

연안어장 준설퇴적물내 함유된 유기물 및 중금속
환경친화적 처리기술 개발

Development of treatment technology of the
sediment dredged from coastal fishery farm
containing of organic pollutants and heavy metals

2005. 8. 13

한국해양대학교(주관)

해 양 수 산 부

제 출 문

해양수산부 장관 귀하

본 보고서를 “연안어장 준설퇴적물내 함유된 유기물 및 중금속 환경친화적 처리기술 개발”에 관한 연구 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2005년 8월 13일

주관연구기관명 : 한국해양대학교

총괄연구책임자 : 송 영 채

협동연구기관명 : 한국해양수산연수원

협동연구책임자 : 고 성 정

참 여 연 구 원 : 황응주 (대구대학교)

참 여 연 구 원 : 김명진 (대구대학교)

참 여 연 구 원 : 조규태 (국립수산과학원)

참 여 연 구 원 : 허기원 (한국수산해양연수원)

요 약 문

I. 제 목

연안어장 준설퇴적물내 함유된 유기물 및 중금속 환경친화적 처리기술 개발

II. 연구개발의 목적 및 중요성

1. 연구개발사업의 목적

연안어장의 정화를 위해 시행되는 준설은 오염된 해저퇴적물을 제거함으로써 오염해역의 수질과 저질을 동시에 개선함을 목적으로 하며, 기르는 양식 산업을 보호하기 위한 가장 확실한 방법 중의 한가지로 평가되고 있다. 어장 준설 퇴적물은 경제성 등의 이유로 그 동안 특별한 처리 없이 대부분 해양투기 또는 육상매립 등의 방법으로 최종처분하여 왔다. 그러나, 해역의 오염도에 따라 준설 퇴적물에는 중금속과 분해성/난분해성 유기물질이 다량 함유되어 있을 수 있으며, 이 경우 최종처분지 인근에 2차 오염 문제를 유발할 가능성이 크다. 그러나, 그 동안 오염된 연안어장 준설 퇴적물을 처리 및 최종처분 또는 재활용하기 위한 기술연구는 해양 또는 수산관련연구자들에 의해 제한적으로 진행되어 왔다. 본 연구는 연안어장 준설 퇴적물내 함유된 유기물 및 중금속 등의 오염물질을 처리하여 최종처분과 관련된 2차 오염 문제를 해결하고, 처리된 준설 퇴적물을 다양한 방법으로 개질하여 연안 수질/저질 개선제, 적조 구제물질 등으로 재활용이 가능하게 할 수 있는 친환경적인 처리기술을 개발하고자 하였다.

2. 연구개발사업의 중요성

연안어장 준설 퇴적물의 적절한 처리·처분 및 재활용기술개발은 현재 문제시 되고 있는 오염된 준설 퇴적물의 외해투기와 육상매립으로 인한 환경오염을 방지하고 오염이 심한 해역의 퇴적물을 제거하기 위하여 시행되는 것으로 시급하게 국가적으로 관심을 가져야 할 사안이다. 우

리나라 수산물 생산량은 현재 연간 약 3백 24만톤으로서 약 5조원에 달하고 있으며, 수산물 유통 가공분야와 선박기자재 산업까지 합치면 우리나라의 수산업부문의 총 경제가치 생산액은 연간 7조원 이상으로 추정되고 있다. 또한, 굴과 피조개 등의 수산물은 그 동안 수출 전략상품으로 국가경제에 기여해 왔으나, 최근들어 심각해진 연안오염으로 인하여 양식 수산물의 질병이 잦고 생산품의 질이 저하하여 양식어민 뿐만 아니라 국가경제에도 막대한 손실을 초래하고 있는 실정이다. 수산물 생산성을 향상을 통한 어민소득 및 국가경제 발전을 도모하기 위해서는 오염된 저질의 준설을 통한 연안어장의 환경을 개선하는 것이다. 그러나, 준설된 퇴적물은 다양한 유기오염물질과 중금속 등으로 오염되어 있어 처리 및 최종처분에 기술적, 경제적 큰 어려움이 있다. 또한, 준설퇴적물은 함유된 오염물을 제거하여 무해화 시킬 경우 다양한 용도로 재활용할 수 있는 귀중한 자원이 될 수 있다. 본 연구과제는 연안어장 준설퇴적물에 함유된 유기오염물질 및 중금속을 환경친화적인 방법으로 제거하고, 연안환경개선을 위한 소재로 재활용하기 위한 기술을 개발함으로써 목적으로 한 것으로서 연구결과는 수산생산성 향상 및 폐기물처리, 자원재활용 부분에서 대단히 중요하다 할 수 있다.

Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

본 연구에서는 연안어장 준설퇴적물에 함유된 유기오염물질 및 중금속을 친환경적인 방법으로 제거하고, 개질처리하여 적조 구제물질, 저질 또는 수질 개선제 등으로 재활용하기 위한 친환경적 처리기술 개발을 목표로 지난 2년간 심도 있는 연구를 수행하였다. 본 연구를 통하여 수행한 구체적인 연구개발의 내용 및 범위는 다음과 같다.

1. 연안어장 퇴적물의 오염도 기초 조사 및 전처리 기술연구

가. 연안어장 준설퇴적물의 물리화학적 특성 및 유/무기 오염도 조사

연안어장 퇴적물의 기초성상 조사를 위해 진해만 인근 연근해 어장 2곳을 선정하고, 총 3회에 걸쳐 저질 시료채취를 하였다. 채취된 시료의 고형물, COD, TKN, TP, NO₂-N, NO₃-N 등과, Cu, Cd, Cr, Pb, Zn 등의 중금속, PAHs, Dioxine 등의 난분해성 유기오염물질을 분석하였으며 준설퇴적물의 재활용가능성을 평가하기 위하여 화학적 특성과 물리적인 표면특성을 분석하였다.

나. 준설퇴적물의 효율적 조대물 전처리 기술연구

연안어장 준설퇴적물의 물리화학적 특성 분석결과를 이용하여 재활용 및 후속처리에 문제가 될 수 있는 조대물질의 종류 및 형태, 크기를 조사하였다.

2. 준설퇴적물내의 유기오염물질 및 중금속 침출공정개발

가. 연안어장 준설퇴적물의 유기물질의 처리 및 안정화/숙성공정 연구

준설퇴적물에 함유된 유기물의 생분해도에 미치는 미생물 식중의 영향과 온도의 영향을 평가하였으며 분해도 향상을 위해 초음파 전처리의 영향을 살펴보았다. 또한, 혐기/호기 겸용 반응조를 이용하여 슬러리상 및 고상 안정화 공정에 대한 연구를 수행하였다. 이를 바탕으로 연속식 안정화/숙성 반응기의 운전을 통해 현장에 적용 가능한 공정의 설계 및 운전인자를 도출하였다.

나. 준설퇴적물에 함유된 중금속처리 기술 연구

어장 준설퇴적물에 함유된 중금속을 제거하기 위한 실용 생물침출공정을 개발하기 위하여 회분식 실험을 통하여 산의 생성, pH 감소 및 중금속의 용출에 대한 첨가되는 황의 종류 및 농도의 영향을 평가하였다. 또한, 회분식 실험결과를 바탕으로 하여 어장 준설퇴적물에 함유된 중금속을 연속적으로 제거하기 위한 반연속식 수정회분식 반응조를 고안하고 설계 및 운전인자에 대한 연구를 수행하였다.

다. 생물침출 폐수의 물리화학적 처리에 대한 연구

생물침출공정에서 배출되는 폐수의 처리를 위한 연구를 수행하였다. 이를 위하여 회분식 실험을 통하여 중금속을 제거하기 위한 중화처리 연구를 우선적으로 수행하였으며, 잔류 유기물과 질소, 인 등의 오염물의 농도를 방류수 기준에 적합하도록 처리하기 위한 연속식 중화-응집침전에 대한 연구를 수행하였다.

3. 준설퇴적물의 재활용을 위한 연구

가. 연안 준설퇴적물의 개질을 통한 적조 구제물질 개발 연구

연안어장 준설퇴적물을 다양한 방법으로 개질 처리하였으며, 이들을 이용하여 실험실에서 배양한 적조 생물을 대상으로 적조구제 효과를 검증하여 황토 대용물질로서의 사용가능성을

평가하였다.

나. 연안 준설퇴적물의 개질을 통한 수질 개선제 개발 연구

연안어장 준설퇴적물을 열처리 등의 다양한 방법으로 개질하였으며, 질산염과 정인산염에 대한 개질 준설퇴적물의 흡착 특성을 검증하여 개질한 준설퇴적물의 수질개선제로의 재활용 가능성을 평가하였다.

4. 준설퇴적물의 재활용을 위한 해양생물 위해성 평가

가. 준설퇴적물의 생물 위해성 평가

준설퇴적물에 함유된 유해물질을 추출하여 참굴에 직접/간접 노출시킴으로서 연안 저질 개선제의 독성학적 특성을 연구하였다. 또한, 준설퇴적물이 양식생물 배발생에 미치는 위해성, 준설퇴적물이 양식생물의 생식에 미치는 위해성, 준설퇴적물이 양식생물의 유생성장에 미치는 위해성 등을 평가하였다.

나. 개질처리된 준설퇴적물의 생물 위해성 평가

개질 처리한 준설퇴적물에 함유한 유해물질을 추출하여 참가리비에 직접 노출시킴으로서 연안 저질 개선제의 독성학적 특성을 연구하였다. 특히 노출은 환경에 민감한 유생기를 선택 하였고, 유생기 중에서도 생태학적으로 핵심단계에 해당하는 eye-spotted stage를 선택함으로써 실험의 민감도를 최고화하여, 생물의 위해성 결과를 뚜렷이 평가하고자 하였다.

IV. 연구개발결과

1. 연안어장 준설퇴적물의 물리화학적 특성 및 유/무기 오염도 조사

진해만 인근에 위치한 연구 대상 피조개 양식어장 2개 지점에서 채취한 퇴적물의 물리·화학적 기초 성상을 평가한 결과 채취한 준설퇴적물은 유기오염물의 함량이 높고 Cd과 Cr에 의해 크게 오염되어 있는 것으로 평가되었다. 준설퇴적물의 입자표면은 거칠고 다공질 이었으며, 준설퇴적물의 주성분은 SiO_2 이었으며, Al, Si, Fe, Na를 포함하는 $\text{Mg}_3\text{Fe}(\text{SiO}_4)_3$, $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$, KFeO_2 , FeAl_2O_4 , $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$, NaAlSiO_4 등의 광물질을 함유하고 있는 것으로 평

가되었다.

2. 연안어장 준설퇴적물의 유기물질의 처리 및 안정화/숙성

준설퇴적물 시료에 함유된 유기오염물의 주요성분은 셀룰로스(2%), 헤미셀룰로스(27%), 총당(3%), 지질(13%)은 등으로 평가되었다. 준설퇴적물에 함유된 유기물의 생분해도는 퇴비 등의 식종과 초음파 조사에 의해 향상시킬 수 있었으며, 호기성 액상안정화방법에 의해 효과적으로 처리할 수 있는 것으로 평가되었다. 연속공정을 이용한 유기물의 안정화실험에서 SCOD의 70% 이상을 제거하기 위한 적정 수리학적 체류시간은 2일 정도로 평가되었다.

3. 준설퇴적물에 함유된 중금속처리 기술 및 폐수처리

준설퇴적물에 함유된 중금속을 제거하기 위한 생물침출공정에서 생물침출 미생물 (*Thiobacilli, sp.*)의 성장을 위한 에너지원으로는 FeSO_4 가 적합한 것으로 평가되었다. 수정연속회분식 반응조를 이용한 생물침출공정의 적정 유입 TS 및 HRT는 각각 2% 및 2일이었으나, 생물침출공정에 의해 처리된 준설퇴적물 시료의 중금속 함량을 EPA 3051법으로 분석한 결과 Pb와 Cr의 경우 상대적으로 용출율이 낮았다. 그러나, 생물침출공정에 의해 처리된 준설퇴적물 시료를 토양오염공정시험법으로 분석한 결과는 토양오염우려기준, “가” 지역을 모두 만족시키는 것으로 평가되었다. 생물침출공정에서 발생한 폐수는 pH 약 2.5의 강산성폐수로서 유기물농도는 낮았으나 중금속과 SS의 농도가 높았다. 생물침출공정폐수는 중화, 응집침전법에 의해 배출허용기준 이하로 처리가능하였으며, 응집제로는 황산알루미늄과 염화제2철이 사용가능한 것으로 평가되었다.

4. 연안 준설퇴적물을 이용한 적조 구제물질 및 수질 개선제 개발

개질처리한 준설퇴적물을 이용하여 적조구제효과를 평가한 결과 생물침출공정에 의해 중금속이 제거된 시료의 경우 적조 제거효율이 원 준설퇴적물 시료보다 우수하였으며, CaO 등으로 처리된 준설퇴적물 시료의 경우 황토보다 우수한 적조생물 제거효율을 보였다. 준설퇴적물은 양이온교환능력이 15.4(meq/100g)로서 황토에 비해 높은 것으로 평가되었으며, 수중의 PO_4^{3-} 및 NO_3^- 제거에도 효과가 큰 것으로 평가되었다.

5. 준설퇴적물의 재활용을 위한 해양생물 위해성 평가

준설퇴적물의 해양생물 위해성을 평가한 결과 오염물이 제거되고 열처리한 준설퇴적물의 경우 해양생물에 대한 위해성이 크지 않은 것으로 평가되었다. 이 결과는 오염물을 제거하고 개질처리된 준설퇴적물의 경우 오염된 연안의 수질 및 개질개선제, 적조구제용 황토대용물질 등의 다양한 용도로 바다에서 활용될 수 있음을 의미한다.

V. 연구개발결과의 활용계획

1. 주요 연구성과

가. 준설퇴적물의 처리/처분을 위한 기술적 대안 마련

본 연구의 주요성과는 먼저 오염된 준설퇴적물의 처리, 처분과 관련된 기술적 대안을 마련하였다는 점에서 찾을 수 있다. 우리나라에서 행하고 있는 연안준설은 오염우심준설, 항로유지준설로 구분되며, 연간 발생량이 약 3천만톤에 달하고 있다. 대부분의 준설퇴적물은 해양투기에 의해 처분하고 있으나, 준설퇴적물의 오염도가 심한 경우 런던협약 등에 의하여 더 이상 해양투기에 의한 어려워지고 있는 상황이다. 오염도가 상대적으로 적은 항로유지준설퇴적물의 경우는 해양투기에 어려움은 없으나 그 동안 활용가능한 자원의 낭비라는 점이 지적되어 왔다. 그러나, 아직까지 준설퇴적물의 유기오염물 및 중금속을 처리하기 위한 경제적인 기술이 마련되지 못하였었다. 본 연구에서 확보한 준설퇴적물의 오염물 처리기술은 향후에 실용화를 위한 현장연구가 수행된 후에는 이 분야의 새로운 산업을 일구는데 주춧돌이 될 수 있을 것으로 평가된다.

나. 준설퇴적물의 재활용기술개발

본 연구의 두 번째 성과는 오염물이 제거된 준설퇴적물의 재활용과 관련된 기술이다. 오염물이 제거된 준설퇴적물은 다양한 분야에서 재활용이 가능하다. 본 연구에서 확보한 기술은 국내에서 적조구제용으로 사용하는 황토를 대체할 물질로 개질시키는 기술과 적조 등의 예방대책으로 오염된 연안해역의 질소, 인 등의 영양염류를 제어할 수 있는 연안수질 개선제로 개질하는 기술이다. 적조구제를 위해 국내에서는 황토를 널리 사용하여왔으나 천연황토 살포로 인한 부정적인 측면도 최근들어 언급되고 있는 실정이다. 본 연구에서 준설퇴적토를 활용하

여 제조한 황토대용 적조구제물질 및 연안 수질개선제를 대상으로 해양 생물 위해성을 평가한 결과 연안 생태계에 대한 악영향을 최소화 시킬 수 있는 것으로 평가되었다. 이와 같은 연구 성과는 최근 어민 단체 등에서 크게 관심을 보이고 있는 기술로서, 현장적용연구가 완료된 후에는 상업화하여 연안 수환경의 개선과 수산생산성 향상에 크게 기여할 것으로 평가된다.

2. 연구성과활용 계획

가. 지적재산권 출원 및 학술지 게재

본 연구의 성과인 연안어장 준설 퇴적물에 함유된 유기오염물질 및 중금속 처리기술과 적조 구제용 황토대용물질 및 수질/저질개선제로의 재활용을 위한 개질기술은 현재 특허를 출원 준비 중에 있으며, 주요연구결과들은 국내외 전문학술지에 발표할 예정이다.

나. 현장보급 및 산업화

본 연구를 통하여 개발한 준설 퇴적물에 함유된 유기오염물질 및 중금속처리기술과 적조 퇴치용 황토대용물질 및 저질/수질 개선제로의 재활용하기 위한 개질기술 등은 현장적용성 연구를 통하여, 현장에서의 효능을 검증하고 현장적용시 혹시 발생할지도 모르는 해양생물에 대한 부정적인 영향을 검토하고 확인한 뒤에 관련기업에 이전하여 수산양식분야의 생산성 향상에 직접 기여할 수 있도록 할 예정이다.

다. 연구개발 최종완료시 조치사항

상기한 바와 같이 본 연구에서 이룩한 준설퇴적물의 오염물질 처리 및 개질처리를 통한 재활용 기술의 상용화에 필요한 현장 검증연구를 가능한 빠른 시일 내에 추진하고자 하며, 현장 검증 연구를 마친 후에는 관련기업에 기술을 이전할 계획이다.

S U M M A R Y

The purpose of the study is to develop a treatment technology for the sediment dredged from a coastal fishery farm containing organic pollutant and heavy metals and its reuse technology after the removal of pollutants and the conditioning. The details of the study are followings, i) investigation of physico-chemical characteristics of the sediment dredged from a coastal fishery farm, ii) treatment of organic pollutants contained in the sediment, as well as heavy metals, iii) reuse technology of the sediment, and iv) evaluation of risk assessment of the sediment on the marine life. The results from the study are summarized like followings. For the experiments, the sediment was taken from a shell fish, *Scapharca broughtonii*, farm near Jinhae bay. The sediment sample was significantly contaminated with organic pollutants and some heavy metals including Cadmium and Chromium. The surface of the sediment was quite rough and porous, and the main component of the sediment was SiO_2 , but the sediment contained some mineral materials including $\text{Mg}_3\text{Fe}(\text{SiO}_4)_3$, $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$, KFeO_2 , FeAl_2O_4 , $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$, NaAlSiO_4 . The main components of the organic pollutants contained in the sediment was cellulose(2%), hemi-cellulose(27%), total sugar(3%), and lipid(3%). The biodegradability of the organic pollutants was enhanced by adding of compost as an inoculum, and ultrasonic radiation, and could be effectively stabilized by aerobic liquid phase composting process. In the continuous stabilization process, the hydraulic retention time(HRT) required to remove over 70% of the soluble COD was just 2days. The heavy metals contained in the sediment could be effectively removed in the bioleaching process, and the energy source for the bioleaching organisms, *Thiobacilli, sp.*, was FeSO_4 . The proper level of TS(total solids) and HRT in the modified sequencing batch reactor were 2% and 2days, respectively. However, the contents of heavy metals in the sediment after the bioleaching process, which was analyzed by US EPA 3051 method, was a little high, specially Pb and Cr, but the contents, analyzed with the Korean standard methods for soil, were satisfied with Korean pollution concerns for soil in first class area. The wastewater discharged from the bioleaching process was strong acidic, around 2.5 of pH, and the contents of heavy metals and suspended solids were high. The bioleaching wastewater could be treated to meet their discharge permits by the neutralization, flocculation and sedimentation process, and

the proper flocculants were alum and ferric chloride. On the removal of red tide organisms, the effectiveness of the sediment material after the bioleaching process was better than that before the pollutant removal process. By the conditioning with some chemicals such as CaO, the effectiveness could be significantly enhanced, which was higher than that of yellow clay. The cation exchange capacity (CEC) of sediment was around 15.4(meq/100g), which was higher than that of the yellow clay, and the sediment was also effective on the removal of NO_3^- and PO_4^{-3} . The risk of the sediment material on the marine organisms was not high as appreciable as after the treatment for the removal of heavy metals and organic pollutants, but it depends on their dosage in the coastal sea. This indicates that the sediment could be applied for the relief of red tide, as well as the improvement of coastal water and sediment quality.

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요	1
제 1 절 연구개발의 목적	1
제 2 절 연구개발의 필요성	2
1. 기술적 측면	2
2. 경제·산업적 측면	3
3. 사회·문화적 측면	4
제 3 절 연구개발의 범위	4
1. 연안어장 퇴적물의 환경오염물질 오염도 등 기초 조사 및 전처리 기술연구	5
가. 연안어장 준설퇴적물의 물리화학적 특성 및 유/무기 오염도 조사	5
나. 준설퇴적물의 효율적 조대물 전처리 기술연구	5
2. 준설퇴적물내의 유기오염물질 및 중금속 침출공정개발	5
가. 연안어장 준설퇴적물의 유기물질의 처리 및 안정화/숙성공정 연구	5
나. 준설퇴적물에 함유된 중금속처리 기술 연구	5
다. 생물침출 폐수의 물리화학적 처리에 대한 연구	6
3. 준설퇴적물의 재활용을 위한 연구	6
가. 연안 준설퇴적물의 개질을 통한 적조 구제물질 개발 연구	6
나. 연안 준설퇴적물의 개질을 통한 수질 개선제 개발 연구	6
4. 준설퇴적물의 재활용을 위한 해양생물 위해성 평가	6
가. 준설퇴적물의 생물 위해성 평가	6
나. 개질처리된 준설퇴적물의 생물 위해성 평가	6
제 2 장 국내외 기술개발 현황	7
제 1 절 국내외 기술개발 현황 및 평가	7
1. 국외 기술개발 현황	7
2. 국내 기술개발 현황	12
3. 국내외 기술개발에 대한 평가	13

- 제 2 절 앞으로의 전망 14
 - 1. 본 기술의 우수성과 시장규모 14
 - 2. 앞으로의 전망 14

- 제 3 장 연구개발 수행 내용 및 결과 16
 - 제 1 절 연구수행 방법 16
 - 1. 연안어장 퇴적물의 물리· 화학적인 기초성상 조사 16
 - 가. 대상어장 선정 및 준설퇴적물 시료 채취 16
 - 나. 어장 준설퇴적물의 물리· 화학적 기초성상 분석 16
 - 다. 준설퇴적물의 효율적 조대물 전처리 기술연구 19
 - 2. 준설퇴적물에 함유된 유기오염물질 안정화공정개발 19
 - 가. 연안어장 준설퇴적물에 함유된 유기오염물질의 분해 특성 연구 19
 - 나. 준설퇴적물에 함유된 유기오염물질의 안정화/숙성공정 연구 23
 - 다. 준설퇴적물에 함유된 유기오염물질의 안정화/숙성공정 현장 적용성 연구 27
 - 3. 연안어장 준설퇴적물의 중금속 생물침출 기술연구 29
 - 가. 중금속의 회분식 생물침출 실험 30
 - 나. 중금속 제거를 위한 수정 연속회분식 공정 연구 30
 - 다. 생물침출 폐수의 물리화학적 처리연구 33
 - 4. 준설퇴적물의 재활용을 위한 연구 38
 - 가. 준설퇴적물의 재활용을 위한 개질 및 수질/저질 개선제 연구 38
 - 5. 준설퇴적물의 재활용을 위한 해양생물 위해성 평가 44
 - 가. 준설퇴적물의 저질개선제로 재활용하기 위한 독성학적 특성 조사 44
 - 나. 준설퇴적물이 양식생물 배발생에 미치는 위해성 48
 - 다. 준설퇴적물이 양식생물의 생식에 미치는 위해성 48
 - 라. 준설퇴적물이 양식생물의 유생성장에 미치는 위해성 49
 - 마. 개질된 준설퇴적물의 재활용하기 위한 생물 위해성 평가 49
 - 제 2 절 연구수행 내용 및 결과 52
 - 1. 연구내용 52
 - 가. 연안어장 퇴적물의 환경오염물질 오염도 등 기초 조사 및 전처리 기술연구 52
 - (1) 연안어장 준설퇴적물의 물리화학적 특성 및 유/무기 오염도 조사 52
 - (2) 준설퇴적물의 효율적 조대물 전처리 기술연구 52

나. 준설퇴적물내의 유기오염물질 및 중금속 침출공정개발	52
(1) 연안어장 준설퇴적물의 유기물질의 처리 및 안정화/숙성공정 연구	53
(2) 준설퇴적물에 함유된 중금속처리 기술 연구	53
(3) 생물침출 폐수의 물리화학적 처리에 대한 연구	53
다. 준설퇴적물의 재활용을 위한 연구	53
(1) 연안 준설퇴적물의 개질을 통한 적조 구제물질 개발 연구	53
(2) 연안 준설퇴적물의 개질을 통한 수질 개선제 개발 연구	53
라. 준설퇴적물의 재활용을 위한 해양생물 위해성 평가	54
(1) 준설퇴적물의 생물 위해성 평가	54
(2) 개질처리된 준설퇴적물의 생물 위해성 평가	54
2. 연구결과	54
가. 연안어장 퇴적물의 기초성상 조사	54
(1) 어장 준설퇴적물의 환경오염물질 함량 및 물리 · 화학적 특성	54
(2) 준설퇴적물의 효율적 조대물 전처리 기술연구	59
나. 준설퇴적물에 함유된 유기오염물질 및 중금속 침출공정개발	59
(1) 연안어장 준설퇴적물에 함유된 유기물질의 안정화/숙성공정 연구	59
(2) 준설퇴적물에 함유된 유기오염물질의 안정화/숙성공정 운전	68
(3) 준설퇴적물에 함유된 유기오염물질의 안정화/숙성공정 현장 적용성 연구	88
나. 연안어장 준설퇴적물에 함유된 중금속의 생물침출 기술연구	97
(1) 준설퇴적물에 함유된 중금속의 회분식 생물침출 실험	97
(2) 수정 연속회분식 공정에 대한 기초 연구	124
(3) 중금속의 생물침출을 위한 수정 연속회분식공정의 설계 및 운전인자 연구	133
(4) 생물침출 폐수의 물리화학적 처리에 대한 연구	158
다. 준설퇴적물의 재활용을 위한 연구	207
(1) 개질을 통한 준설퇴적물의 재활용 연구	207
(2) 개질된 준설퇴적물의 해양 생물 위해성 평가	250
 제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	 266
 제 1 절 연구개발 목표의 달성도	 266
1. 연구개발 목표	266
가. 최종목표	266

나. 연차별 목표	266
2. 연구개발 목표의 달성도 및 평가	268
가. 연구개발 목표의 달성도	268
나. 연구개발 평가의 착안점	268
다. 상기 평가의 착안점에 따른 달성도에 대한 자체평가	270
제 2 절 산업발전에의 기여도	270
1. 기술적 측면에서의 기여도	270
2. 경제·산업적 측면에서의 기여도	271
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	272
제 1 절 연구성과	272
제 2 절 연구성과활용	273
1. 연구성과활용 계획	273
가. 지적재산권 출원 및 학술지 게재	273
나. 현장보급 및 산업화	273
다. 연구개발 최종완료시 조치사항	273
2. 연구성과 활용실적	274
가. 논문게재 실적	274
나. 학술회의 발표실적	274
다. 인력양성	274
라. 산업재산권	275
3. 기대효과	275
가. 기술적측면	275
나. 경제·산업적측면	276
제 6 장 참고문헌	277

표 목차

표 2-1-1 중금속 오염토양 복원기술 평가	10
표 2-1-2 Binders and Reagents Used for S/S Projects	11
표 3-1-1 Microwave 의 작동 조건 (EPA 3051 방법)	18
표 3-1-2 초음파 전처리 영향 실험 조건	20
표 3-1-3 고상 안정화 실험 조건	26
표 3-1-4 폐수배출허용기준	34
표 3-1-5 <i>Cochlodinium</i> 배양 조건	40
표 3-1-6 f/2 media 제조방법	41
표 3-1-7 대표적 유기오염원인 PAHs (polyaromatic hydrocarbons)의 특성 중 해양환경에서 저질에 강한 침착성을 보이는 화학적 특성	46
표 3-1-8 실험실 사육조건 참조	47
표 3-2-1 연안어장 퇴적물의 기초 성상	56
표 3-2-2 연구대상어장 준설 퇴적물의 난분해성 유기오염물질 함량	57
표 3-2-3 희석배율별 유기물 분해율	85
표 3-2-4 중금속(Cu, Cd, Zn, Pb)용출 효율을 결정하기위한 인자	132
표 3-2-5 수정 연속회분식 공정에서 준설 퇴적물 투여량에 따른 중금속 용출율	157
표 3-2-6 생물침출공정 폐수의 성상	159
표 3-2-7 황토 및 준설퇴적물의 물리화학적 특성	210
표 3-2-8 준설 퇴적물과 황토의 EDS 분석 결과	213
표 3-2-9 준설퇴적물의 열처리에 따른 적조제거율의 변화	220
표 3-2-10 MgO와 CaO의 첨가에 따른 적조제거율 변화	222
표 3-2-11 주입량 변화에 따른 적조제거율 변화	224
표 3-2-12 첨가제(CaO) 비율 변화에 따른 적조제거율의 변화	226
표 3-2-13 적조 분포 깊이에 따른 적조제거효율의 변화	229
표 3-2-14 시간에 따른 NO ₃ ⁻ 농도 변화	231
표 3-2-15 시간에 따른 PO ₄ ³⁻ 농도 변화	233
표 3-2-16 준설퇴적물 및 황토의 특성	236
표 3-2-17 준설퇴적물, 황토, 첨가제로부터 용출되는 NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻	238

표 3-2-18 흡착제 종류에 따른 50 μ M NO ₃ ⁻ , 50 μ M PO ₄ ³⁻ 의 제거효율 비교	239
표 3-2-19 흡착제 종류에 따른 100 μ M NO ₃ ⁻ , 100 μ M PO ₄ ³⁻ 의 제거효율 비교	240
표 3-2-20 참굴 (<i>Crassostrea gigas</i>)이 유해물질에 의해서 받는 생리적 스트레스 수치	254
표 3-2-21 참가리비 실험생물의 사육기간중 성장 및 생존율	260
표 4-1-1 연차별 연구개발의 달성도	267
표 4-2-1 연구개발 평가의 착안점 및 척도	269
표 4-2-2 연구개발 자체평가	270
표 5-1-1 주요 연구성과의 추후일정 및 활용방안	272

사진 목차

사진 3-1-1 호흡률측정기 AER 204	21
사진 3-1-2 혐기/호기 겸용 생물반응기	24
사진 3-1-3 고상 안정화 반응기	25
사진 3-1-4 연속식 안정화 반응기	28
사진 3-2-1 준설 퇴적물 표면의 SEM 사진	58
사진 3-2-2 준설 퇴적물의 전자현미경 표면사진	208
사진 3-2-3 황토의 전자현미경 표면사진	209

그림 목차

그림 3-1-1 유기물 분별 정량 절차	22
그림 3-1-2 수정 연속 회분식 생물침출공정의 개략도	32
그림 3-1-3 중화-응집침전 공정의 개략도	37
그림 3-1-4 실험생물로서 사용된 부착기 직전의 참가리비	51
그림 3-2-1 유기물 분별 정량결과 (유기물 중 함량)	61
그림 3-2-2 유기물 정량분석 결과 (dw)	62
그림 3-2-3 준설퇴적물의 입도 분포 곡선	63
그림 3-2-4 식종이 준설퇴적물에 함유된 유기물의 생분해도에 미치는 영향 (35℃)	65
그림 3-2-5 식종이 준설퇴적물에 함유된 유기물의 생분해도에 미치는 영향(25℃)	66
그림 3-2-6 COD 제거에 대한 초음파 전처리 강도의 영향	67
그림 3-2-7 소형안정화 실험의 TCOD 변화	69
그림 3-2-8 소형안정화 실험의 TCOD제거율	70
그림 3-2-9 소형안정화 실험의 SCOD 변화	71
그림 3-2-10 소형안정화 실험의 SCOD 제거율	72
그림 3-2-11 소형안정화 실험의 SS 변화	73
그림 3-2-12 소형안정화 실험의 VSS 변화	74
그림 3-2-13 소형안정화 실험의 VSS/SS 변화	75
그림 3-2-14 소형안정화 실험의 pH, ORP 변화	76
그림 3-2-15 희석배율별 SS 변화	79
그림 3-2-16 희석배율별 VSS 변화	80
그림 3-2-17 COD 제거율 변화 (5배 희석)	81
그림 3-2-18 COD 제거율 변화 (2배 희석)	82
그림 3-2-19 희석배율별 pH 변화	83
그림 3-2-20 액상 안정화 공정에서 반응전후 NH ₄ -N 농도의 변화 곡선	84
그림 3-2-21 유기물 안정화 처리에 따른 발아율	87
그림 3-2-22 액상 안정화 공정에서 SCOD의 변화 곡선	90
그림 3-2-23 액상 안정화 공정에서 SS의 변화 곡선	91
그림 3-2-24 액상 안정화 공정에서의 VSS/SS의 변화 곡선	92

그림 3-2-25 연속식 안정화 공정의 아질산성질소 변화	93
그림 3-2-26 연속식 안정화 공정의 질산성질소 변화	94
그림 3-2-27 연속식 안정화 공정의 총질소 변화	95
그림 3-2-28 연속식 안정화 공정의 총인 변화	96
그림 3-2-29 회분식 생물 침출반응조에서 유황을 에너지원으로 사용한 경우 pH의 변화	98
그림 3-2-30 회분식 생물 침출반응조에서 FeSO ₄ 를 에너지원으로 사용한 경우 pH의 변화	99
그림 3-2-31 회분식 생물 침출반응조에서 FeS를 에너지원으로 사용한 경우 pH의 변화	100
그림 3-2-32 회분식 생물 침출반응조에서 유황을 에너지원으로 사용한 경우 ORP의 변화 ..	101
그림 3-2-33 회분식 생물 침출반응조에서 FeSO ₄ 를 에너지원으로 사용한 경우 ORP의 변화	102
그림 3-2-34 회분식 생물 침출반응조에서 FeS를 에너지원으로 사용한 경우 ORP의 변화 ..	103
그림 3-2-35 회분식 실험에서 유황 주입량에 따른 준설 퇴적물의 Cu 용출 특성	106
그림 3-2-36 회분식 실험에서 유황 주입량에 따른 준설 퇴적물의 Cd 용출 특성	107
그림 3-2-37 회분식 실험에서 유황 주입량에 따른 준설 퇴적물의 Zn 용출 특성	108
그림 3-2-38 회분식 실험에서 유황 주입량에 따른 준설 퇴적물의 Cr 용출 특성	109
그림 3-2-39 회분식 실험에서 유황 주입량에 따른 준설 퇴적물의 Fe 용출 특성	110
그림 3-2-40 회분식 실험에서 유황 주입량에 따른 준설 퇴적물의 Pb 용출 특성	111
그림 3-2-41 회분식 실험에서 FeSO ₄ 주입량에 따른 준설 퇴적물의 Cu 용출 특성	112
그림 3-2-42 회분식 실험에서 FeSO ₄ 주입량에 따른 준설 퇴적물의 Cd 용출 특성	113
그림 3-2-43 회분식 실험에서 FeSO ₄ 주입량에 따른 준설 퇴적물의 Zn 용출 특성	114
그림 3-2-44 회분식 실험에서 FeSO ₄ 주입량에 따른 준설 퇴적물의 Cr 용출 특성	115
그림 3-2-45 회분식 실험에서 FeSO ₄ 주입량에 따른 준설 퇴적물의 Fe 용출 특성	116
그림 3-2-46 회분식 실험에서 FeSO ₄ 주입량에 따른 준설 퇴적물의 Pb 용출 특성	117
그림 3-2-47 회분식 실험에서 FeS 주입량에 따른 준설 퇴적물의 Cu 용출 특성	118
그림 3-2-48 회분식 실험에서 FeS 주입량에 따른 준설 퇴적물의 Cr 용출 특성	119
그림 3-2-49 회분식 실험에서 FeS 주입량에 따른 준설 퇴적물의 Zn 용출 특성	120
그림 3-2-50 회분식 실험에서 FeS 주입량에 따른 준설 퇴적물의 Cr 용출 특성	121
그림 3-2-51 회분식 실험에서 FeS 주입량에 따른 준설 퇴적물의 Fe 용출 특성	122
그림 3-2-52 회분식 실험에서 FeS 주입량에 따른 준설 퇴적물의 Pb 용출 특성	123
그림 3-2-53 수정 연속 회분식 생물 침출공정에서 pH의 변화	125
그림 3-2-54 수정 연속 회분식 생물 침출공정에서 중금속의 농도 변화	126
그림 3-2-55 pH 변화에 따른 Cu의 log [Ms]/[M]	128

그림 3-2-56 pH 변화에 따른 Cd의 $\log [Ms]/[M]$	129
그림 3-2-57 pH 변화에 따른 Zn의 $\log [Ms]/[M]$	130
그림 3-2-58 pH 변화에 따른 Pb의 $\log [Ms]/[M]$	131
그림 3-2-59 수정 연속회분식 공정에서 시간에 따른 pH 변화	134
그림 3-2-60 수정 연속회분식 공정에서 유입 준설퇴적물의 총고형물 농도별 pH	135
그림 3-2-61 수정 연속회분식 공정에서 시간에 따른 ORP 변화	137
그림 3-2-62 수정 연속회분식 공정에서 유입 준설퇴적물의 총고형물 농도별 ORP	138
그림 3-2-63 수정 연속회분식 공정에서 유출폐수의 Cd 용출율	141
그림 3-2-64 수정 연속회분식 공정에서 유출폐수의 Pb 용출율	142
그림 3-2-65 수정 연속회분식 공정에서 유출폐수의 Ni 용출율	143
그림 3-2-66 수정 연속회분식 공정에서 유출폐수의 Cu 용출율	144
그림 3-2-67 수정 연속회분식 공정에서 유출폐수의 Cr 용출율	145
그림 3-2-68 수정 연속회분식 공정에서 유출폐수의 Zn 용출율	146
그림 3-2-69 수정 연속회분식 공정에서 유출폐수의 Fe 용출율	147
그림 3-2-70 수정 연속회분식 공정에서 유출폐수의 Mn 용출율	148
그림 3-2-71 수정 연속회분식 공정에서 준설퇴적물의 Cd의 용출율	149
그림 3-2-72 수정 연속회분식 공정에서 준설퇴적물의 Pb의 용출율	150
그림 3-2-73 수정 연속회분식 공정에서 준설퇴적물의 Ni의 용출율	151
그림 3-2-74 수정 연속회분식 공정에서 준설퇴적물의 Cu의 용출율	152
그림 3-2-75 수정 연속회분식 공정에서 준설퇴적물의 Cr의 용출율	153
그림 3-2-76 수정 연속회분식 공정에서 준설퇴적물의 Zn의 용출율	154
그림 3-2-77 수정 연속회분식 공정에서 준설퇴적물의 Fe의 용출율	155
그림 3-2-78 수정 연속회분식 공정에서 준설퇴적물의 Mn의 용출율	156
그림 3-2-79 NaOH를 이용한 pH별로 유출수의 Pb 농도변화	161
그림 3-2-80 NaOH를 이용한 pH별로 유출수의 Fe 농도변화	162
그림 3-2-81 NaOH를 이용한 pH별로 유출수의 Mn 농도변화	163
그림 3-2-82 NaOH를 이용한 pH별로 유출수의 Cd 농도변화	164
그림 3-2-83 NaOH를 이용한 pH별로 유출수의 Zn 농도변화	165
그림 3-2-84 NaOH를 이용한 pH별로 유출수의 Cu 농도변화	166
그림 3-2-85 NaOH를 이용한 pH별로 유출수의 Cd 농도변화	167
그림 3-2-86 NaOH를 이용한 pH별로 유출수의 COD 농도변화	168

그림 3-2-87 NaOH를 이용한 pH별로 유출수의 SS 농도변화	169
그림 3-2-88 NaOH를 이용한 pH별로 유출수의 T-N 농도변화	170
그림 3-2-89 NaOH를 이용한 pH별로 유출수의 T-P 농도변화	171
그림 3-2-90 Ca(OH) ₂ 를 이용한 pH별로 유출수의 SS 농도변화	173
그림 3-2-91 Ca(OH) ₂ 를 이용한 pH별로 유출수의 COD 농도변화	174
그림 3-2-92 Ca(OH) ₂ 를 이용한 pH별로 유출수의 T-N 농도변화	175
그림 3-2-93 Ca(OH) ₂ 를 이용한 pH별로 유출수의 T-P 농도변화	176
그림 3-2-94 Ca(OH) ₂ 를 이용한 pH별로 유출수의 Pb 농도변화	177
그림 3-2-95 Ca(OH) ₂ 를 이용한 pH별로 유출수의 Cu 농도변화	178
그림 3-2-96 Ca(OH) ₂ 를 이용한 pH별로 유출수의 Cd 농도변화	179
그림 3-2-97 Ca(OH) ₂ 를 이용한 pH별로 유출수의 Mn 농도변화	180
그림 3-2-98 Ca(OH) ₂ 를 이용한 pH별로 유출수의 Zn 농도변화	181
그림 3-2-99 Ca(OH) ₂ 를 이용한 pH별로 유출수의 Cr 농도변화	182
그림 3-2-100 Ca(OH) ₂ 를 이용한 pH별로 유출수의 Fe 농도변화	183
그림 3-2-101 시간에 따른 중화-응집 침전공정 유출수의SS농도변화	185
그림 3-2-102 시간에 따른 중화-응집 침전공정 유출수의 T-N 농도변화	186
그림 3-2-103 시간에 따른 중화-응집 침전공정 유출수의 T-P 농도변화	187
그림 3-2-104 중화-응집 침전공정 유출수의 COD 농도변화	188
그림 3-2-105 중화-응집 침전공정 유출수의 Zn 농도변화	189
그림 3-2-106 중화-응집 침전공정 유출수의 Cu 농도변화	190
그림 3-2-107 중화-응집 침전공정 유출수의 Mn 농도변화	191
그림 3-2-108 중화-응집 침전공정 유출수의 Cd 농도변화	192
그림 3-2-109 중화-응집 침전공정 유출수의 Pb 농도변화	193
그림 3-2-110 중화-응집 침전공정 유출수의 Cr 농도변화	194
그림 3-2-111 염화제2철 주입량에 따른 유출수의 SS 농도변화	196
그림 3-2-112 염화제2철 주입량에 따른 유출수의 COD 농도변화	197
그림 3-2-113 염화제2철 주입량에 따른 유출수의 T-N 농도변화	198
그림 3-2-114 염화제2철 주입량에 따른 유출수의 T-P 농도변화	199
그림 3-2-115 염화제2철 주입량에 따른 유출수의 Pb 농도변화	200
그림 3-2-116 염화제2철 주입량에 따른 유출수의 Cu 농도변화	201
그림 3-2-117 염화제2철 주입량에 따른 유출수의 Cd 농도변화	202

그림 3-2-118 염화제2철 주입량에 따른 유출수의 Fe 농도변화	203
그림 3-2-119 염화제2철 주입량에 따른 유출수의 Mn 농도변화	204
그림 3-2-120 염화제2철 주입량에 따른 유출수의 Zn 농도변화	205
그림 3-2-121 염화제2철 주입량에 따른 유출수의 Cr 농도변화	206
그림 3-2-122 준설 퇴적물의 XRD 분석결과	211
그림 3-2-123 황토의 XRD 분석 결과	212
그림 3-2-124 열처리한 준설퇴적물을 살포 후 시간에 따른 <i>C. polykrikoides</i> 의 개체수 변화	215
그림 3-2-125 시료입자 크기변화에 따른 적조제거율 변화(a : < 100 μ m)	217
그림 3-2-126 시료입자 크기변화에 따른 적조제거율 변화(b : 100 μ m < f < 200 μ m)	218
그림 3-2-127 적조 분포 깊이에 따른 적조제거율(%) 비교	228
그림 3-2-128 시간에 따른 NO ₃ ⁻ 제거율 변화	232
그림 3-2-129 시간에 따른 PO ₄ ³⁻ 제거율 변화	234
그림 3-2-130 준설퇴적물에서의 NO ₃ ⁻ 흡착반응 속도	242
그림 3-2-131 준설퇴적물에서의 PO ₄ ³⁻ 흡착반응 속도	243
그림 3-2-132 준설퇴적물에의 NO ₃ ⁻ 등온흡착	245
그림 3-2-133 준설퇴적물에의 PO ₄ ³⁻ 등온흡착	246
그림 3-2-134 세 가지(100 μ M, 1mM, 10mM)의 NO ₃ ⁻ 초기농도에서 pH 변화에 따른 흡착율의 변화	248
그림 3-2-135 세 가지(100 μ M, 1mM, 10mM)의 PO ₄ ³⁻ 초기농도에서 pH 변화에 따른 흡착율의 변화	249
그림 3-2-136 노출기간별에 따른 참굴 유생의 배발생에 미치는 영향	251
그림 3-2-137 참굴의 BaP kinetics (bioaccumulation & elimination)	253
그림 3-2-138 참굴유생(<i>Crassostrea gigas</i>)의 생존에 대한 준설 퇴적물에서 추출한 오염물질 의 독성학적 효과	257
그림 3-2-139 Larval growth of <i>Crassostrea gigas</i> from different spawners stressed with different concentrations of benzo(a)pyrene for 28 days and then conditioned for maturation-induction without the chemical for another 28 days	258
그림 3-2-140 무처리 저질의 농도별 참가리비 부착직전 유생에 대한 생물 위해성	262
그림 3-2-141 저질을 HT-ST 및 HT-YC로 처리했을 시의 생물 위해성 수치	264
그림 3-2-142 저질처리 방법 중 HT 처리 및 YC 처리의 위해성 수치	265

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구개발의 목적

우리나라 남서해 연안은 지형학적 특성으로 인해 해수의 순환이 원활하지 못하여 오염물질에 대한 자정능력이 상대적으로 작다. 따라서, 작은 양의 오염물질 유입에 의해서도 연안 생태계는 쉽게 타격을 받으며, 해양수산 생산성의 급격한 감소로 이어진다. 특히, 남해 연안의 경우 지난 수십년간 생산위주의 양식정책에 의한 자가오염과 연안 도시로부터 배출되는 육상오염부하의 증가로 인해 연안 생태계의 파괴정도는 심각한 것으로 알려지고 있다. 최근의 연구보고에 의하면 오염도가 심한 일부 남서해 연안지역의 경우 연안 양식장으로서의 가치를 점차 상실해 가고 있어 시급한 대책이 필요한 시점이다.



