

## 호소퇴적물로부터 인 용출 저감을 위한 Capping 처리

김석구 · 이미경<sup>†</sup> · 안재환 · 윤상린 · 김소정

한국건설기술연구원 건설환경연구부

(2006년 2월 22일 접수, 2006년 3월 19일 채택)

### Capping Treatment for the Reduction of Phosphorus Release from Contaminated Sediments of Lakes

Seogku Kim · Mikyung Lee<sup>†</sup> · Jaehwan Ahn · Sangleem Yun · Sojung Kim

Construction Environment Research Department, Korea Institute of Construction Technology

**ABSTRACT** : A lab-scale batch test was conducted to develop capping materials to reduce the sediment phosphorus in the stagnant water zone of Gyeongancheon in Paldang Lake. The mean grain size(Mz) of sediment in the investigated area was 7.7  $\phi$ , which is very fine, and the contents of organic carbon(C<sub>org</sub>) was 2.4%, which is very high. For the phosphorous release experiment to select the optimal capping material, sand layer, powder-gypsum(CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O), granule-gypsum, complex layer(gypsum+sand) and the control were compared and evaluated in the 150 L reactor for 45 days. In case of the capping with the sand, it was found that the phosphorous from the sediment could be reduced by around 50%. However, it was found that this caused the reduction of the dissolved oxygen in the water column(by less than 3 mg/L) due to the resuspension of sediment and the organic matter decomposition that comes from the generation of CH<sub>4</sub> gas in the 1 cm of the sand layer. Therefore, it is likely that the sand layer has to be thickener in case of the sand capping. Powder-gypsum and granule-Gypsum reduced phosphorous release by more than 80%. However, the concentration of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in the water column increased, making it difficult to apply it to the drinking water protection zone. We developed Fe-Gypsum and SiO<sub>2</sub>-gypsum materials to reduce the solubility of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Powder-Gypsum creates the interception film that does not have any aperture on the sediment layer when it is combined with the water. However phosphorous release caused by the generation of CH<sub>4</sub> gas may happen at a time when the gypsum layer has the crack. Capping through the complex layer(granule-Gypsum+sand(1 cm)) found to be suitable for the drinking water protection zone because it was effective to prevent phosphorous release. Moreover, this leads to the lower solubility from the concentration of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> into the water column than the powder-Gypsum and granule-Gypsum. The addition of gypsum(CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O) into the sediment can reduce the progress of methanogenesis because fast early diagenesis and sufficient supply of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> to the sediment, stimulate the SRB(sulfate reducing bacteria) highly.

**Key Words** : Sediment, Phosphorus Release Reduction, Gypsum, Capping, SRB

**요약** : 팔당호 경안천 하류 정체수역에서 퇴적물 인 용출 저감을 위한 capping 소재를 개발하고자 실험실 규모의 batch test를 수행하였다. 조사지역 퇴적물 평균 입도는 7.7  $\phi$ 로 매우 세립하고, 유기탄소 함량은 2.4%로 매우 높게 나타났다. 최적의 capping 소재 선정을 위한 인 용출 실험을 위해 150 L 반응기 5개에 모래층, powder-gypsum(CaSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O), granule-gypsum, 복합층(gypsum+sand)로 capping을 한 경우와 control을 45일간 비교·평가하였다. 모래로 capping할 경우, 퇴적물로부터 용출되는 인을 약 50% 차단 가능한 것으로 나타났다. 그러나 모래층 1 cm로는 CH<sub>4</sub> gas 발생으로 인한 퇴적물의 재부유와 유기물 분해에 의한 수층 용존산소 감소(3 mg/L 이하)를 초래하는 것으로 나타났다. 따라서 모래로 capping을 할 경우에는 모래층이 더 높아져야 할 것으로 판단된다. powder-Gypsum과 granule-Gypsum은 80% 이상의 인 용출 저감 효과를 보였으나 수층 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도가 증가되어 상수원보호구역에 적용하기 어려운 것으로 나타났다. 따라서 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 용해도를 감소시키기 위해 Fe-Gypsum, SiO<sub>2</sub>-gypsum 소재를 개발하였다. powder-Gypsum은 물과 결합시 경화되어 퇴적물 층위에 공극이 전혀 없는 차단막을 만들기 때문에 gypsum 층에 crack이 생길 경우, CH<sub>4</sub> gas 발생으로 인한 인 용출이 한꺼번에 일어날 수 있다. 복합층(granule-Gypsum+sand(1 cm))으로 capping을 할 경우, 인 용출 차단 효과가 높을 뿐만 아니라, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도 역시 powder-Gypsum, granule-Gypsum 보다 수층으로 용출이 적어 상수원보호구역에 적합한 것으로 나타났다. Gypsum으로 capping을 할 경우, 빠른 초기속성작용(early diagenesis)과 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도가 퇴적물에 충분히 공급되어 SRB(sulfate reducing bacteria)의 활성이 높아져 methanogenesis의 진행을 저하시킬 수 있는 것으로 나타났다.

**주제어** : 퇴적물, 인 용출 저감, capping, gypsum, SRB

## 1. 서론

<sup>†</sup> Corresponding author  
E-mail: mklee@kict.re.kr  
Tel: 031-910-0395

Fax: 031-910-0291

퇴적물(堆積物)은 육지로부터 유입되어 호소, 하천, 해양 등의 수저에 쌓이는 모래, 점토, 유기물질, 광물질을 통칭한

다.<sup>1)</sup> 생태학적으로 퇴적물은 저서생물이 부착 또는 생활할 수 있는 공간을 제공하는 수생태계의 중요한 요소로 수체와 유기적으로 연결되어 있다. 유속이 약한 하천이나 호소에 침강된 유기물, 영양염류, 유해화학물질 등의 오염물질은 일단 수중으로부터 제거되어 퇴적물 속에 축적되었다가 확산, 재부유, 생물교란 등의 물리·화학·생물학적 과정에 의해 다시 수층으로 용출되어 수질 및 수생생태에 직·간접적인 악영향을 미칠 수 있게 된다.<sup>1)</sup> 특히 인은 수중생태계의 일차생산량을 결정하는 중요한 물질중의 하나로 수체내 물질순환과정에서 주로 퇴적물에 저장되는 원소로 물리적인 교란 및 생·화학적 작용에 의해 수층으로 용출되어 부영양화현상을 가속시키는 것으로 알려져 있다.<sup>2)</sup> 수체의 정체가 심한 지역은 혐기성 조건이 형성되어 철이나 망간 등이 환원되어 용존됨에 따라 이들과 결합되어 있는 인산염이 유리되어 수층으로 이동하게 된다.<sup>3)</sup> 또한 수괴의 수직 혼합 즉 전도 현상은 퇴적물층의 고형물질과 유기물질 그리고 퇴적물로부터 용출된 영양염류 등을 표층으로 부상시켜 호소내 부영양화현상에 중요한 영향을 미치며, 이러한 현상은 수심이 낮은 혐기성 조건이 형성되는 호소에서 특히 중요하다.

