

벤토나이트에 의한 해양오염퇴적물 내 중금속 안정화 특성

신우석* · 나규리* · † 김영기

* 한경대학교 해양과학기술연구소, † 한경대학교 화학공학과

Stabilization of Heavy Metals in Contaminated Marine Sediment using Bentonite

Woo-Seok Shin* · Kyu-Ri Na* · † Young-Kee Kim

* Institute of Marine Science and Technology Research, Hankyong National University, Anseong 456-749, Korea

† Department of Chemical Engineering, Hankyong National University, Anseong 456-749, Korea

요 약 : 본 연구에서는 해양오염퇴적물 내 Ni, Cu, Pb 및 Zn 등 중금속에 대하여 벤토나이트를 이용한 안정화 처리를 수행하였다. 안정화 실험은 해양오염퇴적물에 벤토나이트 첨가 후 150일간 습윤 양생 하여 실시하였다. 중금속 연속추출 결과로부터, 미처리 오염퇴적물과 비교해서 Ni, Cu, Pb 및 Zn은 용이하게 용출가능한 존재형태(이온교환, 탄산염, 산화물 형태)가 벤토나이트에 의해 각각 8.5%, 5.6%, 19.2% 및 28.2% 감소하였다. 또한, 안정화제 의한 오염퇴적물의 용출저감 평가를 위해 TCLP(Toxicity Characteristic Leaching Procedure)를 수행한 결과, 미처리 오염퇴적물과 비교하여 안정화 처리 퇴적물인 경우 중금속의 용출량이 각각 Ni 95.7%, Cu 96.8%, Pb 99.2%, Zn 85.9%씩 크게 감소하는 것을 확인하였다. 이러한 결과로부터, 벤토나이트를 해양오염퇴적물의 피복소재로 사용할 경우 시험 대상 중금속의 안정화 효과가 확인되었다.

핵심용어 : 벤토나이트, 안정화, 피복소재, 해양오염퇴적물, 중금속

Abstract : In this study, stabilization treatment of heavy metals such as Ni, Cu, Pb, and Zn in contaminated marine sediment was achieved using bentonite. Stabilization experiment was accomplished by wet-curing with bentonite for 150 days. From the sequential extraction results of heavy metals, it was observed that the easily extractable fraction (exchangeable, carbonate, and oxides forms) of Ni, Cu, Pb, and Zn in a treated sediment decreased to 8.5%, 5.6%, 19.2%, and 28.2%, respectively, compared with untreated sediment. Moreover, the TCLP(Toxicity Characteristic Leaching Procedure) results evaluating efficiency of extraction reduction of heavy metals showed that extraction of heavy metals reduced drastically to 95.7%, 96.8%, 99.2%, 85.9% for Ni, Cu, Pb, and Zn by stabilization when compared to untreated sediment. From these results, we can confirm that bentonite as a capping material exhibits good stabilization of heavy metals in contaminated marine sediment.

Key words : Bentonite, Stabilization, Capping Material, Marine Contaminated Sediment, Heavy Metals

1. 서론

최근 연안지역에서의 레저 활동의 증가와 내수면 양식 및 수산물 생산 증가에 따라 연안 환경에 관심이 높아지고 있다. 산업발달과 활발한 인간 활동에 의해 다양한 형태의 중금속들이 수계로 방출되었고, 최종적으로는 연안 수계 및 해저 퇴적물로 유입, 축적되어 양적·질적으로 오염을 가중시키고 있는 실정이다. 이러한 연안지역의 중금속 오염 현상은 형성된 생태계 환경뿐만 아니라 잠재적으로는 인간에게도 위협성을 주고 있어 처리 및 제거의 필요성이 부각되고 있다(EPA, 2005).

연안 해저 퇴적물의 처리 방법으로 국내에서는 최근까지 대부분 준설(dredging) 후 해양투기(ocean dumping)에 의한 방법을 사용하고 있다. 하지만 2012년 런던의정서 발표에 의

해 오염퇴적물의 해양 투기가 사실상 금지가 되면서 해양 투기를 대신하여 연안 투기장에 처분하는 방법이 사용되고 있으나 투기장 확보 어려움 등 문제를 가지고 있다. 선진국에서는 준설을 대신하는 해결 방법으로 현장피복 공법(in-situ capping)을 병행하고 사용하고 있으나 국내에서는 이에 대한 시도가 거의 없는 실정이다. 현장피복 공법은 적극적인 처리 방법 중 하나로, 저비용의 장점을 가지며, 2차 오염 영향이 적은 환경친화적인 기술로 알려져 있다(EPA, 2005). 이러한 현장피복을 국내에서 적용하기 위해서는 피복소재의 부재 등과 같은 몇가지 문제점을 해결할 필요성이 있다. 과거에는 모래가 주 피복소재로 사용되어 모래의 남용에 의한 모래 채취 장소의 환경파괴와 같은 문제점이 지적되었다. 따라서 최근 새로운 반응성 피복소재에 대한 연구 및 적용이 활발하게 진행되고 있다. 현장피복공법을 성공적으로 실현하기 위해서는 피복시공기술의 발전과 경제성이 확보된 우수한 피복소재

† Corresponding author : 연희원, kim@hknu.ac.kr 031)670-5206

* 연희원, swooseok@hknu.ac.kr 031)670-5621

* 연희원, kyuri@hknu.ac.kr 031)670-5622

의 개발이 매우 필요한 시점이다.