주로 오염도가 심한 연안지역의 정화를 위해 시행되는 준설은 오염된 해저퇴적물을 제거함으로써 오염해역의 수질과 저질을 동시에 개선함을 목적으로 하며, 기르는 양식 산업을 보호하기위

한 가장 확실한 방법 중의 한가지로 평가되고 있다. 어장 준설 퇴적물은 경제성 등의 이유로 그동안 특별한 처리 없이 해양투기 또는 육상매립 등의 방법으로 최종처분하여 왔다. 그러나, 해역의 오염도에 따라 준설 퇴적물에는 중금속과 분해성/난분해성 유기물질이 다량 함유되어 있을 수 있으며, 이 경우 2차 오염 문제를 유발할 가능성이 크다. 그러나, 그 동안 오염된 연안어장 준설 퇴적물을 처리 및 최종처분 또는 재활용하기 위한 기술연구는 해양 또는 수산관련연구자들에 의해 극히 제한적으로 진행되어 왔다.

따라서 본 연구는 연안어장 준설 퇴적물내 함유된 유기물 및 중금속 등의 오염물질을 법적 기준 이하로 처리하여 2차 오염 문제를 해결하고, 처리된 준설 퇴적물을 다양한 방법으로 개질하여 연안 수질/저질 개선제, 적조 구제물질 등으로 재활용이 가능하게 할 수 있는 친환경적인 처리기술을 개발하고자 하였다.

제 2 절 연구개발의 필요성

1. 기술적 측면

연안어장 준설 퇴적물의 적절한 처리·처분 및 재활용기술개발은 현재 문제시 되고 있는 오염된 준설 퇴적물의 외해투기와 육상매립으로 인한 환경오염을 방지하고 오염이 심한 해역의 퇴적물을 제거하기 위하여 시행되는 것으로 시급하게 국가적으로 관심을 가져야 할 사안이다.

◆ 현재 국내·외에서 오염정도가 비교적 적은 항만준설 퇴적물의 경우 준설 퇴적물에 포함된 오염물질을 분리하거나 처리하여 재활용하는 기술은 연구시작단계에 있으며 준설 퇴적물을 적절한 공정으로 전처리한 후 인공염습지 또는 모래사장 조성재료로 재활용하거나, 준설 퇴적물에 특수한 재질의 고화제나 토질 개량제를 혼합하여 고화하고 개량하여 건설재료로 사용하는 방법과 같은 재활용방안들이 부분적으로 연구되고 있다.

◆ 연안어장 준설 퇴적물과 같은 고농도의 유기물 및 중금속을 함유한 준설 퇴적물을 생물학적인 방법으로 유기물질을 처리하거나, 준설 펄(mud)에 함유된 중금속의 제거에 대한 국내 연구사례는 찾아보기 힘든 상황이며, 외국의 경우에도 준설 퇴적물을 크기별로(sand 및 silt) 분리해서 오염이 덜된 sand는 재활용하고, 중금속과 난분해성 유기물로 오염된 silt는 유기물 분해 후 매립하고 있는 실정이다. 따라서, 어장 준설 퇴적물의 처리 및 재활용을 위한 총체적 기술개발은 관련산업에 파급효과가 클 것으로 기대된다.

2. 경제·산업적 측면

우리나라 수산물 생산은 연간 3백24만톤에 생산금액은 약 5조원 규모이며, 여기에 수산물 유통가공분야와 선박기자재 산업까지 합치면 수산업부문의 총 경제가치 생산액은 연간 7조원 이상으로 추정되고 있다. 수산물 특히 굴과 피조개 등은 수출 전략상품으로 국가경제에 기여해 왔으나, 최근들어 연안오염의 누적으로 인한 양식생산품질의 저하 및 잦은 질병발병으로 인한 양식어민의 피해 및 국가경제에도 막대한 손실을 초래하고 있는 실정이다. 유기오염원 및 중금속 오염물질은 저질 침착성이 강하여, 상당부분의 오염원이 저질에 축적되며, 저질의 개선은 연안환경 개선에 직접적 대책이 된다. 따라서 효율적인 저질의 개선은 연안환경정화와 그로 인한 수산물 생산에 크게 기여할 것으로 판단되며, 나아가 어민소득 및 국민경제에도 기여할 것으로 판단된다.

◆ 현재 육상기원 및 자가 오염 부하량으로 연안어장 퇴적물에는 고농도의 유기물과 중금속이 존재하여 거의 모든 해역이 점차 자정능력을 상실해가고 있는 실정이며, 양식어장으로서의 기능에 치명적인 위기가 왔음에도 불구하고 이렇다할 대책이 없어 어업생산량이 격감하고 이로 인한 어업인의 부채가 증가하는 등 상당한 대가를 치루고 있다.

◆ 현재 우리나라에서는 아직까지 연안어장 퇴적물에 대한 효율적이고 뚜렷한 방법이 제시되고 있지 않으며, 준설방법은 가장 확실한 방법임에도 불구하고 경제성 문제와 처리문제로 꺼리고 있는 실정이다.

◆ 연안 퇴적물 준설은 상당한 예산이 필요한 사업이지만 준설로 인한 수산업부문의 경제에 미치는 파급효과를 감안할 때 준설 퇴적물을 매립하지 않고 친환경적인 방법으로 효과적으로 처리 및 재활용하는 기술개발은 경제성은 밝을 것으로 평가되며, 준설 퇴적물 처리 실용화 기술개발은 산업적으로 이용가치가 대단히 높다.

◆ 연안어장 준설 퇴적물의 발생량은 계산적으로 집계할 수는 없으나, 연간 1000만톤 이상인 항만 준설 퇴적물 보다 클 것으로 생각되며 이를 기준으로 현재의 일반폐기물처리비용으로 계산할 때 6,000억원 이상의 국내시장수요가 발생되고 외국의 잠재수요까지 고려한다면 연간 1조원규모이상의 시장이 창출될 것으로 예측된다. 또한, 처리된 준설 퇴적물을 객토대용 또는 개질을 하여 적조방제용 황토대체 등의 연안수질 개선물질로 재활용할 경우 처리비용에 대한 경제성뿐만 아니라 산업적인 전망이 매우 밝다.

3. 사회·문화적 측면

오늘날 연안해역은 해양유람, 해양 레포츠 등 국민 해양문화의 장소가 되기도 하고, 자연탐구, 조류관찰, 자연학습장, 학술연구 등으로 활용되고 있으며, 무엇보다도 국민의 수산식량 자원의 생산을 담당하는 고부가가치를 지니고 있다. 따라서, 연안해역의 준설은 오염해역의 정화, 노후 어장의 개선, 연안 저질 환경복원 등을 위하여 대단히 중요하다.

◆ 우리나라에서는 연안어장 환경개선을 위해 준설작업을 수행한 경우는 보고된바 없으나, 준설 퇴적물의 적정처리기술 개발이 이루어 질 경우 발생량은 급격히 증가할 것이며, 오염된 어장 준설 퇴적물 처리문제를 친환경적으로 해결한다면 환경보전에 대한 기여와 함께 지속적인 양질의 양식산업 발달을 유도하여 현재의 어업생산활동의 심각한 위축을 막고 연안 수산업발달에도 크게 이바지하게 된다.

◆ 효과적인 어장 준설 퇴적물 처리기술의 실용화는 연안역 개선작업에 가속화를 가져올 것이며, 처리된 퇴적토를 개질을 하여 현재 객토 또는 연안 수질개선물질로 재활용하는 것은 적조 발생시 아직까지 부작용이 완벽하게 검증되지 않은 황토살포에 대한 국민의 불신을 전환시킬 뿐만 아니라 이에 따른 분쟁문제 및 어민피해보상 등 사회적 마찰을 예방할 수 있다.

제 3 절 연구개발의 범위

본 연구에서는 연안어장 준설퇴적물에 함유된 유기물질 및 중금속을 제거하고, 개질하여 적조 구제물질, 저질 또는 수질 개선제 등으로 재활용하기 위한 친환경적 처리기술 개발을 목표로 심도 있는 연구를 수행하였다. 먼저, 어장 준설퇴적물에 함유된 유/무기 오염물질의 처리를 위한 단위기술과 오염물이 제거된 준설퇴적물의 재활용을 위한 개질, 생물 위해성 평가 등에 대한 연구를 수행하였고, 이렇게 수행된 연구의 결과들을 바탕으로 하여 i) 중금속의 생물침출 공정에서 배출되는 폐수의 처리, ii) 준설퇴적물을 이용하여 얻어진 다양한 종류의 개질물을 대상으로 수질/저질 개선 및 적조제거에 대한 효능평가, iii) 현장적용을 위한 해양 생물에 대한 위해성 평가 등에 대한 연구를 수행하였다. 또한, iv) 준설퇴적물에 함유된 유기물의 안정화와 중금속의 생물침출을 위한 공정의 실용화를 위한 주요 설계 및 운전인자에 대한 연구를 수행하였다.

1. 연안어장 퇴적물의 환경오염물질 오염도 등 기초 조사 및 전처리 기술연구

가. 연안어장 준설퇴적물의 물리화학적 특성 및 유/무기 오염도 조사

연안어장 퇴적물의 기초성상 조사를 위해 진해만 인근 연근해 어장 2곳을 선정하고, 총 3회에 걸쳐 저질 시료채취를 하였다. 채취된 시료의 고형물, COD, TKN, TP, NO₂-N, NO₃-N 등과, Cu, Cd, Cr, Pb, Zn 등의 중금속과 PAHs, Dioxine 등의 난분해성 유기오염물질을 분석하였고, 준설퇴적물의 재활용가능성을 평가하기 위하여 화학적 성과 물리적인 표면특성을 분석하였다.

나. 준설퇴적물의 효율적 조대물 전처리 기술연구

연안어장 준설퇴적물의 물리화학적 특성 분석결과를 이용하여 재활용 및 후속처리에 문제가 될 수 있는 조대물질의 종류 및 형태, 크기를 조사하였다.

2. 준설퇴적물내의 유기오염물질 및 중금속 침출공정개발

가. 연안어장 준설퇴적물의 유기물질의 처리 및 안정화/숙성공정 연구

준설퇴적물에 함유된 유기물의 생분해도에 미치는 미생물 식종의 영향과 온도의 영향을 평가하였으며 분해도 향상을 위해 초음파 전처리의 영향을 살펴보았다. 또한, 혐기/호기 겸용 반응조를 이용하여 슬러리상 및 고상 안정화 공정에 대한 연구를 수행하였다. 이를 바탕으로 연속식 안정화/숙성 반응기의 운전을 통해 현장에 적용 가능한 공정의 설계 및 운전인자를 도출하였다.

나. 준설퇴적물에 함유된 중금속처리 기술 연구

어장 준설퇴적물에 함유된 중금속을 제거하기 위한 실용 생물침출공정을 개발하기 위하여 회분식 실험을 통하여 산의 생성, pH 감소 및 중금속의 용출에 대한 첨가되는 황의 종류 및 농도의 영향을 평가하였다. 또한, 회분식 실험결과를 바탕으로 하여 어장 준설퇴적물에 함유된 중금속을 연속적으로 제거하기 위한 반연속식 수정회분식 반응조를 고안하고 설계 및 운전인자에 대한 연구를 수행하였다.

다. 생물침출 폐수의 물리화학적 처리에 대한 연구

고농도의 중금속과 유기물을 함유한 생물침출공정에서 배출되는 폐수의 처리를 위한 연구를 수행하였다. 이를 위하여 회분식 실험을 통하여 중금속을 제거하기 위한 중화처리 연구를 우

선적으로 수행하였으며, 잔류 유기물과 질소, 인등의 오염물의 농도를 방류수 기준에 적합하도록 처리하기 위한 연속식 중화-응집침전에 대한 연구를 수행하였다.

3. 준설퇴적물의 재활용을 위한 연구

가. 연안 준설퇴적물의 개질을 통한 적조 구제물질 개발 연구

연안어장 준설퇴적물을 다양한 방법으로 개질 처리하였으며, 이들을 이용하여 실험실에서 배양한 적조 생물을 대상으로 적조구제 효과를 검증하여 황토 대응물질로서의 사용가능성을 평가하였다.

나. 연안 준설퇴적물의 개질을 통한 수질 개선제 개발 연구

연안어장 준설퇴적물을 열처리 등의 다양한 방법으로 개질하였으며, 질산염과 정인산염에 대한 개질 준설퇴적물의 흡착 특성을 검증하여 개질한 준설퇴적물의 수질개선제로의 재활용 가능성을 평가하였다.

4. 준설퇴적물의 재활용을 위한 해양생물 위해성 평가

가. 준설퇴적물의 생물 위해성 평가

준설퇴적물에 함유된 유해물질을 추출하여 참굴에 직접/간접 노출시킴으로서 연안 저질 개선제의 독성학적 특성을 연구하였다. 또한, 준설퇴적물이 양식생물 배발생에 미치는 위해성, 준설퇴적물이 양식생물의 생식에 미치는 위해성, 준설퇴적물이 양식생물의 유생성장에 미치는 위해성 등을 평가하였다.

나. 개질처리된 준설퇴적물의 생물 위해성 평가

개질 처리한 준설퇴적물에 함유한 유해물질을 추출하여 참가리비에 직접 노출시킴으로서 연안 저질 개선제의 독성학적 특성을 연구하였다. 특히 노출은 환경에 민감한 유생기를 선택하였고, 유생기 중에서도 생태학적으로 핵심단계에 해당하는 eye-spotted stage를 선택함으로써 실험의 민감도를 최고화하여, 생물의 위해성 결과를 뚜렷이 평가하고자 하였다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 국내외 기술개발 현황 및 평가

1. 국외 기술개발 현황

◆ 선진 외국에서도 연안어장 준설 퇴적토를 처리하는 기술개발이나 연구사례가 전무하여 오염물이 비교적 적지만 본 연구과제와 비슷한 성질을 가진 항만 준설 퇴적물 처리부분의 연구사례를 토대로 조사하였다. 항만 준설 퇴적물 처리 또한 지금까지 해양투기에 의존하여 처분되고 있으므로, 항만 준설 퇴적물에 함유된 오염물질을 처리해야하는 필요성이 절실하지 않았기 때문에 이에 대한 연구가 거의 없고, 또한 실제 처리가 종합적으로 시도된 사례가 없다.

◆ 오염정도가 적은 항만준설 퇴적물의 경우, 준설 퇴적물에 포함된 오염물질을 분리하거나 처리하여 재활용하는 기술은 연구시작단계에 있으며 준설 퇴적물을 적절한 공정으로 전처리 한 후 인공염습지 또는 모래사장 조성재료로 재활용하거나, 준설 퇴적물에 특수한 재질의 고화제나 토질 개량제를 혼합하여 고화하고 개량하여 건설재료로 사용하는 방법과 같은 재활용방안들이 부분적으로 연구되고 있다.

◆ 준설 퇴적물의 오염도가 심한 경우, 중금속, 난분해성 유기물, 일반 유기물 등으로 오염된 토양을 처리하는 토양처리방법을 준설 퇴적물에 대해 그대로 적용하고 있다.

◆ 일본에서는 해저 준설 퇴적물을 고화처리하여 육상에 고성토처분하는 기술을 개발했고, 성토조성지를 지역공생시설로 활용하고 일반개방하고 있다. 그러나 오염물질에 대한 고려는 배제되고 있다.

하천, 해양, 혹은 하수 퇴적물의 처리에 관한 국제 기술 및 특허는 많지 않으나, 다음과 같은 연구가 진행되어왔다.

1. Dredged sediment disposing device, (JP, 1990)

- 준설 퇴적물의 탈수, 고액 분리, 압축에 관한 공정 및 장치를 개발했다.

2. Method for physico-chemically purifying contaminated sediments(EP, 1991)

- 오염 퇴적물을 정화하기 위해 건조질량의 5-20%의 물을 첨가하고 pH를 조절해서 처리한다. 퇴적물로부터 오염물질을 추출한 후, 남은 수용액을 분리막으로 처리하고 생성되는 깨끗한 물을 재사용한다.

3. Removal and recovery of heavy metals from earth, sludges and underways-by amalgamation and sedimentation of esp, mercury, nickel and cobalt and their compounds by addition of powdered zinc and aluminum (DE patent, 1992)

- 분말 상태의 Zn, Al 혹은 그들의 합금을 오염물질의 현탁액에 첨가하여 중금속(특히 Hg, Ni, Co화합물)을 처리하는 방법이다. 아말감을 만들어 중금속을 침전시킨다.

4. Heavy metal stabilization in Municipal solid waste combustion bottom ash using soluble phosphate, Crannell et al., *Waste Management*, 20, 135-148 (2000)

- 석탄회의 중금속을 인산을 사용해서 고정화했다. 특히 납의 경우 매우 안정한 불용성 화합물을 만들었다. 고정화 후 pH에 따른 중금속 용출 정도를 알아보았다.

5. Stabilization of an elevated heavy metal contaminated site, Wang et al., *Journal of Hazardous Materials* B88, 63-74 (2001)

- 중금속으로 오염된 토양에 안정화제(CaHPO_4 , CaCO_3)를 넣어서 중금속을 불용화시켰다. Pb에 대해서 가장 효과가 크고(99.8% 불용화), Cd, Cu, Zn에 대해서도 효과적이었다(>87% 불용화). 두 가지 안정화제를 동시에 사용했을 때 용출되는 중금속의 농도가 현저히 낮았다.

표 2-1-1은 지금까지 중금속 오염토양의 정화에 시도되었거나 성공한 몇 가지 기술의 차이점을 비교해서 정리한 것이다. 고정화/안정화는 물리화학적인 방법으로 오염물질의 이동성을 감소시키는 방법으로 중금속으로 오염된 토양을 처리하는데 효과적이다. 고정화/안정화 기술은 미국에서 많이 쓰이는 방법이다.

표 2-1-2에 미국의 superfund site에서 사용된 고정화제 및 안정화제가 정리되어있다. 시멘트나 포졸란을 이용한 고정화 방법은 이미 상업화되어 있다. 많은 superfund site에서 격리

저장 방법을 적용해서 오염을 방지하고 있으며 기타 처리기술과 병행해서 적용한다. 시멘트, 석회, 점토 등의 무기성 결합제나 유기성 결합제를 이용해서 많은 현장실험을 했고, 결합제와 첨가제의 효과에 대한 연구가 꾸준히 진행되고 있다. 다양한 고정화/안정화 기술이 이미 상업화되어있다. 그리고 열이나 plasma를 이용하여 중금속 오염토양을 유리화하는 방법도 실용화 단계에 있다. 또한 산화 환원, 중화, 흡착 및 이온교환, 침전 등의 반응을 이용해서 다양한 중금속을 처리하고 있다.

표 2-1-1 중금속 오염토양 복원기술 평가

	격리저장	고정화/안정화	유리화	전기동력학적방법	식물정화기법
환경영향	<ul style="list-style-type: none"> 중금속확산 감소 영구복원아님 	<ul style="list-style-type: none"> 10-100%의부피 증가 물과 공기에 의한 오염물질 방출을 감소 	<ul style="list-style-type: none"> 효과적으로 영구 복원 금속을 유리화된 고체로 불용화해서 부피 감소 	<ul style="list-style-type: none"> 토양의 산성화를 촉진할 수 있음 	<ul style="list-style-type: none"> 환경친화적
안정성	<ul style="list-style-type: none"> 지하수오염에 대한장기적인 감시 필요 	<ul style="list-style-type: none"> 장기간안정성에는 문제 	<ul style="list-style-type: none"> 불활성 물질을 만들어 용출성을 낮추므로 안전 	<ul style="list-style-type: none"> 오염물질을 제거하므로 안전 정화장소에 따라 효율의 차이가 큼 	<ul style="list-style-type: none"> 식물뿌리가 접촉하지 못하는 부분의 정화 불가
실용성 및 적합성	<ul style="list-style-type: none"> 수평차단을 제외하고 기실용화됨 	<ul style="list-style-type: none"> 실용성과신뢰성 있음 다양한오염물질의 경우 결합제 선정에 어려움 	<ul style="list-style-type: none"> pilot 단계의 실험필요 조작에 특별한 기술이 필요 상업적 적용의 한계 좁은 오염지역에 대해 적용 가능 	<ul style="list-style-type: none"> 유럽에서는 현장에 적용하고 미국에서시행되었으나 아직 실용화되지 않음 	<ul style="list-style-type: none"> 현재 pilot 단계 연구중

☒ 2-1-2 Binders and Reagents Used for S/S Projects

Binder or Reagent	Number of Projects
Cement	47
Proprietary reagents	22
pHospHate	14
pH controls	12
Fly ash	10
Lime	10
Sulfur	4
AspHalt	1

Other organic used include granular activated carbon and organopHillic clay.

A project may use more than one binder or reagent.

2. 국내 기술개발 현황

- ◆ 국내에서는 현재 2차오염에 대한 고려 없이 해양투기 또는 매립에 의하여 준설 퇴적물의 대부분을 처분하여 왔다. 그러나, 해양투기는 준설 퇴적물에 축적된 오염물질의 재 확산으로 인한 투기장 주변의 수중 생태계를 파괴할 우려가 크고, 육상 매립은 최근의 매립지 확보난에 비추어볼 때 새로운 대안이 시급한 실정이다. 2002년도에 본 연구팀에서 수행한 우리나라 주요 항만 준설 퇴적물의 기초오염도 조사 결과 일부 항만 준설 퇴적물의 경우 오염도가 높아 그 처리가 시급한 것으로 평가 되었다.
- ◆ 준설 퇴적물의 물리화학적 특성(침강 및 퇴적 특성, 오염물질 용출)에 대한 연구가 실험실의 수준에서 진행된 적이 있다.
- ◆ 준설 퇴적물의 재활용(예, 토목재료)에 관한 연구가 진행된 적이 있으나 실용화되지는 않았다.
- ◆ 현재까지 준설 퇴적물에 함유된 오염물질의 제거 또는 확산방지 등의 기술이 국내에서 시도 된 바 없다.
- ◆ 항만 준설 퇴적물 및 연안 준설퇴적토의 오염원을 제거하는 기술적인 방법개발과 시행을 위한 법적, 제도적 지원 및 재원이 마련되어있지 않다.

그리고 하천 해양 등의 퇴적물 처리와 관련된 국내 특허를 정리하면 다음과 같다.

1. 해저퇴적물을 이용한 유기질 비료 제조 방법 (이필용, 1998)

- 해저퇴적물의 염분제거 및 탈수, 유기성폐기물 혼합, 혼합물에 안정화제 투여 등의 공정을 통해 유기질 비료를 제조하는 방법이다.

2. 오염물질이 부착된 입상체의 처리 방법 및 그 장치 (탄고타카오, 1999)

- 오염물질이 부착된 입상체에 거친 해쇄(disintegration) 처리를 행하여 세립화하고, 입상체 상호간의 연마를 통해 입상체 표면에 부착되어있는 중금속류 및 다이옥신류 등의

오염물질을 분리한다. 동시에 진동스크린과 분급수단에 의해 오염물질을 포함하지 않는 입상체를 분급한다.

3. 하천오니 처리 장치 (장영호, 1999)

- 모래와 섞여 존재하는 오니(슬러지)를 분리하여 처리할 수 있는 장치에 관한 것이다. 오니처리장치는 크게 스크린, 사이클론, 샌드세퍼레이터, 침전조, 응집장치, 탈수장치(원심 분리), pH 조정조 등으로 구성되어있다.

3. 국내외 기술개발에 대한 평가

◆ 준설 퇴적물 매립은 2001년에 부산에서만 20개 지구에서 약 22.5km²의 매립이 계획되고 있으나, 준설기술 및 준설 퇴적물의 처리법은 환경측면에서 수용가능성, 기술적 실행가능성 및 경제성이 균형있게 고려되어 선택되어야 하지만, 대형항만 및 연안수역개발과정에서 매립토의 평가, 매립이후의 거동 및 이로 인한 환경오염 저감방안 등을 깊이 있게 다루지 못하고 있는 실정이다.

◆ 준설 퇴적물 매립에 의해 야기된 해양환경문제는 주로 환경민감지역의 직접 피해당사자에 의하여 문제가 제기되어 왔으나, 매립 환경의 물리화학적, 생태학적 영향 평가의 신뢰성 미비로 인하여 기술적인 해결이 어려운 실정이다.

◆ 해양연구원, 수산과학원 등에서 건설재료 또는 육상의 타 유기성폐기물과 혼합하여 유기질 비료로 재활용하기 위한 연구들이 부분적으로 진행되고 있다. 그러나 준설 퇴적물의 오염도를 고려하거나, 재활용하기 위하여 오염물을 처리하는 기술에 대한 연구는 거의 진행되지 않고 있다.

◆ 오염된 준설 퇴적물을 토양처리기술에 적용하여 오염물을 처리하는 방법은 무리가 있으며, 준설 퇴적물의 특성을 고려한 물리화학적 또는 생물학적 분해공정을 연구한 사례는 전무하였다.

◆ 준설 퇴적물을 염습지 개발, 성토재, 건설골재 등으로 재활용하기 위한 연구들이 진행되

고 있으나 기술 수준은 아직까지 초보단계이며, 상용화된 예는 극히 드문 실정이며, 다양한 각도에서의 처리 준설 퇴적물의 활용기술개발이 필요하다.

제 2 절 앞으로의 전망

1. 본 기술의 우수성과 시장규모

본 연구를 통하여 연안어장 준설 퇴적물을 효과적으로 처리하기 위한 기초자료조사부터 오염물 처리공정개발과 연안 저질 및 수질 개선제개발은 현장실험을 통해 독성평가 등을 확인한 결과, 높은 우수성을 가지는 것으로 평가되었다. 또한 고농도의 유기물과 중금속이 다량 함유된 처리 곤란한 폐기물을 간단한 시스템으로 효과적으로 처리함과 폐자원의 재활용 측면에서 경제성이 충분하였다. 연안어장 준설 퇴적물의 오염물 제거기술개발을 현장 시스템개발과 같은 실용화기술로 발전시켜 관련 산업의 육성 및 기르는 양식산업의 생산성 향상 효과, 특히 처리 퇴적물의 저질 및 수질 개선제 개발로 재활용하는 기술은 적조방제산업에 대한 파급효과뿐만 아니라 또 다른 관점에서의 해양·수산분야의 육성을 가져올 것으로 사료된다.

기술의 발전주기를 볼 때, 현재 시중에 상용화된 기술은 세계시장에서 개발 초기 수준에 머물고 있으며, 본 연구에서 개발된 기술은 이보다 앞선 친환경적 선진기술로서 기술 도입 수준으로 전체 기술의 수준을 한 단계 높일 것으로 전망한다. 개발된 친환경적 선진기술로 세계 시장을 선도할 것으로 기대한다. 본 기술의 세계 주시장은 일본, 중국, 미국 등이며 그 시장규모는 연간 1,000 백만불 이상으로 추정한다. 국내의 연안어장 준설 퇴적물의 발생량은 계산적으로 집계할 수는 없으나, 연간 1000만톤 이상인 항만 준설 퇴적물보다 클 것으로 생각되며 이를 기준으로 현재의 일반폐기물처리비용으로 계산할 때 6,000억원 이상의 국내시장수요가 발생되고 외국의 잠재수요까지 고려한다면 연간 1조원 규모 이상의 시장이 창출될 것으로 예측된다. 또한, 처리된 준설 퇴적물을 객토대용 또는 개질을 하여 적조방제용 황토대체 등의 연안 수질 개선물질로 재활용할 경우 처리비용에 대한 경제성뿐만 아니라 산업적인 전망도 매우 밝을 것으로 기대한다.

2. 앞으로의 전망

연안 오염 퇴적물 개선 방법은 가장 보편적으로 행해지는 해저 경운법, 일시적인 퇴적물 개선방법인 점토나 황토 등으로 피복하는 객토 살포, 에어레이터를 이용하여 저층까지 산소를 공급

하는 해저폭기법, 해저에 생석회를 살포하여 황화물의 발생을 억제하는 방법, 광합성 세균이나 퇴적물 정화능력을 가진 미생물을 이용하여 오염된 퇴적물을 개선하는 방법 등 여러 가지가 있으나 현재 까지 실용화는 제한적이었다. 결국 오염이 심한 양식장의 경우에는 준설에 의한 퇴적물 개선이 대안이 될 수밖에 없으며 경제성 문제, 준설 퇴적물의 처리문제 등을 해결한다면 가장 명확한 환경개선 방법이 되는 것은 확실하다. 지금까지 많은 양의 준설 퇴적물이 해양 투기되고 있으나 국제적으로는 해양 투기를 엄격히 제한하려는 추세이며, 앞으로 오염해역의 어장환경 개선과 항만의 수심확보 등을 위해 준설을 할 경우 준설 퇴적물에 대한 오염물 처리가 필수적일 것이다. 준설 퇴적물의 유기물 및 난분해성물질, 중금속등에 대한 적정 처리가 선진외국의 경우에도 연구 사례가 거의 없고, 실제 처리가 종합적으로 시도된 적이 없다. 본 연구를 바탕으로 준설 퇴적물 처리기술이 실용화되고 상용화될 경우 연안환경개선과 양식장의 양식생물의 질병예방 및 질 좋은 양식물을 얻을 수 있어 생산성 향상을 통한 어민소득 증대에 이바지 할 수 있다. 또한, 처리된 연안 준설 퇴적물을 개질(reforming)하여 객토용 또는 적조구제용 황토대체물은 황토 채굴로 인한 육상환경 파괴를 막을 수 있으며, 개질된 연안 준설 퇴적물은 황토보다 친환경적인 물질로서, 매년 발생하는 적조로부터 보다 안전하고 효과적으로 방제할 수 있어 해양환경 보전에도 크게 기여할 것이다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 연구수행 방법

본 연구의 최종목표를 달성하기 위하여 당초 연구계획에 따라 먼저 연안어장 준설퇴적물 시료를 채취하여 물리화학적인 그리고 오염도에 대한 기초조사를 수행하였다. 그 결과를 바탕으로 연안어장 준설퇴적물에 함유된 유기오염물질 및 중금속을 처리하기 위한 공정 개발에 대한 연구를 수행하였으며, 연안 준설퇴적물의 개질처리를 통하여 적조구체물질, 수질 또는 저질 개선제로서의 효능평가, 생물 위해성 평가 등에 대한 심도 있는 연구를 수행하였다. 구체적인 연구수행 방법은 다음과 같다.

1. 연안어장 퇴적물의 물리·화학적인 기초성상 조사

가. 대상어장 선정 및 준설퇴적물 시료 채취

연안어장 준설퇴적물의 처리 및 재활용 연구를 위한 대상 어장은 접근 및 시료 채취의 용이성 등을 고려하고 본 연구의 참여기업인 피조개 양식수협외의 관계자와 협의하여 진해만 인근의 피조개 양식어장 2지점을 선정하였다. 어장 퇴적물의 물리·화학적 기초성상조사를 위한 시료는 연구대상으로 선정된 진해만 부근 연안어장 2개소에서 2003년 12월 17일, 12월 31일 그리고 2005년 2월 1일에 각각 채취하였다. 2003년 12월 17일의 어장 퇴적물의 채취시에는 강풍으로 인해 준설퇴적물 채취기를 사용한 시료채취의 어려움이 있었다. 따라서, 2003년 12월 31일부터는 용이한 준설퇴적물 채취를 위하여 준설퇴적물 장비를 갖춘 준설퇴적물 선을 이용하였다.

나. 어장 준설퇴적물의 물리·화학적 기초성상 분석

채취된 시료는 지체없이 실험실로 이송하여 환경오염공정시험법의 각 항에 규정된 방법과 시료 보관방법에 따라 고정하고 COD, NO₃-N, NO₂-N, TKN, TP 등을 분석하였다. Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn 등의 중금속은 표 3-1-1에서 제시한 EPA 3051 방법으로 전처리 후 AAS(AAS-9200A)로 분석하였다. 준설퇴적물 내 잔류하고 있는 중금속 농도는 퇴적물 0.5g과 HNO₃ 10mL를 용기에 넣은 후 microwave (Q45 Enviroprep)를 아래에 제시한 조건에서 조사하여 전처리 한 후 AAS (AAs-9200A)로 분석한다. 난분해성 유해오염물질은 EPA 1668 방법을 근간으로 분석(HRGC/HRMS, Agilent 6890GC/ JMS 700D MS)를 이용하여 DLPCBs를

분석하였으며, PAHs는 Agilent 6890 GC/5973N MSD (30m long, 0.32 mm inner d, 1.0 μ m film t, Supelco)으로 분석하였다. PCDDs/DFs 분석은 Agilent 6890 GC/JMS 700D MS with column of SP-2331 (60m l, 0.25 inner d, 0.25 μ m film t, Supelco) for DDs/DFs and of DB-5MS (60 m l, 0.25 μ m film t, J&W)을 이용하였다. 준설 퇴적물 내 유해물질 추출하기 위해서 SD Extraction Method (His et al., 1997)에 의해서 추출하였다. 준설퇴적물과 황토의 표면은 SEM와 XRD를 이용하여 분석하였다. 준설 퇴적물 내 유해물질 추출하기 위해서 SD Extraction Method (His et al., 1997)에 의해서 추출하였으며, SDM에서오는 추출을 저하문제를 극복하기 위해서 건조저질:용매 (1:1/g/g)를 8시간 vortex시킨 후, 원심분리 (3000rpm) 후 상등액 사용하였다. 실험실 사육용 시약은 상용 Benzo(a)pyrene (Sigma)을 사용하였다. 준설 퇴적물과 황토의 표면 분석에 사용한 시료는 다음 방법으로 준비하였다. 먼저 각각 50g의 황토와 연안저질토를 서늘하고 통풍이 잘 되는 곳에서 건조하였으며, 건조한 황토와 연안저질토를 각각 미세하게 분쇄하였다. 분쇄한 시료를 도가니에 나눠서 주입한 후 전기로에서 500 ± 50 °C에서 1시간동안 유기물을 제거하고 시료가 균일해지도록 각각 잘 혼합하였다. 표면특성 조사를 위한 전자현미경 촬영을 위해서는 미세하게 분쇄된 소량의 시료를 Holder에 끌고루 놓은 뒤 Carbon tape를 붙여 놓고 진공상태에서 코팅하였다. 코팅된 Holder를 기기에 넣고 Manual에 따라 SEM을 찍었다. XRD 분석을 위하여 미세하게 분쇄된 소량의 시료를 유리 Holder에 넓게 퍼지도록 올려 놓았다. 위에 유리 Holder를 하나 더 놓고 압력을 가하여 시료가 떨어지지 않게 한 뒤 세로로 세워서 기기에 넣고 Manual에 따라 XRD를 찍었다.

