황토의 제거율 93%)과 큰 차이가 없다. 또한 반응시간이 길어질수록 제거율은 증가했다. 준설퇴적물과 황토는 주입 후 빨리 가라앉았으며 *Cochlodinium polykrikoides*의 움직임은 토양주입 후 점차 느려졌으며

토양을 주입하지 않고 가만히 둔 비커에 들어있던*Cochlodinium polykrikoides*은 20% 정도 가라 앉았다.

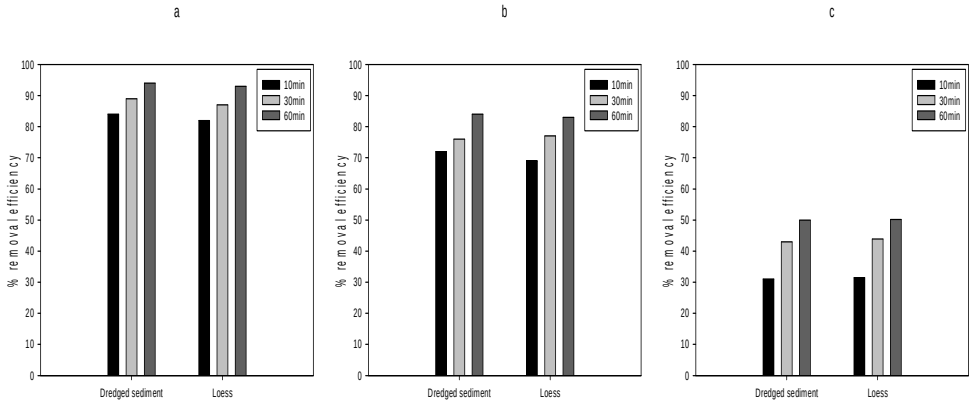

Fig. 4.3 Removal efficiency of C*ochlodinium polykrikoides* depending on soil size(a:<50㎛, b:50㎛<f<100㎛ and c:100㎛<f<200㎛)

4.2.3 토양의 열처리, 중금속 제거된 준설퇴적물에 따른 적조 제거 실험

Table 4.4에서 보는 바와 같이, 준설퇴적물의 열처리가 적조제거율에 미치는 영향은 거의 없었다. 이 이후의 실험에서는 열처리한 준설퇴적물을 사용하지 않았다. 또한 생물학적 침출 공정으로 중금속이 제거된 준설퇴적물을 이용한 경우 그 제거율이 처리없이 그냥 사용한 준설퇴적물보다 제거효과가 높게 나타났다.

Table 4.4. Removal efficiency of *Cochlodinium polykrikoides* depending on thermal treatment(size : <100㎛)

Soil	Reaction time (min)	Removal efficiency(%)
Dredged sediment	10	72
	30	77
	60	85
Dredged sediment with thermal treatment at 900℃	10	70
	30	75
	60	87
Treated sediment with Biological process*	10	80
	30	87
	60	93

4.2.4 첨가제 종류에 따른 적조제거 실험

준설퇴적물에 CaO가 첨가되면 적조제거율이 10분 후에 90%, 1시간 후에 99%에까지 이르도록 증가했다(Table 4.5). 그러나 MgO가 첨가되면 오히려 제거율이 감소했다. CaO를 첨가한 실험에서는 시간이 지남에 따라 적조생물의 움직임이 많이 느려지며 활발하게 유영하는 생물이 드물었다. 특히 분해된 흔적이 많이 보였다. 또한 pH가 8.6-9.5 정도까지 올라갔다. MgO를 첨가했을 때의 pH는 CaO 경우보다 더 높았다(pH 8.6-10.0)

Table 4.5. Removal efficiency of *Cochlodinium polykrikoides* after injecting MgO, CaO(size : <100㎛)

Reaction time(min)	Removal efficiency(%)		
	Dredged sediment	Dredged sediment + MgO	Dredged sediment + CaO
10	77	69	90
30	83	75	98
60	93	91	99