벤토나이트(bentonite)의 광물학적 명칭은 몬모릴로나이트(montmorillonite)이며 처음 프랑스에서 발견되었고, 우리나라에서는 경북지방에 광범위하게 광산이 분포하고 있다. 점토성 광물이기 때문에 높은 점성과 넓은 비표면적, 팽윤성, 흡착성, 그리고 이온 교환성 등의 성질을 가지고 있어(Grim, 1976), 방수제, 화장품, 페인트, 주물, 천공작업 시 윤활유, 오페수 처리제 등 다양한 분야에서 이용되고 있다. 특히, 비표면적이 비교적 크고 높은 이온교환능력을 지니고 있기 때문에 중금속 및 유기물 오염 방지를 위한 차수재로서 매립지 주변의 토양이나 지하수의 오염 방지를 위해 사용되었다(Jaynes and Boy, 1991). 벤토나이트를 이용한 중금속 제거 관련 연구로는 수용액상에서 중금속 흡착에 한정된 연구가 보고되고 있다(Goh et al., 2000; Kang et al., 2008; Shin and kim, 2014). 벤토나이트를 이용한 중금속의 안정화/고정화 관련 연구를 살펴보면, 중금속으로 오염된 활성 슬러지내 중금속의 안정화/고정화에 관한 연구가 보고된 바 있으나(Katsioti et al., 2008), 해양오염퇴적물처럼 다양하고 혼합형태인 중금속으로 오염된 조건을 반영한 연구는 아직 없는 상황이다.

따라서, 본 연구에서는 혼합 중금속에 의해 오염된 해양오염퇴적물을 대상으로 천연광물 벤토나이트를 이용하여 오염퇴적물 내 중금속의 존재형태별 변화와 TCLP(toxicity characteristic leaching procedure) 분석을 통하여 안정화 효율 및 용출특성 평가를 수행하였다.

2. 실험재료 및 실험방법

2.1 퇴적물 시료 및 벤토나이트

해양오염퇴적물 시료는 부산 인근에서 표층 약 10 ~ 30 cm 깊이의 퇴적물을 채취하여 밀폐용기에 넣어 1일 내에 실험실로 운반하여 사용하였다. 퇴적물은 상온에서 풍건 후 체(<1mm)를 사용하여 이물질을 제거한 후 사용하였다. 안정화제로 사용된 벤토나이트는 충남 예산군에 있는 한국벤토나이트(주)에서 생산된 제품을 사용하였다. 안정화제의 입경은 약조건의 자연환경(태풍, 해일 및 홍수)에서도 부유되지 않도록 35번과 10번 체로 체질하여 입경분포가 1.0 ~ 2.0 mm 크기인 것을 사용하였다. 퇴적물의 pH 측정은 시료를 풍건하여 10.0 g을 취한 후 증류수 50ml를 가하여 간헐적으로 교반하면서 1시간 경과 후 pH 측정기를 이용하여 수행하였다(Park et al., 2008). 입도 분석은 입도 분석기 (Bluewave, Microtrac, USA)를 이용하였고, 유기탄소와 총 질소는 원소 분석기 (EA-1110, Instruments, Italy)로 정량분석을 수행하였다. 벤토나이트의 주요성분은 X-ray fluorescence spectrometry (XRF, XRF-1700, Shimadzu Co., Kyoto, Japan)로 분석하였고, 표면 관능기 분석은 Fourier transform

infrared spectroscopy (FT-IR, VERTEX 70; Bruker, Germany)를 이용하였다. 또한, AUTOSORB iQ-Kr/MP surface area analyzer (Quantachrome, USA) 를 이용하여 벤토나이트의 비표면적 분석을 실시하였다.

2.2 안정화 처리 실험 및 연속추출방법

안정화 처리 실험은 대상 퇴적물과 안정화제인 벤토나이트를 교반에 의해 혼합하고 수분을 첨가하여 습윤 양생시켜 수행하였다. 오염퇴적물 100g에 대하여 질량 대비 5%의 벤토나이트를 혼합 첨가하였으며, 첨가 후에는 충분한 교반을 통해 균질한 상태가 될 수 있도록 하였다. 본 연구의 대상 퇴적물의 함수율은 51.2%를 나타내고 있어 수분 함량은 약 50%로 유지하면서 실온에서 보관하여 150일 동안 양생시키면서 30일 간격으로 150일간 퇴적물시료를 채취하여 풍건 후 분석에 사용하였다.