따라서, 최근들어 퇴적물로부터 인 용출 저감을 위한 방안으로 오염퇴적물에 in-situ capping 처리법에 대해 많은 연구가 이루어지고 있다.<sup>4-6)</sup> Capping은 퇴적물을 이송 후 처리하는 ex-situ 처리기술과는 달리 현장에서 처리를 하기 때문에 복잡하지 않고 비용이 저렴하다. 이러한 현장 처리 방법은 크게 in-situ capping과 in-situ treatment가 있다.<sup>6)</sup> in-situ treatment는 in-situ chemical treatment와 in-situ biological treatment 방법이 있다. in-situ biological treatment는 퇴적물의 입도가 세립할 경우 미생물 성장에 필요한 요소의 이동이 어려워 적용에 어려움이 있으나, 퇴적물 내 입도가 조립할 경우에는 적용이 가능한 것으로 나타났다. in-situ capping의 현장 적용 사례는 캐나다 Hamilton harbour에 모래(100×100 m)로 capping을 한 사례가 있으며, 일본의 경우 모래를 이용한 capping 처리법이 히로시마만에 적용된 바 있다.<sup>6,7)</sup> 모래에 의한 capping은 퇴적물에 함유된 영양분이 diffusion에 의해 수체로 용출되는 것을 효과적으로 차단할 수 있는 것으로 제시되었다. 또한 natural zeolite를 사용하여 ABS(active barrier-system)을 형성하여 Pb 등의 양이온 중금속을 제어하였다.<sup>8)</sup> in-situ chemical treatment의 경우, 독일 Lake Dagowsee에 Depox®Fe(nitrate storage compound), Lake Epple에 Calcite를 적용하여 퇴적물로부터 인을 효과적으로 차단하였다.<sup>9,10)</sup> 이처럼 퇴적물내 redox potential을 높이기 위해 산화제의 주입 및 인과의 binding partner로서의 Ca, Fe를 첨가하는 방안들이 제시되고 있다.

따라서 본 연구에서는 팔당 경안천 하류의 정체된 호소퇴적물을 대상으로 수층으로 용출되는 인을 효과적으로 차단하기 위해 친환경소재인 모래로 capping을 하는 방법과 퇴적물내 redox potential을 높이고, 인과의 binding partner로서 Ca 첨가를 위해 Gypsum(CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)을 산화제로 적용한 경우의 인 용출 제어 효과를 비교·평가하였다.

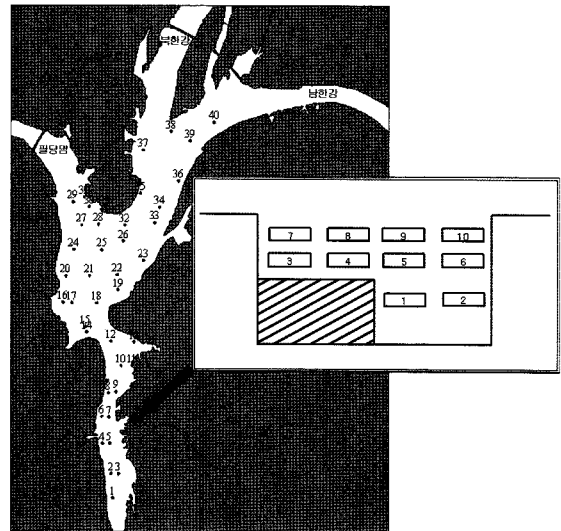


Fig. 1. Study area with sampling sites(N 37°28'616", E 127°17'948").

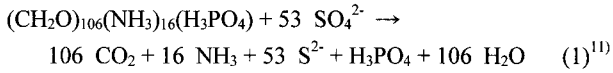
## 2. 조사지역 및 실험방법

최적 capping 소재 실험에 사용된 퇴적물 시료 및 호소수는 2005년 8월 팔당호 경안천 하류(광주시, 오리)에 위치하고 있는 평균 수심 약 2.5~3 m의 정체수역을 대상으로 10개 site로 구획화하였다(Fig. 1). 퇴적물의 지화학적 성상과 공극수내 인의 농도를 파악하기 위해 내경 60~100 mm 아크릴 파이프가 장착된 소형 Gravity corer을 이용하여 채취하였다. 채취된 core 시료의 양 끝단은 완전 밀봉하여 공극수의 배출을 차단하여 시료 원상태를 유지하도록 한 후 실험실로 냉장 운반하여 퇴적물의 물리·화학적 특성을 분석하였다.

인 용출 실험(batch test)에 사용된 퇴적물 시료 채취는 조사지역의 10개 site 중 메탄가스 발생이 심각하고 T-P가 상대적으로 높은 st. 1, 2에서 스쿠버 다이버가 잠수하여 약 200 kg을 채취하였다. 본 batch 실험에 사용된 반응기는 150 L((50 cm(W)×50 cm(L)×60 cm(H)) 규모로 5개를 아크릴로 크게 제작하였으며, 45일 동안 인 용출 실험을 수행하였다. 퇴적물 10 cm, 호소수 75 L를 채워 퇴적물과 수층비를 1 : 3으로 하여 조사지역(정체수역)의 수심 및 퇴적물 층을 최대한 반영하고자 하였다(Fig. 2, Table 1). 실험에 사용된 capping 소재는 친환경 소재인 모래층 1cm, powder-Gypsum 1 kg, 입경 0.5 cm의 granule-Gypsum 1 kg을 제작·사용하였다(Fig. 3). 또한 복합층을 적용했을 때의 효과를 보기 위해 산화제인 granule-Gypsum을 먼저 도포하고, 그 위에 모래층 1 cm를 적용하였다.<sup>5)</sup> 이상의 4가지 소재로 capping(barrier)을 한 경우와 capping을 하지 않은 control(no barrier) 1개 column을 통해 총 5개를 비교·평가하였다(Fig. 4). gypsum의 주입량은 식 (1)에 의해 산정하였다.<sup>11)</sup> 본 실험에 사용된 퇴적물 내 유기물 함량은 약 8%, 수층으로 용출되는 퇴적물의 깊이를 약 2 cm로 고려할 경우, 퇴적물의 양은 5 kg에 해당한다. 이때의 유기물 함량은 약 400 g이며, 이를 산화시키는

데 필요한  $SO_4^{2-}$ 는 560 g, 필요한 gypsum( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) 주입량은 1 kg에 해당된다.