4.2.5 칼슘계 화합물 종류에 따른 적조제거 실험

준설퇴적물에 CaO, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ 를 첨가하여 적조 생물을 제거한 결과 CaO, $Ca(OH)_2$의 제거율이 큰 차이를 보였으며 $CaCO_3$는 주입효과가 거의 없었다(Fig. 4.4). 초기 10분 정도일때는 아무것도 주입없이 준설퇴적물만 주입한 결과와 비슷하나 30분 후 CaO, $Ca(OH)_2$가 적조제거에 영향을 보이기 시작했으며 특히, $Ca(OH)_2$의 효율이 급속하게 증가하였다. 60분 후 CaO, $Ca(OH)_2$의 제거율이 90%가 넘게 나왔다. CaO는 $Ca(OH)_2$보다 그 제거효과가 천천히 나타나며 더 지속적으로 나타났다. 현미경 관찰 결과 60분 후 CaO, $Ca(OH)_2$를 투입한 용기의 적조 생물은 분해된 흔적이 많이 남아 있었고 유영하는 생물은 시간이 지남에 따라 점차 움직임이 느려진 것을 볼 수 있었다.

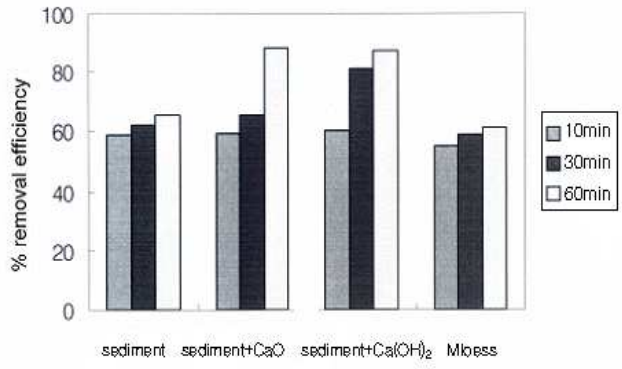

Fig. 4.4 Removal efficiency of *Cochlodinium polykrikoides* using mixed sediment with CaO, $Ca(OH)_2$ and $CaCO_3$

4.2.6 첨가제의 함량에 따른 적조제거 실험

Table 4. 6에서 보면, 준설퇴적물과 황토의 주입량을 1g/100mL로 고정하고, 첨가제인 CaO의 함량을 5%, 10%, 20%로 증가시키면 적조제거율은 증가했다. 그러나 CaO 함량이 너무 높은 준설퇴적물을 적조발생 지역에 사용한다면 급격한 pH상승 우려가 있기 때문에 되도록 5% - 10%정도로 CaO를 첨가하는 것이 필요하다고 사료된다.

Table 4.6. Removal efficiency of *Cochlodinium polykrikoides* depending on various CaO percentage

Soil	Reaction time(min)	Removal efficency(%)		
		5% CaO	10% CaO	20% CaO
Dredged sediment	10	78	83	86
	30	81	89	99
	60	90	95	99
loess	10	75	81	99
	30	81	88	99
	60	88	94	99

4.2.7 적조생물의 분포 깊이에 따른 적조 제거 실험

Fig. 4.5에서 보는 바와 같이 물의 깊이가 깊어질수록 적조제거효율은 증가했다. 바다에서 적조가 발생하는 깊이는 3m 이내이고 *Cochlodinium polykrikoides* 대부분이 1m 이내의 깊이에 존재한다. 이 실험결과는 실제 바다에서 적조를 제어할 때 실험실에서의 결과와 같거나 혹은 더 나은 제거효율을 얻을 수 있음을 보여준다. 적조제거시 준설퇴적물 주입량에 관한 실험에서 적정 주입량이 0.6-1.6g/100mL 정도 나왔기 때문에, 실제 바다에서 투입시 단위면적당($1m^2$) 건조한 준설퇴적물 기준으로 6-16 kg/m^3이 살포되는 것이 필요하다.