오염퇴적물 내에 존재하는 Ni, Pb, Zn, Cu의 존재형태를 분석하기 위해 Tessier et al. (1979)에 의해 제안된 연속추출분석법을 적용하였다. 연속추출분석법은 총 5단계의 추출단계로 1단계는 이온교환 형태(exchangeable fraction), 2단계는 탄산염 형태(carbonate fraction), 3단계는 철·망간 (수)산화물 형태(oxide fraction), 4단계는 유기물 결합 형태(organic fraction), 5단계는 잔류물 형태(residual fraction)로 구분된다. 그리고 중금속의 총량은 1단계부터 5단계까지의 합한 중금속 양을 이용하였다. 추출 용액의 분석은 0.45 μ m 여과지(PTFE syringe filter, Whatman)로 거른 후 여과액을 ICP-MS (Agilent 7500 Series, USA)를 이용하여 수행하였다.

2.3 TCLP(toxicity characteristic leaching procedure) 용출실험

TCLP는 독성물질 용출 시험법으로 USEPA Method 1311 (1992)를 바탕으로 실험에 적용하였다. 오염퇴적물은 추출용매(초산)를 pH가 2.88±0.05가 될 때까지 가한 후 일정 온도(23±2°C)에서 30±2 rpm의 교반을 유지하면서 18시간 동안 진탕시켰다. 용출 후 상등액은 0.45 μ m 여과지(PTFE syringe filter, Whatman)로 거른 뒤 여과액은 1N HNO₃를 이용하여 pH 2 이하로 조절하여 보관한 후, 농도 분석은 ICP-MS (Agilent 7500 Series, USA)를 이용하여 수행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 오염퇴적물 및 벤토나이트 물리화학적 특성

퇴적물의 기본적인 특성을 보면 pH는 8.3이고, 입도는 90% 이상 silt-clay로 구성되어 있었다(Table 1). 유기탄소와 총질소는 각각 1.62%, 0.15%를 나타냈다. 퇴적물의

Table 1 Physico-chemical characteristics of marine contaminated sediment

Sediment	Values
pH	8.3 ± 0.2
Sand (%)	10.0 ± 0.5
Silt-Clay (%)	90.0 ± 0.4
Organic Carbon (%)	1.62 ± 0.10
T-N (%)	0.15 ± 0.02
Water Contents (%)	51.2 ± 0.25

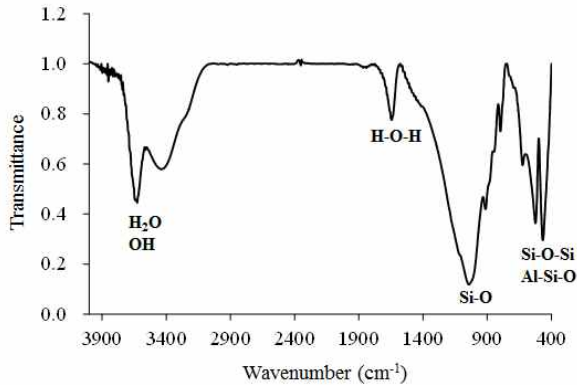


Fig. 1 FT-IR spectrum of bentonite

입도는 퇴적지역의 수리, 지형 및 퇴적학적 특성 등에 따라 큰 영향을 받는다(Goudie, 1981). 일반적으로는 입도분포와 유기물의 농도는 높은 상관성이 알려져 있지만 지역적 물리화학적 특성과 중금속의 종류에 따라 큰 차이를 가지고 있다(Kim et al., 2008; PARI, 2010). 본 연구의 대상 지역의 해양오염퇴적물은 오랫동안 육상으로부터 유입되어 온 입자성 물질들이 퇴적된 것으로 보이며, 주변 지역으로부터 지속적으로 오염물 유입에 따라 퇴적물 내 중금속이 축적되었을 가능성이 크다고 판단된다.