By Sulfate( $SO_4^{2-}$ )



분석방법은 45일 동안 수층의 수온(temperature), 용존산소(dissolved oxygen), pH, 전기전도도(conductivity)는 YSI(MPS 556)로 측정하였다. 퇴적물 성분 분석 중 퇴적물의 입도 측정은 시료 5 g을 1 L 비이커에 넣고 일차적으로 10%  $H_2O_2$ 로 반응시켜 유기물을 제거한 후, 0.1 N HCl로 탄산염을 제거하였다. 4  $\phi$  (63  $\mu m$ ) 표준체로 습식 체질하여 4  $\phi$  이상의 세립퇴적물과 4  $\phi$  이하의 조립퇴적물로 분리한 후, 조립퇴적물은 1  $\phi$  간격으로 체진탕기(Ro-tap sieve shaker)를 이용한 건식체질 방법으로, 세립퇴적물은 시료 3.5 g 당 0.1% ( $NaPO_3$ )<sub>6</sub> 80 mL을 첨가하여 초음파 분쇄기와 자기진동기로 시료를 균일하게 분산시킨 후 X-선 자동입도분석기 Sedigraph-5100(Micromeritics Instruments Corp.)으로 분석하여 입도 무게 백분율을 구하였다. 퇴적물 중 총 탄소의 함량은 분말화된 시료를 주석 캡슐에 넣어 CHN-분석기(CE Instrument; Flash-1120)를 이용하여 측정하였으며, 무기탄소 함량은 시료를  $H_2SO_4$ 를 첨가하여 유기탄소를 제거한 후, 같은 방법으로 측정하였다. 유기탄소의 함량은 총 탄소의 함량에서 무기탄소의 함량을 뺀 값으로 하였다. 영양염류 측정에 있어서  $PO_4^{3-}$ 는 Hietje and Liklema(1980) 시험법에 의해 측정하였으며,<sup>12)</sup>  $SO_4^{2-}$ 는 standard methods 방법으로 분석하였다.

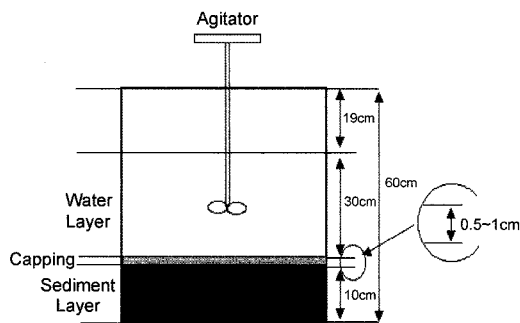


Fig. 2. Schematic diagram of experimental setup for phosphorus release experiments.

Table 1. Operating parameters

parameters	operating condition
Volume(m <sup>3</sup> )	0.15(50 cm×50 cm×60 cm)
Sediment layer(cm)	10
Water column(cm)	30(75 L)
Capping materials	powder-Gypsum granule-Gypsum(1 cm) Sand(1 cm) granule-Gypsum+sand complex
Temp.(°C)	18 ~ 20
pH	7.0 ~ 7.5

### 3. 결과

#### 3.1. 조사지역 퇴적물의 지화학적 성분 분석

조사지역 10 site의 퇴적물의 시료 분석 결과를 보면, 평균 입도(Mean grain size,  $\phi$ )는 7.7  $\phi$ 로 세립한 Mud질로 구성되어 있으며 유기물 함량(Loss on Ignition)은 평균 8.6%로 나타났다(Table 2). 유기탄소( $C_{org}$ )는 평균 2.4%로 매우 높게 나타났다. 퇴적물내 공극수(pore water)의  $COD_{Cr}$ , T-N, T-P의 농도는 평균 467 mg/L, 28.4 mg/L, 13.2 mg/L로 각각 나타났다. 특히  $PO_4^{3-}$ 의 경우, St. 1~6까지는 약 2 mg/L 이상으로 높고, St. 7~10에서는 0.4~0.7 mg/L의 범위로 낮게 나타났다.  $SO_4^{2-}$  농도는 평균 3.45 mg/L이다. 저층수의  $COD_{Cr}$ , T-N, T-P의 농도는 평균 13 mg/L, 3.4 mg/L, 0.92 mg/L로 T-P의 농도가 매우 높은 것을 알 수 있다.  $SO_4^{2-}$  농도는 평균 17.8 mg/L로 나타났다.

Table 2. Geochemical characteristics of each site in the study area(2005/08/24)

site	Pore water					Bottom water				Sediment		
	$COD_{Cr}$	T-N	T-P	$PO_4^{3-}$	$SO_4^{2-}$	$COD_{Cr}$	T-N	T-P	$SO_4^{2-}$	Mz	LOI	$C_{org}$
	mg/L					mg/L				( $\phi$ )	(% )	
1	487	27.7	17.4	2.10	3.0	12	3.2	1.84	16.5	7.8	8.9	2.52
2	469	32.8	13.1	2.30	4.0	14	3.1	1.37	14.0	7.9	9.0	2.55
3	464	29.2	15.8	2.17	3.0	13	2.9	0.43	17.0	7.7	8.6	2.30
4	459	24.7	15.1	2.33	3.0	13	3.0	0.89	18.5	7.7	8.8	2.34
5	462	27.2	10.8	2.92	3.5	13	4.3	1.13	19.5	7.8	8.7	2.44
6	475	32.3	12.7	2.15	1.5	11	2.5	0.70	15.5	7.8	8.7	2.45
7	462	28.2	11.0	0.75	3.5	14	3.4	0.43	18.5	7.7	8.5	2.40
8	471	27.0	11.9	0.65	4.5	13	3.4	1.10	18.5	7.6	7.9	2.31
9	465	25.1	13.3	0.40	3.5	12	3.7	1.02	19.5	7.6	8.5	2.43
10	456	30.0	11.5	0.70	5.0	12	4.4	0.26	20.0	7.7	8.2	2.29
Min.	456	24.7	10.8	0.40	1.50	11	2.5	0.26	14.0	7.6	7.9	2.29
Max.	487	32.8	17.4	2.92	5.00	14	4.4	1.84	20.0	7.9	9.0	2.55
Avg.	467	28.4	13.2	1.65	3.45	13	3.4	0.92	17.8	7.7	8.6	2.40