표 3-1-1 Microwave 의 작동 조건 (EPA 3051 방법)

stage	power (max)	power(%)	Ramp (min)	pressure	Temperature (℃)	hold(min)
1	1200W	100	2:00	300	160	0:00
2	1200W	100	3:00	300	175	5:00

다. 준설퇴적물의 효율적 조대물 전처리 기술연구

진해만 연안어장에서 채취한 퇴적물에 함유된 이물질들의 종류 및 형태, 크기 등의 물리적 특성을 조사하였다. 또한, 다양한 크기의 망목을 가진 체로서 여과실험을 수행하였다. 여과 실험 수행결과를 종합하여 준설퇴적물로부터 조대물질의 효율적 제거가능성을 평가 하였다.

2. 준설퇴적물에 함유된 유기오염물질 안정화공정개발

가. 연안어장 준설퇴적물에 함유된 유기오염물질의 분해 특성 연구

어장 준설퇴적물에 함유된 유기오염물질의 분해 공정 설계 및 운전인자를 얻기 위한 연구는 호기성 회분식 조건에서 수행하였다. 준설퇴적물에 함유된 유기오염물질의 생분해도에 미치는 식종의 영향과 온도의 영향을 평가하였으며, 분해도 향상을 위해 초음파 전처리의 영향을 살펴보았다. 이때 초음파 발생장치에서 초음파의 강도는 최대 출력값의 0~70% 범위에서 수행하였으며, 각각의 실험에서 투입된 에너지 값을 기록하였다(표 3-1-2). 준설퇴적물의 생분해도 평가 및 향상 방안 도출실험에서는 사진 3-1-1에서 보는바와 같이 호흡률측정기 (AER 204)를 이용하였다. 한편, 준설퇴적물에 함유된 유기물의 안정화를 위해서는 우선 유기물을 어느 정도까지 분해 및 안정화시켜야 하는가를 결정할 필요가 있다. 준설퇴적물 중 유기물 부분을 구성하고 있는 여러 성분을 구분하고 각각의 분해정도를 검토하여 준설퇴적물이 안정화되었음을 판단할 수 있는 최소 분해율에 대한 개략적인 윤곽을 잡을 수 있다. 토양과 유사한 연안 저질인 특성을 고려하여 토양의 분별 정량법에 준하여 실험하였으며, 실험방법은 그림 3-1-1과 같다. 연안어장에서 채취된 준설퇴적물의 풍건시료에 대해 4회 반복(quadruplicate) 시험하였으며, 유기물질의 분별 정량을 위해 연속 추출법을 이용하였다. 가장 대표적인 유기물 분류법은 탄수화물, 단백질, 지방 등으로 분류하는 방법이며, 일반적으로 토양의 경우 함유된 유기물은 탄수화물 성분을 보다 세분하여 열수 추출 총당(total sugar in hot water extract), 헤미셀룰로스(hemi-cellulose), 셀룰로스(cellulose), 리그닌(lignin), 부식질(humus) 등으로 분류한다. 준설퇴적물의 경우 유기물을 분별 정량한 사례가 없는 반면, 토양과 유사한 연안 저질인 특성을 고려하여 토양의 분별 정량법에 준하여 실험하였으며, 실험방법은 다음과 같다(그림 3-1-1). 먼저 풍건 시료 약 7g 정도의 무게를 칭량한 후 Soxhlet에서 에테르 250mL를 가하여 24시간 지질을 추출한 후 지질-에테르 혼합용액의 80℃ 건조 전후 무게차로부터 지질 함량을 측정하였다. 여과지(Thimble Filter)속에 들어 있는 시료를 다시 상온에서 건조시키고 정확히 칭량한 후 1000mL 둥근 플라스크에서 증류수 500mL와 함께 2시간동안 가열하여 총 당을 추출하였다. 상등액을 원심분리 및 여과하여 고체 시료로부터 분리해낸 후 TOC 함량을 측정하였다.

표 3-1-2 초음파 전처리 영향 실험 조건

Trial	Amplitude (%)	Energy Input(J)	Sample volume (ml)
0 %	0	0	100
30 %	30	2,033	100
50 %	50	7,494	100
70 %	70	12,847	100



사진 3-1-1 호흡률측정기 AER 204

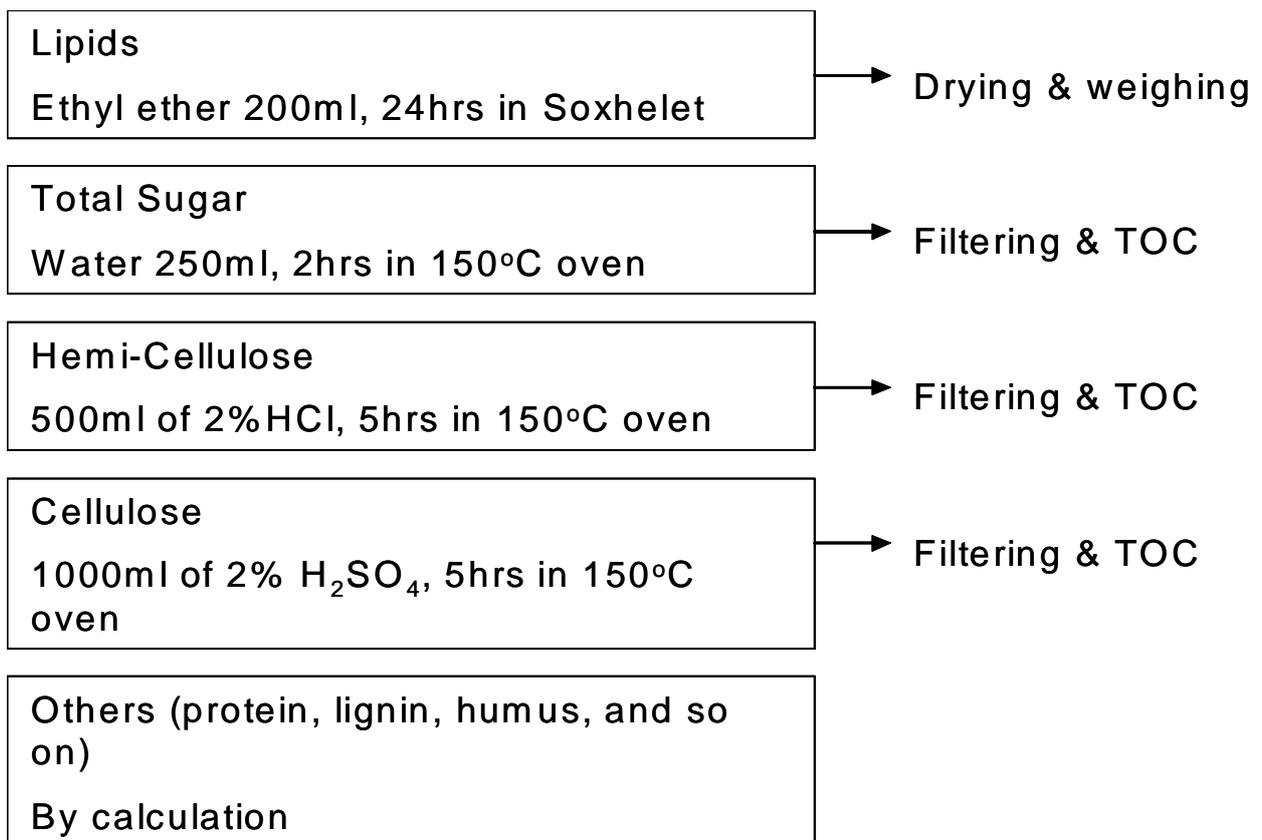


그림 3-1-1 유기물 분별 정량 절차

나. 준설퇴적물에 함유된 유기오염물질의 안정화/숙성공정 연구

준설퇴적물에 함유된 유기물은 그 농도에서 차이가 있었으나 하폐수처리 과정에서 발생하는 슬러지와 그 성상이 유사하므로 하수슬러지에 적용되는 호기성 소화공정을 이용하여 안정화가 가능할 것으로 기대되었다. 본 연구에서는 하수처리 슬러지의 호기성 소화공정과 구별하기 위하여 슬러리상 안정화로 공정을 명명하였으며 실험실 규모의 회분식 슬러리상 안정화 반응기(사진 3-1-2)를 운전하였다. 적절한 혼합을 위하여 요구되는 고행물 농도를 평가하기 위하여 준설퇴적물과 증류수의 중량 혼합비를 각각 1:2와 1:5로 변화시켜 비교 실험하였다. 한편 사진 3-1-3과 같이 고안된 반응기에서 호기성 고상 안정화 반응의 타당성을 검토하였다. 준설퇴적물과 목편(wood chip)을 혼합하여 반응기에 채우고 공기를 공급하며 혼합물의 온도변화와 배가스 이산화탄소 농도를 측정하였으며 실험은 혼합물의 수분함량이 49.5%와 54.4%가 되도록 혼합비를 변경시켜가며 수행하였다(표 3-1-3).



사진 3-1-2 혐기/호기 겸용 생물반응기



사진 3-1-3 고상 안정화 반응기

표 3-1-3 고상 안정화 실험 조건

	준설퇴적물 (kg)	목편 (kg)	혼합물 총중량 (kg)	수분함량 (%)
Run 1	6.64	2.96	9.60	49.5
Run 2	9.65	2.59	12.24	54.4

다. 준설퇴적물에 함유된 유기오염물질의 안정화/숙성공정 현장 적용성 연구

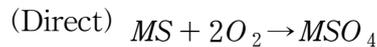
선행 연구에서 유기오염물질의 안정화 공정의 가능성을 확인하였으므로 그 다음 단계로 본 공정의 현장 적용성을 검토할 필요가 있었다. 운전의 편이성 및 안정성 관점에서 현장에서는 회분식 공정보다는 연속식 공정의 적용이 바람직하므로 본 연구에서는 연속식 안정화 반응기의 운전을 통해 현장에 적용 가능한 공정을 개발하고자 하였다. 실험 방법은 사진 3-1-4와 같이 고안된 연속식 안정화 반응기에 슬러지를 채우고, 준설퇴적물과 증류수를 1 : 2의 비율로 혼합한 슬러리를 반응기에 주입하는 연속식 운전으로 160일간 반응시켰다. 2개의 반응기를 운전하여 각 반응기의 수리학적체류시간(HRT, hydraulic retention time)을 각각 2일과 5일로 유지함으로써 HRT의 영향을 평가하였다. 실험에 사용된 슬러리는 하수처리장에서 채취한 반송슬러지였으며 준설퇴적물 자체의 고형물 함량이 높아 완전 혼합형 반응기 조건을 유지하기 위해서 퇴적물을 희석하였다.



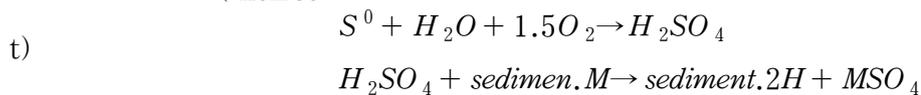
사진 3-1-4 연속식 안정화 반응기

3. 연안어장 준설퇴적물의 중금속 생물침출 기술연구

어장 준설퇴적물에 함유된 중금속은 기존의 오염토양 처리에 널리 사용하여 오던 화학적 추출, 열처리/고형화 등과 같은 물리화학적 또는 생물학적인 방법에 의해 처리될 수 있다. 그러나, 오염토양 또는 준설퇴적물로부터 물리화학적 방법을 이용한 중금속의 침출은 고가의 비용이 소요되며, 기술적으로 복잡한 한계를 가지고 있다. 이에 반해 최근에 연구되기 시작한 중금속의 생물침출법은 기술적으로 단순하며, 경제적이며, 효율적인 방법으로 평가되고 있다. 생물학적인 중금속의 침출은 박테리아의 대사에 의해 직접 또는 대사산물에 의한 간접침출로 구분되며, 주요기작은 다음 식과 같다.



(Indirec



생물침출공정에 관여하는 주요 박테리아는 *Thiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillua thiooxidans* 및 *Thiobacillus thioparus* 등의 chemolithotrophic bacteria 들로서, 이들은 환원된 형태의 황을 황산으로 산화시켜 pH를 감소시킨다. 생물침출공정의 성능은 다양한 물리, 화학, 생물학적 운전인자들에 의해서 영향을 받는다. 따라서, 생물침출공정의 최적화를 위해서는 이러한 인자들의 영향에 대한 구체적인 이해가 중요한 사항이다. 오염 준설퇴적물로부터 중금속의 침출에 참여하는 박테리아는 환원된 형태의 황화합물을 에너지원으로 이용하고 고농도의 수소이온 및 중금속환경에서 견딜 수 있다. 따라서, 생물침출공정에서 황은 *thiobacilli*를 위한 기질로서 외부에서 첨가될 수 있으며, 산의 생성과 pH는 첨가되는 황의 종류 및 양에 의해 영향을 받는다. 그러나, 첨가된 황이 완벽히 산화되지 않고 잔류하는 경우 최종 처분시 준설퇴적물을 재산성화시킬 수 있다. 따라서, 생물침출공정에서 첨가되는 황의 종류 및 농도를 최적화할 필요가 있다. 본 연구에서는 준설퇴적물의 중금속을 제거하기 위한 실용 생물침출공정을 개발하기 위하여 회분식실험을 통하여 산의 생성, pH 감소 및 중금속의 용출에 대한 첨가되는 황의 종류 및 농도의 영향을 평가하였다. 또한, 회분식 실험결과를 바탕으로 하여 어장 준설퇴적물에 함유된 중금속을 연속적으로 제거하기 위한 수정 연속회분식 반응조를 고안하여 그 성능을 평가하고 설계 및 운전인자를 확보하였다.

가. 중금속의 회분식 생물침출 실험

연안어장 준설퇴적물에 함유된 중금속의 효율적 생물침출을 위해 필요한 황의 종류 및 주입량을 결정하기 위한 실험을 회분식으로 수행하였다. 실험을 위하여 1,000mL 부피의 유리용기에 12g의 준설퇴적물을 주입하고, 생물침출 박테리아인 *Thiobacilli*의 에너지원으로 FeS, S, FeSO₄를 황을 기준으로 각각 0.6g(0.1%), 1.8g(0.3%), 3g(0.5%) 및 4.8g(0.8%)을 주입하였으며, 해수를 주입하여 총부피가 600mL가 되도록 하였다. 또한, 황화합물을 전혀 주입하지 않은 용기는 별도로 준비하여 대조구로 사용하였다. 준비된 용기는 30 ± 2°C 압조건에서 180rpm으로 진탕배양 하였다. 배양이 진행되는 동안 간헐적으로 유리용기 내용물을 채취하여 pH, ORP, SO₄⁻², 중금속 등의 변화를 관측하였다. 이때 pH와 ORP는 전극법으로 측정하였으며, SO₄⁻²는 분광법으로 그리고 중금속은 “3-1-1-나”절에서 제시한 방법으로 AAS를 이용하여 분석하였다.

나. 중금속 제거를 위한 수정 연속회분식 공정 연구

준설퇴적물에 함유된 중금속을 연속적으로 제거하기 위하여 수정 연속회분식 공정을 고안하였다. 이 공정은 아래의 그림 3-1-2의 개략도에서 보는 바와 같이 공기펌프, 생물침출박테리아 (*Thiobacilli*)의 에너지원 공급조, 유효용량이 4L인 생물침출 반응조, 침전조 및 폐수저장조로 구성하였다. 초기운전시 농아 배양한 생물침출 박테리아를 별도로 식종하지 않았으며, 준설퇴적물은 200mesh 공극의 체로 거른 뒤 주입하였다. 그러나, 생물침출 박테리아의 에너지원을 공급하여 이들의 활성을 유도하기 위하여 운전기간 중 FeSO₄와 유황을 S를 기준으로 각각 0.15%씩 해수에 용해시켜 에너지원 저장조에 저장하였으며, 차후에 FeSO₄만을 S를 기준으로 각각 0.15%씩 해수에 용해시켜 에너지원 저장조에 저장하였다. 에너지원은 저장조로부터 정량펌프를 이용하여 2L/d의 유량으로 생물침출조에 연속공급하였다. 또한, 생물침출조의 DO가 3mg/L 이상의 호기조건을 유지하도록 하기 위하여 공기펌프를 이용하여 폭기하였으며, 생물침출조를 항온조에 설치하여 내용물의 수온이 25 ± 2°C가 유지되도록 하였다.

실험이 진행되는 동안 정상상태는 매일 유출폐수를 채취하여 pH와 ORP를 측정 후 그 경과가 안정화 되었을 때로 하였다. 초기운전시 4일 동안은 생물침출 박테리아에 대한 준설퇴적물의 독성과 안정적인 우점화를 위해 준설퇴적물을 13g/day의 0.25% 농도로 투입하였다. 정상상태에 도달한 이후, 준설퇴적물의 투입량은 함수율을 고려하여 32.79g/day, 103.6g/day, 207.2g/day로 각각 0.65%, 2%, 4%의 단계별 농도로 나누어 실험하였다. 운전기간동안 생물침출조 및 유출폐수, 침전조에 침전된 준설퇴적물의 시료를 채취하여 pH, ORP 등의 변화를 관측하고, 준설퇴적물의 투입량에 따른 중금속의 침출성능을 평가하였다. 이때 pH와 ORP는 전극법으로 측정하였으며, 중금속은 “3-1-1-나”절에서 제시한 방법으로 AAS를 이용하여 분석하

였다. pH와 ORP는 수정 연속회분식 생물침출공정의 정상상태 확인과 그 변화를 관측하기 위하여 운전기간동안 매일 1회로 유출폐수를 채취하여 전극법으로 측정하였다. Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn, Ni, Mn 등의 중금속은 EPA 3051 방법으로 전처리 후 AAS(AAS -9200A)로 분석하였다. 중금속 용출율은 준설 퇴적물을 원심분리기에 10,000rpm에서 20분간 분리 시킨 후 상등액을 0.45 μ m 에 여과시켜 AAS(Atomic absorption spectrophotometer)로 분석하였다. 준설 퇴적물 내 잔류하고 있는 중금속 농도는 퇴적물 0.5g과 HNO₃ 10mL를 용기에 넣어 후 microwave (Q45 Enviroprep)로 조사하여 전처리 한 후 AAS (AAs-9200A)로 분석하였다. 침전조에 침전된 준설퇴적물과 처리 전 원시료는 주 1회로 각각 채취하였고, 유출폐수의 상등액은 주 2회로 채취하여 분석하였다.

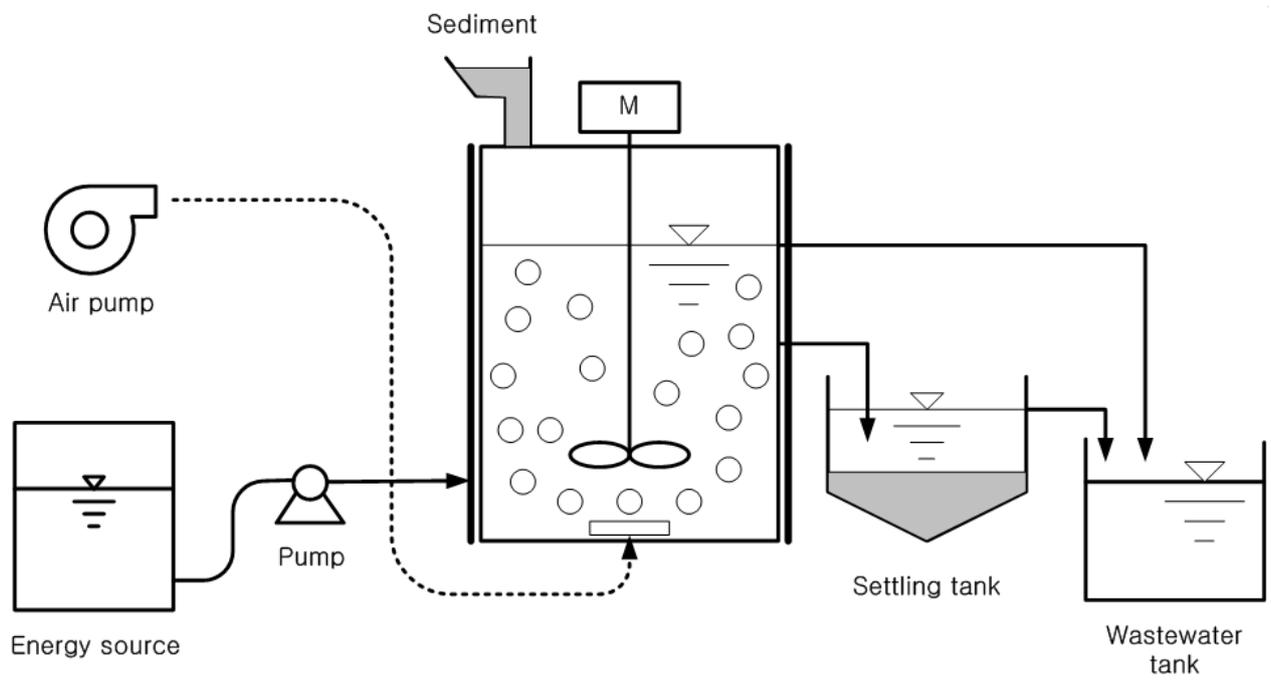


그림 3-1-2 수정 연속 회분식 생물침출공정의 계략도

다. 생물침출 폐수의 물리화학적 처리연구

준설퇴적물의 생물침출공정에서는 중금속 및 유기물을 함유한 상당량의 침출 폐수가 발생한다. 따라서 생물침출공정에서 발생하는 폐수를 표 3-1-4의 법적 폐수배출허용기준 이하로 처리하기 위하여 필요한 중화, 응집, 침전 등에 대한 연구를 수행하였으며, 구체적인 연구방법은 다음과 같다. 먼저 생물침출공정에서 발생하는 폐수의 처리기술에 대한 연구를 위하여 먼저 폐수의 SS, COD, T-N, T-P, 중금속(Pb, Cu, Cd, Fe, Zn, Mn, Cr)등의 기초성상을 분석하였다. 이때 중금속(Pb, Cu, Cd, Fe, Zn, Mn, Cr)등은 AAS(Atomic absorption spectrophotometer)로 측정하였으며, 나머지 항목은 환경오염공정시험법의 각 항에 규정된 방법에 준하여 수행하였다. 또한, COD는 알칼리도 100℃ KMnO₄법으로 분석하였으며, T-N 분석은 폐수에 함유된 크롬을 고려하여 카드뮴환원법으로 분석하였다.

표 3-1-4 폐수배출허용기준

대상규모	1일 폐수배출량2,000m ³ 이상			1일 폐수배출량2,000m ³ 이하		
항목	BOD (mg/L)	COD (mg/L)	SS (mg/L)	BOD (mg/L)	COD (mg/L)	SS (mg/L)
청정지역	30이하	40이하	30이하	40이하	50이하	40이하
가지역	60이하	70이하	60이하	80이하	90이하	80이하
나지역	80이하	90이하	80이하	120이하	130이하	120이하
특례지역	30이하	40이하	30이하	30이하	40이하	30이하

항목	pH	Cr (mg/L)	Soluble Fe (mg/L)	Zn (mg/L)	Cu (mg/L)	Cd (mg/L)	Pb (mg/L)	Hexa-Cr (mg/l)	Soluble Mn (mg/l)	TN (mg/l)	TP (mg/l)
청정	5.8~6.8	0.5이하	2이하	1이하	0.5이하	0.02이하	0.2이하	0.1이하	2이하	30이하	4이하
가	5.8~6.8	2이하	10이하	5이하	3이하	0.1이하	1이하	0.5이하	10이하	60이하	8이하
나	5.8~6.8	2이하	10이하	5이하	3이하	0.1이하	1이하	0.5이하	10이하	60이하	8이하
특례	5.8~6.8	2이하	10이하	5이하	3이하	0.1이하	1이하	0.5이하	10이하	60이하	8이하

(1) NaOH를 이용한 pH별 처리효율 평가

최적처리능을 나타내는 적정 pH를 알아보기 위해 각 pH 5, 7, 9, 10, 13의 적정 NaOH 주입량 결정을 Jar-test로 실시한 결과 각 pH별로 주입되는 NaOH 량은 pH 5는 17.5mL, pH 7은 21mL, pH 9는 30mL, pH 10은 38.5mL, pH 13은 40mL이고 반응조의 유량은 500mL로 하였다. 급속교반은 150RPM에서 3분, 완속교반은 30RPM에서 30분간 반응시켜 2시간 침전후 상등액을 채취해 각 항목별로 분석을 하였다.

(2) 석회Ca(OH)₂를 이용한 pH별 처리효율평가

석회 첨가방법에는 직접첨가법과 석회유법이 있다. 직접첨가법은 간단한 반면 슬러지의 점성이 높으므로 충분한 혼합이 곤란한 경우도 있다. 한편 석회유법은 석회농도를 10~20%로 조제한 석회유로서 첨가하는 것으로 교반, 혼합이 충분히 이루어질 수 있는 반면 석회의 용해조가 필요하고 또 여분의 수분이 주어지므로 전체의 시설규모가 커지는 결점이 있다. 그러므로 본 실험은 직접첨가법을 사용하여 행하였고 직접첨가법의 단점보완을 위해 충분한 교반을 하였다. 석회를 이용하여 각 pH 7, 8, 9의 적정 석회Ca(OH)₂ 주입량결정을 Jar-test를 실시한 결과 각 pH별로 주입되는 석회Ca(OH)₂량은 pH 7은 0.8g, pH 8은 0.9g, pH 9는 1g이 소요됨을 알수있었고 각 반응조의 유량은 500mL로 하였다. 충분한 교반을 위해 급속교반은 150RPM에서 5분, 완속교반은 30RPM에서 40분간 반응시켜 2시간 침전후 상등액을 채취해 각 항목별로 분석을 하였다.

(3) 황산알루미늄(Al₂(SO₄)₁₄H₂O)을 이용한 처리효율 평가

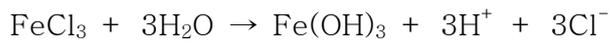
황산알루미늄은 Alum 또는 황산반토로 불리우며 1885년 Rutger대학의 Austen과 Wilber교수가 응집특성에 관한 연구를 발표한 이후 우수한 응집특성과 저렴하고 무독성이며 거의 모든 수종의 탁질에 적합하고 취급이 용이하여 오늘날까지 가장 광범위하게 사용되고 있는 응집제이며 황산알루미늄의 일반적인 적정 pH는 5.5~8.5로 본 연구에는 최적조건으로 예상되는 pH 8로 적용했다.

본 연구에서 폐수에 함유된 중금속과 유기물 및 질소, 인의 농도를 폐수배출허용기준 이하로 처리하기 위하여 그림 3-1-3에서 보는 바와 같은 중화, 급속교반, 완속교반 및 침전조로 구성된 중화-응집침전에 대하여 수행하였다. 이때 급속 및 완속 교반 반응조의 부피는 각각 100 및 1000mL였으며, 침전조의 용량은 2000mL였다. 이 때 급속교반조는 강력한 난류를 유발시켜 응집제와 오염물의 접촉기회를 높이기 위하여 150rpm으로 교반하였으며, 체류시간은 3분으로 운전하였다. 그러나 완속교반조는 플러입자를 형성시키기 위하여 30rpm으로 교반하였으며,

체류시간을 30분으로 운전하였다. 또한 침전조에서는 플러입자들의 침전에 필요한 충분한 시간을 고려하여 체류시간은 1시간으로 운전하였다. 급속 교반조에는 폐수를 33mL/min의 유량으로 주입하였으며, 응집제는 1%의 황산알루미늄($Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$)을 이용하여 분당 9mL 주입하였다. 또한, 0.5N NaOH를 분당 10mL 주입하여 pH 8로 일정하게 유지되도록 하였다. 이는 황산알루미늄($Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$)에 의한 알칼리소모에 따라 알칼리제량이 증가되었기 때문이다. 중화-응집침전공정의 운전조건은 Jar test를 이용하여 회분식 방법으로 결정했으며, 중화-응집침전공정의 처리수는 침전조에서 채취하여 분석결과를 폐수처리공정의 성능 평가에 이용하였다.

(4) 염화제2철을 이용한 처리효율 평가

염화제2철은 암갈색을 띠며 제조방법은 철과 염산을 반응시켜 염화제1철을 만든 후 염소가스로 산화시켜 염화제2철을 만들며 그 응집반응기작은 아래와 같다.



본 연구에서는 Jar-test를 통해 염화제2철의 양을 0.1g/L, 0.3g/L, 0.5g/L 별로 주입하여 최적 주입량을 결정하였다. 알칼리제인 2N-NaOH소요량은 적정 pH 9를 맞추기 위해 25mL, 26.5mL, 27.5mL씩 소요되었고 반응조의 유량은 500mL로 하였다. 급속교반은 150RPM에서 3분, 완속교반은 30RPM에서 30분간 반응시켜 2시간 침전 후 상등액을 채취해 각 분석 항목별로 분석을 하였다.

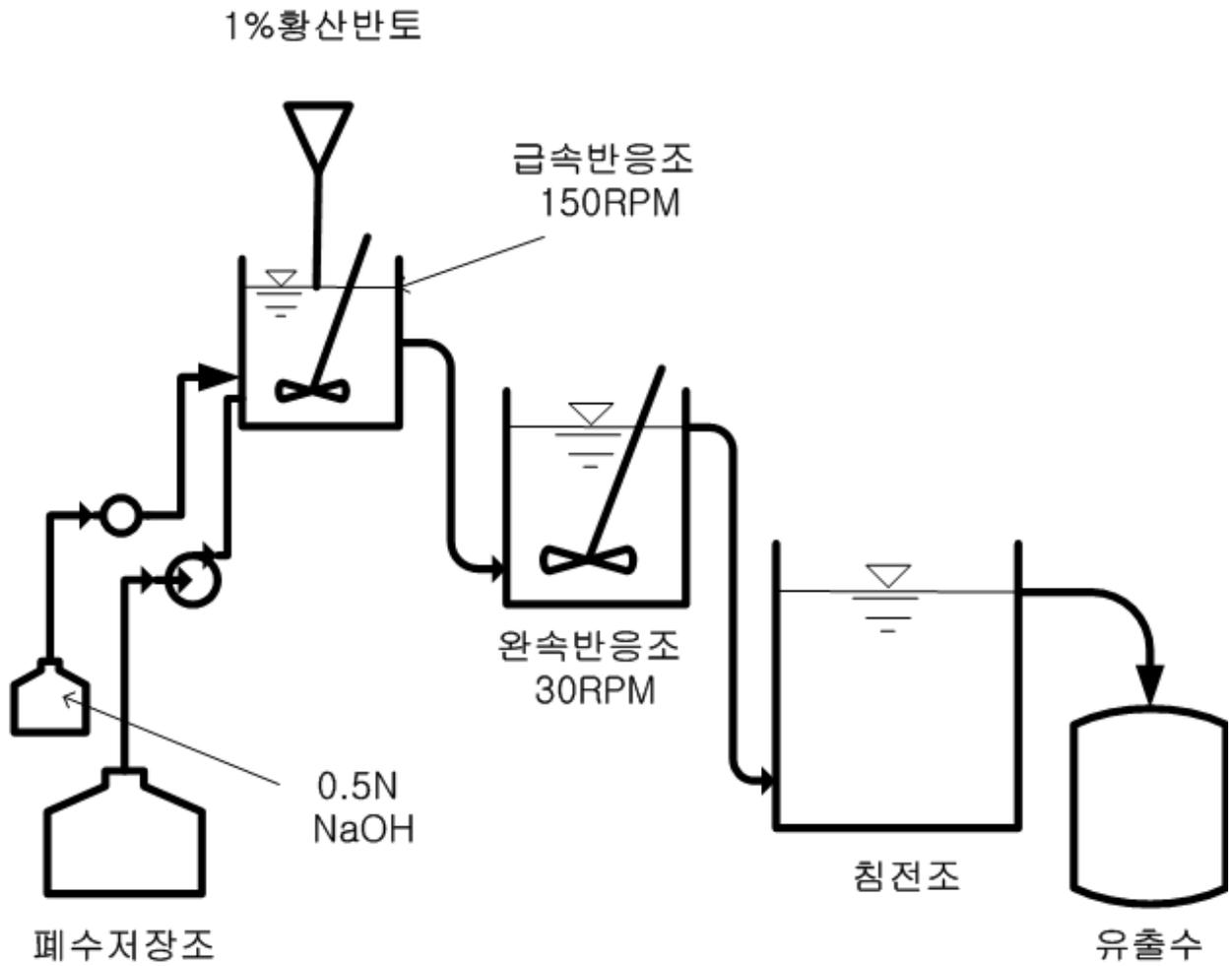


그림 3-1-3 중화-응집침전 공정의 개략도

4. 준설퇴적물의 재활용을 위한 연구

가. 준설퇴적물의 재활용을 위한 개질 및 수질/저질 개선제 연구

(1) 준설퇴적물의 재활용 가능성 조사를 위한 특성분석

연안어장 준설퇴적물을 적조구제물질, 수질 또는 저질 개선제 등으로의 재활용 가능성 여부를 평가하기 위해 사용한 준설퇴적물은 준설퇴적선을 이용하여 진해시의 연안어장에서 2003년 12월에 채취하였다. 또한, 본 연구에서 대조군으로 사용한 황토는 K시, M시에서 지표로부터 60cm 이하의 깊이에서 채취하였다. 각 시료는 그늘지고 통풍이 잘되는 곳에서 상온 건조하여 2mm 체로 거른 후 잘 섞어서 균질화 하였다. 준비된 준설퇴적물과 황토 시료의 표면특성은 전자현미경사진을 이용하여 비교하였다. 또한, 입자의 구성성분을 조사하기 위하여 준설퇴적물과 황토 시료를 XRD 및 EDS를 이용하여 분석하였으며, 양이온교환능력(cation exchange capacity, CEC)은 unbuffered salt extraction 방법으로 측정하였다. pH와 전기전도도를 다음방법으로 측정했다. 먼저, 토양 시료와 초순수의 비율이 1 : 10(질량:질량)이 되도록 혼합하여 1시간동안 진탕해서 5000rpm으로 원심분리 하였다. 이어서 상등액을 0.45 μ m membrane으로 거른 다음 각 값을 측정하였다. 수분함량, 강열감량(Loss on Ignition, LOI)을 측정하였고, 100 μ m, 200 μ m, 2mm의 체를 이용하여 토양시료의 입경분포를 알아보았다.

(2) 다양한 방법으로 전처리된 준설퇴적물의 적조생물 제거 효과검증

(가) 적조 생물의 배양

개질된 준설퇴적물의 효능검증 시험에 사용된 적조 생물은 *Cochlodinium*이며, 표 3-1-5와 같은 최적의 성장 조건에서 배양하였다. 적조 생물의 배양은 원종 배양법과 삼각플라스크 배양법을 사용하였다. 원종 배양법은 멸균한 시험관에 든 증류수를 멸균용기에 모두 버리고 멸균한 시험관에 f/2배지를 넣었다(50mL 시험관에 20mL 정도의 f/2 배지를 넣고, 15mL 시험관에는 약 8mL를 넣음). 국립수산과학원에서 분양받은 *Cochlodinium polykoides*를 시험관에 접종하였으며 원종 배양은 20~25일 사이에 새롭게 접종하였다. 삼각플라스크 배양법은 우선 삼각플라스크(250~300mL) 10개에 증류수 넣고 멸균한 다음 삼각 플라스크 안에 든 증류수를 버린 후 f/2 배양액을 100~150mL정도 넣었다. 전달에 배양한 종을 상층부분만 새 플라스크에 넣어서 접종 (5~10%) 한 후 배양실에서 광주기 14L : 10D로 배양하였다. 여기에 사용한 배지는 f/2(Guillard and Ryther, 1962; Guillard, 1975) 배지를 이용하였다. 이 배지는 1L 플라스크에

950mL 여과(GF/Filter)한 해수와 표 3-1-6의 4가지의 stock solution을 넣은 후 여과한 해수로 1L까지 채운 후 121℃에서 15분간 Autoclave를 돌린 후 충분히 냉각하여서 사용하도록 하였다. 실험에 사용한 적조생물의 개체수는 3000~3500 cell/ml이었다.

표 3-1-5 *Cochlodinium* 배양 조건

조절 인자	조 건
온 도	23℃
조 도	5000lux이상
염 도	33‰
pH	8
광주기	14L:10D
배 지	f/2 배지(Si성분제외)

표 3-1-6 f/2 media 제조방법

Quantity	Compound	Stock Solution	Molar Concentration in Final Medium
1 mL	NaNO ₃	75 g/L dH ₂ O	8.83 x 10 ⁻⁴ M
1 mL	NaH ₂ PO ₄ · H ₂ O	5 g/L dH ₂ O	3.63 x 10 ⁻⁵ M
1 mL	※ ¹ f/2 trace metal solution		-
0.5 mL	※ ² f/2 vitamin solution		-

※^{1, 2} f/2 metal and vitamin Solution(Guillard and Ryther, 1962; Guillard, 1975 참조)

(나) 적조생물 제거효과 검증 실험

다양한 방법으로 전처리된 준설퇴적물과 황토를 대상으로 유해 적조생물 제거효과를 검증하였다. 두 가지 입자크기($< 100\mu\text{m}$, $100\mu\text{m} < f < 200\mu\text{m}$)의 준설퇴적물과 황토(M, K)를 준비해 배양한 *Cochlodinium polykrikoides*를 이용하여 토양의 입자크기가 적조제거율에 미치는 영향, 열처리효과 평가, 첨가제에 의한 영향, 첨가제 주입량에 의한 영향, 첨가제(CaO) 함량의 영향, 적조 분포 깊이에 따른 영향, 적조 분포 깊이에 따른 적조제거효율의 차이 등의 다양한 연구로 유해 적조생물 제거효과를 검증하였다. 먼저 토양의 입자크기가 적조제거율에 미치는 영향을 알아보기 위해 두 가지 입자크기($< 100\mu\text{m}$, $100\mu\text{m} < f < 200\mu\text{m}$)의 준설퇴적물과 황토(M, K)를 준비했다. 배양한 *Cochlodinium polykrikoides*를 4개의 비커에 100ml씩 각각 넣고 S/R(Sedgwick-R after) Chamber에 4회 분취하여 실험 전 *Cochlodinium polykrikoides*의 개체수(cell/ml)를 확인하였다. 준설퇴적물과 황토의 주입량은 100ml에 1g(1%)으로 하였다. 3개의 비커에 준설퇴적물, M 황토, K 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*의 개체수(cell/ml)를 확인하였다. 또한, 열처리효과를 평가하기 위하여 $100\mu\text{m}$ 이하, $100\mu\text{m} < f < 200\mu\text{m}$ 크기의 준설퇴적물과 동일크기의 열처리(90°C , 1시간)한 준설퇴적물을 가지고 앞의 “토양 입자 크기” 실험에서와 같은 방법으로 적조제거실험을 실시했다. 첨가제에 의한 영향실험에서는 $100\mu\text{m}$ 이하의 준설퇴적물을 사용했고, MgO와 CaO를 첨가제로 썼다. 각 첨가제와 준설퇴적물을 일정비율(1 : 4)로 혼합해서 적조제거실험에 사용했다. 주입량, 방법 등은 앞의 “토양 입자 크기” 실험과 동일하다. 주입량에 의한 영향 실험에서는 $100\mu\text{m}$ 이하의 준설퇴적물과 토양을 사용했고, 100ml에 토양주입량을 0.4g, 0.6g, 0.7g, 1.0g으로 변화시키면서 앞의 “토양 입자 크기” 실험에서와 같은 방법으로 실험했다. 첨가제(CaO) 함량의 영향을 평가하기 위하여 $100\mu\text{m}$ 이하의 준설퇴적물과 황토를 가지고 본 실험을 실시했고, 주입량은 0.6g/100ml로 고정시켰다. CaO 함량을 5%, 10%, 20%로 변화시키면서 앞의 “토양 입자 크기” 실험에서와 같은 방법으로 적조제거실험을 실시했다. 적조 분포 깊이에 따른 영향을 평가하기 위하여 $100\mu\text{m}$ 이하의 준설퇴적물, 황토, 생물침출준설퇴적물, 열처리한 준설퇴적물을 사용했고 주입량은 1g/100ml로 고정시켰다. 적조 분포 깊이에 따른 적조제거효율의 차이를 알아보기 위하여 5cm, 17cm, 29cm 깊이의 용기를 준비하여 배양한 적조생물을 용기의 정해진 부피만큼 넣어서 앞의 “토양 입자 크기” 실험에서와 같은 방법으로 적조제거실험을 실시했다.

(3) 준설퇴적물의 연안수질 수질 개선효과 평가

열처리한 준설퇴적물과 황토의 연안 수질개선효과를 비교평가하기 위하여 질산염과 정인산염을 대상으로 다양하게 전처리된 준설퇴적물과 황토의 흡착특성을 비교 평가하였다.