특히, 본 연구조사 지역의 퇴적물은 모래질의 퇴적물보다 실트질의 퇴적물이 우세해 비교적 비표면적이 크기 때문에 퇴적물 내 중금속 축적 가능성이 높다고 사료된다(PARI, 2010). 벤토나이트의 구성성분은 XRF 분석 결과로부터 대부분 산화물인 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ 및 TiO₂가 92.8%를 차지하고 있고(Table 2), 비표면적은 16.3 m²/g으로 분석되었다. 이러한 벤토나이트의 물리화학적 특성은 중금속 흡착 및 고정화 효과를 가질 가능성이 크며, 중금속 안정화제로서의 활용가능성을 보여주고 있는 것으로 판단된다(Weng et al., 1994; Ahmaruzzaman, 2011). 또한, FT-IR 실험 결과(Fig.1)를 보면 벤토나이트

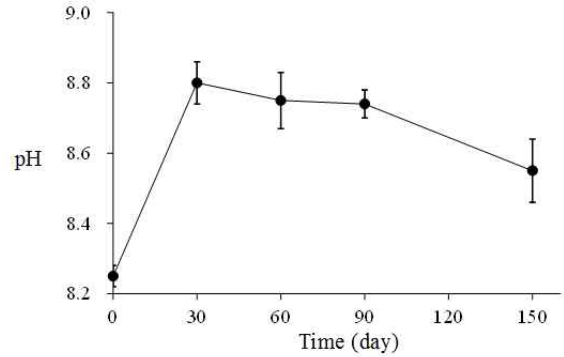


Fig. 2 pH changes in sediment during stabilization experiment

는 각각 1049 cm⁻¹(Si-O)와 526 cm⁻¹(Si-O-Si 및 Al-Si-O)가 주요 밴드로 나타났다. 이러한 결과는 벤토나이트의 주요 구성성분과 밀접한 관계가 있으며 벤토나이트에 형성된 이러한 작용기는 직·간접적으로 오염퇴적물내 중금속의 안정화에 기여를 할 것으로 판단된다(Zhirong et al., 2011). Fig. 2는 오염퇴적물에 벤토나이트를 첨가한 후 150일 동안 오염퇴적물내 pH 변화를 나타내고 있다. 초기 pH는 8.3으로 퇴적물의 일반적인 pH 분포를 보여주고 있지만 30일의 퇴적물에서는 벤토나이트의 영향으로 pH가 8.8까지 상승하였다. 그 후 150일 동안 완만하게 pH 감소를 보여주고 있다. 벤토나이트 자체 pH는 9.0 ~ 10.5의 분포를 나타내기 때문에 오염퇴적물과 교반시 초기에 pH 상승이 일어난 것으로 보인다(Goh et al., 2000).

3.2 벤토나이트에 의한 중금속 존재 형태 변화

(1) 미처리 퇴적물에 함유된 중금속의 존재형태별 농도와 비율

해양오염퇴적물에서 Pb, Zn, Cu 및 Ni의 이온교환 형태부터 잔류물 형태까지의 중금속의 화학적 존재형태별 함량을 연속추출법에 의해 분석한 결과를 Table 3에 표시하였다. 일반적으로 이온교환 형태, 탄산염 형태, 산화물 형태는 약 산성용액으로 용출이 가능한 형태이지만 유기물 형태와 잔류물 형태는 약산성 용액으로는 용출이 어려운 존재 형태이다(Bacon and Davidson, 2008). 즉 이온교환, 탄산염 및 산화물 형태는 외부 환경변화(온도, pH, 산화환원전위 등)에 의해 쉽게 주변 수 환경으로 용출이 가능하고 이렇게 용출된 중금

Table 2 Physical and chemical properties of bentonite

Components	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	K ₂ O	Surface areas (m ² /g)
Composition (%)	72.8	16.5	0.2	1.6	3.3	-	2.4	-	-	-	16.25

Table 3 Fractional compositions of Pb, Zn, Cu, and Ni of raw contaminated sediment (unit: mg/kg)

Metals	Fraction						NOAA Standards	
	Exchangeable	Carbonate	Oxide	Organic	Residual	Total	ERL	ERM
Pb	5.18	5.74	14.32	3.59	13.55	42.38	46.7	218
Zn	1.00	28.51	64.86	17.23	92.14	203.73	150	410
Cu	3.01	0.20	4.05	40.75	19.28	67.28	34	270
Ni	0.99	1.71	7.80	7.41	20.03	37.93	20.9	51.6

속은 잠재적으로 그곳에 서식하고 있는 생태계에 영향을 줄 수 있다(Bacon, 2008; Batjargal et al., 2010).