Table 3. Water quality and sediment metal concentrations in site 1, 2(2005/10/12)

geochemistry properties	1	2
Temp.(°C)	19.3	18.8
DO(mg/L)	5.9	6.3
pH	7.0	6.9
$PO_4^{3-}$ (mg/L)	0.5	0.5
$SO_4^{2-}$ (mg/L)	33.0	33.0
$PO_4^{3-}$ (mg/L)	3.0	3.0
$SO_4^{2-}$ (mg/L)	4.0	4.0
Al(%)	7.0	7.5
Fe(%)	4.1	4.5
Cr*	106.0	105.0
Cu*	48.6	48.1
Zn*	164.0	163.0
Cd*	0.75	0.73
Pb*	32.9	42.4

\* unit :  $\mu g/g$

용출 실험을 위해 YSI 556으로 측정된 가을철 표층 호수의 수온은 19℃를 나타내었으며, DO 농도는 약 6 mg/L, pH는 7.0을 나타내었다(Table 3). PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 농도는 표층수에서 0.5 mg/L로 매우 높은 것을 알 수 있다. 조사지역의 퇴적물 내 금속의 함량은 평균 Al(7%), Fe(4%), Cr(106 µg/g), Cu(48 µg/g), Zn(164 µg/g), Cd(0.75 µg/g), Pb(38 µg/g)의 값을 보였다(Table 3). Al, Fe의 경우, 일반 호소퇴적물과 유사한 값을 보였으며, Cd, Cu, Zn, Pb 등 친유기성 금속 등은 높은 값을 보였다.

### 3.2 인 용출 비교 평가 실험

#### 3.2.1. 수층의 Temp., DO, pH, conductivity 변화

최적의 capping 소재 선정을 위해 45일 동안 측정된 수층의 Temp., DO, pH, conductivity의 변화를 보면, 수온은 모두 평균 18~19℃를 유지하였다(Fig. 3). DO 농도는 control과 모래층 1 cm로 capping 한 column에서 평균 DO 농도가

3 mg/L로 낮게 나타났다(Fig. 4). gypsum으로 capping을 한 경우 보다 약 3 mg/L 낮다. 복합층(granule-Gypsum + sand 1 cm), granule-Gypsum, powder-Gypsum은 모두 평균 DO 농도의 범위가 5.5~5.8 mg/L로 높게 나타났다(Fig. 4). pH는 평균 7.1~7.4로 일정하게 유지되는 것을 볼 수 있다(Fig. 5). conductivity는 control과 sand는 각각 평균 227 µS/cm, 220 µS/cm로 낮고, gypsum을 주입한 granule-Gypsum + sand, granule-Gypsum, powder-Gypsum의 경우는 각각 평균 480 µS/cm, 779 µS/cm, 859 µS/cm으로 높게 나타났다(Fig. 6). 특히, granule-Gypsum과 powder-Gypsum의 경우, 45일 동안 400 µS/cm에서 1100 µS/cm까지 상승하는 것을 알 수 있다. 이는 gypsum으로 부터 용해되는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도가 powder-Gypsum과 granule-Gypsum은 매우 높고, 복합층(granule-Gypsum + sand)으로 capping을 한 경우에는 모래로 인해 차단되어 초반 약 200 µS/cm에서 750 µS/cm로 다소 적게 증가되는 것을 확인 할 수 있었다(Fig. 6).

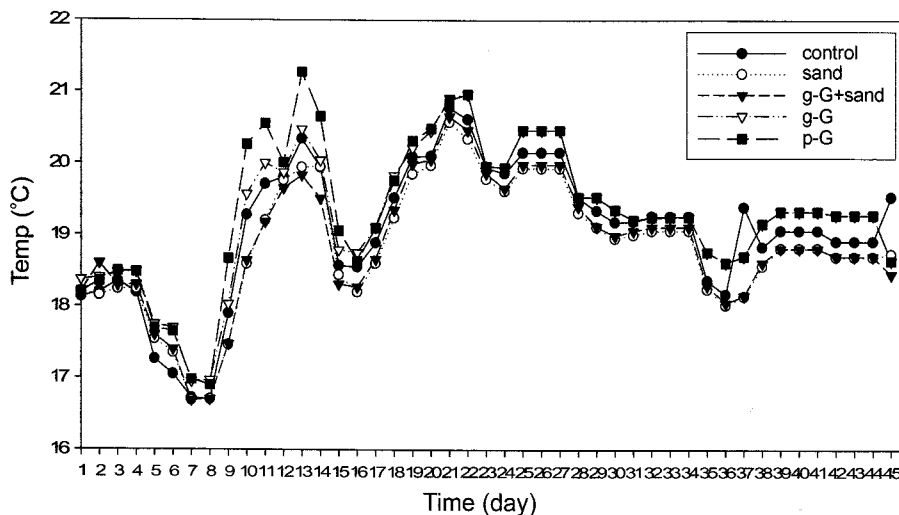


Fig. 3. Variation of temperature on incubation time with various capping materials(g-G:granule-gypsum, p-G:powder-gypsum).

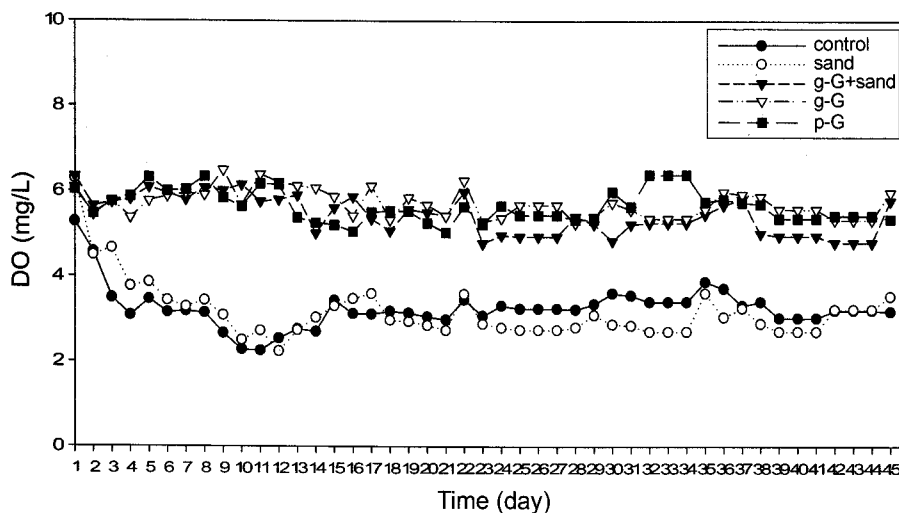


Fig. 4. Variation of D.O. on incubation time with various capping materials(g-G:granule-gypsum, p-G:powder-gypsum).