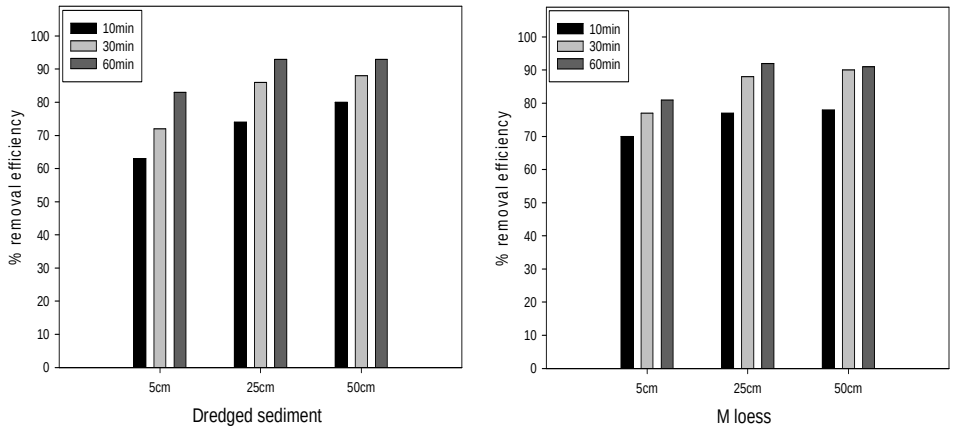

Fig. 4.5 Removal efficiency of *Cochlodinium polykrikoides* depending on the water column depth(5cm, 25cm, 50cm)

4.3 영양염류 제거실험

4.3.1. 흡착제의 주입량 결정 실험

Table 4. 7에서 준설퇴적물과 100μM NO_3^-용액의 주입비율은 준설퇴적물과 용액의 주입비율이 낮아질수록 제거효율이 높게 나타났다. 주입비율이 1:5일 경우 67%로 나타났고 1: 10의 경우 60%로서 주입량으로서 1:10이 적당한 주입량으로 나타났다.

Table 4.7. NO_3^- and PO_4^{3-} removal efficiency depending on the ratio of dredged sediment to test nutrients

Ratio of dredged sediment(g) to nutrient* amount(mL)	NO_3^- removal(%)	PO_4^{3-} removal(%)
1:5	67	85
1:10	60	77
1:20	44	85
1:30	34	51
1:40	22	34
1:50	16	22

* NO_3^- as KNO3(100μM) and PO_4^{3-} as KH_2PO_4(100μM)

4.3.2 흡착제의 흡착성능 비교 실험

Table 4.8.에서 보는 바와 같이 준설퇴적물로 용출된 NO_3^- 농도는 10.7 μM이었다. 이 결과는 NO_3^- 제거실험에서 제거효율을 계산할 때 음의 영향을 미칠 수 있다. 즉 실제 효율보다 낮게 계산될 수 있다. 반면에 모든 흡착제로부터 용출되는 PO_4^{3-} 농도는 2.7μM로서 제거효율에 거의 영향을 미치지 않으리라고 본다.

Table 4.8. Eluted NO_3^-, PO_4^{3-} concentrations from various adsorbents after 4hr

Adsorbents	NO_3^-(μM)	PO_4^{3-}(μM)
Dredged sediment	10.7	2.70
Dredged sediment with thermal treatment at 900℃	16.3	1.30
M Loess	13.0	0
Loess with thermal treatment at 900℃	11.2	4.90
MgO	0	0
CaO	0	0

Table 4.9에는 50μM NO_3^-, PO_4^{3-}용액을 가지고 실시한 제거 실험결과를 나타내었다. 처리하지 않은 준설퇴적물은 NO_3^- 를 64% 제거하였고 PO_4^{3-}를 거의 78% 정도 제거했다. 토양을 열처리하면 예상과는 달리 NO_3^- 및 PO_4^{3-}제거율이 모두 감소했다.

Table 4.9. Removal efficiency of 50μM nitrate and phosphate depending on the adsorbents

Adsorbents	NO_3^-		PO_4^{3-}	
	concentration after 2h(μM)	removal efficiency(%)	concentration after 2h(μM)	removal efficiency(%)
Dredged sediment	18	64	11	78
Dredged sediment + MgO	51	0	1.2	97.6
Dredged sediment + CaO	50	0	1.0	98
Dredged sediment with thermal treatment at 900℃	22.5	55	24.2	51.6
Dredged sediment with thermal treatment at 900℃ + MgO	50	0	1.3	97.4
Dredged sediment with thermal treatment at 900℃ + CaO	50	0	2.1	95.8

Table 4.10에는 100μM NO_3^-, PO_4^{3-} 용액을 가지고 실시한 제거실험 결과를 나타내었다. NO_3^-, PO_4^{3-}가 제거되는 경향은 50μM을 사용했을 때와 비슷했다. 또한 열처리와 첨가제의 영향도 비슷하게 나타났다.