오염퇴적물에 있어서 중금속별 존재 형태 특성을 살펴보면 Pb (13.55 mg kg⁻¹)를 제외한 중금속은 잔류물 형태가 각각 Ni (20.03 mg kg⁻¹), Zn (92.14 mg kg⁻¹), Cu (19.28 mg kg⁻¹)로 타 존재형태보다 높은 농도로 존재하고 있음을 알 수 있다 (Table 3). 한편 오염된 퇴적물에서 많이 존재하고 있는 형태인 이온교환, 탄산염 및 산화물 형태의 존재비가 Zn, Pb에서 각각 46%, 60%를 차지하고 있어 외부적인 환경변화에 의한 중금속 용출이 우려된다. 또한, 중금속 오염기준과 오염퇴적물 내 총 중금속량을 비교해 보면, Pb (67.28 mg kg⁻¹)을 제외한 Ni (37.93 mg kg⁻¹), Zn (203.73 mg kg⁻¹), Cu (67.28 mg kg⁻¹)는 기준1(ERL)보다 높지만 기준 2(ERM)보다 낮은 특성을 보이고 있다 (Table 3). 오염퇴적물의 중금속 존재형태는 오염원과 퇴적 조건에 따라 크게 달라질 수 있으며(PARK, 2010), 본 연구 대상 지역의 오염퇴적물 내 Pb와 Zn은 외부 환경 변화에 의해 쉽게 파괴되는 특징을 갖고 있어, 중금속이 주변 수층으로 용출될 가능성이 높을 것으로 판단된다.

(2) 벤토나이트에 의한 오염퇴적물내 중금속 안정화 효과
벤토나이트를 첨가한 후 150일 동안 관찰한 결과와 대조군인 미처리 오염퇴적물(0 day)과의 비교를 통해 오염 퇴적물 내 중금속 안정화에 대한 벤토나이트의 효과를 평가하였다(Fig.3).

미처리 오염퇴적물 시료에서 Pb의 존재 형태 중 이온교환, 탄산염 및 산화물 형태 비율은 60%로 비교적 높게 나타내었고, 150일의 안정화 기간 동안 40.8%로 19.2%가 감소하였다(Fig. 3a). 특히, 오염퇴적물 내 Pb의 존재형태별 함량 비율 중 수산화물 형태의 비율 감소에 따른 안정한 유기물 및 잔류물 형태는 미처리 시료와 비교해서 소폭 증가하였다(Fig. 3a). 벤토나이트 첨가 후, 중금속의 안정화 효과는 다음과 같은 메커니즘으로 요약할 수 있다. 먼저, 벤토나이트 첨가에 따른 오염 퇴적물 내 pH(8.2에서 8.8로 증가) 증가로 인한(Fig. 2) 중금속의 수화물 형성(PbCO₃, Pb₃(CO₃)₂(OH)₂, Pb(OH)₂) 유도를 통한 수화

물 침전 가능성이 높다고 판단된다 (Garcia, 1995; Hatje et al., 2003; Misak et al., 1996). 또한 벤토나이트의 표면에 형성된 주요 밴드(Al, Si, O로 결합된 밴드) 등에 의한 중금속 물질의 표면흡착 등과도 깊은 상관관계가 있는 것으로 판단되며, 이로 인한 효과적인 안정화가 일어나고 있는 것으로 판단된다(Chen and Fray, 2001). 이런 작용 외에도 벤토나이트의 비표면적 특성 및 유기 성분에 의한 중금속 고정화 작용 등에 의한 복합적인 작용도 Pb의 안정화 효과에 기여한 것으로 판단된다.

오염퇴적물내 Zn의 총 중금속 양(203.73 mg kg⁻¹)은 다른 중금속보다 높았고 (Fig. 3b) Zn의 이온교환, 탄산염 및 산화물의 존재 형태는 46%였다(Table 3). 그러나 벤토나이트를 첨가한 후 150일이 지난 뒤 이온교환, 탄산염 및 산화물 형태의 존재비는 20.5%로 감소하였다 (Fig.3b). 벤토나이트 첨가에 의해 오염퇴적물 내 산화물 형태가 크게 감소한 반면, 유기물 형태 및 잔류물 형태가 증가하였다. 기존 연구에 따르면, Zn은 철/망간 산화물 형태로 많이 존재하고 있으며(Levy et al., 1992), Pb와 같은 이유로 pH 상승(8 이상)에 영향을 받아 Zn의 이동성이 현저히 감소할 뿐 아니라 ZnCO₃와 Zn(OH)₂의 형성에 의한 침전작용이 일어날 것으로 생각된다 (Benfield and Morgan, 1990).

미처리 오염퇴적물 시료에서 Cu의 이온교환, 탄산염 및 산화물 형태 비율은 10.7%로 비교적 낮았고, 벤토나이트 안정화제 첨가에 의해 5.1%로 감소하는 경향을 나타냈다(Fig. 3c). 타 중금속과 비교해서 이온교환, 탄산염 및 산화물 형태의 중금속 비율이 매우 낮아 쉽게 주변 환경으로 용출 될 가능성은 낮아 보인다. 하지만, 미처리 오염퇴적물 시료에서 Cu는 유기물 결합 형태가 높게 나타내고 있어 호기성 상태로의 환경변화가 일어나면 유기물과 결합되어 있던 중금속이 유기물의 분해 등에 의해 수층으로 이동 가능성을 가지고 있다(Fig. 3c). 게다가 복합중금속으로 오염된 토양 안정화 처리시 pH 8 이상의 염기성 환경에서 Cu의 이동성이 오히려 증가하여 안정화 효율을 떨어트리는 결과를 초래 할 수도 있다(Kumpiene et al., 2008; Spuller et al., 2007). 이는 Cu와 유기물 특히, 용존 유기탄소 (Dissolved Organic Carbon, DOC)와의 관계를 통해 이해 할 수 있는데, 유기물 함량이 높은

환경에서 이동성이 높은 Cu-DOC 화합물이 형성될 수 있는 것으로 알려져 있다(Spuller et al., 2007; Bruell et al., 1999).