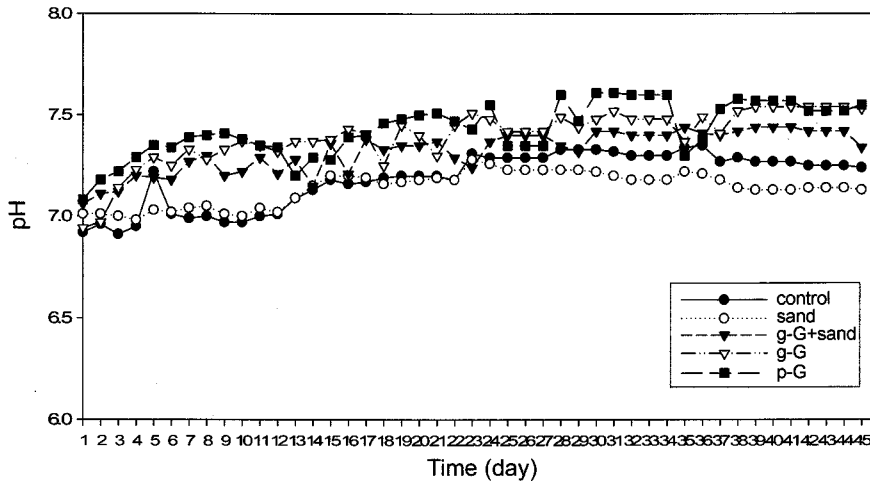


Fig. 5. Variation of pH on incubation time with various capping materials(g-G:granule-gypsum, p-G:powder-gypsum).

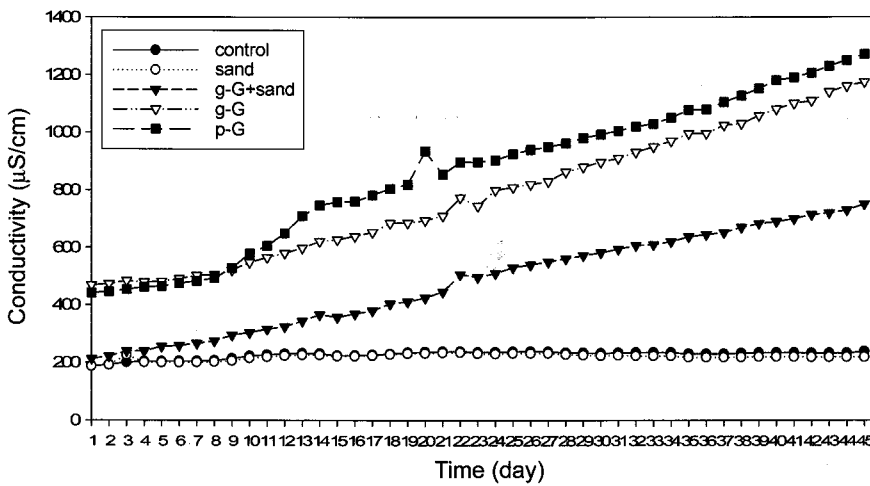


Fig. 6. Variation of electric conductivity on incubation time with various capping materials(g-G:granule-gypsum, p-G:powder-gypsum).

3.2.2. 인 용출 비교 평가

45일 동안 capping을 한 수층과 capping을 하지 않은 수층의 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 농도 변화를 비교 평가하였다(Fig. 7). 초기 8일 동안은 capping 유무에 상관없이 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>의 농도가 현저히 감소

되는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 7). 이러한 원인은 조사당시 호소내 녹조 발생 등으로 미생물의 활성이 높아, 물속에 용존하는 인을 섭취(p-uptake)하여 농도가 감소한 것으로 사료된다.<sup>13)</sup> 즉, 유기물질, 미생물, 무기물질에 포함된 인의 이

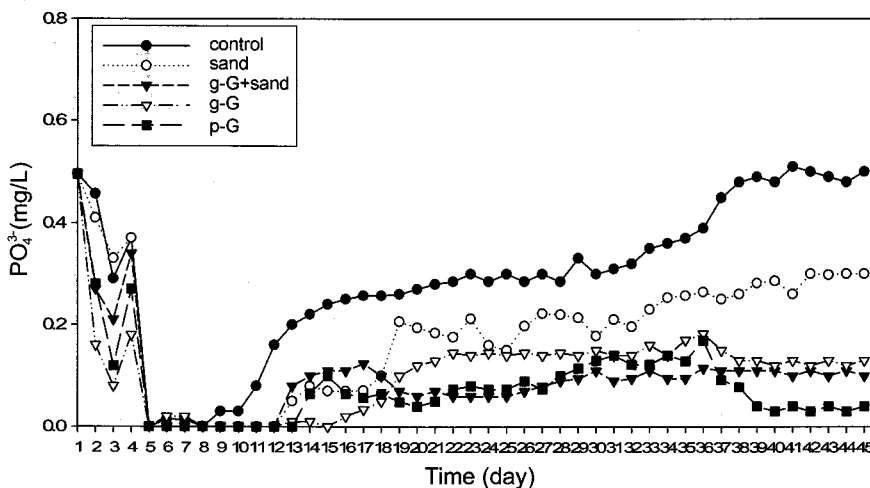


Fig. 7. Variation of PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> concentration on incubation time with various capping materials(g-G:granule-gypsum, p-G:powder-gypsum).