Table 4.10. Removal efficiency of 100μM nitrate and phosphate depending on the adsorbents

Adsorbents	NO_3^-		PO_4^{3-}	
	concentration after 2h(μM)	removal efficiency(%)	concentration after 2h(μM)	removal efficiency(%)
Dredged sediment	39	61	23	77
Dredged sediment + MgO	100	0	2	98
Dredged sediment + CaO	100	0	3	97
Dredged sediment with thermal treatment at 900℃	42	58	38.9	61.1
Dredged sediment with thermal treatment at 900℃ + MgO	100	0	4.2	95.8
Dredged sediment with thermal treatment at 900℃ + CaO	100	0	6	94

4.3.3 흡착 반응속도 실험

흡착 반응속도 실험이 진행되는 동안, 용액의 온도는 비교적 일정하게 유지되었다(25℃). NO_3^-, PO_4^{3-}의 흡착 반응속도에 대한 결과가 Fig. 4.6, Fig. 4.7에 나타나있다. 준설퇴적물에서의 흡착 반응은 비교적 빠르게 일어났다. 흡착되는 속도는 처음 10분 동안 급격하게 증가하며, 이후 거의 평형상태에 도달했다. 평형상태에서 초기 NO_3^-의 65%(100μM), 30%(10mM) 정도가 준설퇴적물 표면에 흡착되었고, 초기 PO_4^{3-}의 87%(100μM), 47%(10mM) 정도가 흡착되었다.