Table 4 The TCLP test results by the bentonite (unit: mg/L)

Metals	TCLP				EPA Standards
	0 day	30 day	60 day	150 day	
Pb	43.7	1.7	1.3	0.4	5.0
Zn	66.2	24.9	24.4	9.3	-
Cu	45.7	3.7	3.5	1.4	-
Ni	13.7	0.8	0.8	0.6	7.0

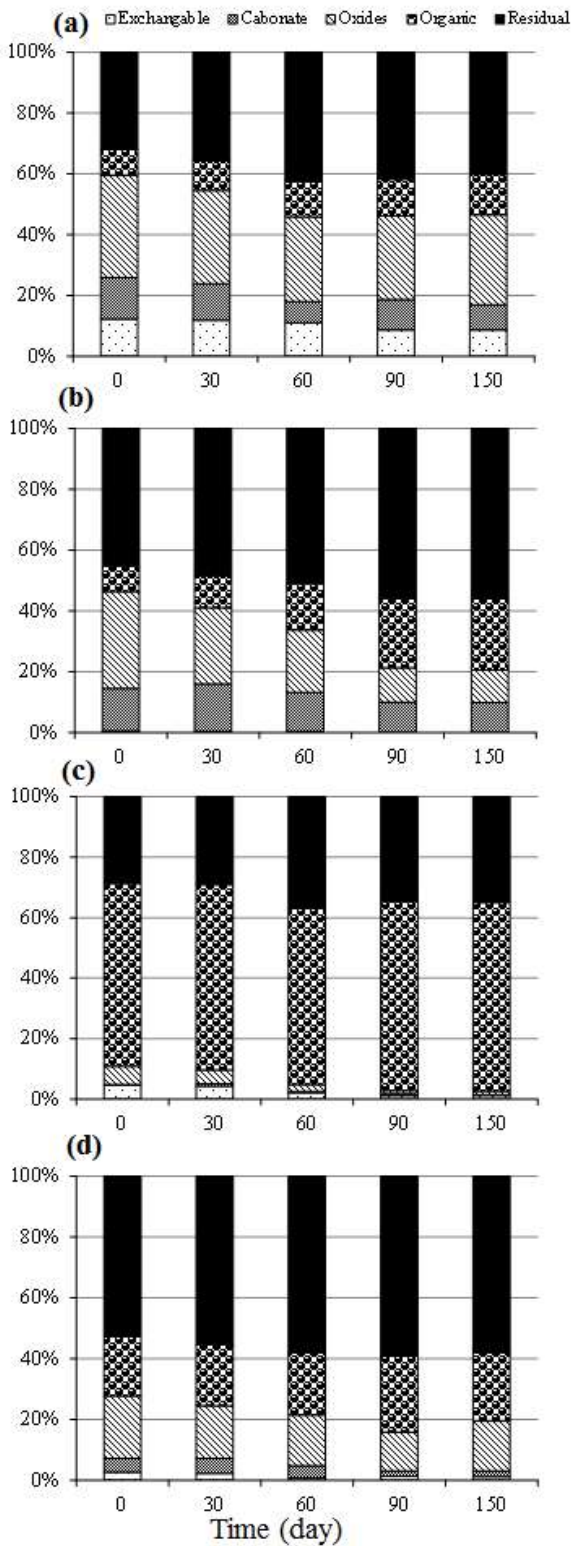


Fig. 3 Fractional changes of heavy metals in the untreated and treated sediment: (a) Pb, (b) Zn, (c) Cu, (d) Ni

미처리 해양오염퇴적물에서 Ni의 이온교환, 탄산염 및 산화물 형태 비율은 28%를 나타냈지만 150일의 안정화 후에도 19.5%로 8.5%의 매우 낮은 감소율을 보였다(Fig. 3d). 유기물과 잔류물 형태 비율이 비교적 소폭 증가한 것은 이온교환, 탄산염 및 산화물 형태의 비율 감소와 관련이 있다고 판단된다.