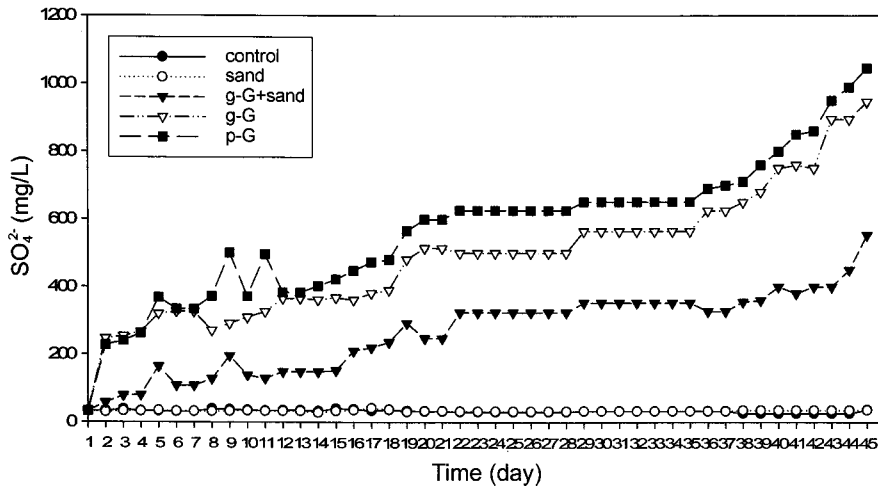


Fig. 8. Variation of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentration on incubation time with various capping materials(g-G:granule-gypsum, p-G:powder-gypsum).

동은 유기물질의 인 함량과 박테리아의 활동 또는 생장에 따라 달라질 수 있기 때문에, 유기물에 함유된 인의 양이 상대적으로 다른 영양원소보다 부족한 경우에는 분해 초기 단계에서 수체에 포함된 인이 미생물에 의해서 흡수될 수 있다.<sup>3)</sup> 그러나 10일 이후부터 control에서 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 농도가 상승되기 시작하여 45일 경과 후에는 약 0.5 mg/L까지 다시 증가되는 것으로 나타났다(Fig. 7). 모래층으로 capping을 한 경우에는 13일 이후부터 증가되어 0.3 mg/L까지 증가되는 것을 볼 수 있다. granule-Gypsum과 복합층(granule-Gypsum+sand)의 경우는 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 농도 농도가 0.1 mg/L로 낮게 유지되었다. powder Gypsum의 경우 평균 0.05 mg/L로 매우 높은 인 용출 차단 효과를 보였다. 각 소재별 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도 변화는 control과 모래층의 경우, 30 mg/L의 초기 호소수에 용존하던 농도가 45일 동안 계속 유지되었다(Fig. 8). 복합층(granule-Gypsum + sand (1 cm))의 경우, 45일 경과 후 550 mg/L로 증가되었고, powder-Gypsum과 granule-Gypsum은 각각 946 mg/L, 1,045 mg/L로 매우 높은 값을 나타내었다.

#### 4. 고찰

##### 4.1. 최적 capping 소재 도출

본 연구 결과로부터 45일간 용출된 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>의 Flux는 control의 경우, 약 5 mg/m<sup>2</sup>·day의 인 용출량을 나타내었다. 모래로 capping을 할 경우에는 퇴적물로부터 용출되는 인을 약 50% 차단 할 수 있는 것으로 나타났다. 그러나 모래층 1 cm 두께로는 CH<sub>4</sub> gas 발생으로 인한 퇴적물의 재부유(resuspension), 유기물 분해(organic decomposition)에 의한 수층 용존산소 감소(3 mg/L 이하)를 초래하는 것으로 나타났다. 따라서 모래로 capping을 할 경우에는 모래층의 두께가 훨씬 더 높아져야 할 것으로 사료된다. powder-Gypsum의 경우, 인 용출 차단 효과가 90% 이상으로 가장 높게 나타났다. 그러나 수층 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도가 매우 높아 해수퇴적물의 용출차단에는 적용 가능하나, 본 상수원보호지역에는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농

도를 저감시키지 않고는 적용하기 어려운 것으로 나타났다. 또한 powder-Gypsum은 현장 도포시 일정한 두께의 층(layer)을 만들기도 어렵고, 상당부분 부유되어 있다가 가라앉기 때문에 현장적용성에 용이하지 않은 것으로 나타났다. 특히 powder-Gypsum은 물과 결합시 경화되어 퇴적물 층위에 공극이 전혀없는 차단막을 만들기 때문에 gypsum 층에 crack이 생길 경우 CH<sub>4</sub> gas 발생으로 인한 인 용출이 한꺼번에 일어나 오히려 문제 될 수 있는 것으로 사료된다. granule-Gypsum 역시 powder-Gypsum과 마찬가지로 인 용출 차단 효과는 높으나, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도가 45일 경과 후 946 mg/L까지 상승되었다. 복합층으로 capping을 한 granule-Gypsum + sand(1 cm)의 경우, 인 용출 저감뿐만 아니라, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도가 powder-Gypsum이나 granule-Gypsum 보다 반 정도 적은 550 mg/L로 나타났다. 본 소재 적용은 오염이 심각한 정체수역 퇴적물에 국한적으로 적용 가능하므로 회석 등을 고려한다면 상수원보호구역(먹는물수질기준, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: 200 mg/L)에 충분히 적용 가능할 것으로 보인다.

Gypsum을 capping 소재로 사용할 경우, 초기속성작용(early diagenesis)이 빨리 진행되어 7일 이후부터 powder-Gypsum 및 granule-Gypsum 층 하부 6 cm가 진한 검정색으로 빠르게 변화되었다. 즉, 빠른 초기속성작용(early diagenesis) 진행과 더불어 sulfate 농도가 높아져 SRB(sulfate reducing bacteria)의 활성이 커지고, pyrite 형성이 빠르게 이루어지는 것을 알 수 있다.<sup>14)</sup> Gypsum 소재 적용시 육안으로 관찰되는 특징 중의 하나는 Gypsum 표면에 벽돌색과 같은 침전물이 형성되었다. 이를 S.E.M.-EDX로 분석한 결과 Fe(OH)<sub>3</sub>로 판명되었으며, 수층에서 문제 되지 않는 것으로 나타났다. 이상의 결과로부터 수층으로 용해되는 Gypsum의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도를 저감시킬 수 있다면, Gypsum은 퇴적물로부터 인 용출 차단을 위한 좋은 소재로 나타났다.