(가) 흡착제의 흡착성능 비교

흡착실험에는 200 μ m 이하의 준설퇴적물과 황토를 사용하였으며, 온도는 20 $^{\circ}$ C를 유지하였다. 실험에 사용할 NO₃⁻와 PO₄³⁻의 농도가 100 μ M 이하로 매우 낮으므로 준설퇴적물, 황토, 첨가제 자체로부터 용출되는 NO₃⁻와 PO₄³⁻의 양을 먼저 분석하였다. 준설퇴적물, 열처리한 준설퇴적물, K황토, 열처리한 K황토, M황토, 열처리한 M황토, MgO, CaO 등의 시료를 공정시험법에 따라 NO₃⁻와 PO₄³⁻의 농도를 측정하였다. 50 μ M, 100 μ M NO₃⁻, PO₄³⁻용액을 다양한 흡착제와 반응시켜 흡착성능을 비교하는 실험을 수행하였다. 50mL vial 9개를 준비한 후 blank 이외의 8가지 시료(준설퇴적물, 열처리한 준설퇴적물, K황토, 열처리한 K황토, M황토, 열처리한 M황토, MgO, CaO) 2g씩을 각 vial에 넣고 초순수 20mL씩을 각각 넣었다. 나머지 1개(Blank)의 vial에는 초순수만 넣었다. 4시간 동안 300rpm에서 진탕하고 원심분리(5000rpm) 한 후 0.45 μ m membrane으로 여과해서 공정시험법에 의해 NO₃⁻와 PO₄³⁻의 농도를 측정하였다. 50 μ M, 100 μ M NO₃⁻, PO₄³⁻용액을 다양한 흡착제와 반응시켜 흡착성능을 비교하는 실험을 다음과 같이 수행하였다. 50ml vial 19개를 준비한 후, 18개의 vial에 표 5.17에 열거한 흡착제를 각각 2g씩 넣고 50 μ M KNO₃ 용액 20ml씩을 넣었다. 나머지 1개(Blank)의 vial에는 KNO₃ 용액만 넣었다. MgO와 CaO가 첨가되는 경우는 토양을 1.6g, 첨가제를 0.4g 섞어서 흡착제가 총 2g이 되도록 했다. 4시간 동안 진탕(300rpm)해서 원심분리(5000rpm)한 후, 0.45 μ m membrane으로 여과해서 NO₃⁻ 농도를 공정시험법에 따라 측정하였다. PO₄³⁻ 제거 실험에서는 50 μ M KH₂PO₄ 용액 20ml를 사용하였으며 NO₃⁻와 동일한 방법으로 실험을 수행하였다. 또한 100 μ M NO₃⁻, PO₄³⁻ 용액을 이용한 실험도 용액의 농도만 달리하고 나머지는 앞과 동일하게 실시했다.

(나) 흡착 반응속도

NO₃⁻ 용액의 초기농도를 두 가지(100 μ M, 10mM as N)로 조절하여 흡착 반응속도 실험을 각각 수행하였다. 토양시료 2.5g(100 μ m < f < 200 μ m)과 각 NO₃⁻ 용액 25mL을 7개의 200mL 삼각플라스틱에 주입하여 총 14개의 플라스크를 동시에 10, 30, 40, 60, 80, 100, 120분간 교반하였다(25 $^{\circ}$ C). 현탁액을 원심분리하여 상등액을 0.45 μ m 여과막으로 거른 후 공정시험법을 이용해서 NO₃⁻ 농도를 측정하였다. PO₄³⁻ 용액의 초기농도를 두 가지(100 μ M, 10mM as P)로 조절하여 흡착 반응속도 실험을 수행하였다. 나머지 자세한 실험과정은 NO₃⁻ 용액을 가지고 실시한 실험에서와 같다.

(다) 등온 흡착 특성

세 가지 온도(10℃, 25℃, 40℃)에서 등온흡착 실험을 실시하였다. 각 온도 조건에서 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. 등온흡착 실험을 하기 위해, 먼저 앞에 제시된 11 가지 농도의 NO_3^- 용액을 준비하였다. 토양시료와 각 농도의 NO_3^- 용액을 1 : 10의 비율(2.5g : 25ml)로 200ml 삼각 플라스크에 넣은 후, 2시간 동안 반응시켜 평형에 이르도록 하였다. 평형에 도달하는 충분한 반응시간은 흡착 반응속도 결과를 근거로 하여 선택하였다. 0.45 μm 여과막으로 거른 다음 여과액 중의 NO_3^- 농도를 공정시험법을 이용해서 측정하였다. PO_4^{3-} 용액의 초기 농도를 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.

(라) pH에 따른 흡착특성 변화

NO_3^- 흡착에 있어서 pH 영향을 알아보기 위하여 용액의 pH를 2~12 사이로 조절하여 실험했다. NO_3^- 용액의 초기농도를 세 가지(100 μM , 1mM, 10mM as N)로 조절하여 실험했다. NO_3^- 용액의 pH는 HCl과 NaOH를 사용하여 조절하였다. 모든 흡착반응을 25℃에서 2시간 동안 진행했다. 나머지 자세한 실험과정은 “등온흡착”실험에서 기술한 바와 같다. 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.

5. 준설퇴적물의 재활용을 위한 해양생물 위해성 평가

가. 준설퇴적물의 저질개선제로 재활용하기 위한 독성학적 특성 조사

연안 수질 또는 저질 개선제의 위해성 평가에 앞서 어장 준설퇴적물의 독성학적 특성조사가 먼저 선행되어야 한다. 준설퇴적물의 독성학적 특성이 선행되어야만 저질 개선제의 필요 여부를 판단 할 수 있으며 저질의 독성학적 특성에 맞는 개선제를 개발 할 수 있기 때문이다. 본 연구에 사용한 연안저질 준설퇴적물은 진해만 인근 어장의 준설퇴적물을 이용하였으며, 준설퇴적물에 함유된 대표적 유기독성오염물질의 물리화학적 특성은 표 3-1-7과 같다. 연안 수질 또는 저질 개선제의 독성학적 특성을 연구하기위해 본 연구에서는 인공종묘생산을 위한 참굴(Pacific oyster, *Crassostrea gigas*) 모패를 사용하였으며, 배우체는 정상개체에서 stripping method에 의해 추출된 것을 사용하였고, 모패기원 스트레스용 배우체는 실험실 사육 결과 나온 개체에서 분리하였다(표 3-1-8). 이 개체를 준설퇴적물 내의 유해물질을 추출하여

직접, 간접적으로 노출을 시켰다. 직접 노출은 준설퇴적물 시료를 0, 5, 10, 20, 50, 100%로 희석하고 각 농도에서 배우체를 수정시킨 후 각각 0, 5, 10, 20, 30, 60분간 노출시킨 후 배발생을 확인하였고, 확인은 배발생기간 26시간을 거쳐 실시하여 D유생기의 정상개체 출현율과 생존율을 구하였다. 또한, 간접노출 굴을 정량화된 스트레스 (Benzo(a)pyrene 노출)에 노출시킨 후, 스트레스에 대한 반응기작 (kinetics)을 설정하였다. 스트레스 요인은 BaP로 하며, *Isochrysis galbana*, *Tetraselmis suecica*, *Paeodactylum tricornutum*, *Chaetoceros gracilis*를 BaP 농도 (0, 50, 500, 5000ng/g)에 5시간 축적 (adsorption/absorption)시킨 후 굴에 투여함으로써 먹이생물이 BaP 전달요소 (vector)가 되게 하였다. 이때 먹이생물공급은 농도별 먹이생물 20L/100L 사육수로 하였다.

표 3-1-7 대표적 유기오염원인 PAHs (polyaromatic hydrocarbons)의
특성 중 해양환경에서 저질에 강한 침착성을 보이는 화학적 특성

PAH	No. rings	^a Mp (°C)	^b Bp (°C)	^c Sol (mg/L)	^d LogK _p	Vapour pressure
pHenanthrene	3	101	340	1.29	4.46	6.8× 10 ⁻⁴
Anthracene	3	216	340	0.07	4.45	2.0× 10 ⁻⁴
Fluoranthene	4	111	250	0.26	5.33	6.0× 10 ⁻⁶
<i>Benz[a]anthracene</i>	4	158	400	0.014	5.61	5.0× 10 ⁻⁹
<i>Pyrene</i>	4	149	360	0.14	5.32	6.8× 10 ⁻⁷
<i>Chrysene</i>	4	255	488	0.002	5.61	6.3× 10 ⁻⁷
<i>Benzo[a]pyrene</i>	5	179	496	0.0038	6.04	5.0× 10 ⁻⁷
<i>Dibenz[a,h]anthracene</i>	5	262	524	0.0005	5.97	1.0× 10 ⁻¹⁰
<i>Benzo[g,h,i]perylene</i>	6	222	-	0.0003	7.23	1.0× 10 ⁻¹⁰
<i>Indeno[1,2,3-c,d]pyrene</i>	6	163	536	0.062	7.66	1.0× 10 ⁻¹⁰

(^aMp: melting point, ^bbp:boiling point, ^cSol: aqueous solubility, ^dlog K_p: logarithm of the octanol:water partitioning coefficient)

표 3-1-8 실험실 사육조건 참조

수질	BaP 노출 (4주간)	온도상승조절 (5일간)	정화 및 성숙유도 (각각 4주간)
수온 (°C)	11~14 (± 0.5)	2°C/일	25 (± 0.5)°C
비중	1.0268~1.0274	1.0268~1.0274	1.0268~1.0274
환수율 (L/시간)	500	400	300

나. 준설퇴적물이 양식생물 배발생에 미치는 위해성

오염이 진행된 연안의 퇴적물을 채취하여 처리하는 일은 해양환경공학의 주요한 연구분야를 형성하고 있다. 이러한 연구는 기수 및 연안 중 인간활동에 영향을 많이 받는 곳을 대상으로 퇴적물의 화학적 성분을 분석하고, 생물의 위해성을 평가하는 일이 선행된다. 생물의 위해성을 평가하는 데는 여러 생물이 대상으로 취급되고 있으며, 대표적으로 amphipods (등각류 무리), polychaetes (환형동물 무리) 및 패류가 있다(Geffard et al., 2004). 이 중 패류는 특히 유용한 생물로 취급되고 있으며, 이것은 패류가 여과섭식의 섭이를 하는 것과 관련이 있다. 패류를 환경오염에 대한 생물위해성 평가의 연구대상으로 하는 데는 대부분의 유기오염물질은 독성이 강할수록 강한 소수성 (hydrophobicity)를 보이고, 따라서 생물체 및 유기물에 강하게 침착하는 특성이 있어 여과 섭식성 생물은 어류나 기타 생물체에 비해 쉽게 오염원에 노출되는 경향이 있기 때문이다. 다시 말해 생체량에서 타 생물군에 비해 월등한 부분을 차지하는 유기물과 플랑크톤은 유기오염의 주요 흡착부분을 형성하고 이를 여과섭식동물이 섭취하게 된다는 것이다 (Mailhot, 1987; van der Ooster et al., 1988; Rasmussen et al., 1990). 이러한 원인으로 많은 실험실 연구가 플랑크톤을 매개로 하여 오염원의 위해성 평가실험을 하고 있고 (Geffard et al., 2002a,b; Wang, 1998; Akcha, et al., 1999; Chu et al., 2000, 2003), 본 연구에서는 패류의 모패에 대해 플랑크톤을 매개로 하여 개질처리된 준설퇴적물에 함유된 오염원의 위해성 평가실험을 하였다.

다. 준설퇴적물이 양식생물의 생식에 미치는 위해성

준설퇴적물의 위해성 평가는 저질 자체의 영향을 통해서 현장감(environmental realism)을 높이므로 특정 중요 종 (priority species)을 대상으로 인위적인 접근으로 위해성을 평가하였다 (Okay et al., 2000; Chu et al., 2002, 2003; Geffard et al., 2004; Jo et al., 2004). 이 경우 대부분은 특정종을 대상으로 한다. 보다 특이적인 방법으로 BaP가 성체의 생식에 미치는 영향을 보았다. 많은 패류에 유해물질의 생체내 축적은 지속적으로 나타나며, 본 연구에서는 농도별로 상한치가 있어 kinetic profile은 plateau를 형성하고 있었다. 즉 고농도에서는 초기 상한치를 보여 이후 소위 steady state concentration의 양상을 보였다. Steady state concentration의 강도와 지속시간은 환경독성학의 연구에서 생물의 생리적 저해에 미치는 중요한 요인으로 알려져 있다. 먹이는 국립수산과학원 먹이공급 기준을 따랐고, 이러한 기준으로 먹이는 각 symbol에 주어진 수치의 농도에 5시간 노출후 먹이는 먹이 백타법을 사용하였다. 이러한 성체의 kinetics를 기초로 하여 생리적 반응을 혈액세포의 전자적 활력특성인 NRR을 측정하였다.

라. 준설퇴적물이 양식생물의 유생성장에 미치는 위해성

저질 오염물은 비정상적인 배발생에 영향을 미친다는 사실은 연안생태학적 관점 및 양식학적인 관점에서 상당한 의미를 가진다(Jo et al., 2002, 2004). 우리나라 참굴을 대상으로 대표적 연안저질오염물질인 BaP에 대해서 성숙(reproductive success)과 그로부터 유래하는 발생의 전반에 대해서 유해 효과를 알아보았으며, 참굴의 BaP 축적은 노출 농도에 비해서 상당한 정도로 축적을 지속하는 것으로 알려졌고, 소위 reproductive outputs에도 영향을 미침을 보여주었다. 유해저질이 생물의 초기에 미치는 영향 중, 추후의 영향 (연안 생태학적 및 양식학적 영향)을 파악하기 위해 비정상적인 발생을 생존과 비교하였다.

마. 개선된 준설퇴적물의 재활용하기 위한 생물 위해성 평가

저질 개선제/기법이 적용된 후 개선효과를 연안생물을 대상으로 평가하는 일은 환경공학적인 기법을 해양생태학적 관점에서 평가함으로써 완성도를 높일 수 있다. 실험생물을 선정하는 기준은 환경오염에 대한 민감도를 다르게 함으로써 평가의 정밀성을 기할 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 환경의 변화 또는 오염에 보다 민감한 참가리비 (*Patinopecten yessoensis*)를 선택함으로써 개선된 저질의 생물영향에 대한 민감한 평가를 추구하고자 하였다. *P. yessoensis*에서는 생활사를 통해서 유생시기는 성체에 비해서 환경에 대해 민감히 반응하며, 또한 유생기에서도 부착직전의 유생 (eye-spotted stage)은 소위 생태학적으로 또는 양식학적으로 key stage로 알려져 있다 (그림 3-1-4). 따라서 이러한 시기를 실험에 적용함으로써 생물 위해성 평가의 감수성을 높이고자 하였다. 이러한 관점에서 저질개선과정을 통해서 개선된 저질이 부착직전의 유생에 미치는 영향을 평가하였다. 특히 생물의 내적인 스트레스에 의한 실험결과치의 에러를 최소화하기 위해서 건강한 유생을 확보하기 위해서 알려진 최적 조건하에서 유생을 사육하였다. 실험생물 (참가리비, *Patinopecten yessoensis*)을 산란유도 (2시간 Dry + 6°C Temp Stimuli)에 의해서 산란 및 방정시킨 후 유도된 각 배우체는 별도로 수용하여 수정을 시켰다. 수정된 유생의 정상적 발생을 위해서 수정 후 수온을 11~16°C (16°C까지 일간 상승률 0.5°C)로 유지하여 온도에 의한 내부 스트레스를 최소화 하였다. 이때 최적 사육환경을 제공하기 위해서 사육용기는 대형 콘크리트 수조 (5톤)를 사용하였다. 부화된 유생은 D-larvae에 이르렀을 때 급이를 하기 시작하였다. 먹이생물의 사육은 원종, 3L, 5L, 30L 사육용기를 단계별 과정을 거침으로써 오염을 최소화하였으며, 특히 최적조건을 제공하기 위해서 원종, 3L 및 5L 용기는 용수의 autoclave를 통해 오염원을 봉쇄하였다. 사용된 먹이생물은 주먹이로 *Isochrysis galbana*, *Tetraselmis suecica*, *Chaetoceros calcitrans*를 사용하였고, 영양균형을 위해서 보조 먹이로서 *pHaeodactylum tricornerutum*를 공급하여 생물이 영양의 제한으로부터 오는 스트레스

또는 생리적 결함을 최소화 하였다.

실험생물선정은 초기 eye-spotted stage (평균각장 250 microns)를 대상으로 하였고, 저질의 elutriate 제작과정은 각 처리된 분말저질 20 g에 여과멸균해수를 넣어 200mL로 만든 후 상온에서 2시간 방치후 충분히 용출시킨 후 진공여과 (vacuum-filtering, GF/F, 0.47mm, Whatman) 시킨 후 여과수는 다시 여과멸균해수를 첨가하여 전체의 용량이 200mL이 되게한 후 사용하기 전까지 냉장보관 (4℃) 하였다. 본 여과수를 원액 (100%)로 설정한 후 희석별로 생물에 노출 시켰다. 이때 실험구의 설정은 각 구별 0, 25, 50, 75, 100% elutriates (cul. Vol. 20mL)로 하였고, 실험유생: 각 실험구별 부착직전 유생 약 300마리 수용하여 조도 300 lux, 온도 20℃에서 정체 사육하였으며, 가능한 시간단위로 agitation을 주어 산소결핍의 영향을 최소화 하였다. 사육기간은 무처리 대조구가 전량폐사 할 때 까지로 설정하였고, 폐사기준은 유생의 cilia beating (internal 및 external)이 정지한 후 내부기관의 움직임이 정지하고, aggregation 및 기타 bioactivity 정지할 때를 기준으로 하였다. 측정은 매 10시간 단위로 하였으며, 실험은 전체에 걸쳐 3반복하였다. 통계처리는 Sigma Plot Software (Ver 9.0)의 student *t*-test를 하였다.

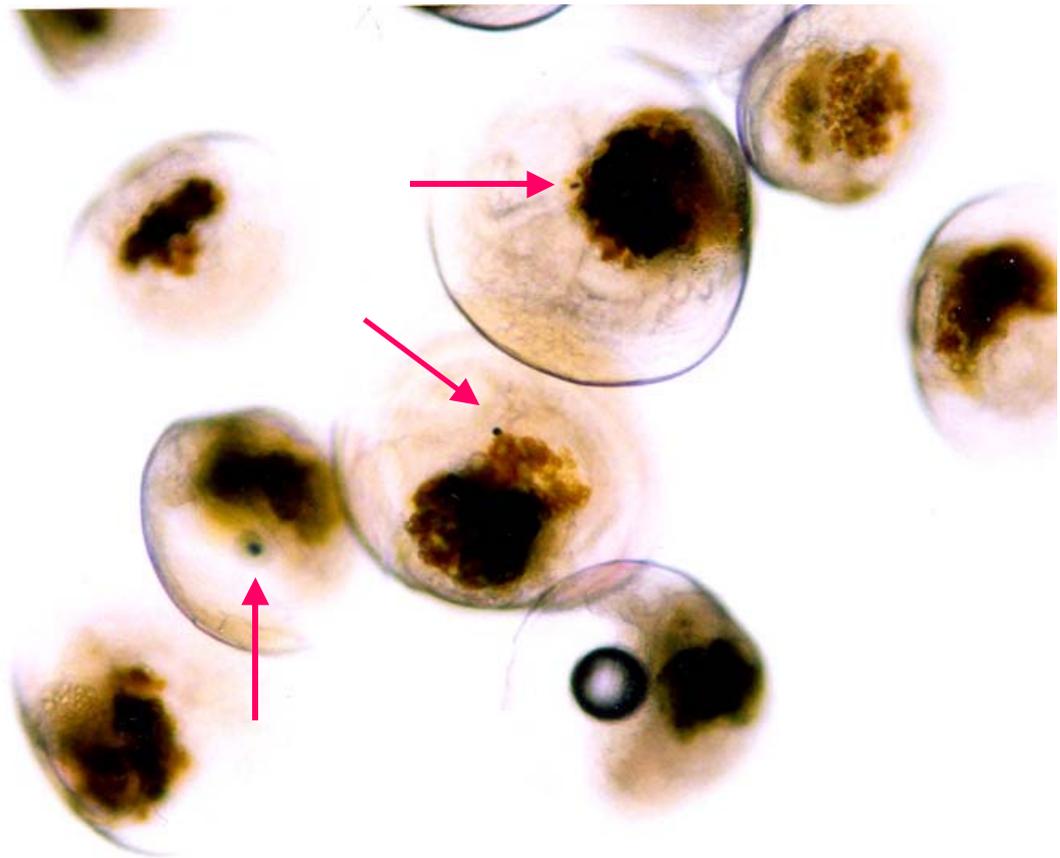


그림 3-1-4 실험생물로서 사용된 부착기 직전의 참가리비
(유생, 화살표는 부착직전의 유생을 암시하는 안점)

제 2 절 연구수행 내용 및 결과

1. 연구내용

본 연구 과제에서는 연안어장 준설퇴적물에 함유된 유기물질 및 중금속을 제거하고, 개질하여 적조 구제물질, 저질 또는 수질 개선제 등으로 재활용하기 위한 기술개발을 목표로 총 2년간에 걸쳐 심도 있는 연구가 수행되었다. 제 1차년도(2003년 8월 ~ 2004년 8월)에는 어장 준설퇴적물에 함유된 유/무기 오염물질의 처리를 위한 단위기술과 오염물이 제거된 준설퇴적물의 재활용을 위한 개질, 생물 위해성 평가 등에 대한 연구를 수행하였다. 제 2차년도(2004년 8월 ~ 2005년 8월)에는 1차년도에 수행된 연구의 결과들을 바탕으로 하여 당초 연구 계획에 포함된 i) 중금속의 생물침출 공정에서 배출되는 폐수의 처리, ii) 준설퇴적물을 이용하여 얻어진 다양한 종류의 개질물을 대상으로 수질/저질 개선 및 적조제거에 대한 효능평가, iii) 현장적용을 위한 해양 생물에 대한 위해성 평가 등에 대한 연구를 수행하였다. 또한, iv) 준설퇴적물에 함유된 유기물의 안정화와 중금속의 생물침출을 위한 공정의 실용화를 위한 주요 설계 및 운전인자에 대한 연구를 수행하였다. 본 연구 과제를 통하여 수행된 주요연구의 상세 내용은 다음과 같다.

가. 연안어장 퇴적물의 환경오염물질 오염도 등 기초 조사 및 전처리 기술연구

(1) 연안어장 준설퇴적물의 물리화학적 특성 및 유/무기 오염도 조사

연안어장 퇴적물의 기초성상 조사를 위해 진해만 인근 연근해 어장 2곳을 선정하고, 총 3회에 걸쳐 저질 시료채취를 하였다. 채취된 시료의 고형물, COD, TKN, TP, NO₂-N, NO₃-N 등과, Cu, Cd, Cr, Pb, Zn 등의 중금속과 PAHs, Dioxine 등의 난분해성 유기오염물질을 분석하였고, 준설퇴적물의 재활용가능성을 평가하기 위하여 화학적 성과 물리적인 표면특성을 분석하였다.

(2) 준설퇴적물의 효율적 조대물 전처리 기술연구

연안어장 준설퇴적물의 물리화학적 특성 분석결과를 이용하여 재활용 및 후속처리에 문제가 될 수 있는 조대물질의 종류 및 형태, 크기를 조사하였다.

나. 준설퇴적물내의 유기오염물질 및 중금속 침출공정개발

(1) 연안어장 준설퇴적물의 유기물질의 처리 및 안정화/숙성공정 연구

준설퇴적물에 함유된 유기물질의 생분해도에 미치는 미생물 식종의 영향과 온도의 영향을 평가하였으며 분해도 향상을 위해 초음파 전처리의 영향을 살펴보았다. 또한, 혐기/호기 겸용 반응조를 이용하여 슬러리상 및 고상 안정화 공정에 대한 연구를 수행하였다. 이를 바탕으로 연속식 안정화/숙성 반응기의 운전을 통해 현장에 적용 가능한 공정의 설계 및 운전인자를 도출하였다.

(2) 준설퇴적물에 함유된 중금속처리 기술 연구

어장 준설퇴적물에 함유된 중금속을 제거하기 위한 실용 생물침출공정을 개발하기 위하여 회분식 실험을 통하여 산의 생성, pH 감소 및 중금속의 용출에 대한 첨가되는 황의 종류 및 농도의 영향을 평가하였다. 또한, 회분식 실험결과를 바탕으로 하여 어장 준설퇴적물에 함유된 중금속을 연속적으로 제거하기 위한 반연속식 수정회분식 반응조를 고안하고 설계 및 운전인자에 대한 연구를 수행하였다.

(3) 생물침출 폐수의 물리화학적 처리에 대한 연구

고농도의 중금속과 유기물을 함유한 생물침출공정에서 배출되는 폐수의 처리를 위한 연구를 수행하였다. 이를 위하여 회분식 실험을 통하여 중금속을 제거하기 위한 중화처리 연구를 우선적으로 수행하였으며, 잔류 유기물과 질소, 인등의 오염물의 농도를 방류수 기준에 적합하도록 처리하기 위한 연속식 중화-응집침전에 대한 연구를 수행하였다.

다. 준설퇴적물의 재활용을 위한 연구

(1) 연안 준설퇴적물의 개질을 통한 적조 구제물질 개발 연구

연안어장 준설퇴적물을 다양한 방법으로 개질 처리하였으며, 이들을 이용하여 실험실에서 배양한 적조 생물을 대상으로 적조구제 효과를 검증하여 황토 대용물질로서의 사용가능성을 평가하였다.

(2) 연안 준설퇴적물의 개질을 통한 수질 개선제 개발 연구

연안어장 준설퇴적물을 열처리 등의 다양한 방법으로 개질하였으며, 질산염과 정인산염에 대한 개질 준설퇴적물의 흡착 특성을 검증하여 개질한 준설퇴적물의 수질개선제로의 재활용 가능성을 평가하였다.

라. 준설퇴적물의 재활용을 위한 해양생물 위해성 평가

(1) 준설퇴적물의 생물 위해성 평가

준설퇴적물에 함유된 유해물질을 추출하여 참굴에 직접/간접 노출시킴으로서 연안 저질 개선제의 독성학적 특성을 연구하였다. 또한, 준설퇴적물이 양식생물 배발생에 미치는 위해성, 준설퇴적물이 양식생물의 생식에 미치는 위해성, 준설퇴적물이 양식생물의 유생성장에 미치는 위해성 등을 평가하였다.

(2) 개질처리된 준설퇴적물의 생물 위해성 평가

개질 처리한 준설퇴적물에 함유한 유해물질을 추출하여 참가리비에 직접 노출시킴으로서 연안 저질 개선제의 독성학적 특성을 연구하였다. 특히 노출은 환경에 민감한 유생기를 선택하였고, 유생기 중에서도 생태학적으로 key stage에 해당하는 eye-spotted stage를 선택함으로써 실험의 민감도를 최고화하여, 생물의 위해성 결과를 뚜렷이 평가하고자 하였다.

2. 연구결과

가. 연안어장 퇴적물의 기초성상 조사

(1) 어장 준설퇴적물의 환경오염물질 함량 및 물리·화학적 특성

진해만 인근에 위치한 연구 대상 피조개 양식어장 2개 지점에서 채취한 퇴적물의 물리·화학적 기초 성상은 표 3-2-1과 같다. 채취한 준설퇴적물의 평균 함수율은 64.55%, COD는 20,559mg/kg dw, TKN은 8.94mg/kg dw, NO₂-N은 0.49mg/kg dw, NO₃-N은 2.93mg/kg dw, TP는 1.2mg/kg dw 로서 유기물 함량이 높았다. 중금속의 경우 평균값은 Cd은 4.01mg/kg dw, Cr은 97.53mg/kg dw, Cu는 50.38mg/kg dw, Fe는 52,819mg/kg dw, Pb는 40.26mg/kg dw, Zn은 131.13mg/kg dw 이었다. 이것을 토양오염 우려 기준과 비교하여 볼때 Cd의 경우 토양오염우려 기준“가”지역의 기준인 1.5mg/kg dw에 비해 약 3배 높았으며, Cr의 경우“가”지역의 기준 4mg/kg dw 보다 20배 이상 높았다. 반면 Zn 등은 토양오염우려기준보다 낮았다. 본 연구에서 사용한 준설퇴적물에 함유된 난분해성 오염물질은 총농도 기준으로 PAHs(polyaromatic hydrocarbons)는 363.09 ng/g dw였고, dioxins은 1197.63 ng/g dw, 그리고 LDPCB는 0.13896 pg TEQ/g 이었다. 자세한 결과는 표 3-2-2와 같다.

연안어장 준설퇴적물의 재활용 가능성을 평가하기 위해 전자 현미경을 이용하여 표면을 분석

한 결과, 준설퇴적물의 입자표면은 거칠고 다공질 이었다(사진 3-2-1). 준설퇴적물의 표면 분석결과(XRD) SiO_2 가 주성분이 이었으며, Al, Si, Fe, Na를 포함하는 $\text{Mg}_3\text{Fe}(\text{SiO}_4)_3$, $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$, KFeO_2 , FeAl_2O_4 , $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$, NaAlSiO_4 등의 광물질이 존재할 가능성을 보였다.

표 3-2-1 연안어장 퇴적물의 기초 성상 (단위 : mg/kg dw)

항목	A	B	C	항목	A	B	C	토양오염우려기준	
								가	나
함수율 (%)	64.56	61.52	67.58	Cd	1.60	3.45	7.0	1.5	12
COD	21,670	18,295	21,712	Cr	114.11	85.25	93.23	4	12
TKN	10.64	6.70	9.50	Cu	51.42	49.32	50.4	0.5	3.0
NO ₂ -N	0.45	0.55	0.47	Fe	48,398	49,823	60,236	-	-
NO ₃ -N	6.78	0.99	1.0	Pb	35.3	45.3	40.2	100	400
T-P	1.2	1.6	0.8	Zn	159	132	102.4	300	800

표 3-2-2 연구대상어장 준설 퇴적물의 난분해성 유기오염물질 함량

PAH		Dioxin		DLPCB	
Species	ng/g dw	Species	ng/g dw	Species	pg-TEQ/g
NaP	0.25	T4CDFs	116.3344	#77	0.007866
AcPy	0.87	P5CDFs	134.3438	#81	0.000152
AcP	1.00	H6CDFs	142.5281	#123	0.000081
Flu	18.99	H7CDFs	111.525	#118	0.003651
pHA	17.20	O8CDF	70.44375	#114	0.000773
AnT	6.87	PCDDs	622.4573	#105	0.001282
FluA	31.22	PCDFs	575.175	#126	0.103163
Pyr	39.65	-	-	#167	0.000072
BaA	18.84	-	-	#156	0.005924
Chr	22.36	-	-	#157	0.002337
BbF	26.33	-	-	#169	0.013496
BkF	20.26	-	-	#189	0.000167
BaP	24.11	-	-	-	-
InP	62.04	-	-	-	-
DbA	13.41	-	-	-	-
BghiP	59.68	-	-	-	-
Σ	363.09	Σ	1197.63	Σ	0.13896

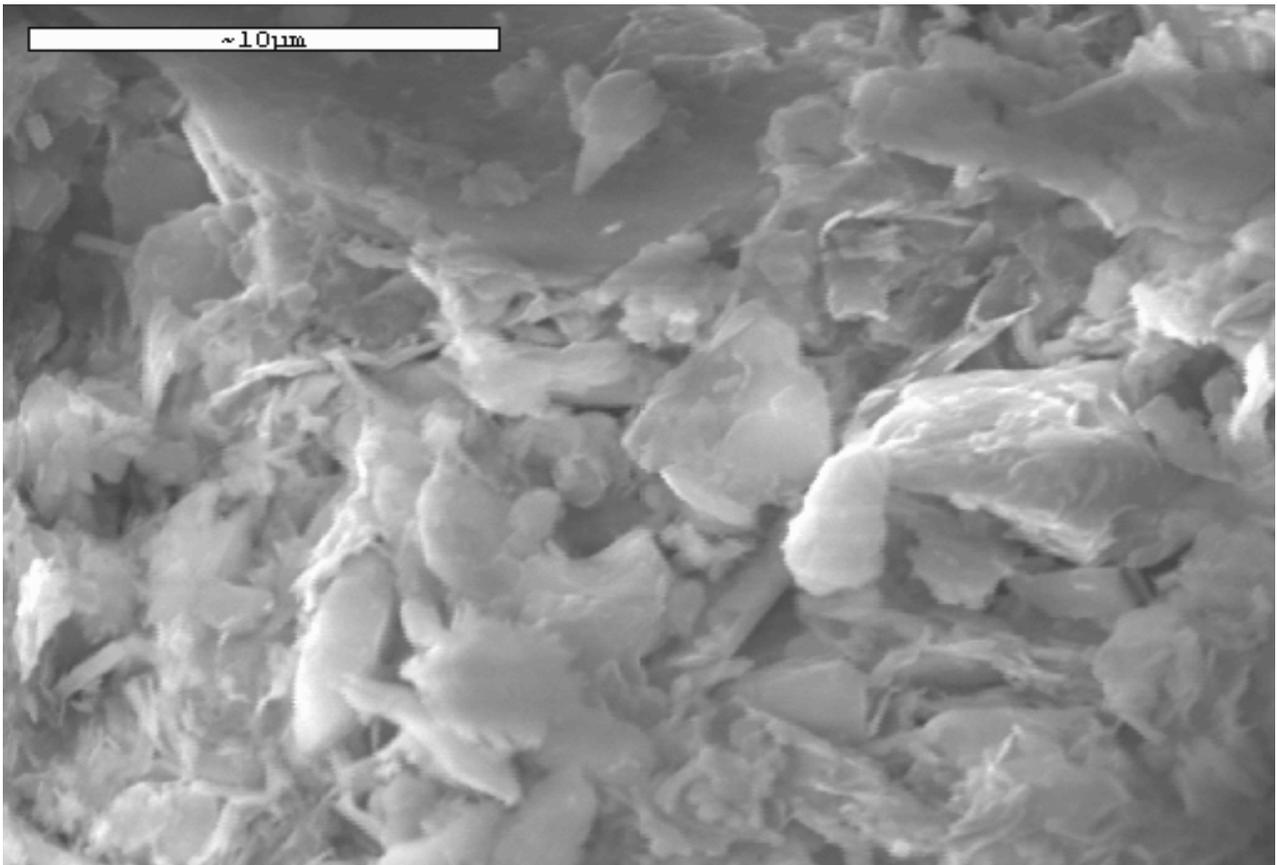


사진 3-2-1 준설 퇴적물 표면의 SEM 사진

(2) 준설퇴적물의 효율적 조대물 전처리 기술연구

연안어장 준설퇴적물의 물리화학적 특성 분석결과 구성성분은 대부분 실트질의 미세한 펄이였으며, 소량의 조개껍질 등의 이물질들을 포함하고 있었다. 이물질들은 개공 2mm의 진동체에 의해 쉽게 제거가능 하였다.

나. 준설퇴적물에 함유된 유기오염물질 및 중금속 침출공정개발

(1) 연안어장 준설퇴적물에 함유된 유기물질의 안정화/숙성공정 연구

(가) 준설퇴적물에 함유된 유기오염물질의 분해 특성 연구

① 준설퇴적물에 함유된 유기오염물질의 생분해도 목표치 설정

준설퇴적물 풍건시료에 함유된 유기물을 100%라 할 때 약 52~55% 정도가 미지의 물질이었으며 셀룰로스, 헤미셀룰로스, 총당, 지질이 각각 2, 27, 3, 13%를 차지하는 것으로 나타났다(그림 3-2-1). 순차적인 산용액에 의한 추출과정에도 불구하고 추출되지 않았기 때문에 비교적 안정화된 형태인 것으로 판단되는 미지의 물질에는 육상에서 기인한 리그린과 부식물질, 기타 분해가 잘 되지 않아 장시간에 걸쳐 해양 바닥에 침전된 난분해성의 물질이 포함되는 것으로 사료된다. 따라서 이미 안정화된 형태로 존재하는 리그린과 부식물질, 난분해성의 물질을 제외한 나머지 45~48%의 유기물에 대해서 안정화 방안을 강구하는 것이 타당하다 사료된다. 일반적으로 셀룰로스는 단당류가 중합된 구조의 특이성으로 인해 비수용성이고, 특정 미생물이 분비하는 제외효소에 의해 1단계 분해된 후 체내로 흡수되어 2차로 분해되는 관계로, 조절되지 않은 일반적인 조건하에서는 분해율이 느린 것으로 인식되고 있다. 준설퇴적물에 함유된 유기물을 안정화하는 목적이 쉽게 분해되는 성분의 급속한 분해로 인한 수역의 혐기화 또는 독성물질 발생 등의 가능성을 줄이는데 있는 것임을 감안할 때, 분해속도가 느린 셀룰로스는 안정화의 대상에서 후순위가 된다 할 수 있다. 헤미셀룰로스는 셀룰로스에 비해 상대적으로 분해가 용이하여 안정화 과정에서 70~80%의 분해가 이루어질 것으로 판단되며 총당과 지질의 분해도를 80~90%로 산정하면 개략적으로 준설퇴적물에 함유된 유기물의 30~40%가 분해되었을 때 전반적인 안정화가 이루어진 것으로 판정이 가능하다.

그림 3-2-2는 준설퇴적물 시료의 건조 중량 대비 각 성분의 함량을 나타내고 있다. 준설퇴적물의 강열감량 값이 10% 미만이므로 90% 이상은 무기물 성분이며, 나머지 10%의 절반이 안정한 상태의 물질이고, 결국 총 건조중량의 3~4%가 본 연구에서 제거하고자 하는 유기물 성

분이라 하겠다. 한편 준설퇴적물의 입도분포 분석결과는 그림 3-2-3과 같이 대부분의 입자가 $10\mu\text{m}$ 이하의 크기를 갖고 있으며 특히 $1\mu\text{m}$ 이하 크기의 입자가 약 42%, $0.45\mu\text{m}$ 이하의 입자는 약 31%가량 차지하는 것으로 나타났다.