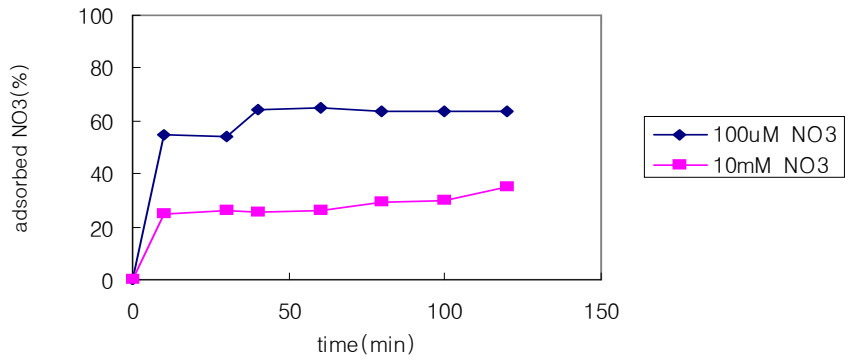

Fig. 4.6 Kinetics of nitrate on dredged sediment

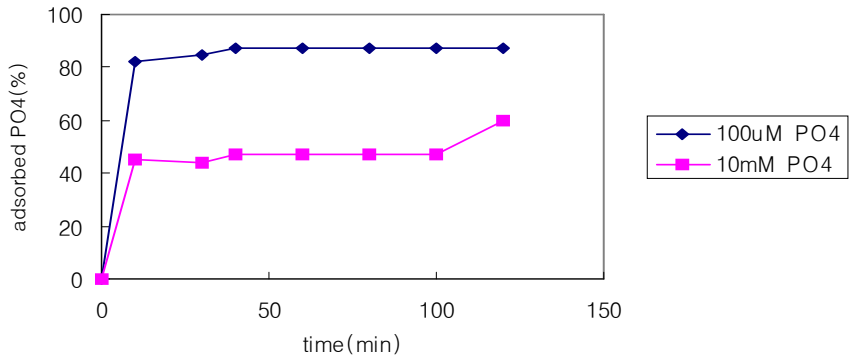

Fig. 4.7 Kinetics of phosphate on dredged sediment

4.3.4 등온흡착 실험

흡착 반응속도 실험이 진행되는 동안, 용액의 온도는 비교적 일정하게 유지되었다(25℃). 등온흡착 실험결과를 Fig. 4.8, Fig. 4.9에 나타내었다. 모든 실험조건에서 NO_3^-, PO_4^{3-}용액의 농도가 증가함에 따라 흡착된 양이 증가했다. 등온흡착 실험결과를 Langmuir, Freundlich 식에 적용했을 때, Freundlich 식을 잘 만족한다는 결과를 얻었다. Freundlich 식과의 상관계수(R^2)는 0.99 이상이었으며, 이것은 토양 표면에서 일어나는 NO_3^-, PO_4^{3-} 흡착 반응이 Freundlich 등온흡착식으로 잘 설명됨을 의미한다. 일반적으로 Freundlich 식은 토양과 같이 불균질한 표면을 갖는 물질에서의 흡착반응에 잘 맞는다. 또한 이온강도가 증가함에 따라 흡착효율은 약간 감소했으나 큰 차이를 보이지 않았다.

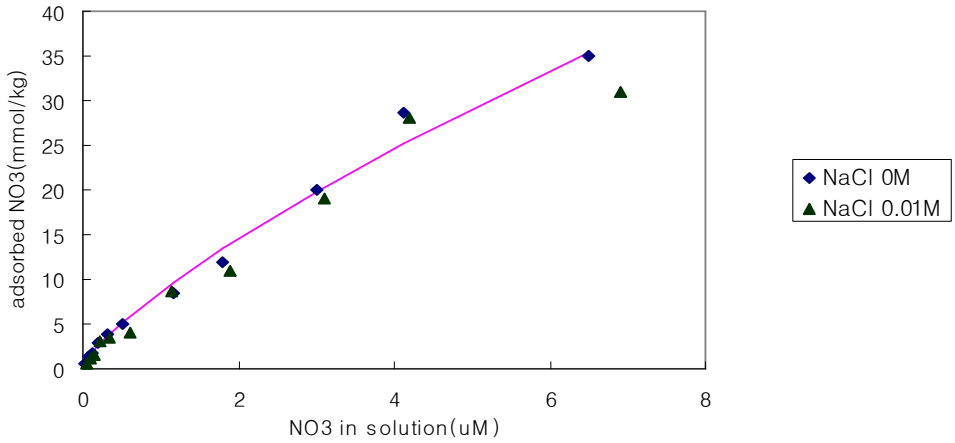

Fig. 4.8 Adsorption isotherm of nitrate for the dredged sediment

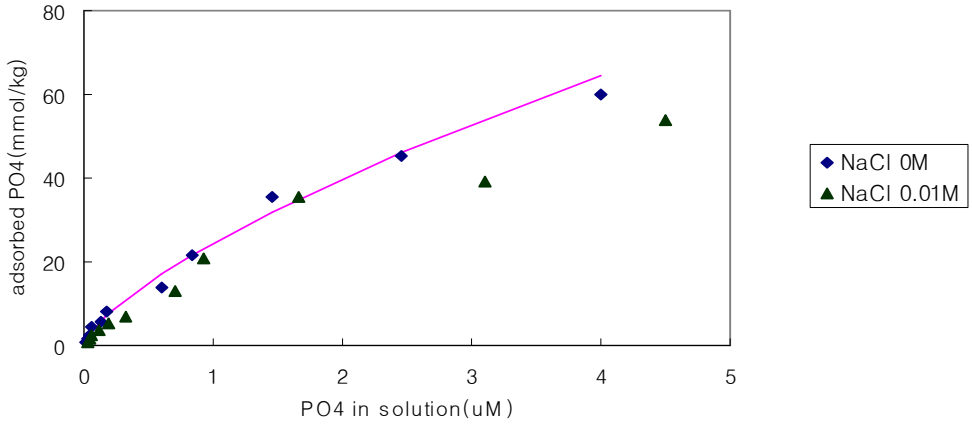

Fig. 4.9 Asorption isotherm of phosphate for the dredged sediment.

4.3.5 pH에 따른 흡착 실험

NO_3^-, PO_4^{3-}의 흡착반응에 대한 pH 영향을 다양한 초기 NO_3^-, PO_4^{3-} 농도에서 살펴보았다. 토양 용액의 pH에 따라 토양 표면의 전하는 변하기 때문에 넓은 pH 범위(2-12)가 선택되었다. pH에 따른 흡착 변화 결과가 Fig. 4.10, Fig. 4.11에 나타나있다. pH에 따라 흡착효율은 큰 차이를 보이지 않았다.