벤토나이트를 이용한 오염퇴적물 내 중금속 안정화를 위한 피복소재로의 가능성을 나타내고 있다. 하지만 경제성으로 보면 벤토나이트는 50,000원/톤에서 350,000원/톤의 가격을 나타내고 있어, 모래 12,329원/톤(2010년 기준)보다 경제적으로 매우 큰 차이를 보이고 있다 (한국자원정보서비스, 2014). 따라서 벤토나이트 단일 소재로 이용하는 것보다 반응성 피복소재로 다른 피복소재와 더불어 혼합 사용하는 것이 경제적 타당성이 있다고 판단되며, 또한 환경·사회적 측면에서도 모래 사용량이 감축되어 모래 채굴에 의한 하천 및 하구역 환경파괴에 대한 부하가 감소할 것으로 판단된다.

3.3 TCLP 평가에 의한 중금속 용출 특성 분석

미처리 오염퇴적물(0 day)과 비교해서 150일 후에는 중금속의 총량 기준 86~99%의 용출 저감 효과를 나타내고 있다 (Table 4). 즉, 벤토나이트를 안정화제로 이용함으로써 오염퇴적물 내 중금속들의 안정화가 진행되어 외적 환경변화에 의해서도 중금속의 용출 가능성은 미처리 오염퇴적물보다 매우 낮아질 것으로 판단된다. 이러한 결과는 페리하이드라이트(ferrihydrite)와 인회석(apatite)을 이용한 오염퇴적물 안정화 평가에서도 비슷한 경향을 나타내고 있다 (Qian et al., 2009).

4. 결론

본 연구에서는 오염퇴적물 내 혼합 중금속(Pb, Zn, Cu, Ni)을 대상으로 천연광물인 벤토나이트를 첨가함으로써 오염퇴적물 내 중금속 안정화에 대한 효능을 검토하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 연구에 이용된 오염퇴적물은 약알칼리성인 펄 형태의

퇴적물로서 유기물이 다소 높게 포함되어 있다. 미세한 입자의 분포는 오염물질의 농도와 밀접한 상관관계를 가지고 화학적 반응성에 영향을 미쳐 안정화 실험시 사용될 벤토나이트와의 반응성에 영향을 끼칠 수 있다.

2. 오염퇴적물 내 중금속의 화학적 형태 분석에서 안정화제 미처리 시료의 경우 중금속 형태는 산화물 형태가 많아 물리·화학적 환경변화에 따라 중금속 용출 가능성이 높고, Pb를 제외한 Ni, Zn, Cu는 NOAA 기준 1(ERL)을 초과하는 것으로 나타났다.

3. 오염퇴적물 시료에 대해 벤토나이트를 안정화제로 첨가한 후 150일 후 쉽게 용출될 수 있는 중금속 형태(이온교환, 탄산염, 수산화물 형태)가 Pb, Cu, Zn, Ni에서 각각 19.2%, 5.1%, 28.2%, 8.5%의 감소를 보였다. 이러한 현상은 벤토나이트의 물리·화학적 특성에 의해 불안정한 중금속 형태에서 보다 안정한 중금속 형태로 변화한 것을 확인시켜준다.

4. TCLP을 이용한 용출시험에서는 미처리 오염퇴적물 시료와 비교해 벤토나이트 첨가에 의해 TCLP 용출량이 각각 Ni(95.7%), Cu(96.8%), Pb(99.2%), Zn(85.9%) 감소하여 높은 안정화 효율을 보였다.

후기

이 논문은 2014년 해양수산부의 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임(지속가능 해양오염퇴적물 정화기술 개발: 피복 및 현장처리 기술).