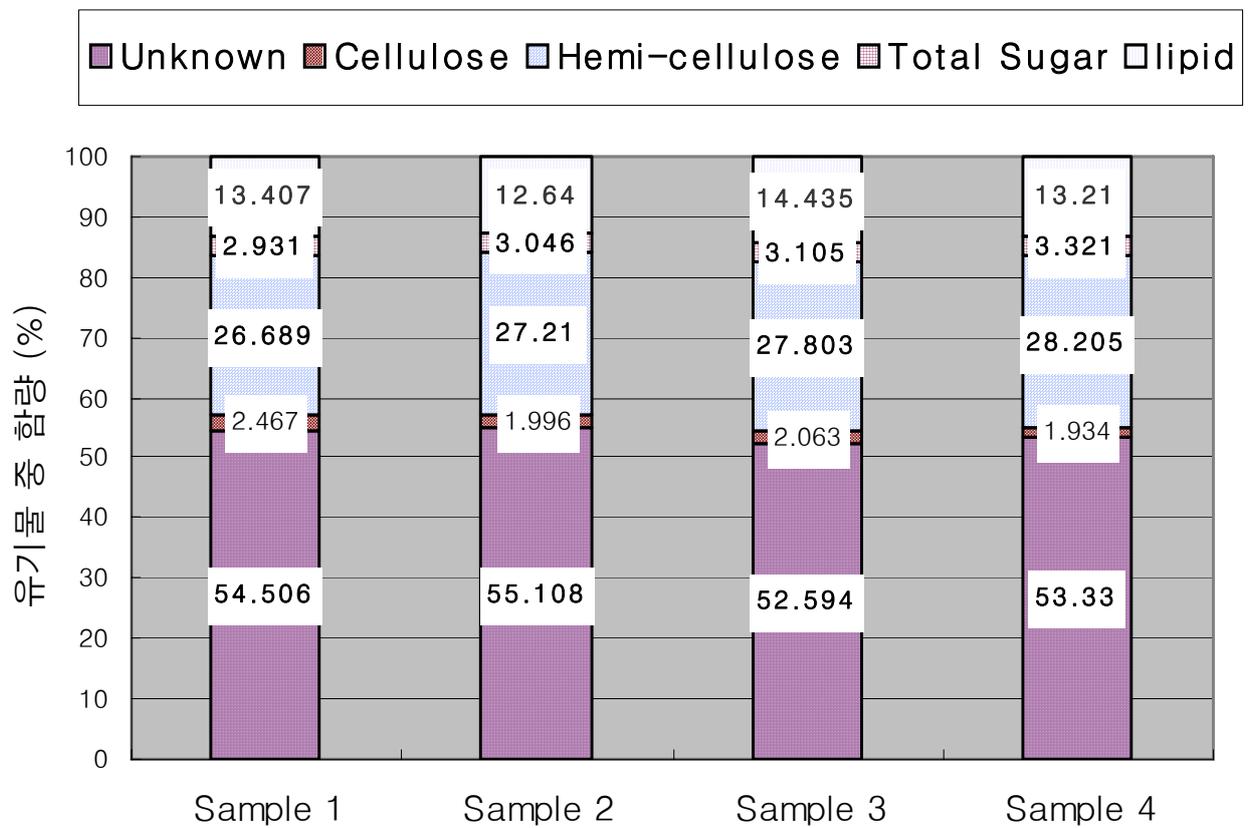


그림 3-2-1 유기물 분별 정량결과 (유기물 중 함량)

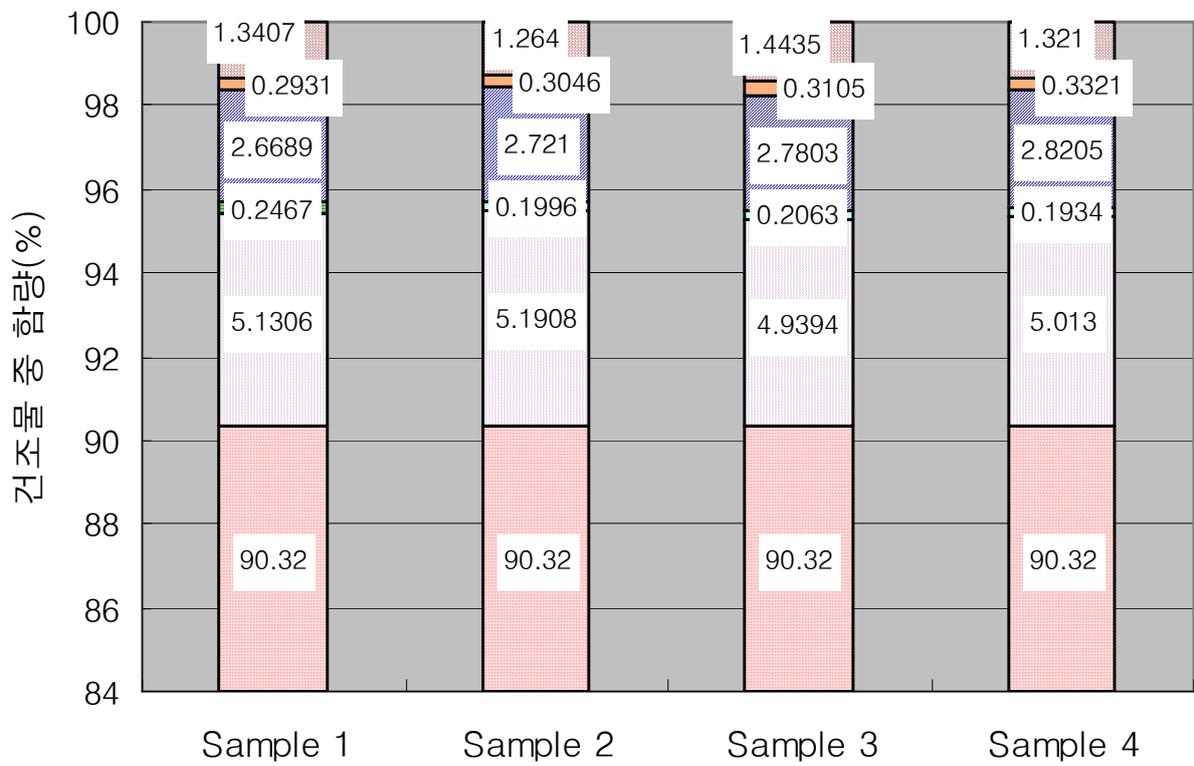


그림 3-2-2 유기물 정량분석 결과 (dw)

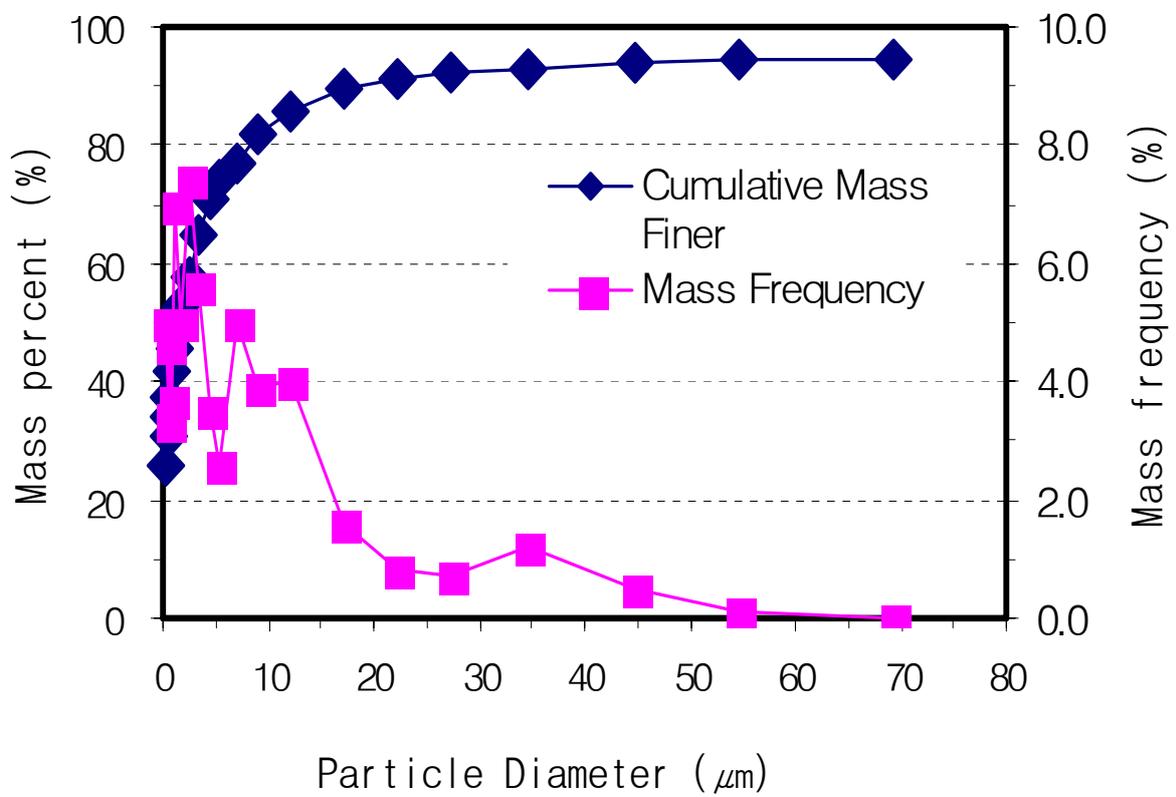


그림 3-2-3 준설퇴적물의 입도 분포 곡선

② 유기오염물질의 생분해도 평가 및 생분해도 향상 방안

AER 204 호흡율 측정기를 이용하여 준설퇴적물에 함유된 유기물의 생분해도에 대한 식종의 영향을 평가하였다(그림 3-2-4와 3-2-5). 그림 3-2-4에서 보는 바와 같이 반응온도를 35℃로 설정하여 실험한 경우, 300시간 동안 소모된 산소량은 460~620mg의 범위에 있었고, 이는 초기 COD 투입량 2420mg의 19.0~25.6%에 달하는 값이다. 300시간의 반응 동안 점차 준설퇴적물이 안정화 되어 가고 있음을 알 수 있다. 식종을 하지 않은 Control의 경우 가장 낮은 산소 소모량을 보인 반면, 퇴비를 식종한 경우가 가장 높은 산소 소모량을 나타내었다. 하수처리장 반송 슬러지를 식종한 경우는 식종을 하지 않은 경우보다는 높고 퇴비를 식종한 경우보다는 낮은 호흡율을 보였고 슬러지 식종량이 증가하면 산소소모량도 증가하였다. 이로부터 준설퇴적물에 함유된 유기물의 생분해율을 향상시키기 위해서 식종이 필요함을 알 수 있다. 한편 반응온도를 25℃로 변화시켜 같은 실험을 수행한 결과 그림 3-2-5와 같이 300시간 동안의 산소 소모량이 430~580mg의 범위를 나타내었다(초기 COD 기준 17.8~24.0%). 이는 35℃에서의 산소소모량보다 다소 낮은 값으로서 반응온도가 준설퇴적물에 함유된 유기물의 분해율에 영향을 미침을 알 수 있다. 그러나 분해율의 증가는 1~2%에 그쳐 10℃의 반응온도 상승에 따른 운전비용 상승의 문제를 감안할 때 큰 잇점을 갖지 못하는 것으로 나타났다. 준설퇴적물에 함유된 유기물의 분해도를 30%이상으로 더 향상시키기 위해 초음파 전처리를 실시한 후 호흡율 측정기에서 반응시켰다. 그림 3-2-6는 초음파 전처리 전의 준설퇴적물 회석액의 COD와 호흡율 측정기에서 반응시키고 난 후의 COD를 비교하고 있다. 이 중 초음파 강도가 50%로 유지된 경우는 초음파 전처리 직후 3,200mg/L로 약 300mg/L가 감소하였고 이후 생물학적 반응에 의해 2,600mg/L로 감소함으로써 전체 COD 제거율은 26%를 나타내었다. 이는 최종 유기물 제거율이 40%에 달하는 높은 값을 알 수 있다. 초음파 전처리에 의한 분해율의 향상은 초음파 자체에 의한 라디칼 형성과 그에 따른 유기물의 분해 효과와 초음파의 물리적 작용에 의한 입자의 파괴와 그에 따른 생물학적 처리 효율의 향상 등 2가지 요인에 의한 것으로 사료된다. 반면, 초음파 전처리는 에너지 소모가 큰 공정이라 경제성을 반드시 고려하여 도입을 결정할 필요가 있음을 언급해두고자 한다.

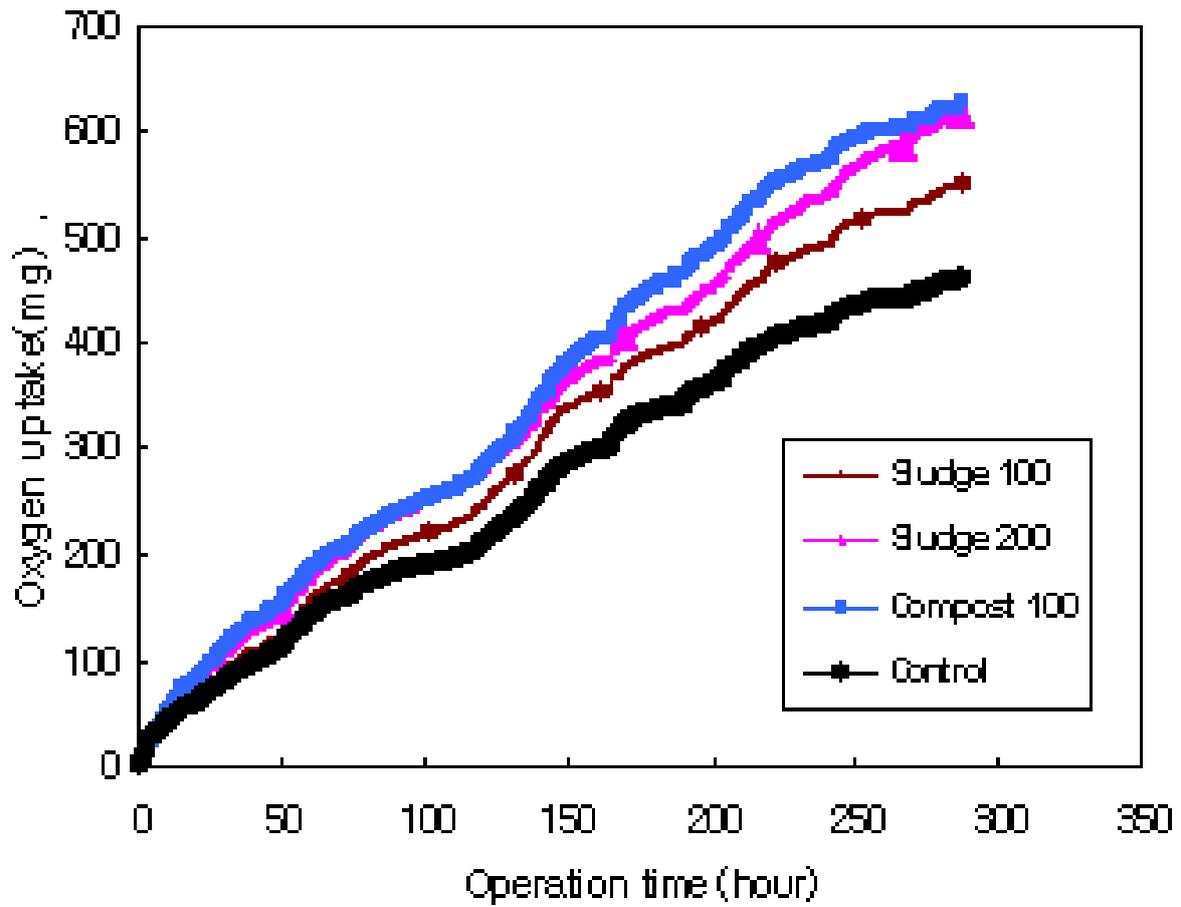


그림 3-2-4 식종이 준설퇴적물에 함유된 유기물의 생분해도에 미치는 영향 (35°C)

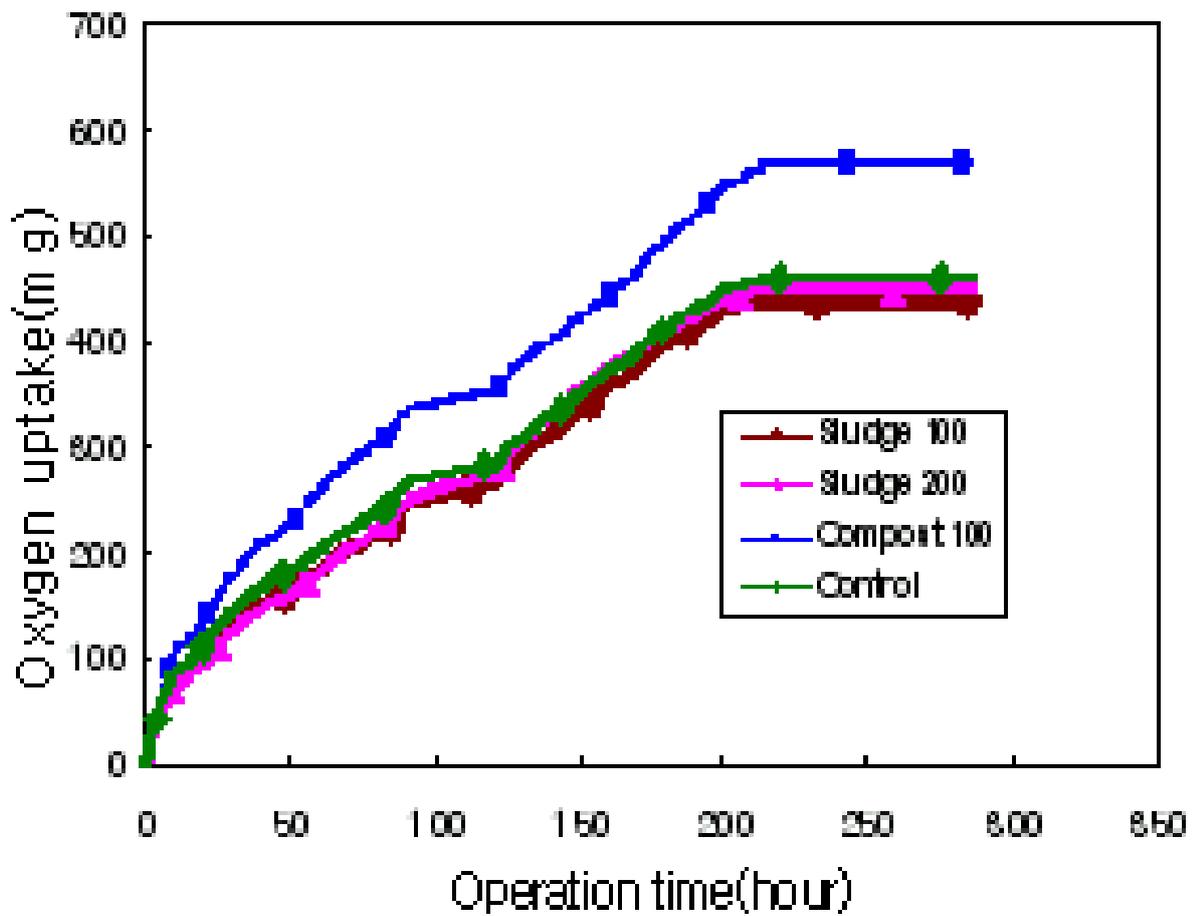


그림 3-2-5 식종이 준설퇴적물에 함유된 유기물의 생분해도에 미치는 영향(25℃)



그림 3-2-6 COD 제거에 대한 초음파 전처리 강도의 영향

(2) 준설퇴적물에 함유된 유기오염물질의 안정화/숙성공정 운전

(가) 소형 안정화 실험

1ℓ 소형 반응기를 이용하여 준설퇴적물의 반응시간별 안정화도를 평가하기 위해 준설퇴적물 400g, 슬러지 300ml, 증류수 300ml을 혼합하여 1ℓ 플라스크에 넣고 공기를 주입하면서 시간에 따른 $TCOD_{Cr}$, $SCOD_{Cr}$, SS, VSS, pH, ORP의 변화율을 분석하였다. 실험은 4회 반복 수행하였으며 그 결과는 다음과 같다. 그림 3-2-7은 시간에 따른 $TCOD_{Cr}$ 의 변화를 나타내는 것으로서 초기 $TCOD_{Cr}$ 는 11153.4mg/ℓ이며 시간이 지남에 따라 $TCOD_{Cr}$ 가 감소하는 추세를 보였다. 이를 $TCOD_{Cr}$ 의 제거율로 나타내면 그림 3-2-8와 같으며 반응 13일 후의 제거율은 약 32.5%이었다. 그림 3-2-9에서 초기 $SCOD_{Cr}$ 가 약 520mg/ℓ 이었고 최종 $SCOD_{Cr}$ 는 117mg/ℓ 로써 $SCOD_{Cr}$ 는 감소하는 추세를 보이고 그림 3-2-10에서 $SCOD_{Cr}$ 는 약 77%의 제거율을 나타내었다. 여기서 $SCOD_{Cr}$ 제거율이 약 77%로 $TCOD_{Cr}$ 제거율 32.5%보다 높은 값을 보이는데 고형물의 형태로 존재하는 COD가 분해되어 일부 용존성 COD로 전환되었음을 전제로 할 때 실제 $SCOD_{Cr}$ 의 제거율은 이보다 더 높았던 것으로 판단된다. 반응시간에 따른 SS 값은 점차적으로 증가하는 추세를 보이며 초기 SS값은 약 172g/ℓ, 최종 SS 값은 약 333g/ℓ 로써 반응시간에 따른 SS의 전체 증가율은 93.4% 이었다. 별도의 고형물 공급이 없는 상태에서 고형물의 농도가 증가하였는데 이는 미생물 농도가 증가하였음을 의미한다(그림 3-2-10). 그림 3-2-12에서 시간에 따른 VSS 값은 SS와 마찬가지로 증가하는 경향을 보이며 VSS의 전체 증가율은 약 62%의 비율을 보인다. 반응시간에 따른 VSS/SS 변화율은 시간에 흐름에 따라 전반적으로 감소하는 경향을 보이며(그림 3-2-13), pH는 7.7~8.2 로 실험 내내 거의 일정하였다. 또한 ORP는 반응물 내의 산화 환원 상태를 가늠하는 척도로서 사용되는데 그림 3-2-14와 같이 ORP가 증가함에 따라 산화 조건이 우세하다는 것을 알 수 있었다. 이는 초기의 낮은 ORP 값은 반응 시작 직후 일시적인 환원성 조건이 형성되었기 때문인 것으로 해석된다.