##### 4.2. 수층 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도 감소를 위한 소재 개발

Gypsum의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 용해도를 줄이기 위해 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 natural-

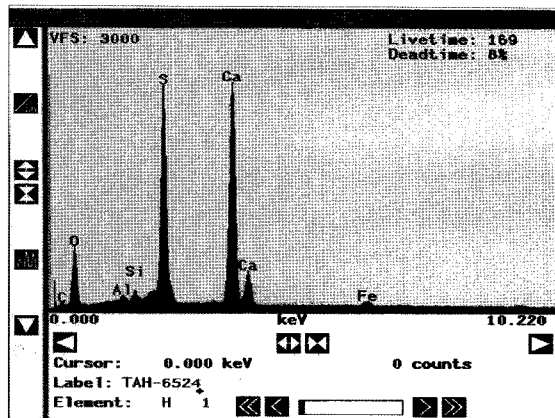
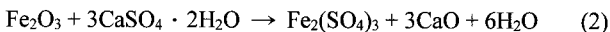


Fig. 9. Formation of red brick settling materials on gypsum surface.

Gypsum을 혼합하여 실험을 실시하였다(Fig. 10). powder-Gypsum 1 g과 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 각각 1 g, 0.5 g, 0.1 g으로 용해시켜 분석한 결과 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 다음과 같은 반응식 (2)에 의해 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>로 반응하여 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도가 감소하는 것을 알 수 있었다. 본 실험을 통해 powder-Gypsum과 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 혼합하여 Granule type의 Fe-Gypsum을 제작하였다.



SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도 감소를 위한 또 다른 소재로서 이산화규소(SiO<sub>2</sub>)와 powder-Gypsum을 혼합하여 실험을 실시하였다(Fig. 11). 이산화규소는 광물을 구성하고 있는 기본물질로 토양입자에 다량 함유되어 있고, Gypsum 및 기타 이온물질과 화학적 반응이 없으므로 선택하였다. powder-Gypsum과 SiO<sub>2</sub>의 배합을 달리하여 100℃와 550℃에서 각각 소성한 소재를 비교·평가하였다. SiO<sub>2</sub>와 혼합을 할 경우 550℃에서 1시간 소성시켰을 때 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도가 상당히 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 본 실험을 통해 powder-Gypsum과 SiO<sub>2</sub>를 각각 10 : 1로 배합하여 550℃에서 소성한 granule SiO<sub>2</sub>-Gypsum을 제작하였다.

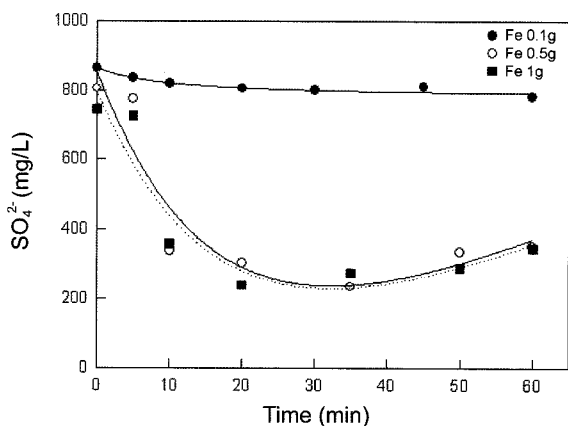


Fig. 10. Comparison of various Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Gypsum mixture to reduce SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> conc.

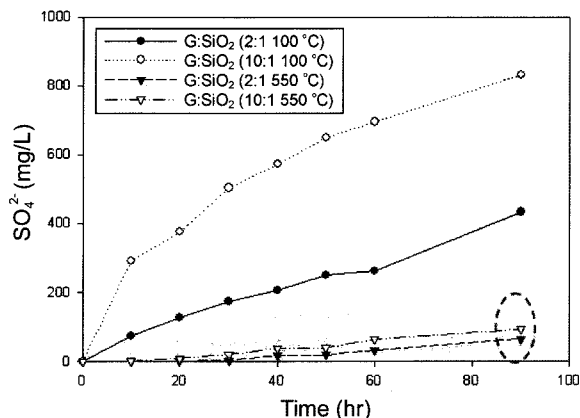


Fig. 11. Comparison of various SiO<sub>2</sub> : Gypsum mixture to reduce SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> conc.

### 4.3. Gypsum 적용을 통한 퇴적물내 SRB 증가와 Apatite-P 증가

퇴적물내 gypsum(CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O)으로 capping을 할 경우, gypsum으로부터 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도가 퇴적물내 충분히 공급되어 SRB (sulfate reducing bacteria)의 활성이 높아지는 것으로 나타났다(Table 4). 60일 경과 후, control과 sand에 비하여 gypsum이 추가된 퇴적물내 SRB의 개체수가 훨씬 높은 것을 알 수 있으며, 특히 powder-gypsum의 경우 2.4×10<sup>6</sup> cells/cm<sup>3</sup>로 가장 높은 개체수를 보였다(Table 4).

또한, T-P의 fractionated-P 분석 결과, 퇴적물내 apatite-P의 분율이 gypsum이 추가된 부분의 경우, 70~80%로 control, sand 보다 30% 이상 높아진 것을 확인할 수 있다(Fig. 12). 즉 퇴적물내 빠른 초기속성화작용(early diagenesis)으로 인해 광물화(mineralization rate)가 빠르게 진행되어 인회석과 같은 광물질로 변화되어 인 용출이 저감되는 것을 알 수 있다.

Table 4. Populations of sulfate reducing bacteria in sediments

Capping materials	Population of SRB(cells/cm <sup>3</sup> )
Control	4.8×10 <sup>4</sup>
Sand	8.8×10 <sup>4</sup>
granule-gypsum	5.0×10 <sup>5</sup>
powder-gypsum	2.4×10 <sup>6</sup>
granule-gypsum + sand	5.0×10 <sup>5</sup>

## 5. 결론

1) 팔당호 경안천 하류 정체수역에서 퇴적물 인 용출 저감을 위한 capping 소재를 개발하고자 실험실 규모의 batch test를 수행하였다. 조사지역 퇴적물 평균 입도는 7.7 φ로 매우 세립하고, 유기탄소 함량은 2.4%로 매우 높게 나타났다.

2) 인 용출 저감을 위한 capping 소재 개발을 위해 150 L 반응기에 batch test를 45일간 수행하였다.