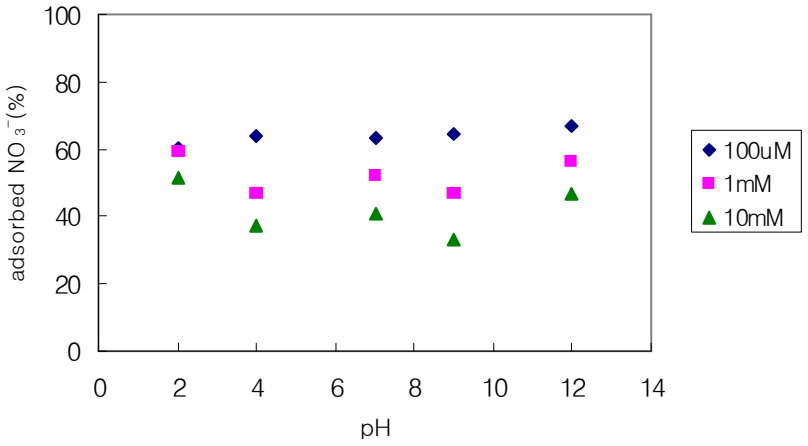

Fig. 4.10 Adsorption envelopes of nitrate for dredged sediment in three initial nitrate concentrations(100 μM, 1mM and 10mM as N) depending on various pHs

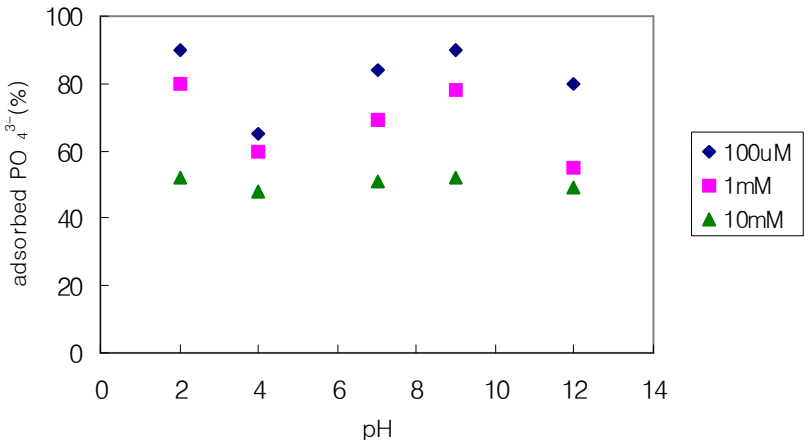

Fig. 4.11 Adsorption envelopes of phosphate for dredged sediment in three initial phosphate concentrations(100 μM, 1mM and 10mM as P) depending on various pHs

4.3.6 실제 해수에서 흡착 실험

Table 4.11에서 준설퇴적물을 해수에 주입하여 NO_3^-, PO_4^{3-}에 대한 흡착 반응을 살펴본 결과, 100 μM의 초기 농도에서 NO_3^-의 41%, PO_4^{3-}의 62%를 제거하였다. 이는 초순수에서 실험한 결과보다 16 - 20% 정도 낮은 제거율로 나타났다.

Table 4.12. Removal efficiency of nitrate and phosphate in sea water*

adsorbent	NO_3^-(100 μM)		PO_4^{3-}(100 μM)	
	concentration after 2h(μM)	removal efficiency(%)	concentration after 2h(μM)	removal efficiency(%)
Dredged sediment	59	41	38	62

*The adsorptions were carried out in a shaking incubator(200rpm) for 2hrs.

5. 결론

본 연구에서는 연안어장 준설퇴적물을 재활용하는 방법으로 적조생물을 제거하고 영양염류를 제거하는 연구를 수행하였다. 연안어장 준설퇴적물을 이용하여 적조를 99%까지 제거할 수 있었으며, 영양염류(100 μM)는 65 ~ 87%까지 제거할 수 있었다. 본 연구의 결론은 다음과 같다.