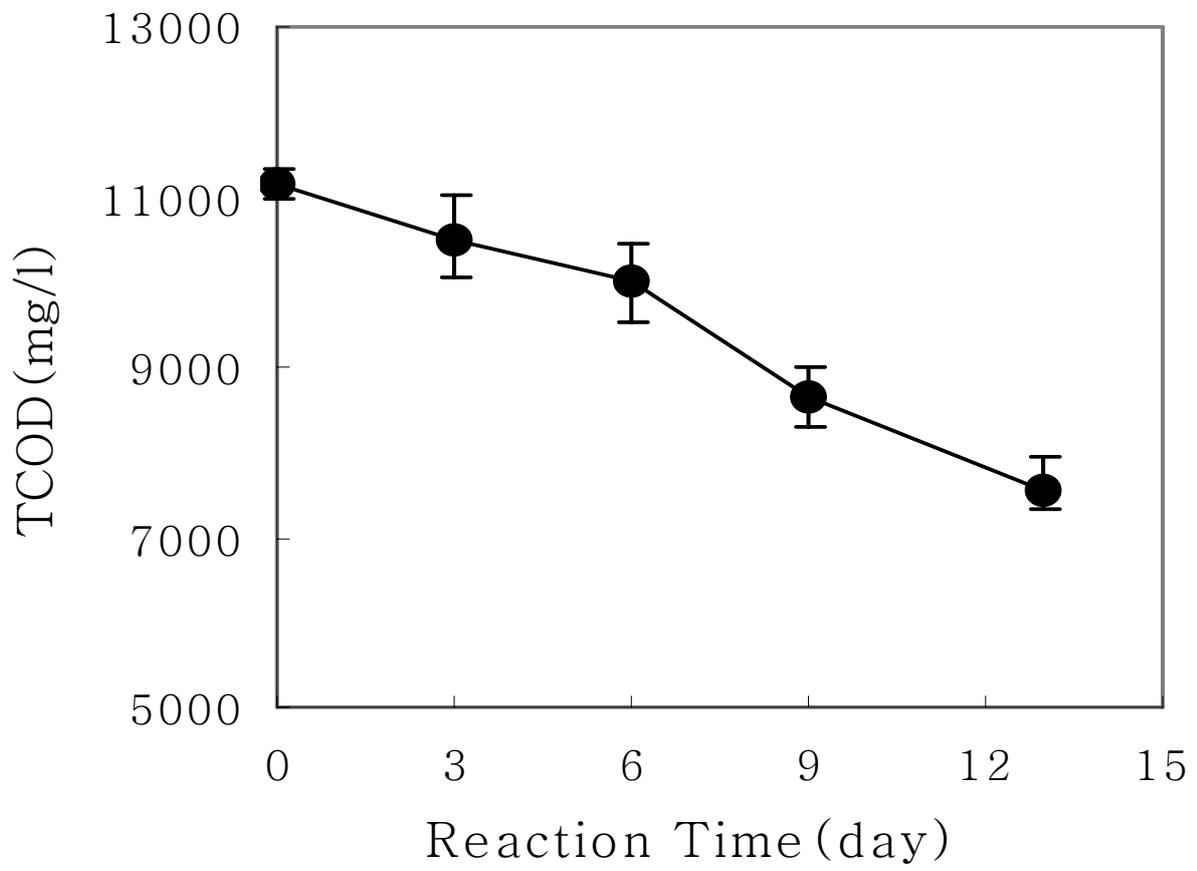


그림 3-2-7 소형안정화 실험의 TCOD 변화

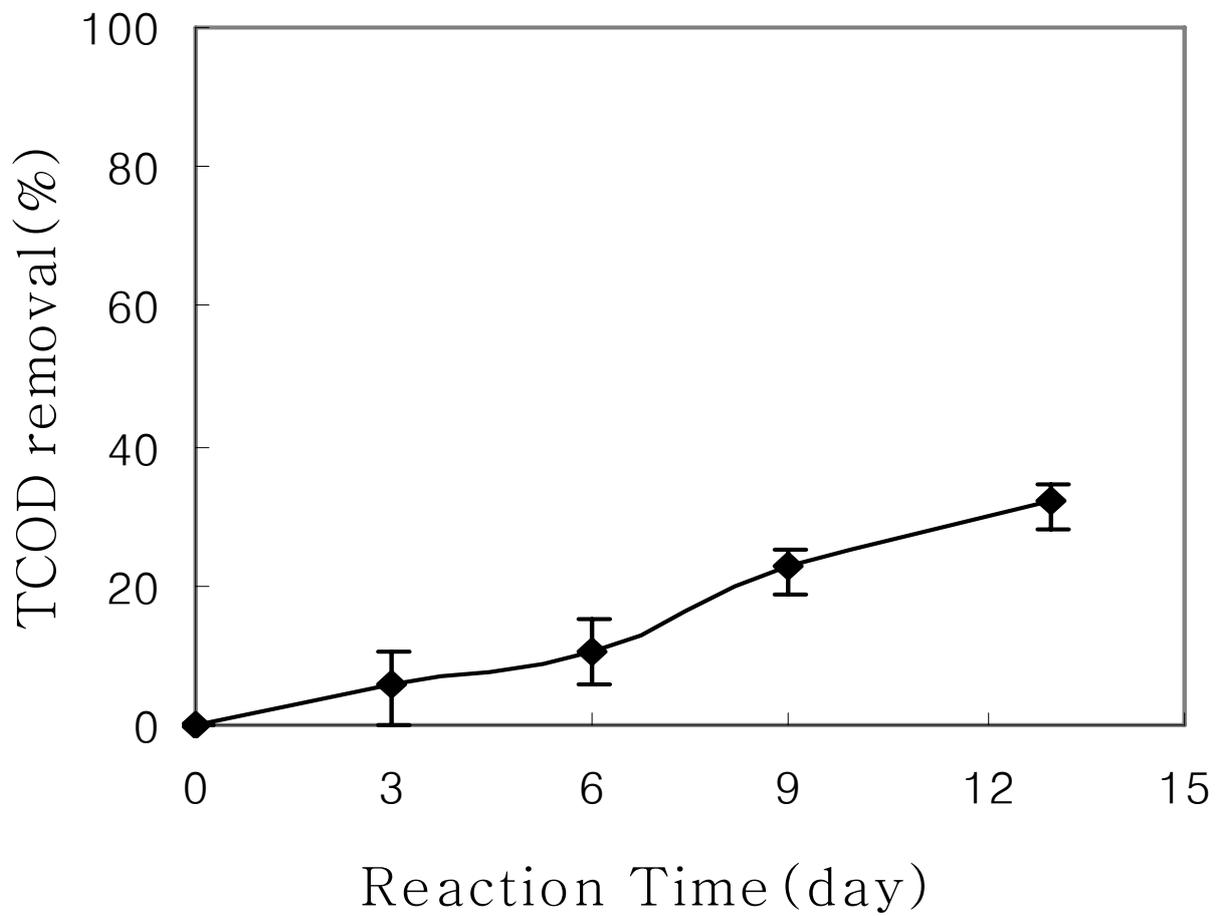


그림 3-2-8 소형안정화 실험의 TCOD제거율

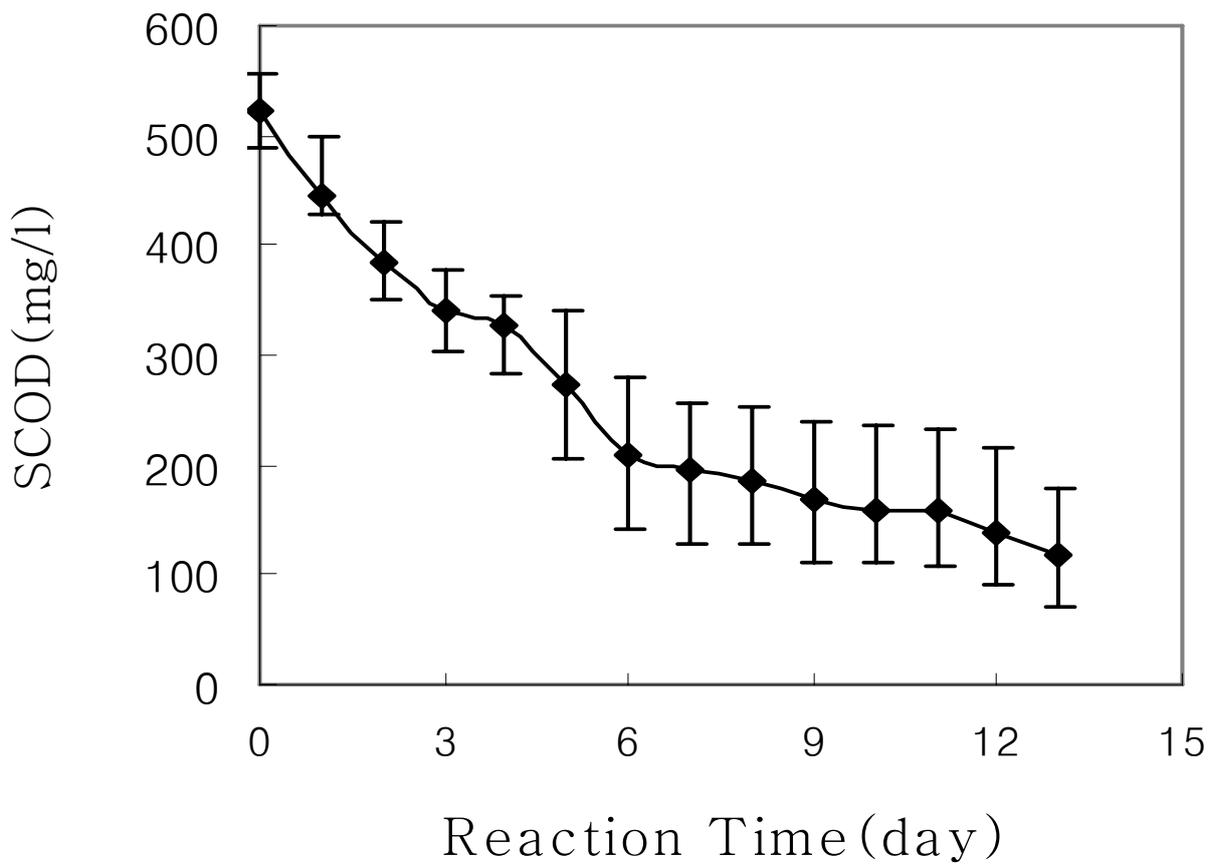


그림 3-2-9 소형안정화 실험의 SCOD 변화

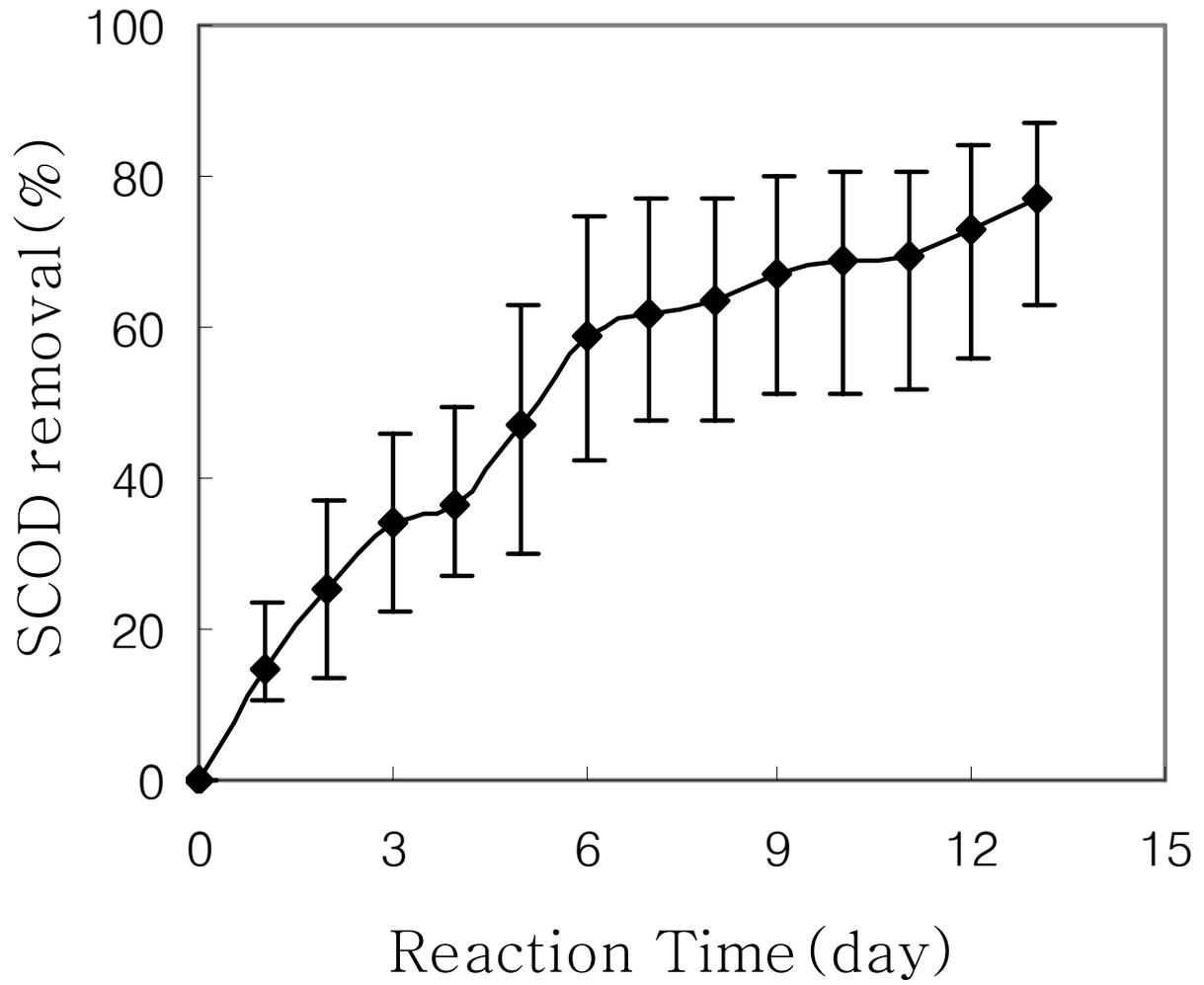


그림 3-2-10 소형안정화 실험의 SCOD 제거율

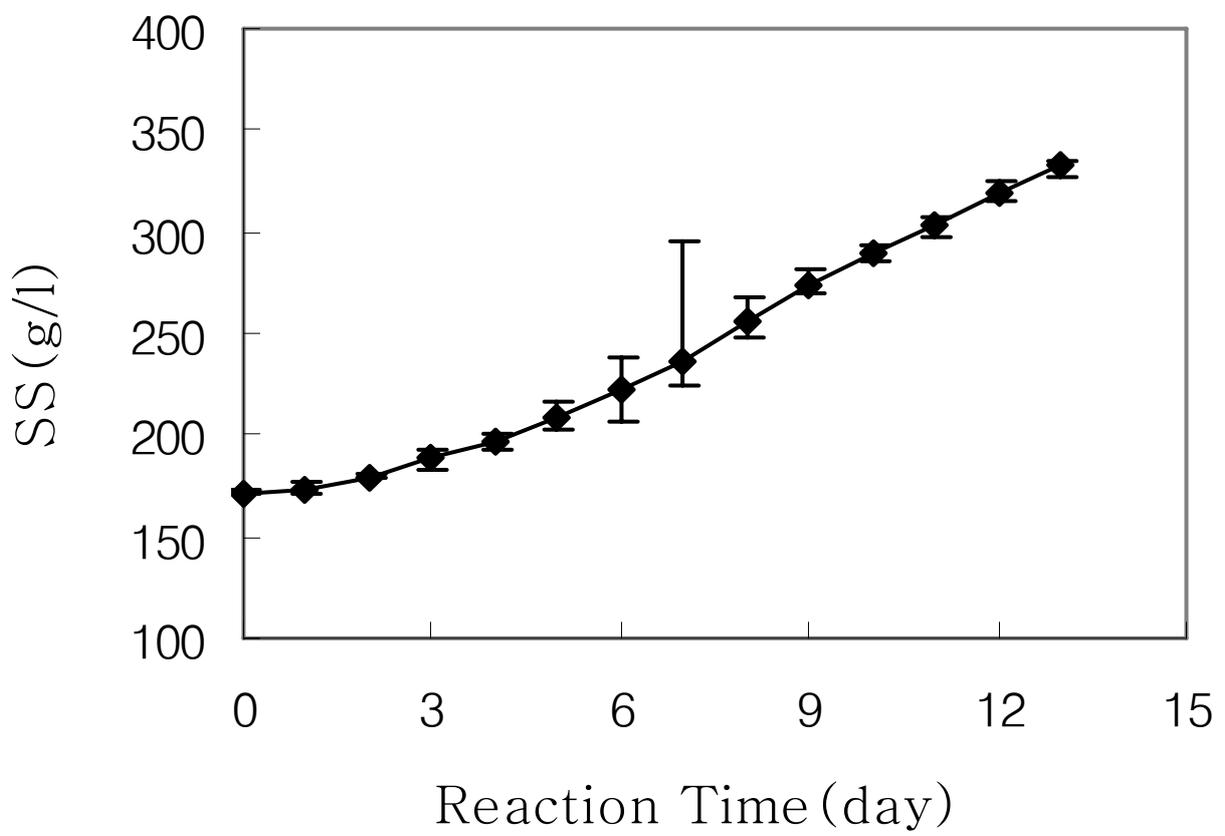


그림 3-2-11 소형안정화 실험의 SS 변화

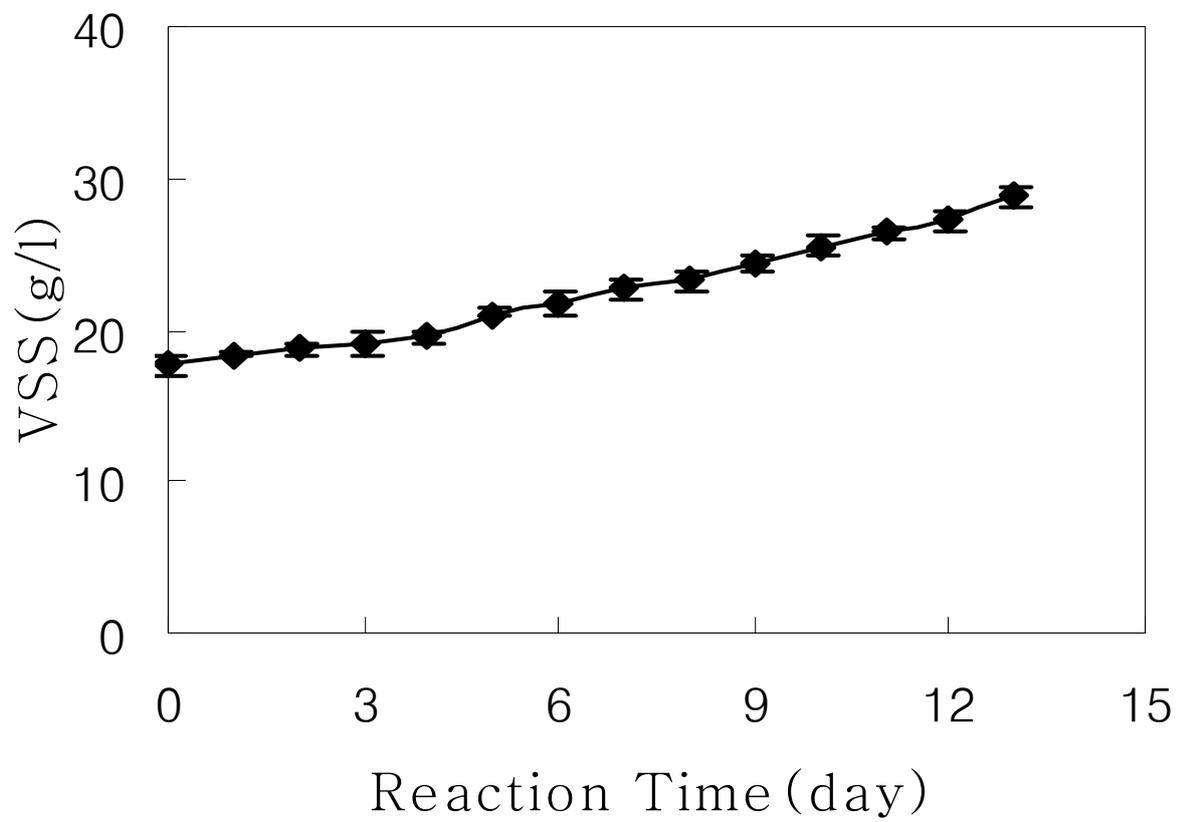


그림 3-2-12 소형안정화 실험의 VSS 변화

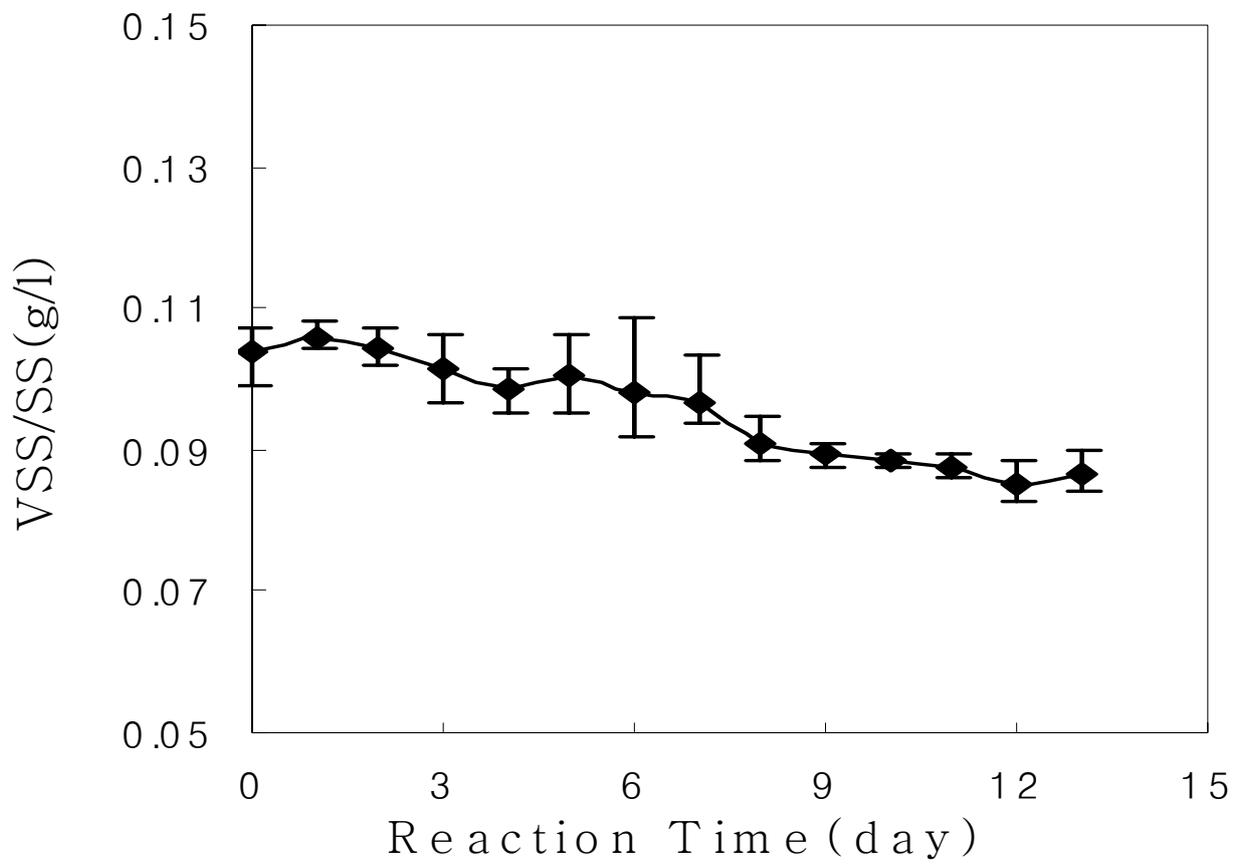


그림 3-2-13 소형안정화 실험의 VSS/SS 변화

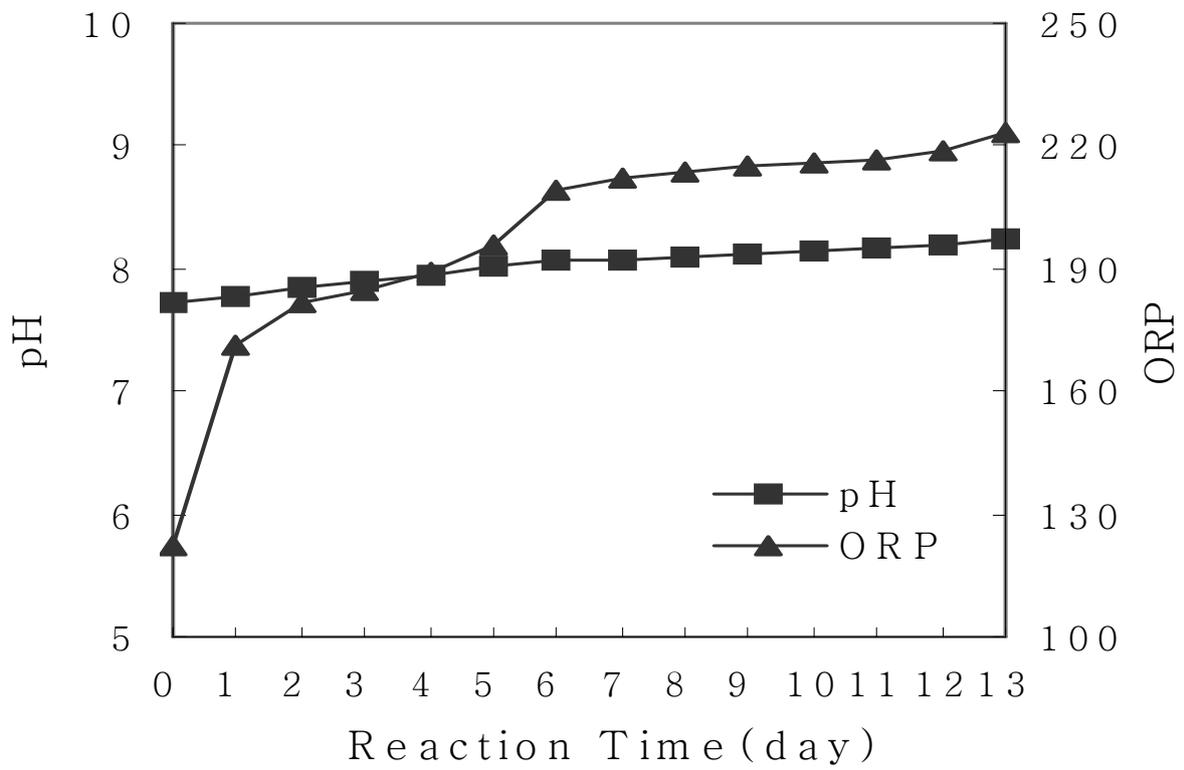


그림 3-2-14 소형안정화 실험의 pH, ORP 변화

(나) 회석배율에 따른 유기물 안정화 실험

예비 안정화 실험 결과를 바탕으로 5ℓ 용량의 반응기에 준설퇴적물과 증류수의 중량 혼합비를 각각 1 : 2와 1 : 5로 하여 호기성 조건에서 10일간 회분식으로 반응시켰다. 준설퇴적물 자체의 고형물 함량이 높아 완전 혼합형 반응기 조건을 유지하기 위해서는 회석이 필요하였으며 공정의 경제성에 영향을 미치는 회석배율의 적정 범위를 찾기 위한 실험이었다. 그림 3-2-15에서는 SS(suspended solid)의 변화를 나타내었는데 반응이 진행됨에 따라 SS에는 주목할 만한 변화가 없었다. 이는 부유성 고형물의 대부분이 무기물 성분이었으므로 상대적으로 유기물 성분의 분해로 인한 변화가 전체 부유성 고형물의 변화에 미치는 영향이 미미하였던 것으로 사료된다. 반면 그림 3-2-16에서 VSS(volatil suspended solid)는 반응이 진행됨에 따라 증가함이 관찰되었다. 반응이 회분식으로 진행되었고 외부에서 별도의 주입이 없었으므로 VSS의 증가는 미생물의 증가로 해석될 수 있으며 이러한 VSS의 증가는 준설퇴적물이 미생물의 기질로 사용되고 있음을 의미한다. 그림 3-2-17은 반응시간에 따른 COD의 변화를 보여주며 실험의 정확도를 높이기 위해 TCOD와 SCOD를 10, 20배로 회석하여 측정하였으며 각 회석배율별로 측정된 3개의 시료에 대한 평균치를 사용하였다. 그 결과 1 : 5 회석의 경우 TCOD가 초기 3,200mg/ℓ에서 점차적으로 감소하여 9일이 지난 시점에서 대략 2,500mg/ℓ로 감소하였다. 이는 약 22%의 TCOD 제거율을 의미한다. 또한, 그림 3-2-18은 그림 3-2-17과 마찬가지로 반응시간에 따른 COD의 변화를 보여주며 실험의 정확도를 높이기 위해 TCOD와 SCOD를 25, 50배로 회석하여 측정하였으며 각 회석배율별로 측정된 3개의 시료에 대한 평균치를 사용하였다. 그 결과 1 : 2 혼합의 경우 TCOD는 평균 6,200mg/ℓ에서 4,200mg/ℓ로 감소하여 32.3%의 제거율에 달하였다(그림 3-2-18). 이 결과로부터 준설퇴적물과 회석액과의 비율이 낮을수록 회석을 하지 않을수록 TCOD의 제거율은 증가함을 알 수 있는데 이는 기질의 농도가 증가할수록 반응효율이 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 한편, SCOD의 경우는 1 : 5 회석액의 경우 초기 평균 420mg/ℓ에서 최종 평균 100mg/ℓ 미만으로 감소하여 약 76%의 제거율을 얻을 수 있었다. 1 : 2 회석액의 경우는 초기 700mg/ℓ에서 최종 약 120mg/ℓ로 감소하여 약 83%의 제거율을 얻을 수 있었다. 결과적으로, 1 : 2 회석액에서 TCOD의 32%가 제거되었고 이때 SCOD는 83%의 제거율을 나타낸다고 요약된다. 준설퇴적물의 유기물 중 30~40%의 분해가 진행된다면 안정화가 이루어졌다고 볼 수 있으며 따라서 TCOD 32%의 제거율은 안정화가 상당부분 진척된 것이라 볼 수 있고, 이때 SCOD 제거율값 83%를 준설퇴적물의 안정화를 위한 최소값으로 고려할 수 있겠다. 그림 3-2-19는 반응기간 중 pH의 변화를 나타내었는데 전반적으로 pH가 7 이상인 혐기성 조건이 유지되면서 서서히 감소하는 경향을 나타내었으나 그 변화는 크지 않았다. 또한 반응전후 암모니아의 농도를 분석한 결과 반응 전 약 3mg/ℓ의 낮은 값에서

반응 기간 동안 $2\text{mg}/\ell$ 로 더욱 감소하였다. 그림 3-2-20에서는 암모니아성 질소의 제거율을 나타내었다. 초기 농도는 1 : 2일 경우는 액상화 안정화 공정 전의 초기 농도 $3\text{mg}/\ell$ 에서 $1.8\text{mg}/\ell$ 로 1 : 5일 때는 $3.8\text{mg}/\ell$ 에서 $2\text{mg}/\ell$ 로 감소함을 나타내어 1 : 5일 때 좀 더 나은 효율을 보임을 알 수 있다. 이상의 결과를 요약하면 표 3-2-3과 같다. 희석배율이 증가할수록 TCOD 제거율이 32%에서 22%로 감소하였다. 유기물 분별정량 결과로부터 예측된 유기물 분해율 30~40%의 범위에 드는 TCOD 제거율을 보임으로써 준설퇴적물의 안정화 반응이 본 회분식 실험에서 적절히 진행되었음을 알 수 있었다. 이때 SCOD 제거율은 76~83%의 범위에 달하는 것으로 나타났다. 따라서 TCOD 제거율은 32%, SCOD 제거율은 80%를 준설퇴적물 안정화의 척도로 사용할 수 있다고 판단된다.

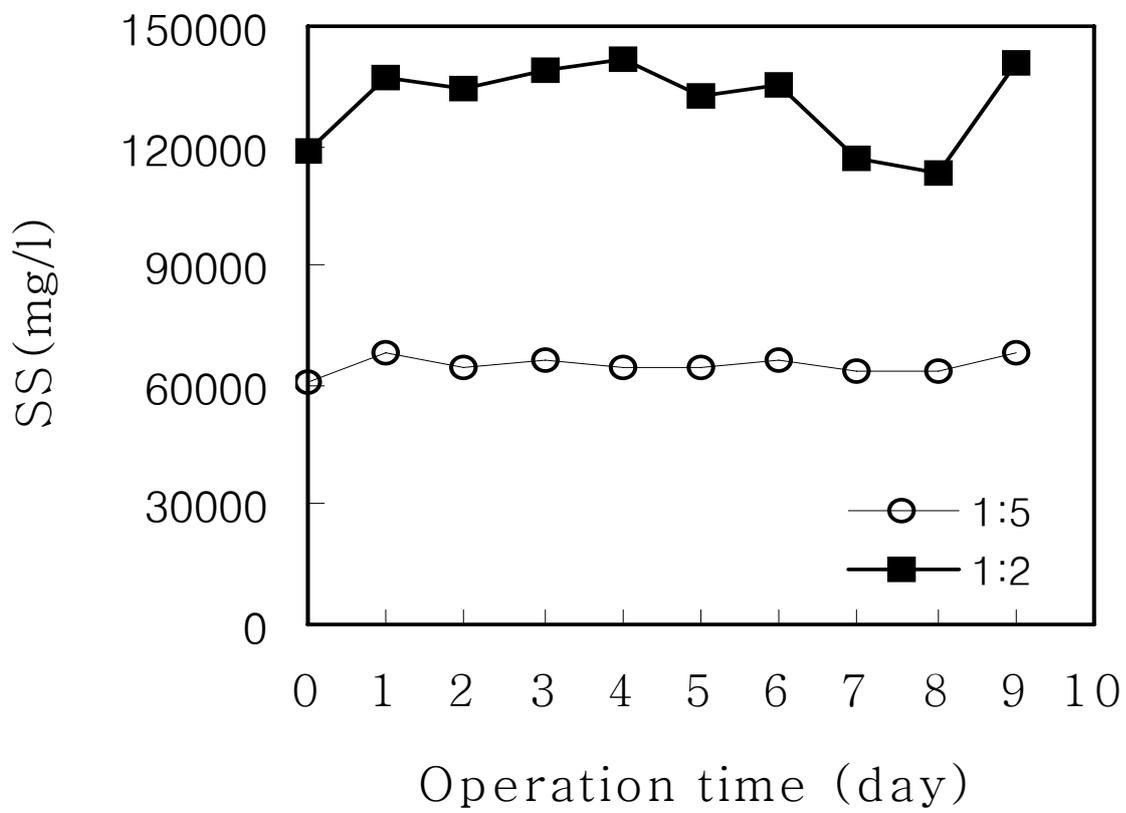


그림 3-2-15 희석배율별 SS 변화

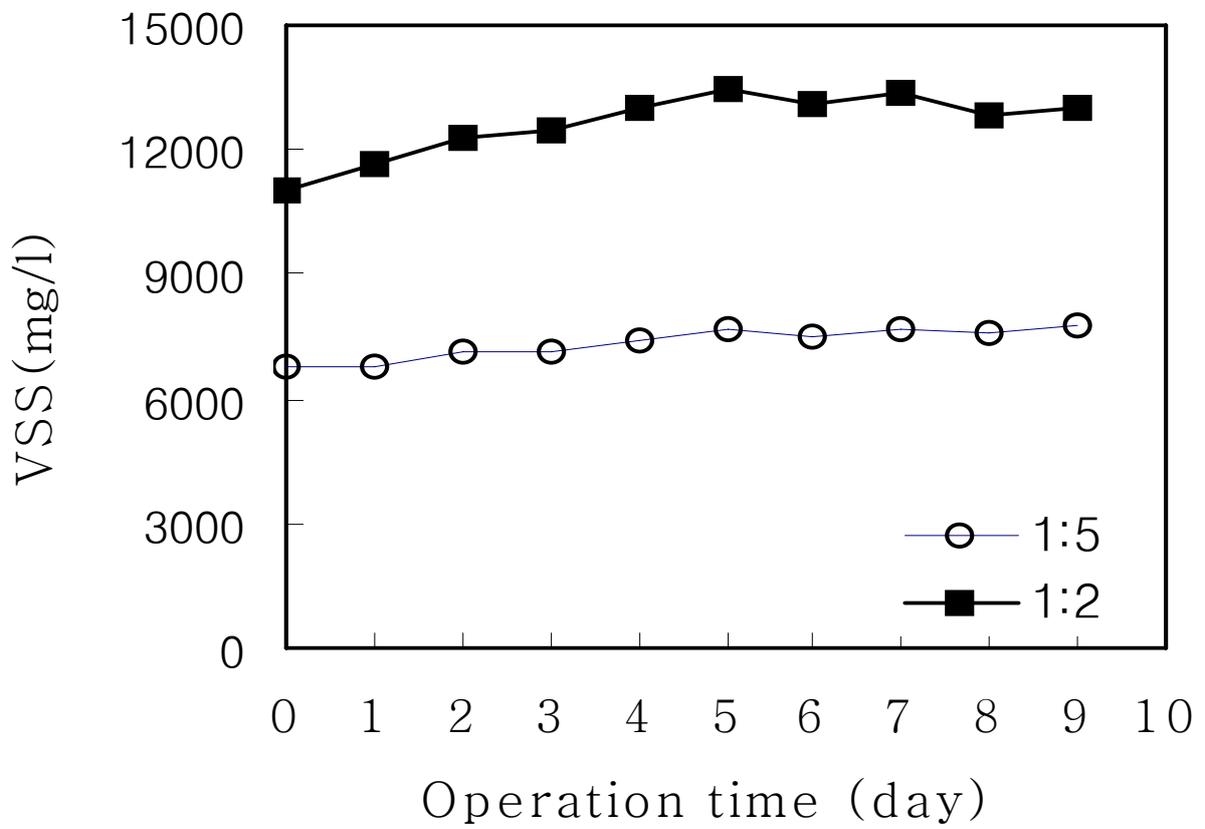


그림 3-2-16 희석배율별 VSS 변화

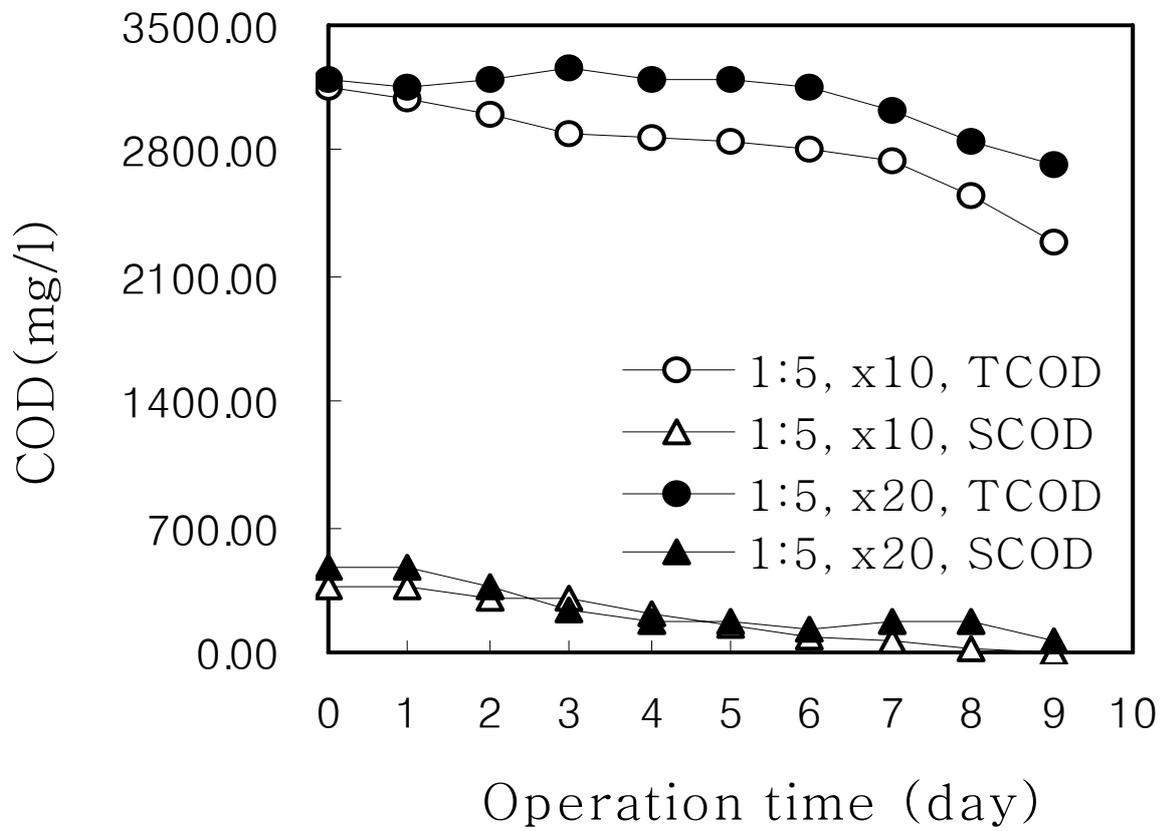


그림 3-2-17 COD 제거율 변화 (5배 희석)

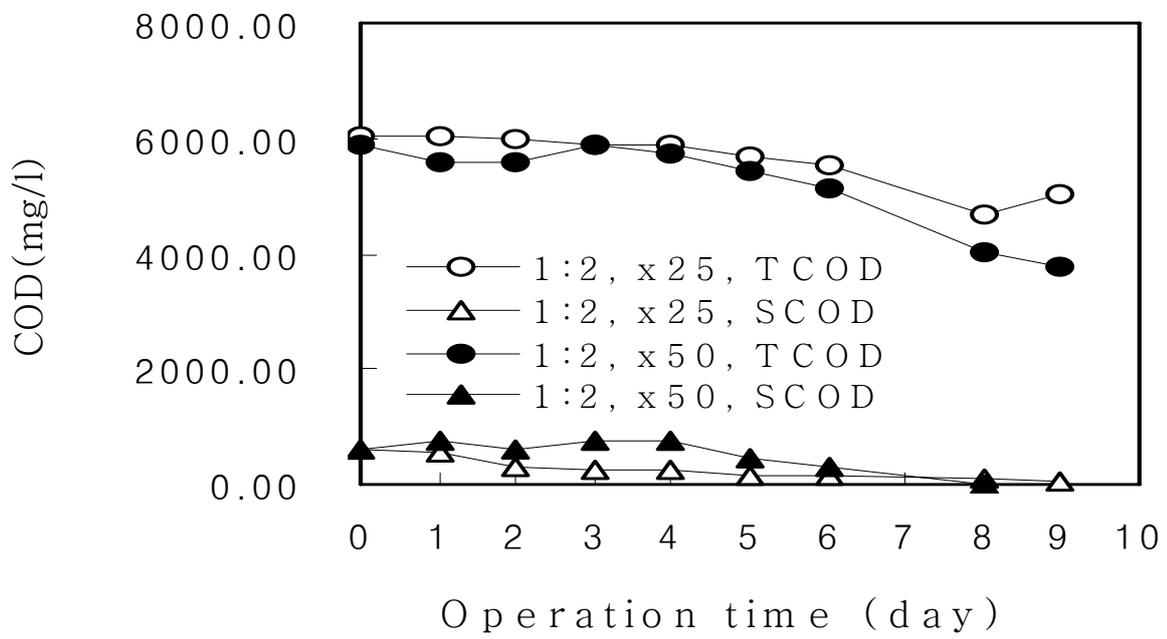


그림 3-2-18 COD 제거율 변화 (2배 희석)

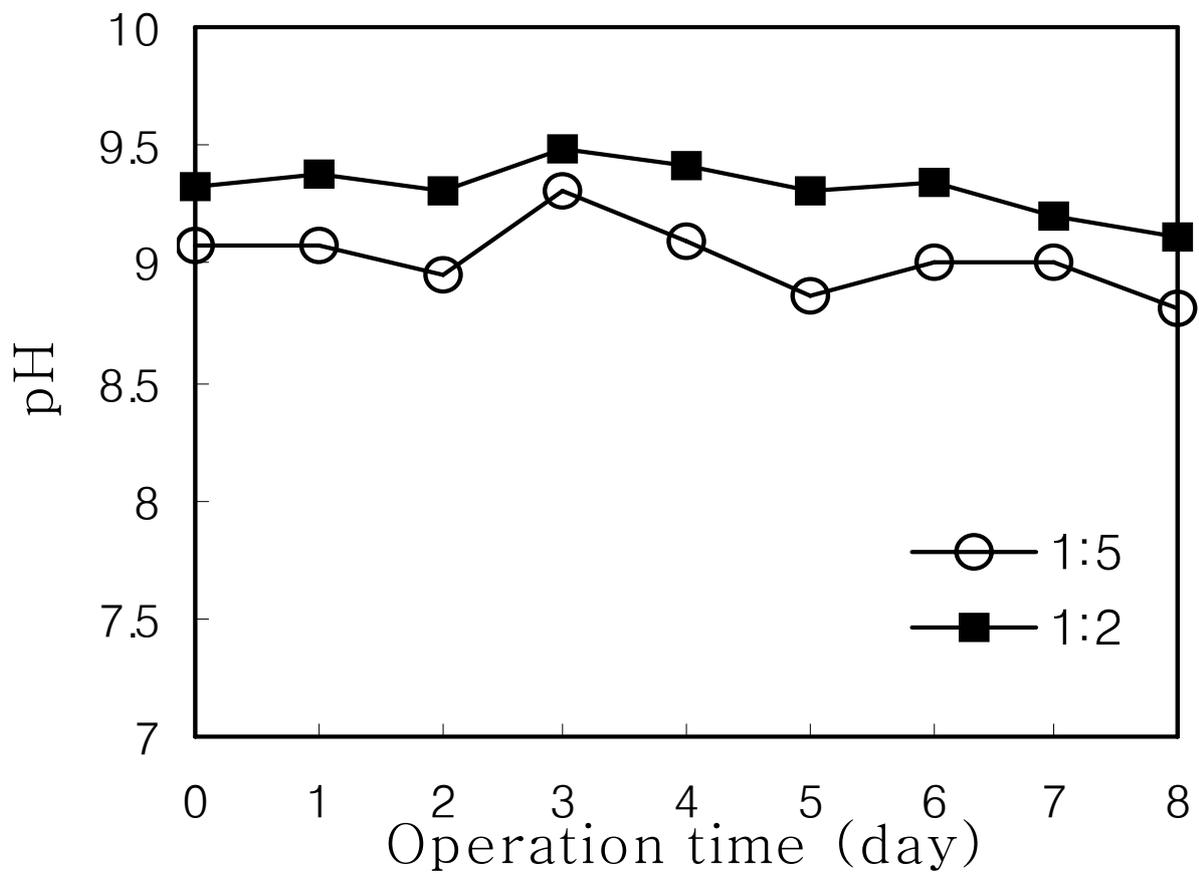


그림 3-2-19 희석배율별 pH 변화

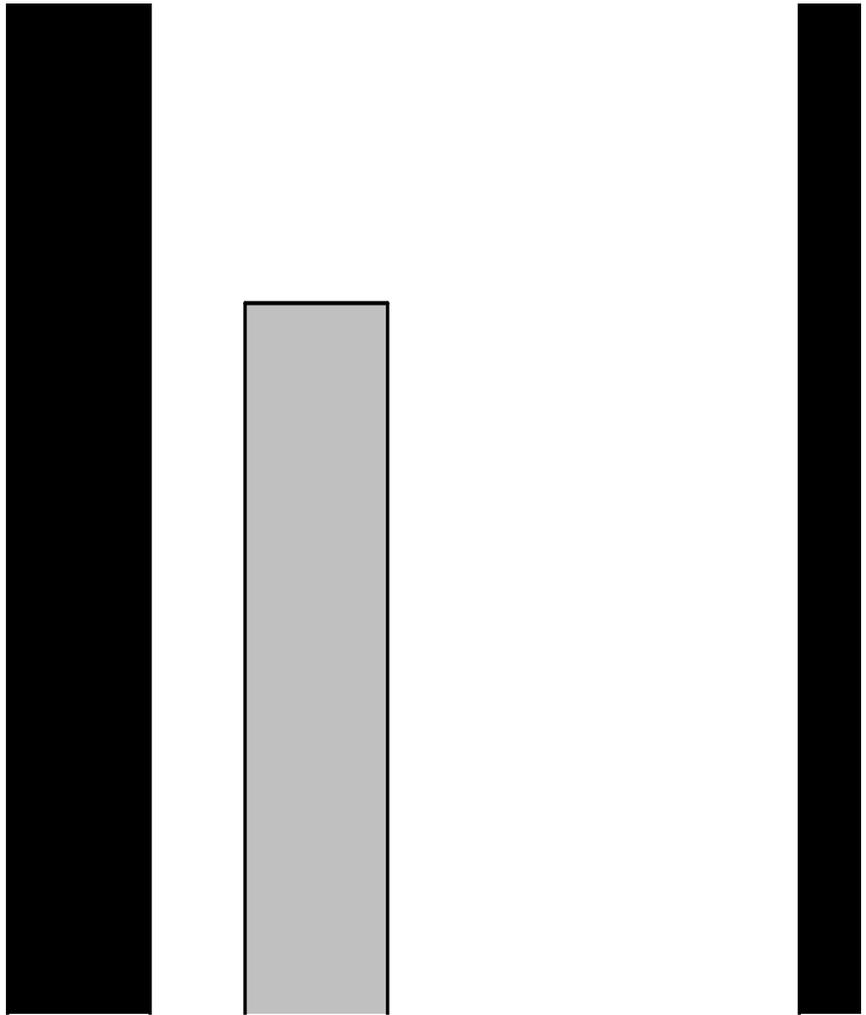


그림 3-2-20 액상 안정화 공정에서 반응전후 $\text{NH}_4\text{-N}$ 농도의 변화 곡선

표 3-2-3 희석배율별 유기물 분해율

	Dilution ratio			Expected
	1 : 2 (9days)	1 : 3.3(13days)	1 : 5 (9days)	
TCOD removal (%)	32.3	32.5	22.0	30~40
SCOD removal (%)	83.0	77.0	76.0	-

* Estimation from organic matter composition (based on dry matter)

(다) 처리 후 준설퇴적물의 발아시험을 통한 안정화도 평가

회분식 실험에 의해 안정화 처리된 준설퇴적물의 실제 안정성 평가를 위해 오이씨에 대한 발아시험을 수행하였다. 이를 위해 생육 상에서 안정화 처리 전·후 준설퇴적물과 증류수에 씨앗을 가하여 발아율을 측정하였다. 증류수의 경우 2일차에 발아가 진행되어 3일째에 90%의 발아율을 보였다. 같은 날 안정화 처리 후의 준설퇴적물 또한 발아가 진행되었으나 3일째에 들어 80%의 발아율을 보여 증류수에 비하여 낮은 값을 보였다. 반면 안정화 처리 전의 준설퇴적물은 3일째에 들어 발아를 시작하여 9일차에 27%의 발아율을 보여 증류수와 안정화 처리 후 준설퇴적물에 비해 상대적으로 낮은 발아율을 보였다(그림 3-2-21). 결과적으로 유기물의 안정화 처리를 거칠 경우 준설퇴적물의 식물독성이 저감됨을 알 수 있었다. 즉, 분해가 용이한 유기물을 미리 제거함으로써 준설퇴적물의 운반 및 재이용 과정에서 급격한 유기물 분해로 인한 환경오염의 가능성을 차단할 수 있으리라 판단된다. 이는 처리 후 준설퇴적물을 해양에 재공급하고자 하는 본 연구의 궁극적 목표 달성에 긍정적 영향을 미치는 결과라 할 수 있다.

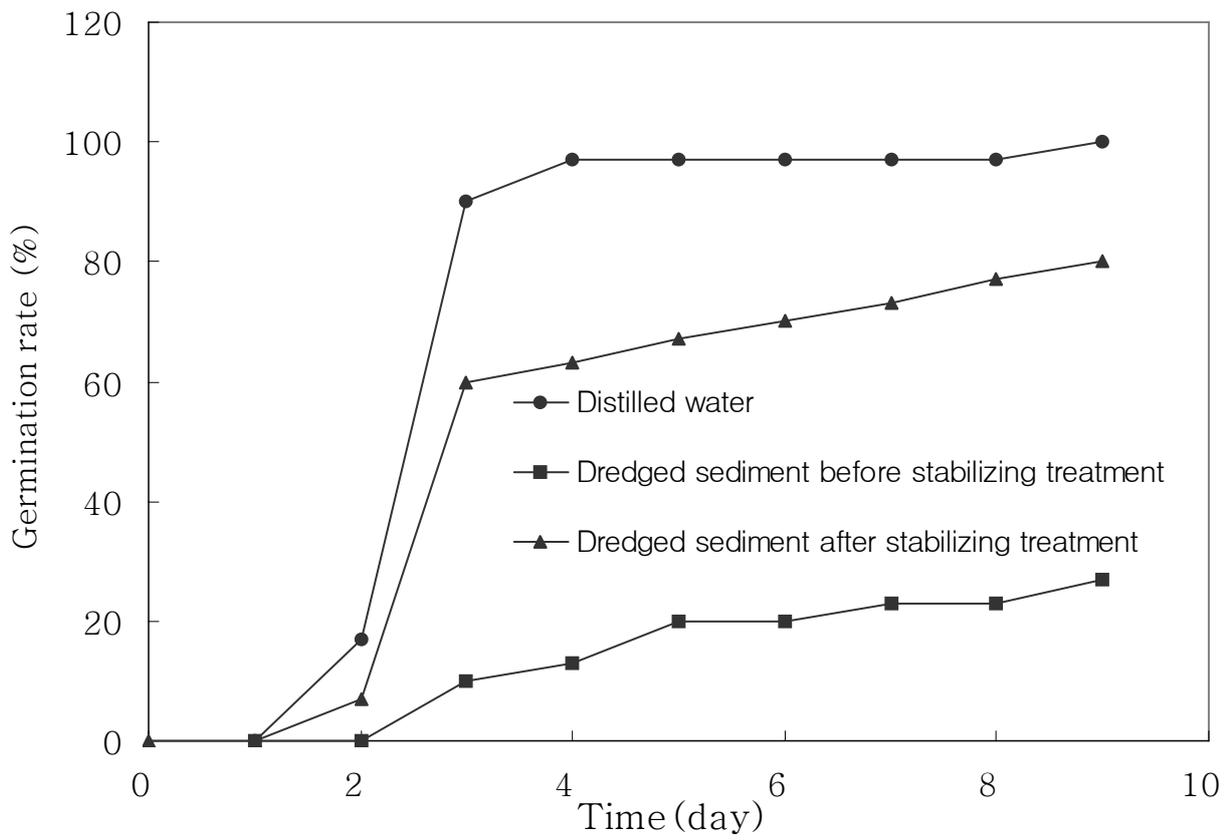


그림 3-2-21 유기물 안정화 처리에 따른 발아율

(3) 준설퇴적물에 함유된 유기오염물질의 안정화/숙성공정 현장 적용성 연구

현장 적용성의 관점에서 유리한 연속식 안정화 처리 장치를 운전하였다. HRT를 2일과 5일로 조정한 2개의 반응기를 160일간 운전하면서 SCOD, TCOD, SS, VSS, 질산성질소, 아질산성질소, 총질소, 총인 등의 농도변화를 관찰한 결과를 다음에 기술하였다. 그림 3-2-22는 반응시간에 따른 SCOD의 변화를 보여주고 있다. 실험의 정확도를 높이기 위해 10, 30배로 희석하여 측정하였으며 각 희석배율별로 측정된 3개의 시료에 대한 평균치를 사용하였다. 그 결과 HRT 2일의 경우 SCOD가 초기 540mg/L에서 점차 증가하여 4일 후 1,680mg/L로 증가하였고, HRT 5일의 경우 초기 560mg/L에서 4일 후 1,890mg/L로 급격하게 증가하였다. 이는 준설퇴적물이 슬러지에 주입되면서 초반 순응기간이 필요했던 것으로 사료된다. 4일 이후 HRT 2일과 5일 모두 차츰 감소하는 경향을 보이다 HRT 2일은 운전 58일째에 SCOD 약 71%의 제거율을 보였으며, HRT 5일의 경우는 운전 61일째에 약 77%의 SCOD가 유입수로부터 제거되었다. 운전 160일째에 HRT 2일과 5일의 SCOD 제거율은 각각 73%, 80%로 HRT가 긴 경우 유기물의 안정화 효율이 더 높은 것으로 나타났다. 이는 반응조에 준설퇴적물이 체류하는 시간이 길수록 안정화 반응에 노출될 확률이 더 높으므로 실험의 구상 단계에서 예견되었던 결과이다. 선행연구의 결과 SCOD 기준 76~83%의 제거율(표 3-2-3)이 준설퇴적물 안정화에 필요한 것으로 나타났음을 상기할 때 본 연속식 안정화 공정의 HRT는 5일 이상으로 유지하는 것이 바람직할 것으로 판단된다. 그러나 HRT 2일과 5일의 SCOD제거율 차이가 7%로서 크지 않고 HRT가 감소할수록 안정화 장치의 크기가 감소하여 전체 안정화공정의 경제성을 크게 향상시킬 수 있음을 종합적으로 고려하여 적정 HRT를 선정할 필요가 있는 것으로 사료된다.

반응시간에 따른 SS 값은 HRT와 관계없이 72일 운전시점까지 지속적으로 증가하였다(그림 3-2-23). 이후 점진적으로 감소하는 경향을 보였다. 반응기내 SS 농도를 변화시킬 수 있는 요인은 세가지가 있을 수 있다. 첫째는 유입수 SS 성분 일부가 반응기에 축적되는 것이며, 둘째는 반응기내 미생물 농도의 증가, 마지막으로 SS의 생분해로 인한 감소 요인 등을 들 수 있다. 이중 두 번째 요인 즉 반응기내 미생물 농도의 증가는 반응조 VSS/SS비를 검토함으로써 평가할 수 있다. 그림 3-2-24에 VSS/SS비를 나타낸 바 특기할 할 만한 점은 반응기간이 길어질수록 점진적으로 VSS/SS비가 증가하였다는 것이다. 운전 72일후 SS가 감소하면서 VSS/SS비가 증가한 것은 미생물의 농도가 증가하고 고형물의 분해가 활발히 일어나고 있음을 나타내는 결과라 할 수 있다. 이는 초기 축적된 SS 성분에 대한 미생물의 순응이 장기간의 운전에서 진행되고 있음을 간접적으로 의미하는 것으로 사료된다. 한편 반응기간 중의 pH, ORP, DO 농도의 값에는 큰 변화가 없었으며 HRT와 무관하게 pH 7~8, ORP 200~250mV, DO 7~8mg/L의 범위를 나타내었다. 반응기간 중 질소 성분의 변화를 그림 3-2-25~3-2-28에 나타

내었다. TKN은 HRT 2일의 경우 증가하였으나 HRT 5일의 경우는 감소하여 질소 분해를 위해서는 HRT가 길수록 유리한 것으로 나타났다. 또한 분해된 질소의 질산성 질소로의 전환에 있어서도 긴 HRT가 비교적 유리한 것으로 관찰되었다. 그러나 인의 경우는 반응기간 중의 변화폭이 적었고 유의할만한 HRT의 영향도 관찰되지 않았다(그림 3-2-28).