3) 모래로 capping할 경우, 퇴적물로부터 용출되는 인을 약 50% 차단 가능한 것으로 나타났다. 그러나 모래층 1 cm로는 CH<sub>4</sub> gas 발생으로 인한 퇴적물의 재부유(resuspension)와

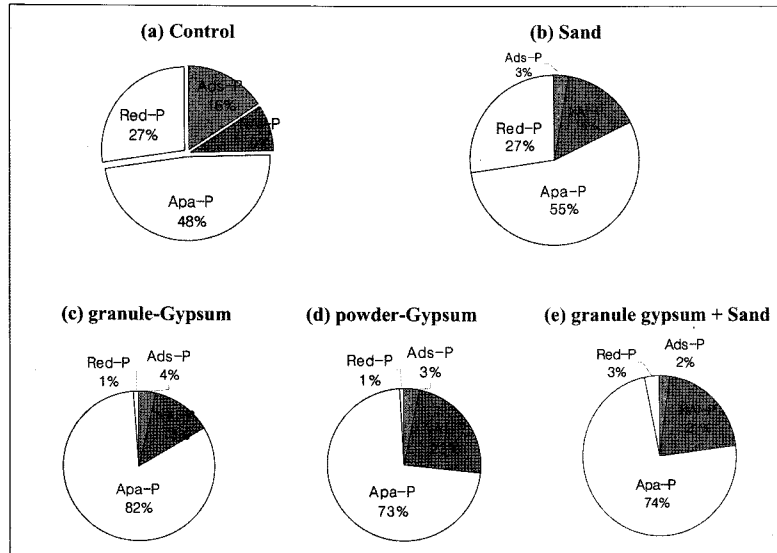


Fig. 12. Percentage of fractionated-P in sediments.

유기물 분해(organic decomposition)에 의한 수층 용존산소 감소(3 mg/L 이하)를 초래하는 것으로 나타났다. 따라서 모래로 capping을 할 경우에는 모래층이 더 높아져 충분한 압밀이 이루어져야 하는 것으로 나타났다.

4) Gypsum(CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O)으로 capping을 할 경우, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도가 퇴적물내 충분히 공급되어 SRB(sulfate reducing bacteria)의 활성이 높아지고, 빠른 초기속성작용으로 인해 apatite-P 분율이 증가되어 광물화가 촉진되는 것으로 나타났다.

5) powder-Gypsum과 granule-Gypsum은 인 용출 차단 효과는 높으나 수층 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도가 높아져 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도가 높은 해수퇴적물에는 적용 가능하나, 상수원보호구역 담수퇴적물에 적용하기 위해서는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도를 저하시켜야 하는 것으로 나타났다. 따라서 상수원보호구역에 적합한 gypsum을 적용을 위해 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 용해도를 저감시킨 Fe-gypsum과 SiO<sub>2</sub>-gypsum을 개발하였다.

6) 복합층(granule-Gypsum + sand(1cm))으로 capping을 할 경우, 80% 이상의 안정적인 인 용출 차단 효과와, 수층의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도가 powder-Gypsum, granule-Gypsum 보다 상대적으로 적어 회석 등을 고려한다면 먹는물수질기준인 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도 200 ppm(심미적기준) 이하에 적합한 것으로 나타났다.

### 사 사

본 연구는 “환경부 차세대 핵심환경기술개발사업(2005-01361-1)” 지원에 의해 수행되었으며, 분석에 도움을 주신 한양대학교 현정호 교수님, 강원대학교 전상도 교수님, 한국해양연구원 권개경 박사님께 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. Leeder, M. R., “Sedimentology,” George, Allen & Uni-

win(Published) Ltd. ISBN 0-04-551053-9(1982).

2. Hakanson, L. and Janson, M., “Principles of lake sedimentology,” Springer-Verlag, 109, 24~31(1983).

3. Bostrom, B., “Relations between chemistry, microbial biomass and activity in sediments of a polluted vs a non-polluted eutrophic lake,” *Verh. int. Ver. Limnol.*, **23**, pp. 451~459(1988).

4. James, D. Q., Heather, M. V., Joseph, E. M., and Lqwrnce, J. M., “Pilot-scale demonstration of in-situ capping of PCB-containing sediments in the lower grasse river,” *Remediation*, Wiley Periodical, Inc. 33~53(2003).

5. Ute, B., Thomas, N., Dietfried D., Rolf, N., and Doris, S., “Sediment capping in eutrophic lakes-efficiency of undisturbed calcite barriers to immobilize phosphorus,” *Applied Geochemistry*, **19**, 1759~1771(2004).

6. Assessment and remediation of contaminated sediments (ARCS) program remediation guidance document, III : Great lakes national program, US EPA(EPA 905-B94-003), Chicago(1994).

7. Josè, M., Azcue, Alex, J. Z., Alena, M., Fernando, R., and Tim, P., “Assessment of sediment and porewater after one year of subaqueous capping of contaminated sediments in Hamilton Harbour, Canada,” *Water Science and Technology*, **37**, 323~329(1998).

8. Patrick, H. J. and Ulrich, F., “Concept of subaqueous capping of contaminated sediments with active barrier systems(ABS) using natural and modified zeolites,” *Water Res.*, **33**(9), 2083~2087(1999).

9. Gerlinds, W., Thomas, G., and Klaus, K., “Sediment treatment with a nitrate-storing compound to reduce phosphorus release,” *Water Res.*, **39**, 494~500(2005).

10. Ute, B., Thomas N., Dietfried D., Rolf, N., and Doris,



- S., "Sediment capping in eutrophic lakes-efficiency of undisturbed calcite barriers to immobilize phosphorus," *Applied Geochemistry*, **19**, 1759~1771(2004).
11. Froelich, P. N., Klinkharmmer, G. P., Bender, N. A., Luedtke, Heath, G. R., and Cullen, D., "Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern Equator Atlantic: suboxic diagenesis," *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 1075~1090(1979).
  12. Hieltjes, A. H. M., Liklema, L., "Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments," *Hour., Environ. Qual*, **9**(3), 405~407(1980).
  13. Xia, J., Xiangcan, J., Yang, Y., Lihe, L., and Fengchang, W., "Effects of oxygen on the release and distribution of phosphorus in the sediments under the light condition," *Environmental pollution*, 1~6(2005).
  14. Eila, V., Anu L., Veli-Pekka S., and Pertti, J. M., "A new gypsum-based technique to reduce methane and phosphorus release form sediments of eutrophied lakes: (Gypsum treatment to reduce internal loading)," *Water Res.*, **37**, 1~10(2003).