1) 준설퇴적물을 사용해서 적조를 제거할 때 적정 주입량은 0.6g/100mL - 1.6g/100mL로 나타났으며 제거효율은 물의 깊이가 깊어질수록 증가하는 것으로 나타났다. 준설퇴적물을 0.6g/100mL-1.6g/100mL 살포하면 60분 후 71 - 99% 정도의 적조제거율을 얻었으며, 물의 깊이가 5cm일 때 83% 제거거율에 비해 50cm일때 95%로서 더 나은 제거율을 보였다.

2) 준설퇴적물을 사용하여 적조생물을 제거할 때 입자크기가 작을수록 적조 제거가 잘 되는 것으로 나타났다. 입자의 크기가 <50 μm일 때 Cochlodinium polykrikoides의 제거율은 94%로서 100 μm<f<200 μm 경우의 50%보다 훨씬 높은 제거율을 보였다. 준설퇴적물 입자의 92% 이상이 <100 μm이기 때문에 이 결과는 향후 현장 적용에 고려할만한 인자로 판단된다.

3) 준설퇴적물에 첨가제를 혼합하여 적조생물을 제거할 경우 CaO, $Ca(OH)_2$가 효과가 좋았으며 그 중 $Ca(OH)_2$를 첨가했을 때의 제거효율이 가장 높은 것으로 나타났다. $Ca(OH)_2$를 첨가제로서 10% 첨가하여 살포시(주입농도, 0.6g/100mL) 60분 후 87%의 적조제거율을 보였다. 준설퇴적물에 첨가제를 5-10% 정도 첨가하는 것이 환경을 고려하고 적조제거에 높은 효율을

나타내는 적정량으로 사료된다.

4) 준설퇴적물을 이용한 영양염의 흡착은 50 μM 및 100 μM 농도에서도 제거효율이 좋았으며 굉장히 빠른 속도로 흡착하였다. 평형상태에서 NO_3^-의 65%(100 μM 경우), PO_4^{3-}의 87%(100 μM) 정도가 흡착되었다. NO_3^-, PO_4^{3-} 흡착 반응은 10분 이내에 거의 완료되었다.

5) 준설퇴적물 표면에서 일어나는 NO_3^-, PO_4^{3-} 흡착 반응이 Freundlich 등온흡착식으로 잘 설명되었고, pH 및 이온강도에 따라 흡착효율은 큰 차이를 보이지 않았다.

6) 본 연구에 사용한 준설퇴적물에서 다양한 중금속이 용출되었으며 또한 난분해성 오염물질이 함유되어 있는 것으로 나타났다. 따라서 준설퇴적물을 적조제거에 재이용할시, 먼저 준설퇴적물의 오염도를 조사하고 오염물질의 종류에 따라 적절한 전처리를 한 후 사용하는 것이 필요할 것으로 판단된다.

6. 참고문헌

C.D cooper/ F.C Alley, 대기오염 방지공학, 신광문화사, pp337-363

Coveney, M.F., Stites, D.L., Lowe, E.F., Battoe, L.E., and Conrow, R. (2002) Nutrient removal from eutrophic lake water by wetland filtration. Ecological Engineering 19:141-159

Deppe, T., and Benndorf, J. (2002) Phosphorus reduction in a shallow hypereutrophic reservoir by in-lake dosage of ferrous iron. Water Research 36:4525-4534

USEPA.(1991) Remediation of Contaminated sediments:EPA/625/6-91 /028 U.S.Environmental Protection Agency

USEPA.(1993) Selection Remediation Techniques for Contaminated

Sediments:EPA/823/B93/001 U.S. Environmental Protection Agency

Hano, T., Takanashi, H., Hirata, M., Urano, K., and Eto, S. (1997) Removal of phosphorus from wastewater by activated alumina adsorbent. Water Science and Technology 35:39-46

Hinchee, R.E., Porta, A., and Pellei, M.(2001) Remediation and Beneficial Reuse of Contaminated Sediments. BATTELLE PRESS:31-36

Johansson, L. (1997) The use of Leca (Light Expanded Clay Aggregates) for the removal of phosphorus from wastewater, Water Science and Technology 35:87-93