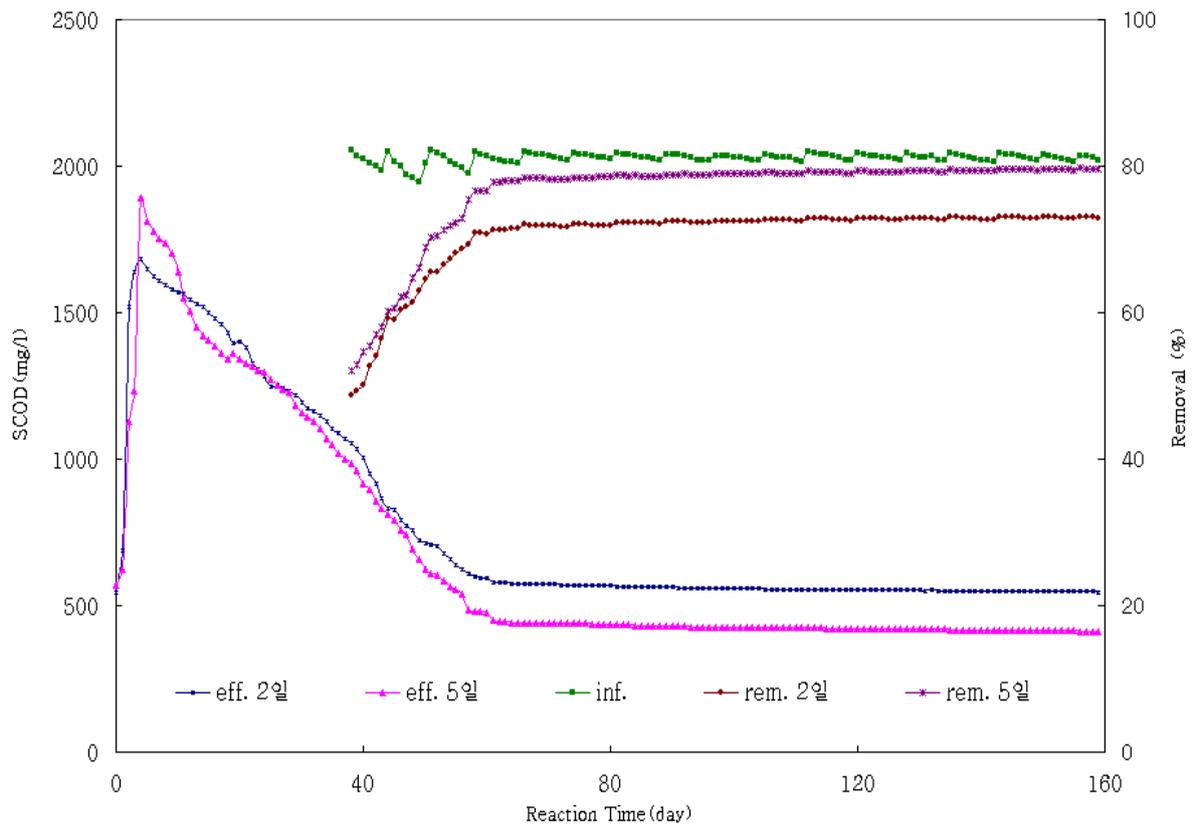


그림 3-2-22 액상 안정화 공정에서 SCOD의 변화 곡선

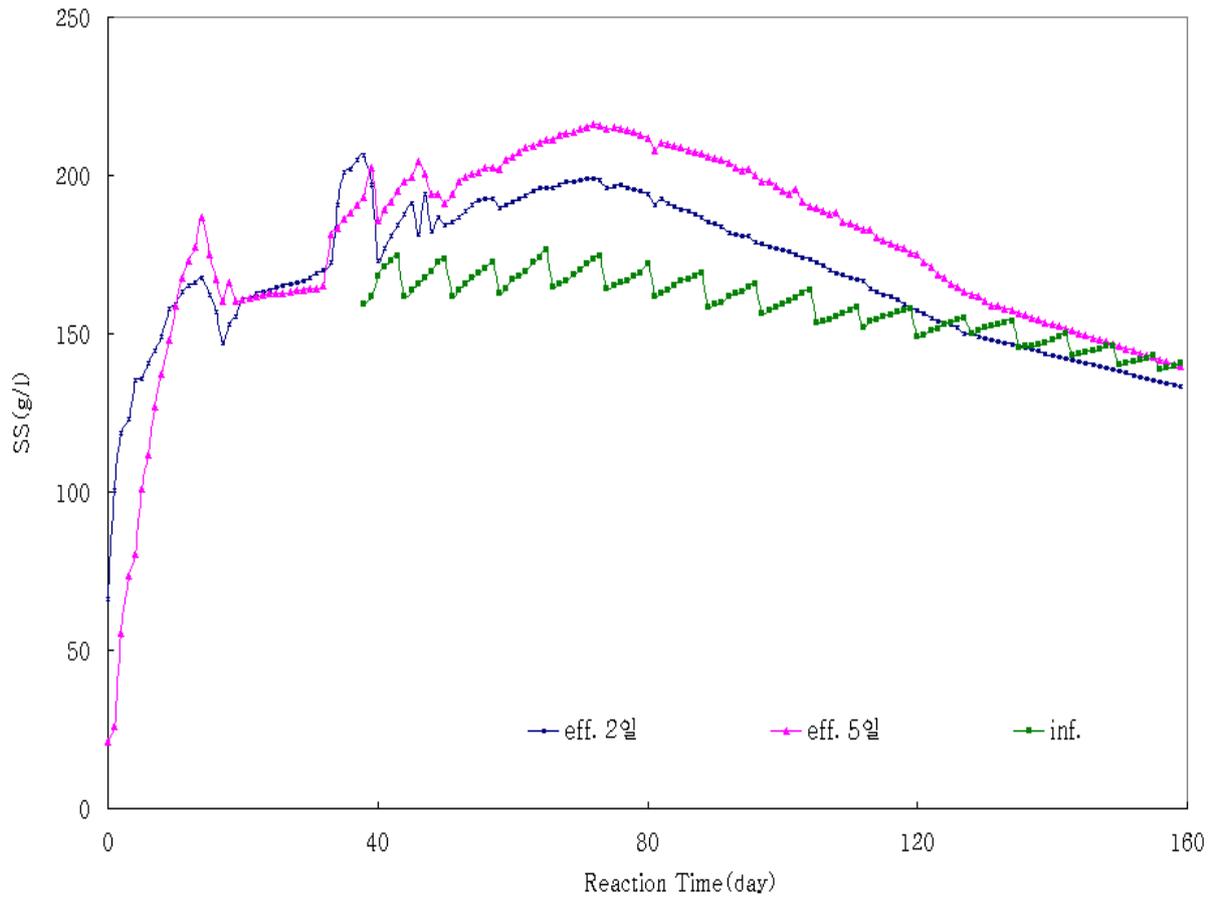


그림 3-2-23 액상 안정화 공정에서 SS의 변화 곡선

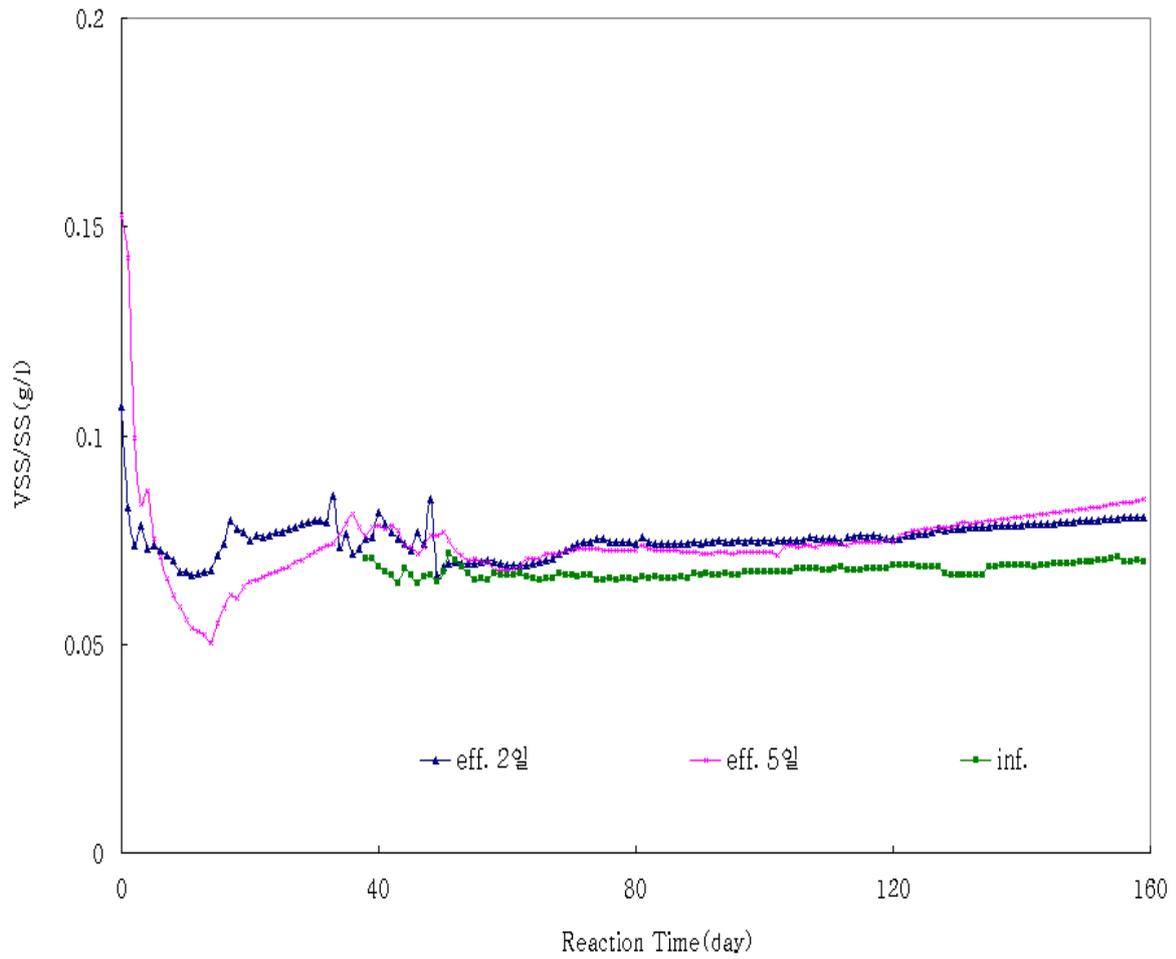


그림 3-2-24 액상 안정화 공정에서의 VSS/SS의 변화 곡선

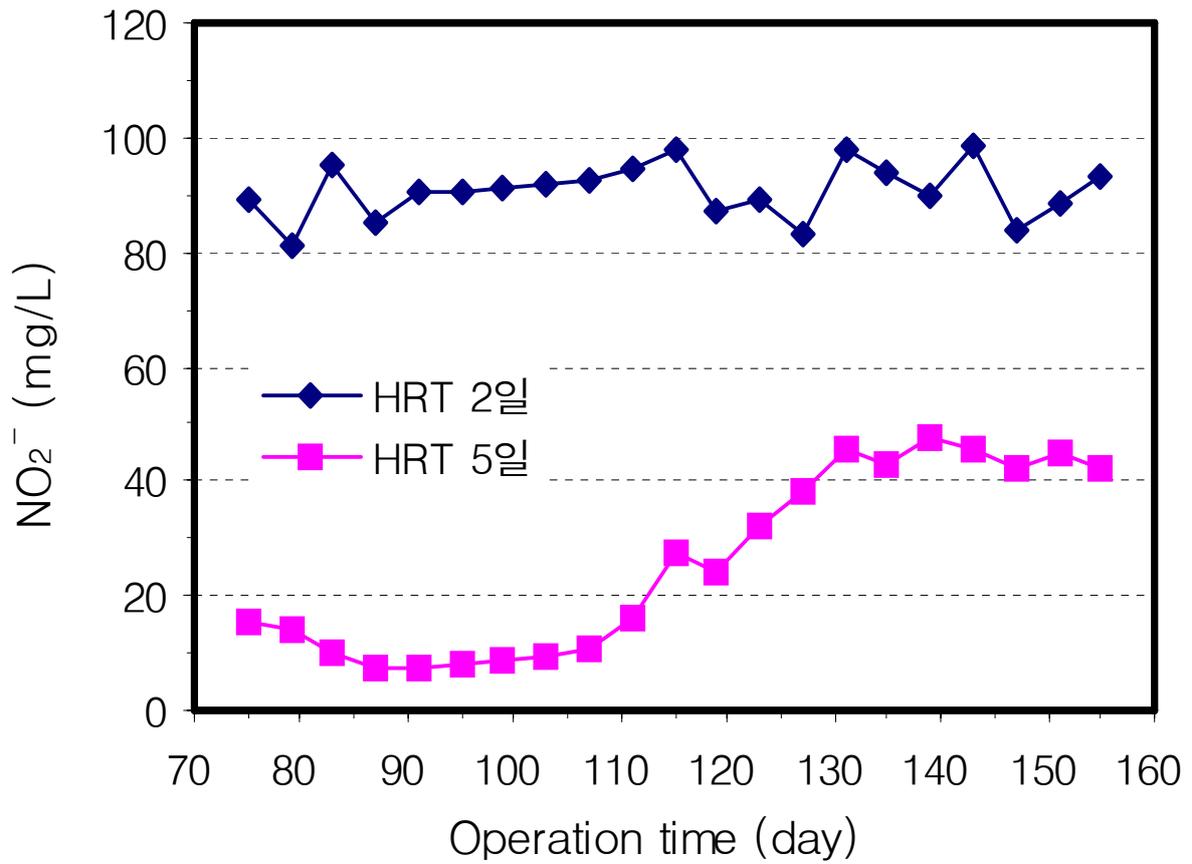


그림 3-2-25 연속식 안정화 공정의 아질산성질소 변화

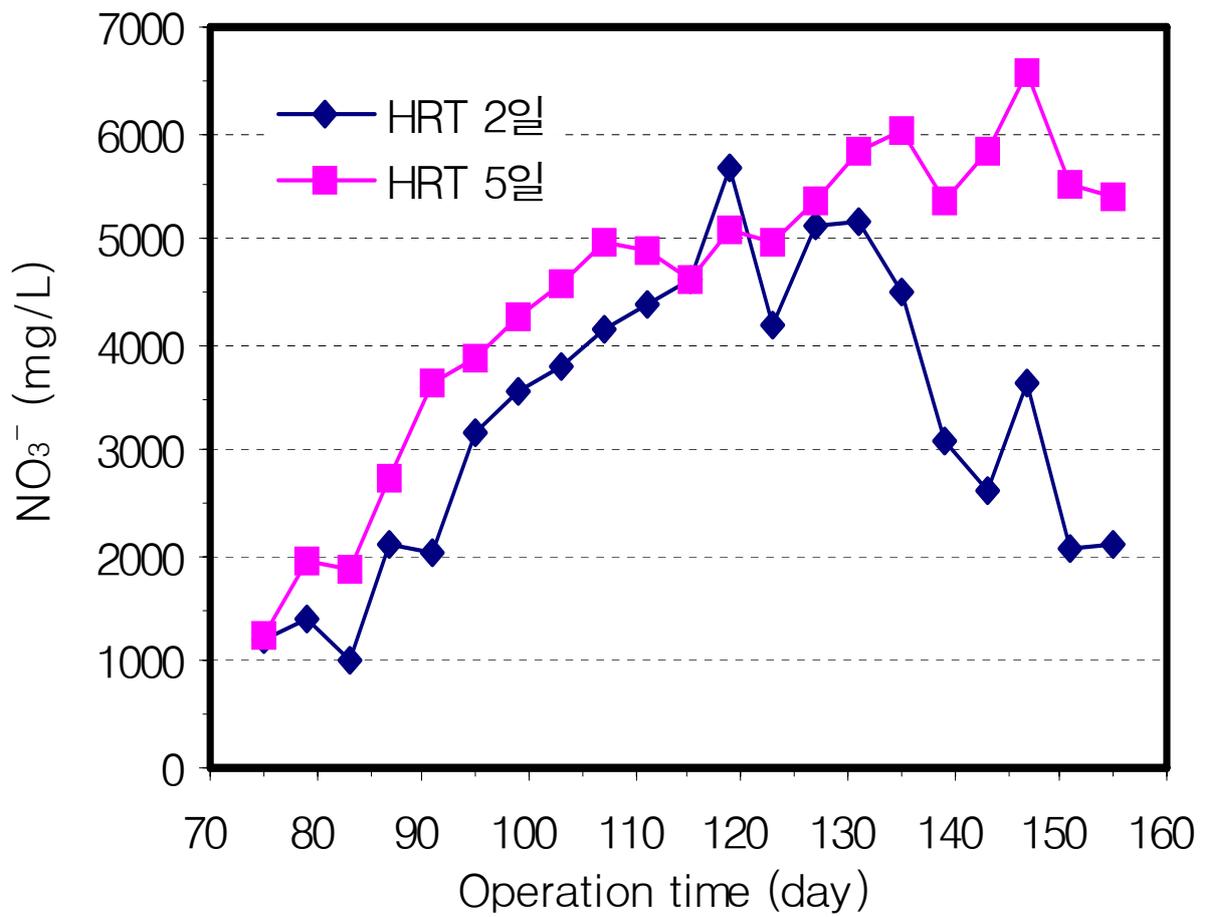


그림 3-2-26 연속식 안정화 공정의 질산성질소 변화

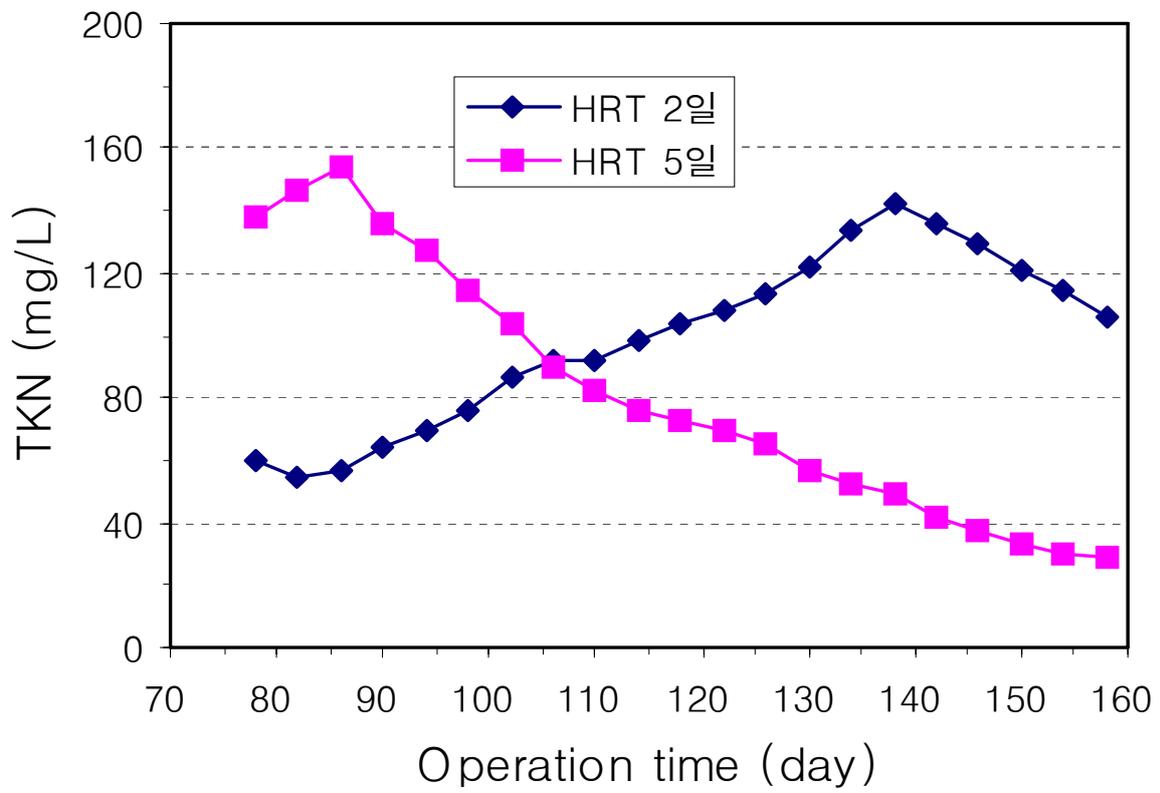


그림 3-2-27 연속식 안정화 공정의 총질소 변화

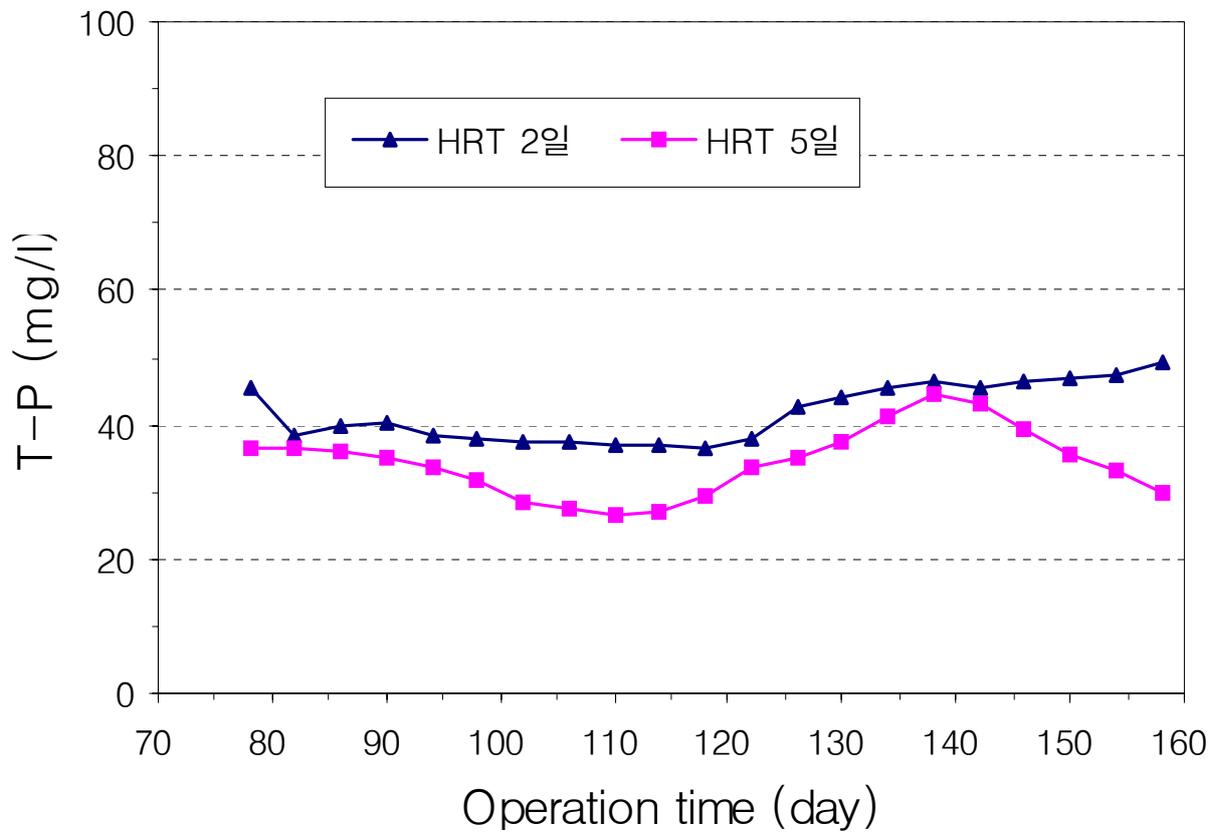


그림 3-2-28 연속식 안정화 공정의 총인 변화

나. 연안어장 준설퇴적물에 함유된 중금속의 생물침출 기술연구

(1) 준설퇴적물에 함유된 중금속의 회분식 생물침출 실험

(가) 생물침출공정에서의 산성화반응

연안어장 준설퇴적물에 함유된 중금속의 효율적 생물침출을 위한 환원된 형태의 황의 종류 및 주입량을 결정하기 위하여 FeS, S 및 FeSO₄를 각각 0.1~0.8% 주입한 뒤 *Thiobacilli* 등의 생물침출 박테리아에 의한 산성화, 중금속 침출 효율을 30일 동안 평가하였다. 그림 3-2-29~3-2-34는 회분식 생물침출 반응조에서 운전시간에 따른 pH 및 ORP의 변화를 보여주고 있다. 유황을 생물침출 박테리아의 에너지원으로 사용한 경우 유황 주입량이 0.1%인 경우 pH의 감소가 상대적으로 느리게 진행된 반면 0.3% 이상에서 pH는 운전초기의 8 ± 0.5 에서 15일 이내에 약 2.3 부근 까지 급격히 감소하였다. 생물침출 반응조에서 산성화 반응이 진행되는 동안 시료의 ORP는 pH의 감소속도에 비례하여 증가하였다. 유황 주입량이 0.3% 이상에서는 pH 감소속도가 유황 주입량에 따라 증가하였으나, 그 차이는 크지 않았다. 그러나, 유황 주입량 0.3% 이상에서 ORP의 경우 pH의 경우와 달리 유황 주입량의 증가에 따른 ORP의 증가가 뚜렷하였다. 생물침출 박테리아를 위한 에너지원으로 FeSO₄를 첨가한 경우 pH의 감소는 초기 5일 동안에 급격하게 진행되었다. FeSO₄의 주입량이 0.1%인 경우 2.3까지 감소하였다. 그러나, FeSO₄의 주입량이 0.3~0.8%에서의 pH 값은 1.6~1.7로서 큰 차이가 없었다. ORP의 경우 FeSO₄의 주입량이 0.1~0.3%인 경우 pH의 감소에 비례하여 크게 증가하였으나, 0.3% 이상에서는 FeSO₄의 주입량 증가는 ORP의 상대적인 증가량 감소로 이어졌다. 문헌에서는 금속의 생물침출공정에서 ORP의 증가가 없다면 산성화에 의한 단순 pH 감소는 금속황화물의 용해성 이온형태로 바뀌지 않는다고 보고하고 있다. 이것은 중금속의 용해는 화학적 평형이 용해성 금속에 형성되기 쉽도록 준설퇴적물의 ORP와 pH의 조정을 필요로 함을 의미한다. 이 결과는 생물침출공정의 에너지원으로 유황을 사용할 경우 침출 성능은 유황 주입량 0.8%까지 증가할수록 커지지만, FeSO₄을 사용할 경우 황의 산화반응이 과량의 황에 의해 저해되기 때문에 적정 주입량은 약 0.1~0.3%임을 나타낸다. 생물침출공정의 에너지원으로 FeS를 0.8% 주입한 경우 15일 이후 약간의 pH 감소 및 ORP 증가가 관찰되었으나, 전체적으로 pH의 감소 및 ORP 증가는 무시 가능할 정도로 작았다. 이 결과는 FeS가 입상으로 되어 있어 생물침출 박테리아가 FeS에 접촉하기 위한 표면적이 상대적으로 작았기 때문으로 평가된다.