References

- [1] Ahmaruzzaman, M.(2011), "Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals", *Adv. Colloid Interface Sci.*, Vol. 166, pp. 36-59.
- [2] Bacon, J. R. and Davidson, C. M.(2008), "Is there a future for sequential chemical extraction?", *Analyst*, vol. 133, pp. 25-46.
- [3] Batjaral, T., Otgonjargal, E., Baek, K. and Yang, J. S.(2010), "Assessment of metals contamination of soils in Ulaanbaatar, Mongolia", *J. Hazard. Mater.* Vol. 184, pp. 872-876.
- [4] Benefield, L. D. and Morgan, J. M.(1990), *Chemical precipitation, Water Quality and Treatment*, Pontius, F.W.(ed). McGraw-Hill Inc., New York.
- [5] Bruell, R., Nikolaidis, N. P. and Long, R. P.(1999), "Evaluation of remedial alternatives of lead from shooting range soil," *Environ. Engin. Sci.*, Vol. 16, pp. 403-414.
- [6] Chen, G. Z. and Fray, D. J.(2001), "Cathodic refining in molten salts: Removal of oxygen, sulfur and selenium from static and flowing molten copper", *J. Appl. Electrochem.*, Vol. 31, pp. 155-164.
- [7] Garcia, D.(1995), *Modeling of Pb(II) absorption by activated carbon*, MS thesis, Dept of Civ. and Environ. Eng., West Virginia Univ., Morgantown.
- [8] Goh, E. O., Lee, J. O., Cho, W. J., Hyun, J. H., Kang, C. H. and Chun, K. S.(2000), "Adsorption characteristics of copper ion onto a bentonite", *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, Vol. 22, pp. 83-89.
- [9] Goudie(1981), *Geomorphological techniques*, Allen and Unwin, London.
- [10] Grim, R.E.(1976), *Clay mineralogy*, McGraw-Hill Book Company, pp. 79-195.
- [11] Hatje, V., Payne, T. E., Hill, D. M., McOrist, G., Birch, G. F. and Sztmczak, R.(2003), "Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: effects of pH, salinity, and particle loading", *Environ. Inter.*, Vol. 29, pp. 619-629.
- [12] Jaynes, W. F. and Boyd, S. A.(1991), "Clay mineral type and organic compound sorption by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays", *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 55, pp. 43-48.
- [13] Kang, H., Park, S. M., Jang, Y. D. and Kim, J. J.(2008), "Studies on adsorption of heavy metals with zeolite and bentonite", *J. Miner. Soc. Korea*, Vol. 21, pp. 45-56.
- [14] Katsioti, M., Katsiotis, N., Rouni, G., Bakirtzis, D. and Loizidou, M.(2008), "The effect of bentonite/cement mortar for the stabilization/solidification of sewage sludge containing heavy metals", *Cem. Concr. Composites*, Vol. 30, pp. 1013-1019.
- [15] Kim, J. D.(2008), "Extraction characteristics of heavy metals for soil washing of mine tailings-contaminated soil according to particle size distribution", *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 19, pp. 98-104.
- [16] Korea Mineral Resources Information Service (2014), <http://www.kores.net/main.do>
- [17] Kumpiene, J., Lagerkvist, A. and Maurice, C.(2008), "Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments - A review," *Waste Manage.*, Vol. 28, pp. 215-225.
- [18] Levy, D. B., Barbarich, K. A., Siemer, E. G. and Sommers, L. E.(1992), "Distribution and partitioning of trace metals in contaminated soils near leadville,

- Colorado", *J. Environ. Qual.*, Vol. 21, pp. 185-195.
- [19] Misak, N. Z., Ghoneimy, H. F. and Morcos, T. N.(1996), "Adsorption of Co^{2+} and Zn^{2+} ions on hydrous Fe(III), Sn(IV), and Fe(III)/Sn(IV) oxides", *J. Coll. Inter. Sci.*, Vol. 184, pp. 31-43.
- [20] Park, G. O. and Jun, S. H.(2008), "Chemical forms and release potential of heavy metals from the lime treated sediments", *Korean J. Limnol.*, Vol. 41, pp. 166-173.
- [21] Port and Airport Research Institute (PARI) (2010), "Management of hazardous chemicals in port and harbor sediment", Technical note of the Port and Airport Research Institute (No.1219).
- [22] Qian, G., Chen, W., Lim, T. T. and Chui, P.(2009), "In-situ stabilization of Pb, Zn, Cu, Cd and Ni in the multi-contaminated sediments with ferrihydrite and apatite composite additives, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 170, pp. 1093-1100.
- [23] Shin, W. S. and Kim, Y. G. (2014), "Adsorption characteristics of synthetic heavy metals (Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , and Pb^{2+}) by bentonite", *J. KORRA*, Vol. 22, pp. 17-25.
- [24] Spuller, C., Weigand, H. and Marb, C.(2007), "Trace metal stabilisation in a shooting range soil: Mobility and phytotoxicity," *J. Hazard. Mater.*, Vol. 141, pp. 378-387.
- [25] Tessier, A., Campbell, P. G. C. and Bisson, M.(1979), "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals", *Anal. Chem.*, Vol. 51, pp. 844-851.
- [26] U.S. Environmental Protection Agency (1992), Toxicity characteristic leaching procedure (method 1311) in SW-846, Office of Solid Waste, Washington DC.
- [27] U.S. Environmental Protection Agency (2005), "Contaminated sediment remediation guidance for hazardous waste sites, <http://www.epa.gov/superfund/health/conmedia/sediment/guidance.htm>".
- [28] Weng, C. H. and Huang, C. P.(1994), "Treatment of metal industrial waste water by fly ash and cement fixation", *J. Environ. Eng.*, Vol. 120, pp. 1470-1487.
- [29] Zhirong, L., Uddin M. A. and Zhanxue, S.(2011), "FT-IR and XRD analysis of natural Na-bentonite and Cu(II)-loaded Na-bentonite", *Spectrochim. Acta, Part A*, Vol. 79, pp. 11013-1016.

Received 21 October 2014
 Revised 7 December 2014
 Accepted 8 December 2014