John, B.H. (1992) Handbook of dredging engineering

Kwon, H.B., Lee, C.W., Jun, B.S., Yun, J.D., Weon, S.Y., and Koopman, B. (2004) Recycling waste oyster shells for eutrophication control Resources, Conservation and Recycling 41:75-82

Mizuta, K., Matsumoto, T., Hatate, Y., Nishihara, K., Nakanishi, T., (2004) Removal of nitrate-nitrogen from drinking water using bamboo powder charcoal, Bioresource Technology 95:255-257

Tanada, S., Kabayama, M., Kawasaki, N., Sakiyama, T., Nakamura, T., Araki, M., and Tamura, T. (2003) Removal of phosphate by aluminum oxide hydroxide, Journal of Colloid and Interface Science 257:135-140,

Zhang, Y., and Prepas, E.E., (1995) Short-term effects of $Ca(OH)_2$ additions on phytoplankton biomass, Water Research 30:1285-1294

감사원, “해양오염방지 및 어장정화사업 추진실태”(2005)

국립수산과학원, "연안어장 환경평가 보고서", 해양수산부(2002a)

국립수산과학원, "연안어장 환경평가를 위한 조사보고", 해양수산부 (2002b)

김동련, “대기오염방지기술”, 동화기술, 194-195(1990)

김성재, “소성굴패각분말과 황토의 동시 사용에 의한 적조생물의 응집”, 한국수자원학회지, 36. 5, 716-722(2003)

김운회, 정형근, “수산화칼슘과 굴껍질에 의한 인산 이온의 제거 모델에 관한 연구”, 대한환경공학회 춘계학술연구발표회(2004)

김학균외 4명, 해양환경정보총람, 국립수산과학원, pp315(2000)

김학균, 이삼근, 안경호, 이필용, 최희구, 이창규, 조은섭, 윤성화, 김정배, 김평중, 한국연안의 적조, 국립수산진흥원, 205-235(1998)

대동그린산업, "적조 미생물 제거방법",10-1999-0049282(2001)

류영호, "적조퇴치물질", 10-2003-0026176(2003)

디엔텍, "용존산소증가,영양원제거 및 저질개선 효과를 갖는 녹조 및 적조 제거제 및 이를 이용한 녹조 및 적조 제거방법",10-2003-0020232 (2004)

박남종, "해양의 토양 및 적조를 개선할 수 있는 황토 조성물", 10-2003-0020600(2003)

박희등, 김선형, 임성균, 최광호, 박찬혁, 황규대, “다공성 폴리우레탄 담체를 이용한 도시하수의 영양염류 제거”, 대한환경공학회지 20. 4, 489-498(1997)

이성재, 배범한, 박규홍, 강성원, 황규대, 지재성, “준설퇴적물 분류 및 오염물질의 물리화학적 전처리”, 대한환경공학회지, 25. 1,55-63 (2003)

이익춘, “화학반응속도론”, 탐구당, 249-271(1991)

양한춘, "연안바다의 저질토 및 수질 개선제", 10-2002-0035715,(2002)
윤종섭, 김승현, 윤조희, “황토살포에 의한 적조생물 제거”, 대한환경공학회지, 25. 3, 358-363(2003)

안윤주, 공동수, “생이가래를 이용한 영양물질의 제거방안 연구” 대한환경공학회지 17. 6, 593-603(1995)

장영남, 환경친화성 단일 광물질에 의한 적조구제실험 자원환경학회지, 36, 6, 557-561(2003)

최병용,적조 방지제 및 이를 이용한 적조 방지방법
10-1999-0011984(1999)

포항산업과학 연구원, "적조제거방법 및 적조제거장치", 10-1999-0028859(2001)

해양수산부, “연안어장 준설퇴적물내 함유된 유기물 및 중금속 환경친화적 처리기술 개발”(2005)

한상배, 적조 방제방법 10-2002-0038417(2002)

허인량, 오근찬, 신용건, 최지용, 정의호, “인공습지를 이용한 영양염류 제거”, 대한환경공학회지 21. 5. pp 921-928(1999)

황주영, 이세한, 이철희, 박영규, “철강 슬래그를 이용한 하·폐수중의 영양염 제거 특성에 관한 연구”, 대한환경공학회 춘계학술연구발표회(2004)