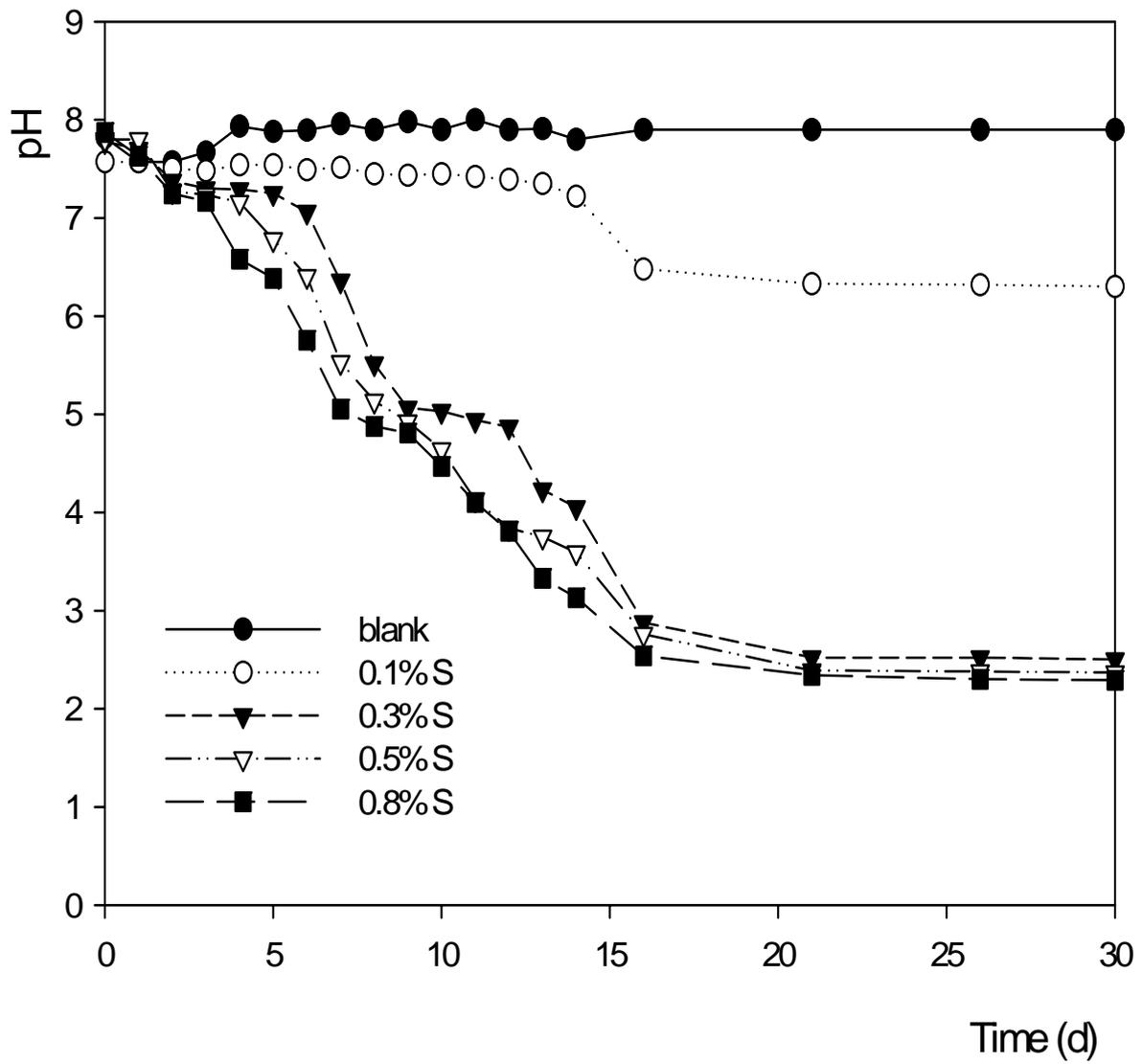


그림 3-2-29 회분식 생물 침출반응조에서 유황을 에너지원으로 사용한 경우 pH의 변화

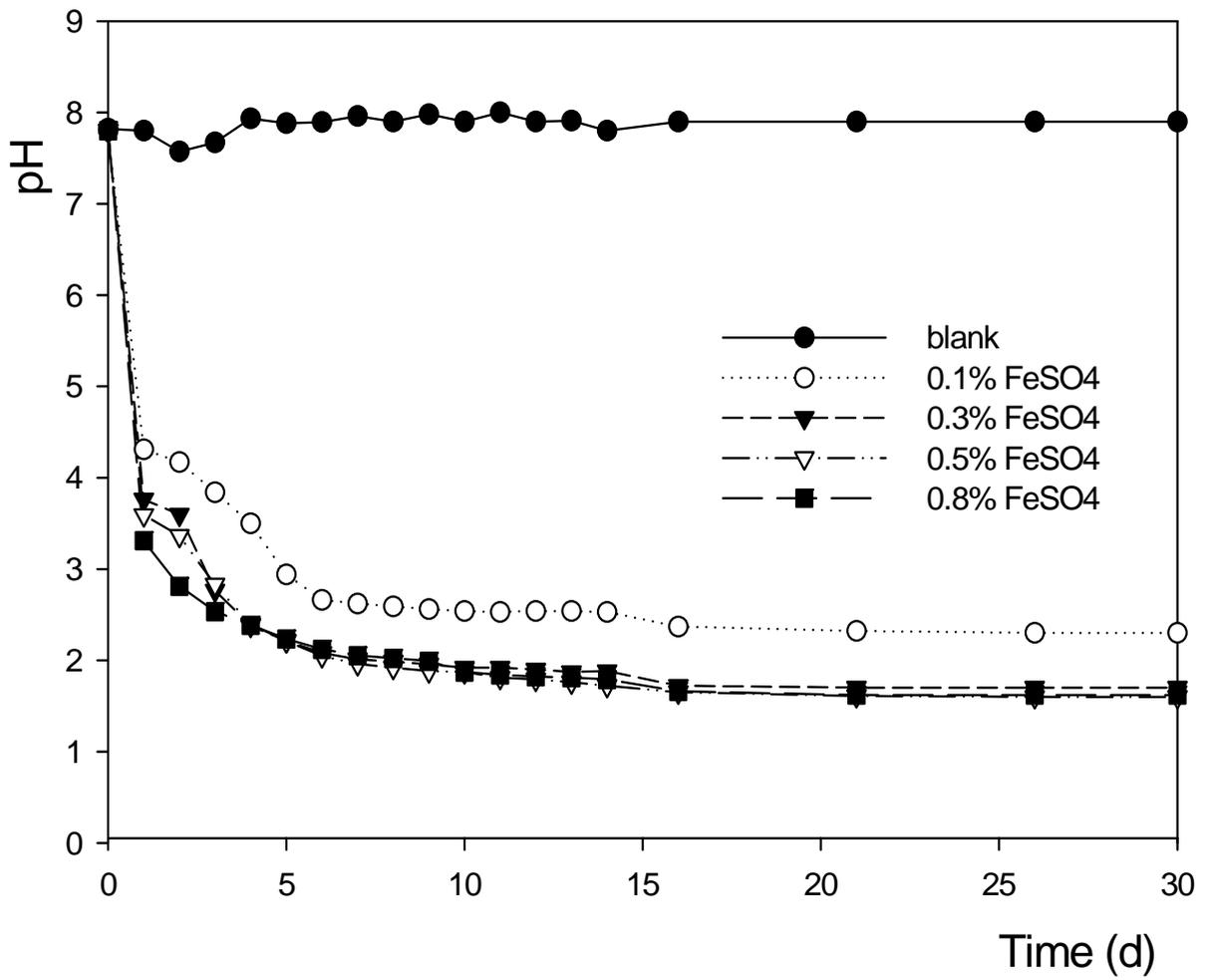


그림 3-2-30 회분식 생물 침출반응조에서 FeSO₄를 에너지원으로 사용한 경우 pH의 변화

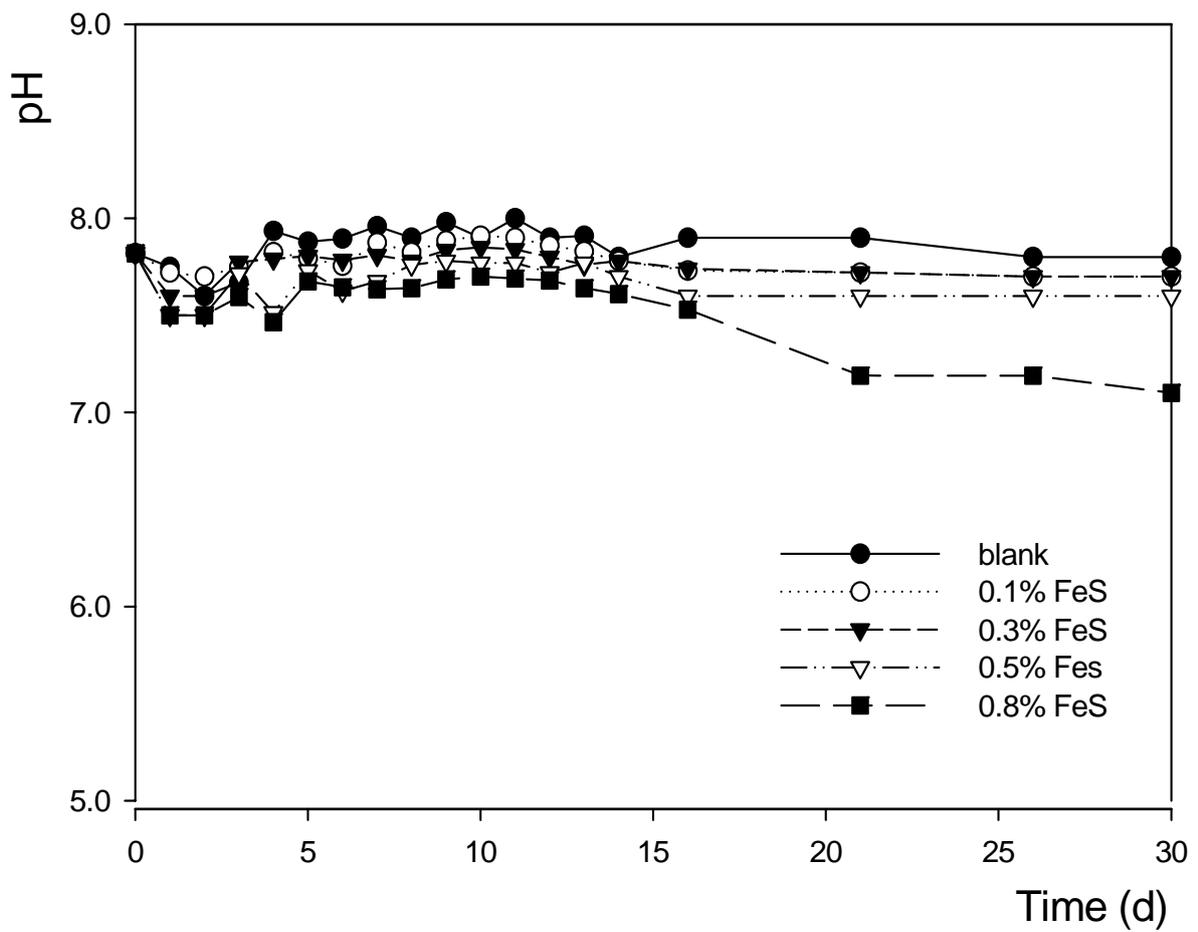


그림 3-2-31 회분식 생물 침출반응조에서 FeS를 에너지원으로 사용한 경우 pH의 변화

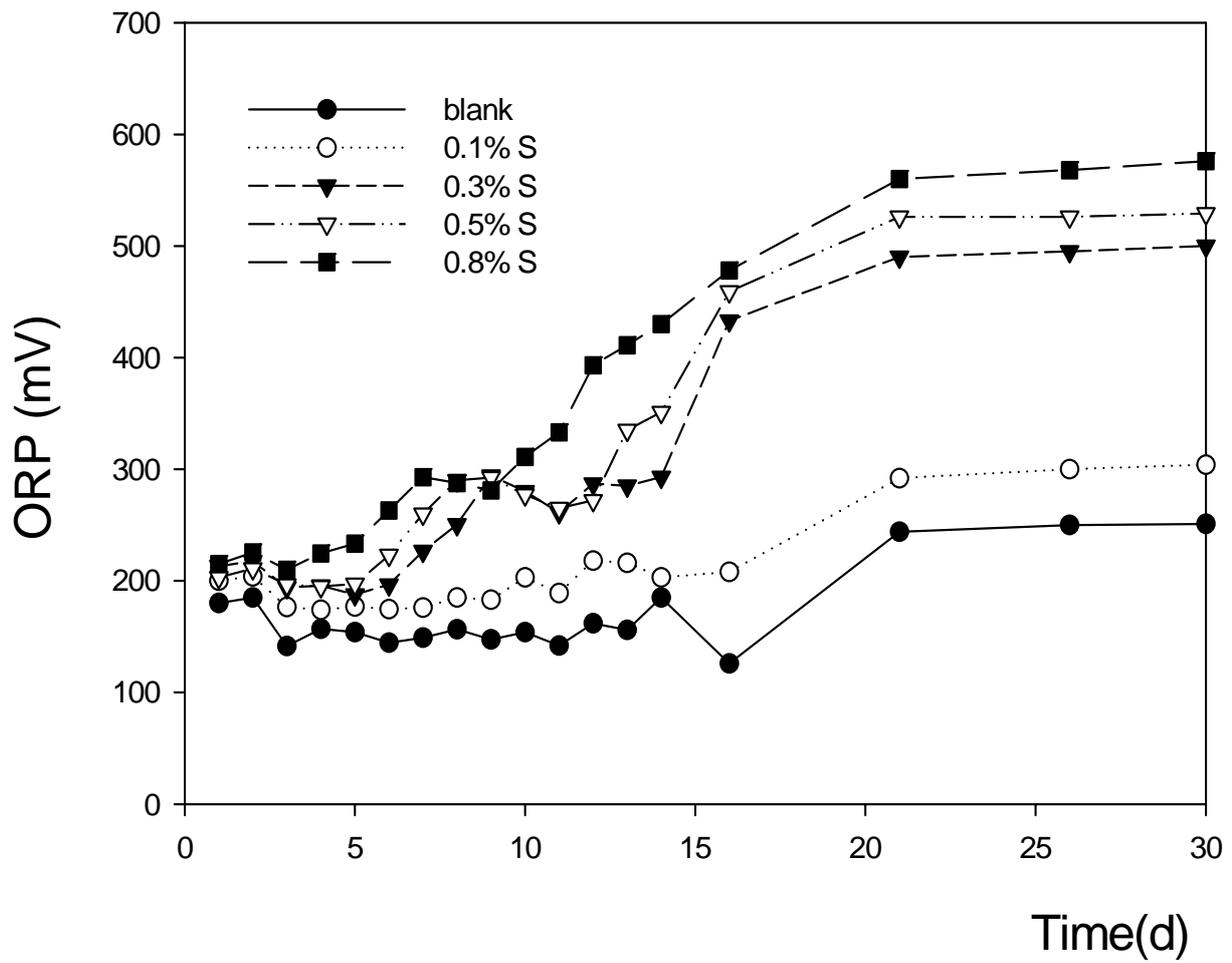


그림 3-2-32 회분식 생물 침출반응조에서 유황을 에너지원으로 사용한 경우 ORP의 변화

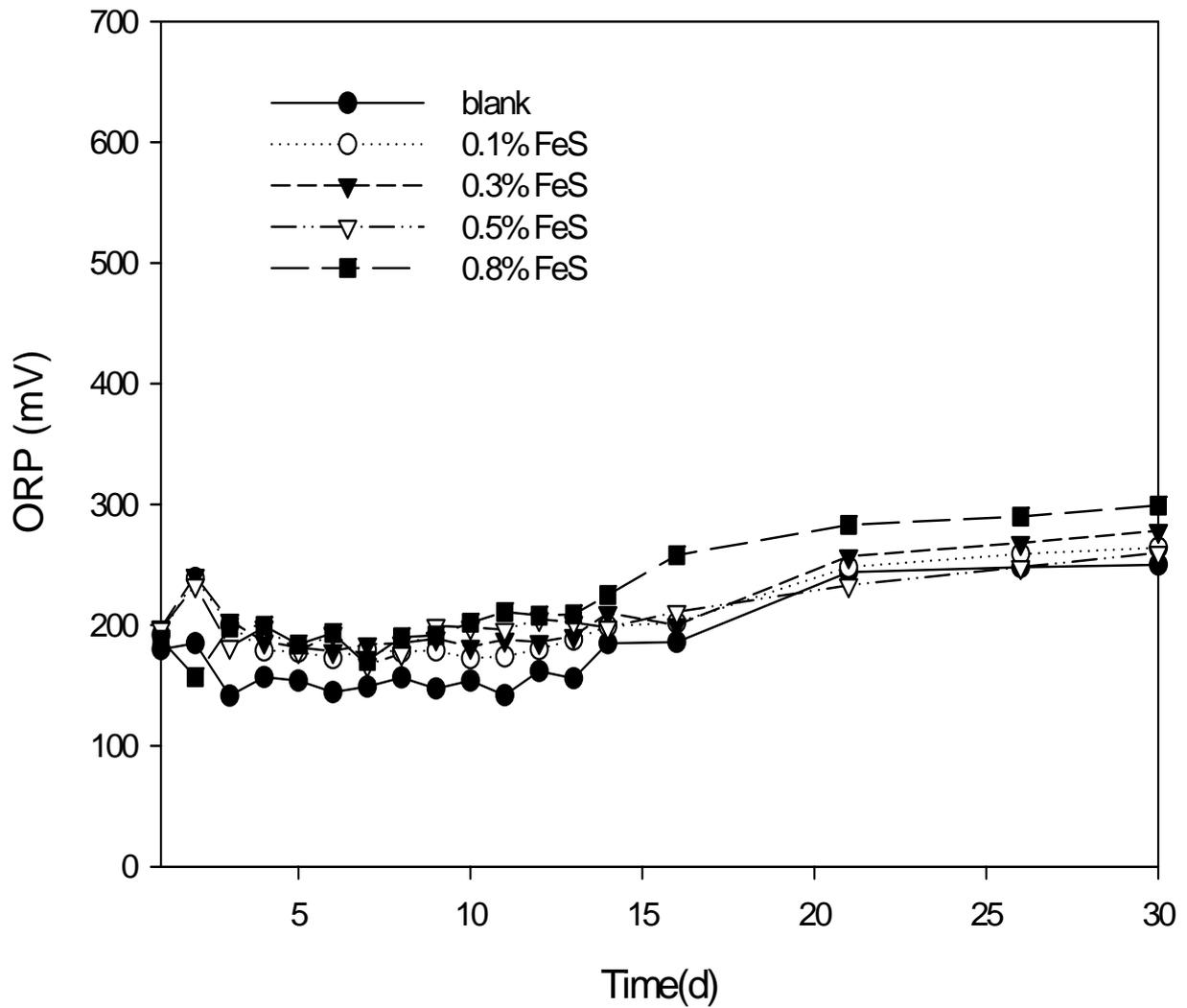


그림 3-2-33 회분식 생물 침출반응조에서 FeSO_4 를 에너지원으로 사용한 경우 ORP의 변화

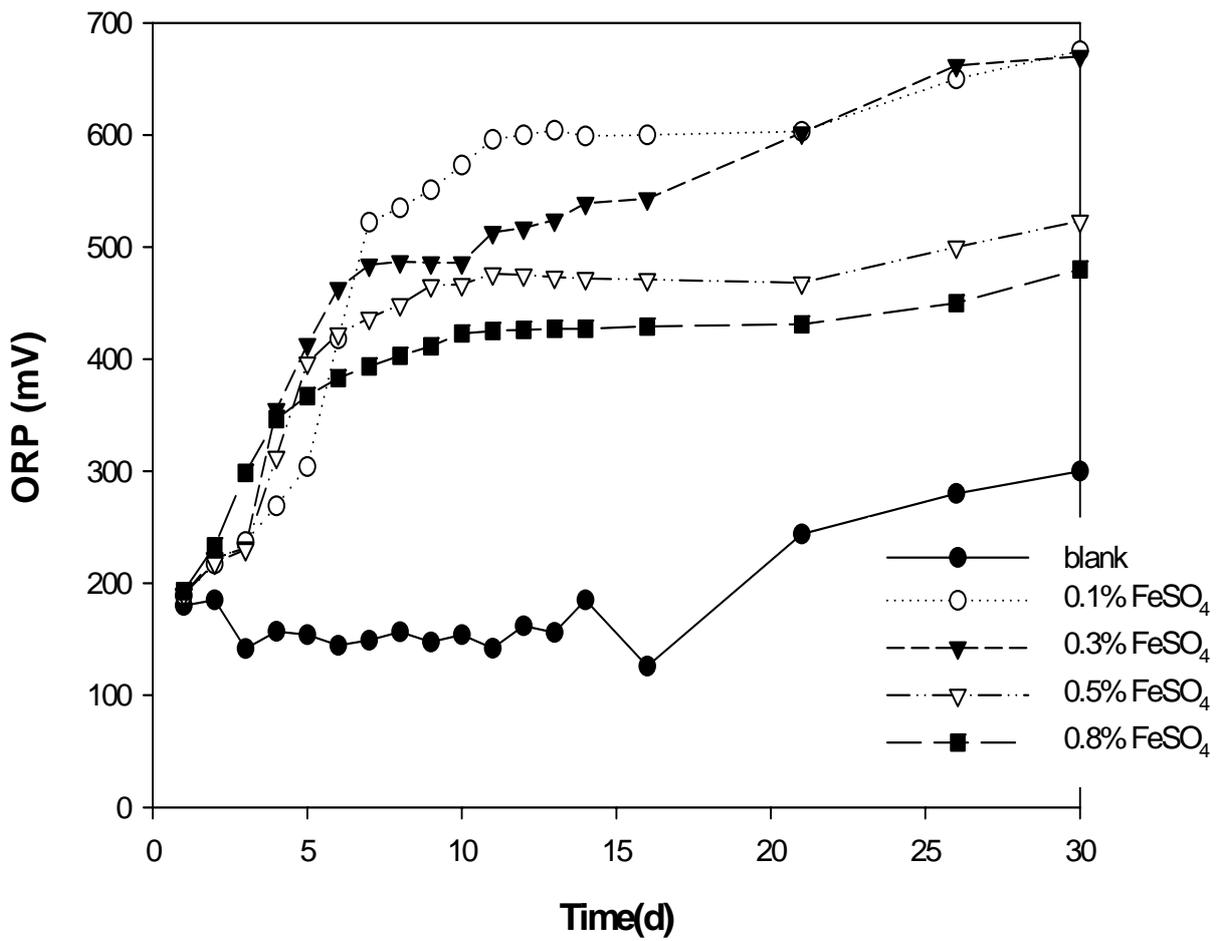


그림 3-2-34 회분식 생물 침출반응조에서 FeS를 에너지원으로 사용한 경우 ORP의 변화

① 중금속의 용출율

그림 3-2-35~3-2-40은 생물침출과정동안 생물침출 박테리아의 에너지원으로 유황을 사용한 경우 오염 준설 퇴적물에서 용출된 중금속의 농도를 보여준다. 생물침출 박테리아의 에너지원으로 유황을 사용한 경우 0.1% 이상에서 주입량에 상관없이 Cu의 경우 용출반응이 급속히 진행되었다. 그러나, Cd, Zn 및 Fe의 경우 용출된 중금속의 농도는 15일 이후부터 그리고 Pb의 경우 5일 이후부터 크게 증가하였으며, 증가량 및 속도는 유황 주입량의 증가에 따라 증가하였다. Cd의 최종 용출율은 약 87%였다. 그러나, 용출된 Cr의 농도는 10일 이후부터 증가하기 시작하였으나 최종 용출율은 22.6%로서 그 값이 크지 않았다. 이 결과에서 중금속 용출반응에 지체가 서로 다르게 나타난 것은 중금속의 종류별로 용출도에 대한 pH, ORP 등의 영향이 차이가 있기 때문으로 평가된다.

그림 3-2-41~3-2-46은 생물침출 박테리아의 에너지원으로 FeSO₄를 사용한 경우 용출된 중금속의 농도를 보여 준다. FeSO₄를 사용한 경우, Cu의 경우 준설퇴적물의 초기 농도는 44.6ppm이었으며, 용출반응은 생물침출 박테리아인 *Thiobacilli*의 에너지원으로 유황을 사용한 경우에서와 같이 FeSO₄ 주입량 0.1% 이상에서 주입량에 상관없이 지체가 없이 급속히 진행되었으며, 최종 용출율은 81~84%에 달하였다. Cd의 경우 용출반응은 배양 초기부터 서서히 진행되었으나, 용출된 Cd의 농도는 15일 이후부터 급격히 증가하였다. 그러나, FeSO₄ 주입량이 0.5 및 0.8%일때는 용출된 최종 Cd 농도는 큰 차이가 없었으며, 약 89%의 용출율을 보였다. Zn의 경우 용출 반응이 Cd의 경우와 같이 실험 초기부터 점차적으로 증가하였으며, 15일 이후부터 급격히 증가하였으나, Pb의 경우는 실험초기부터 점차적으로 용출반응이 진행되었다. Fe의 경우 에너지원인 FeSO₄의 주입으로 인해 대단히 높은 값을 보인 반면, Cr의 용출율은 약 32%로서 유황을 에너지원으로 사용한 경우와 같이 크지 않았다.

그림 3-2-47~3-2-52는 생물침출 박테리아의 에너지원으로 FeS를 사용한 경우 용출된 중금속의 농도를 보여 준다. FeS를 사용한 경우, 회분식 생물침출조를 30일 간 운전하였으나 용출된 중금속은 종류에 관계없이 대조구에 비해 큰 차이가 없었다. 이것은 그림 3-2-29~3-2-34의 pH 및 ORP 변화에서 보는 바와 같이 의한 산성화 반응이 거의 진행되지 않았기 때문이다. 이상의 결과는 생물 침출 박테리아인 *Thiobacilli*의 에너지원으로 주입한 황의 형태 및 농도는 생물침출공정에서 산성화 반응에 직접영향을 미치지 않기 때문에 중금속의 용출속도에 영향을 미치는 중요한 인자임을 나타낸다(Kim et al., 1997; Chen and Lin, 2001), 본 연구에서 준설퇴적물에서 금속의 용출율은 Fe > Cu > Zn > Pb > Cr 순이었다. Pb의 경우 낮은 용출율은 PbSO₄의 용출도($K_{sp}=1.62 \times 10^{-8}$)가 높지 않기 때문이다. Cr의 경우의 낮은 용출율은 준설퇴적물에 존재하는 많은 부분의 Cr이 준설 퇴적물의 결정격자에 존재하기 때문이다. 문헌에서는

결정격자에 존재하는 Cr은 극한 강산성조건에서만 용출될 수 있다고 보고하고 있다(Chen and Lin, 2000; Modak et al., 1992). 오염된 준설퇴적물에서 대부분의 중금속은 만족스럽게 제거되었으며, 무독화 되었다. 준설퇴적물에서 Pb와 Cr의 잔류농도는 다소 불만족스러워 보인다.

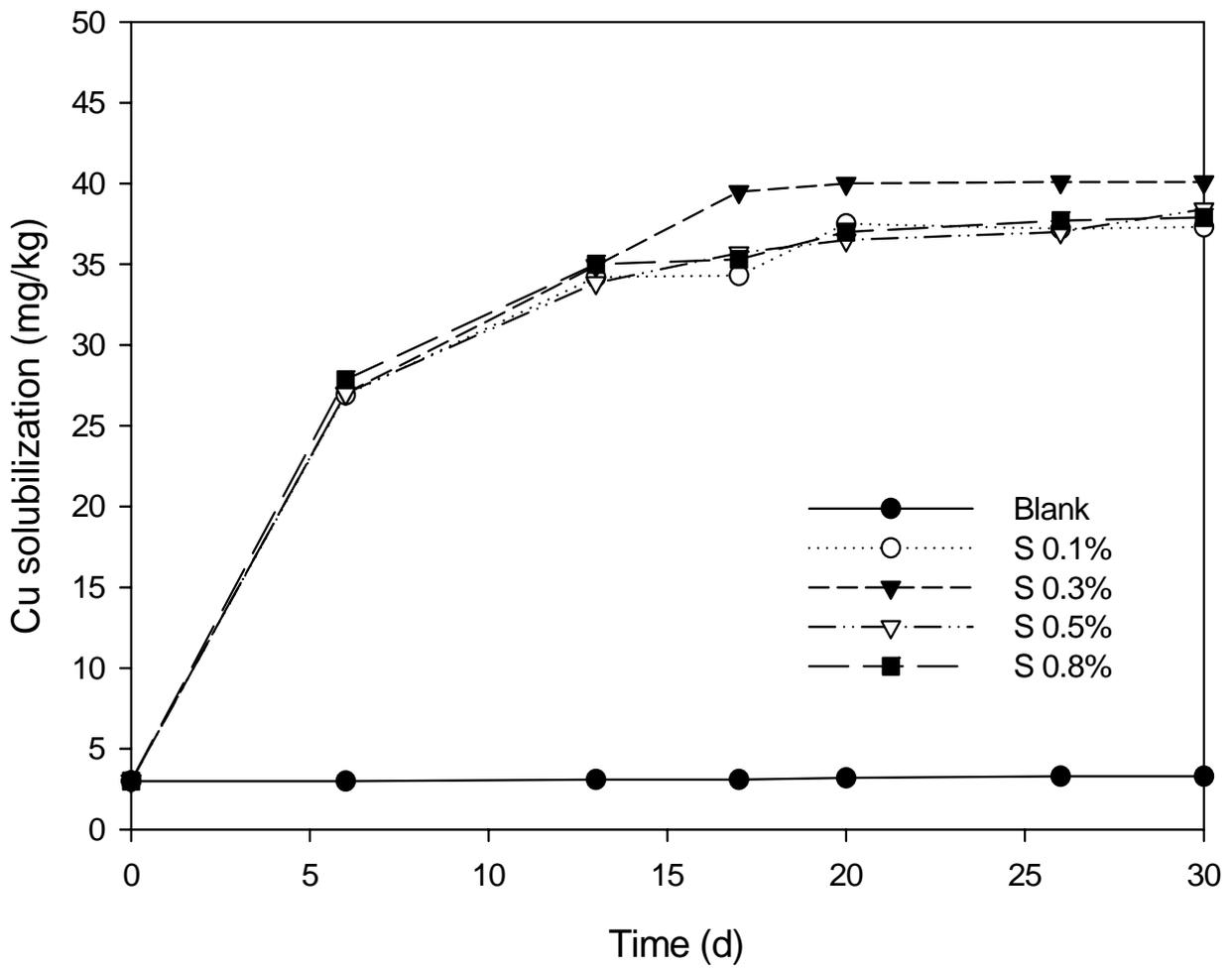


그림 3-2-35 회분식 실험에서 유황 주입량에 따른 준설 퇴적물의 Cu 용출 특성

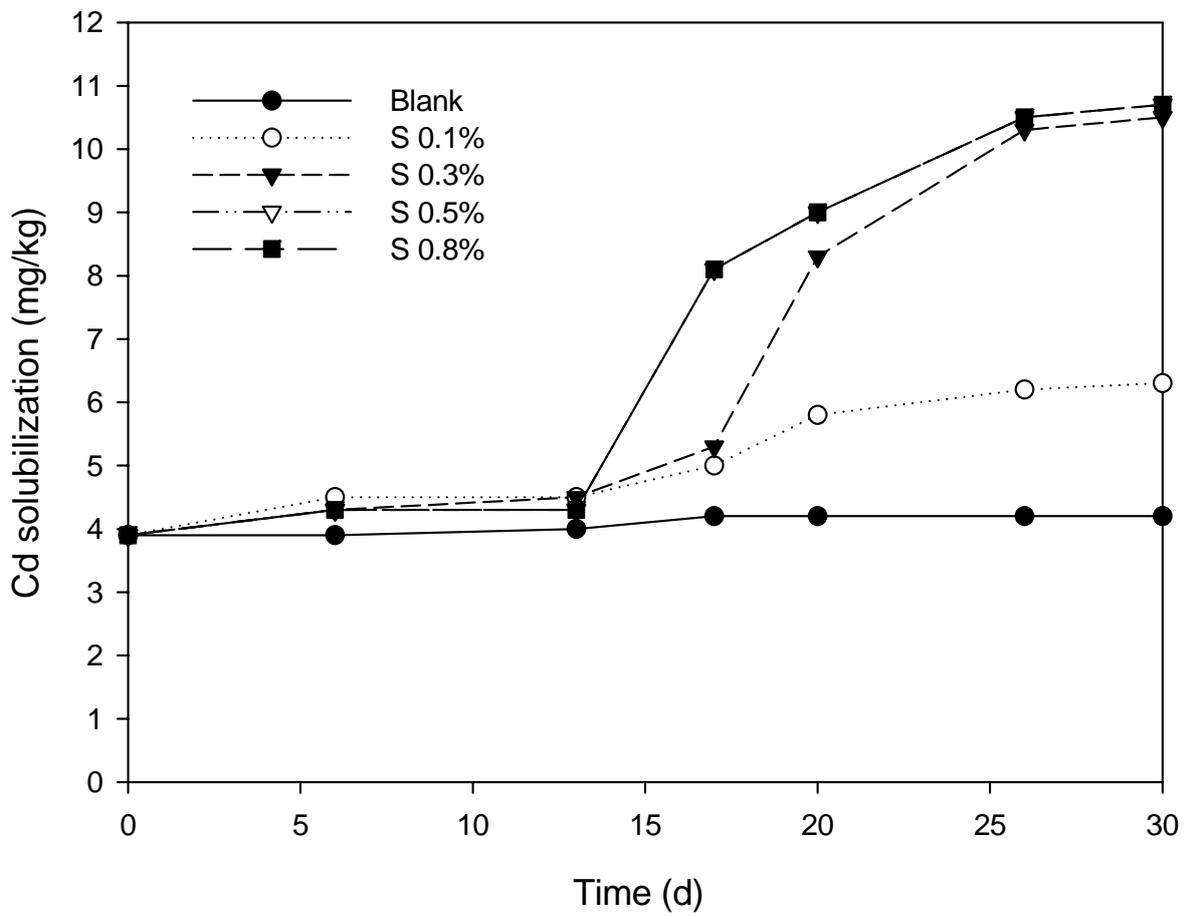


그림 3-2-36 회분식 실험에서 유황 주입량에 따른 준설 퇴적물의 Cd 용출 특성

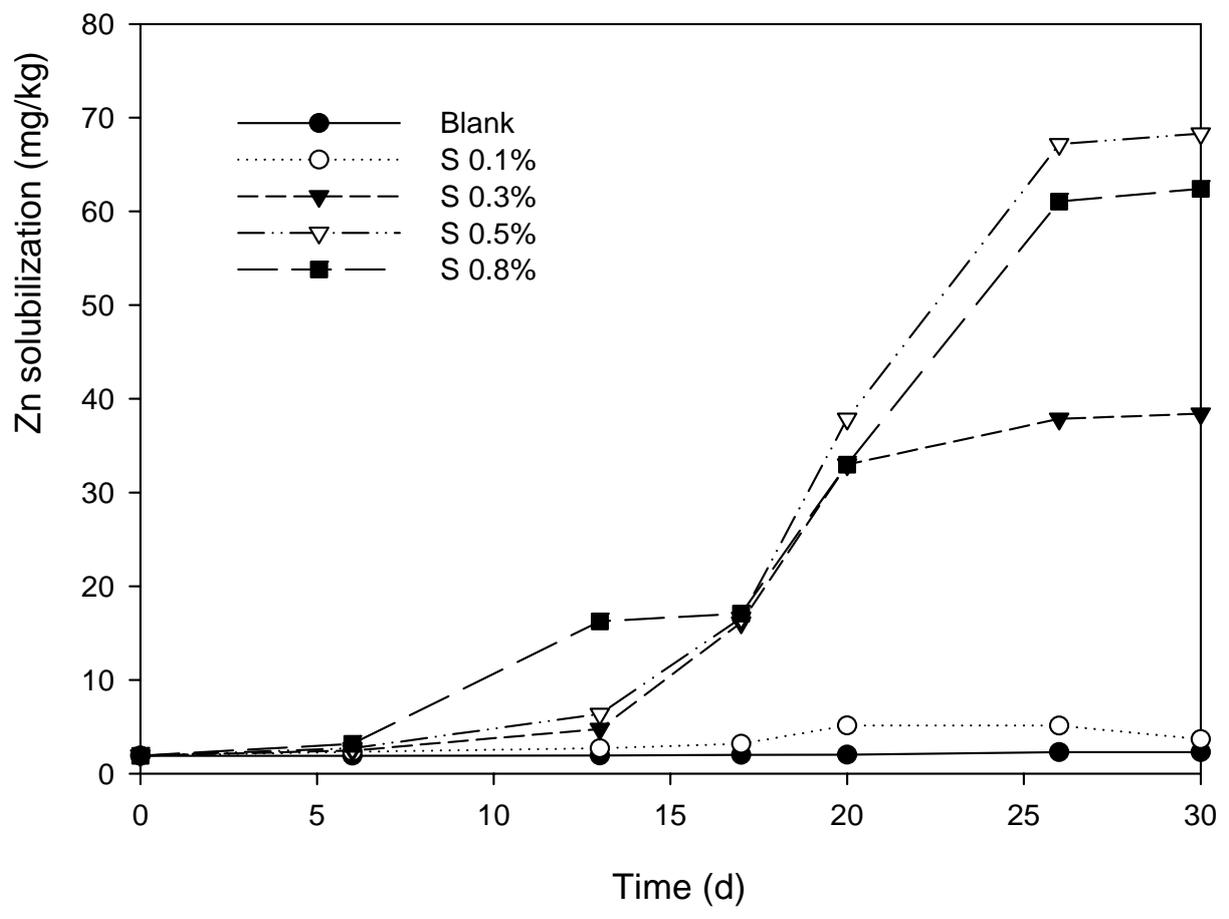


그림 3-2-37 회분식 실험에서 유황 주입량에 따른 준설 퇴적물의 Zn 용출 특성

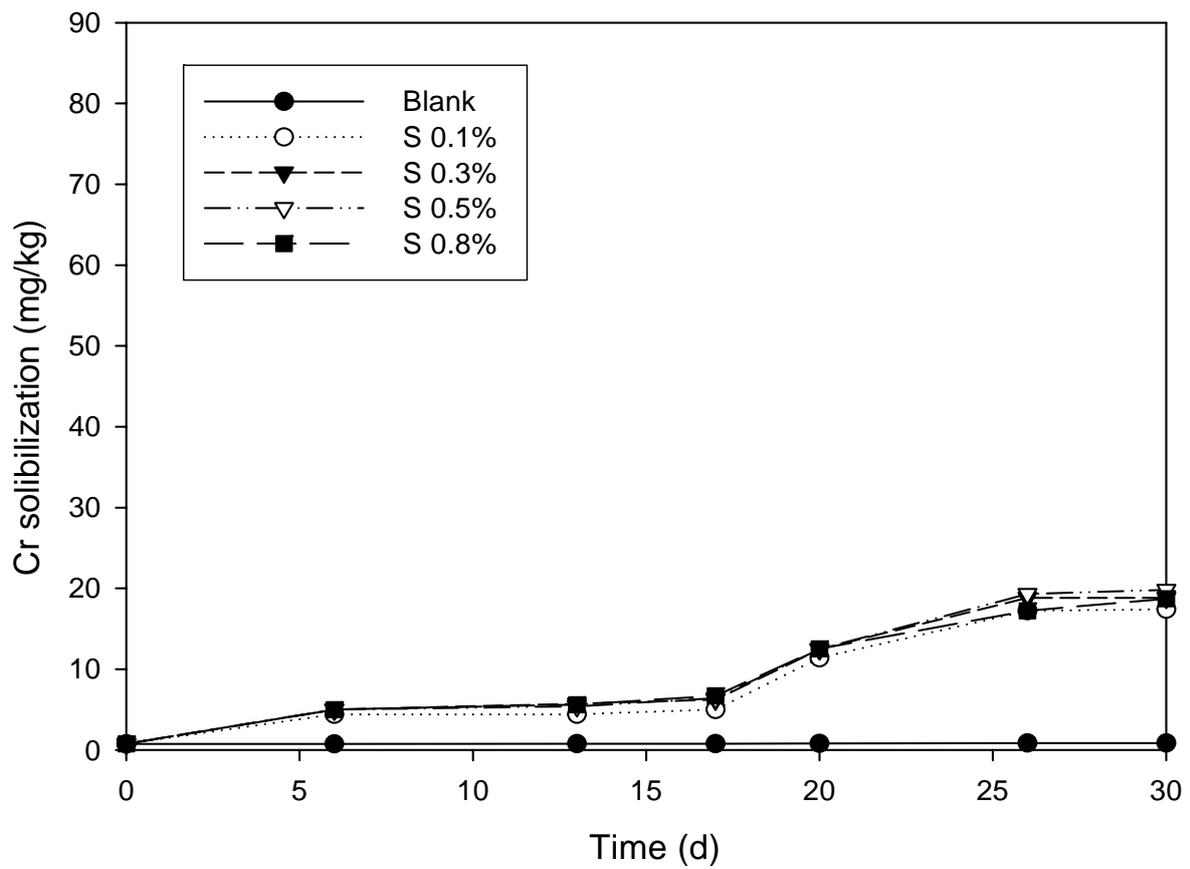


그림 3-2-38 회분식 실험에서 유황 주입량에 따른 준설 퇴적물의 Cr 용출 특성

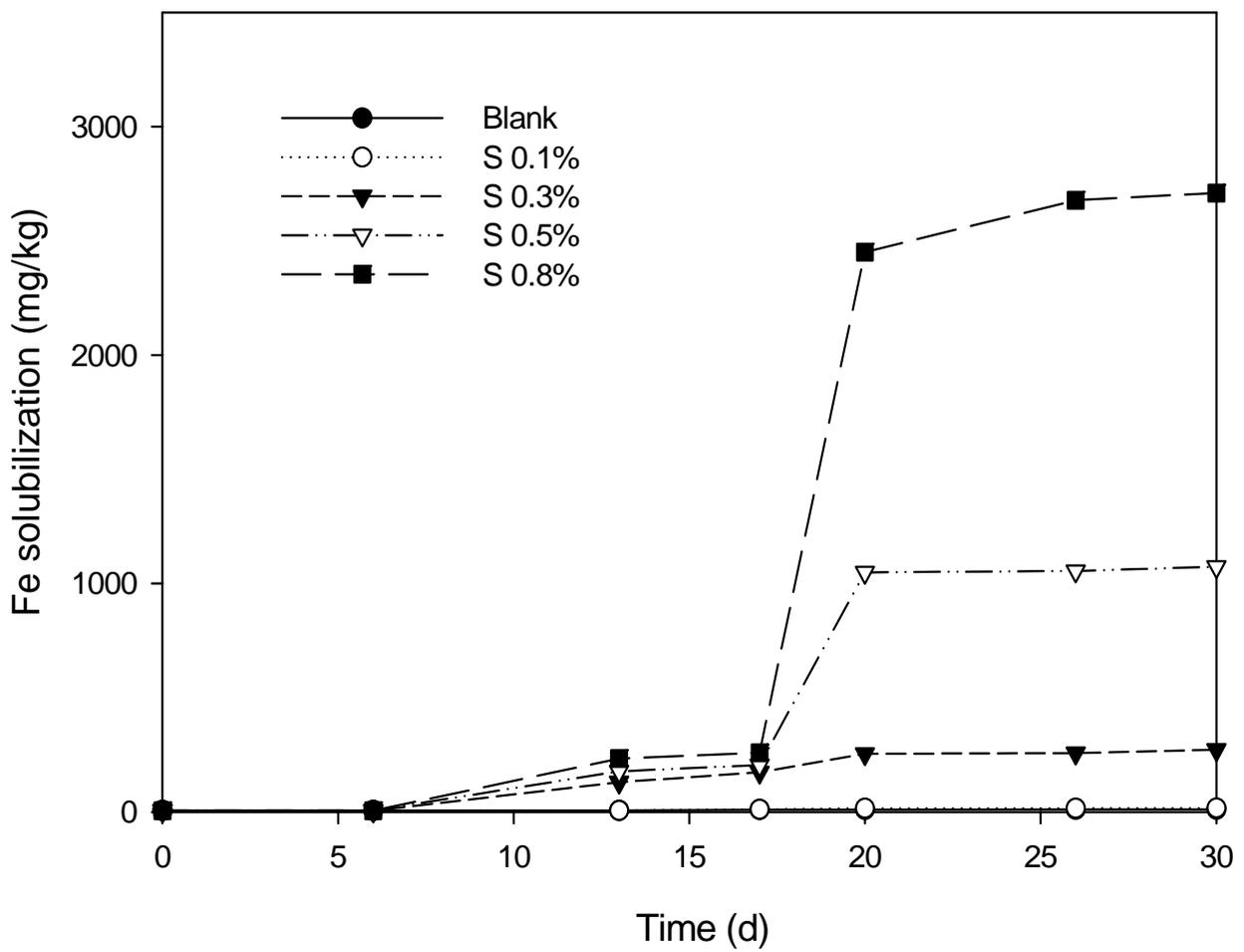


그림 3-2-39 회분식 실험에서 유황 주입량에 따른 준설 퇴적물의 Fe 용출 특성

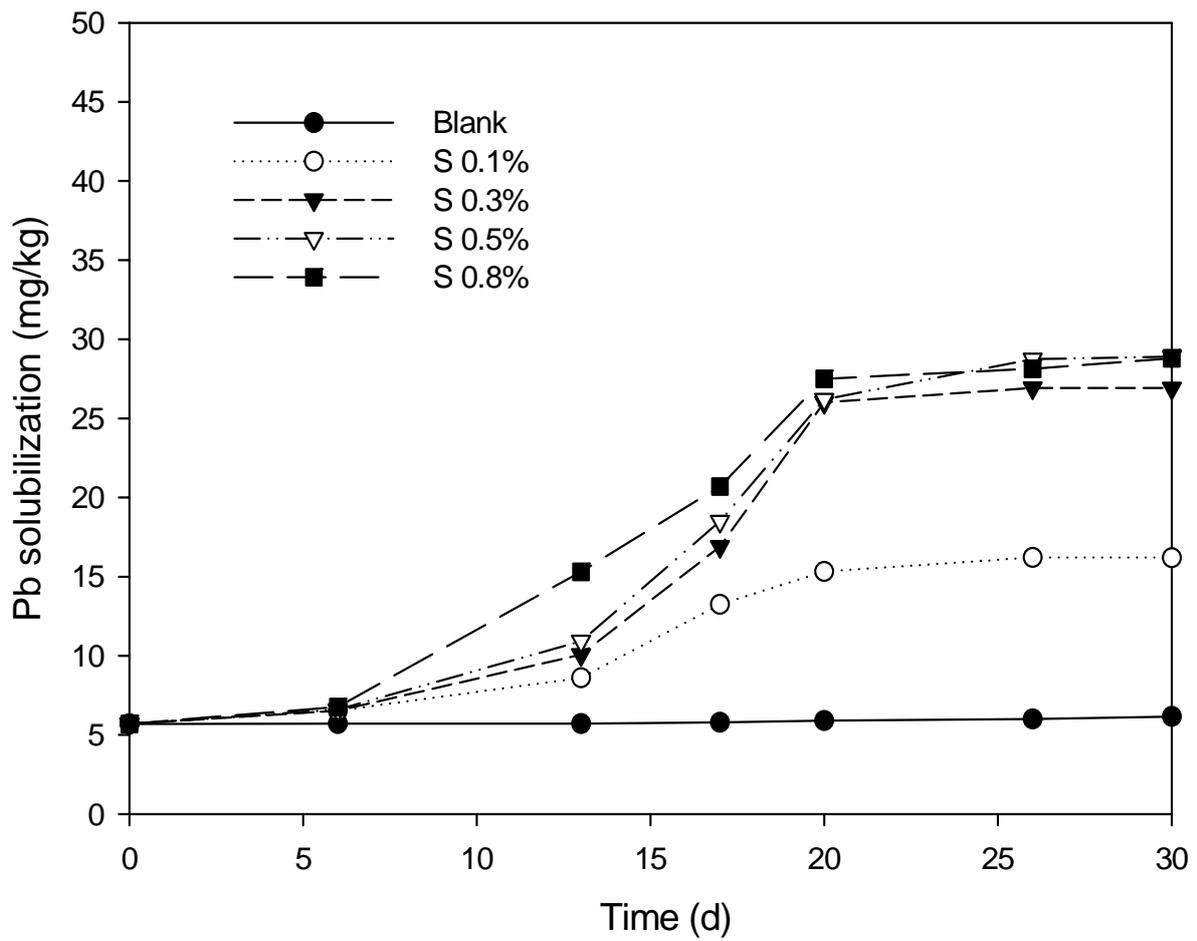


그림 3-2-40 회분식 실험에서 유황 주입량에 따른 준설 퇴적물의 Pb 용출 특성

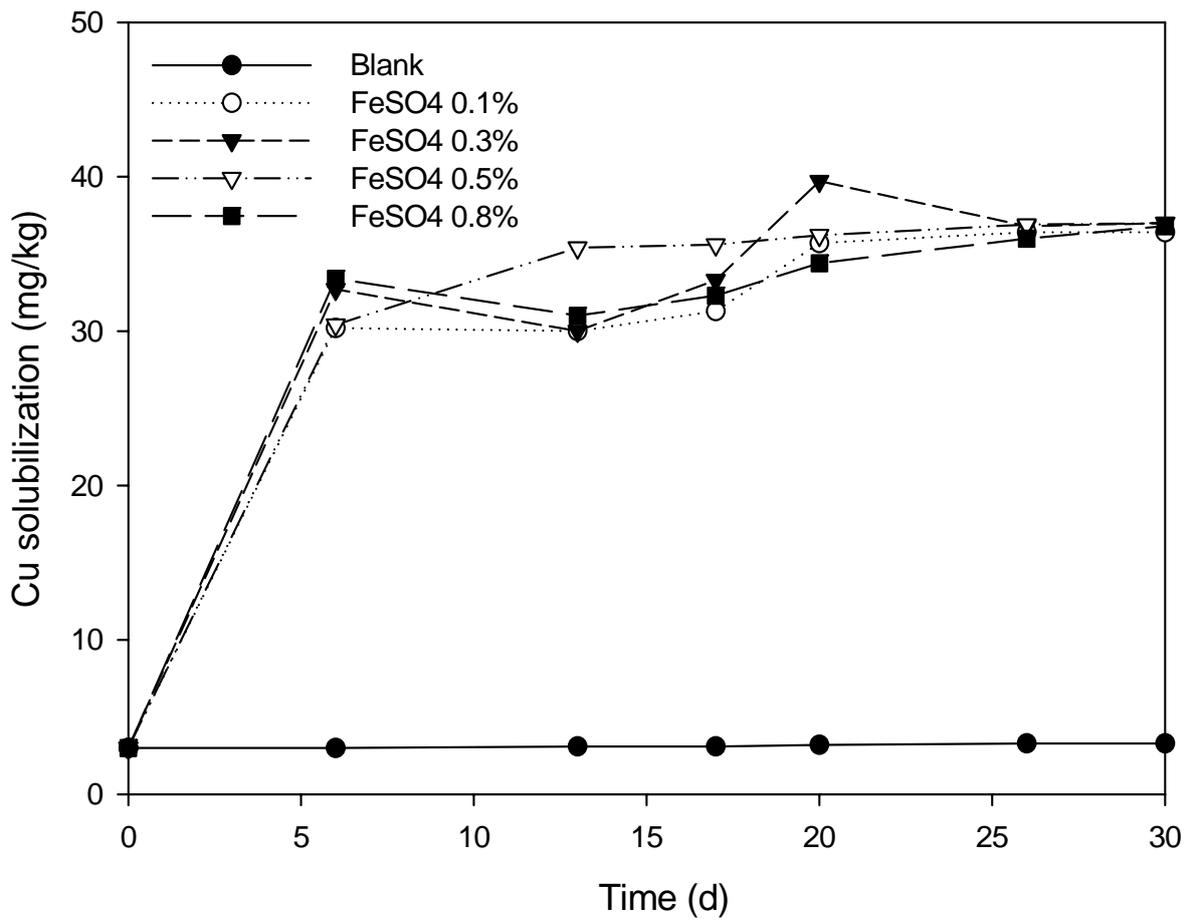


그림 3-2-41 회분식 실험에서 FeSO₄ 주입량에 따른 준설 퇴적물의 Cu 용출 특성

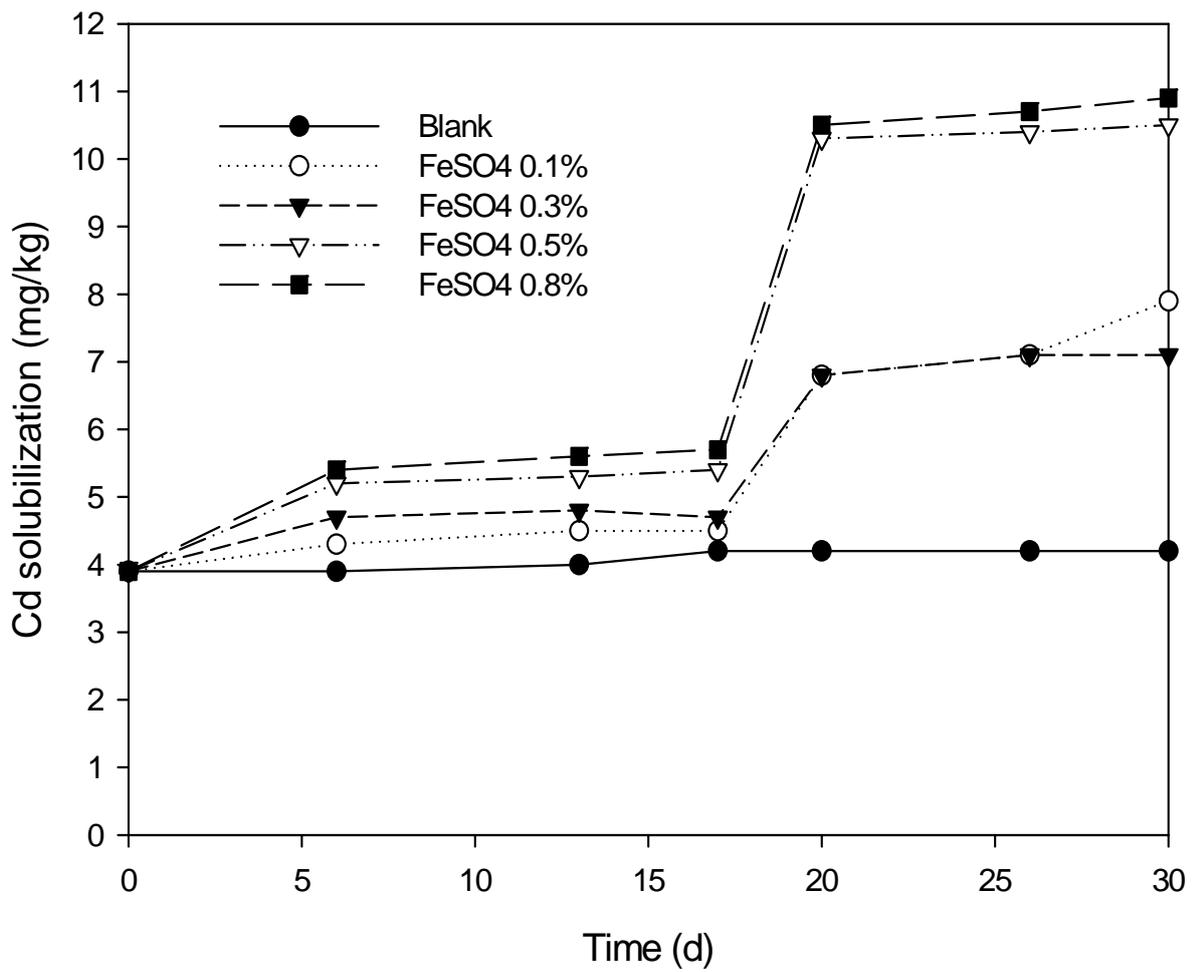


그림 3-2-42 회분식 실험에서 FeSO₄ 주입량에 따른 준설 퇴적물의 Cd 용출 특성

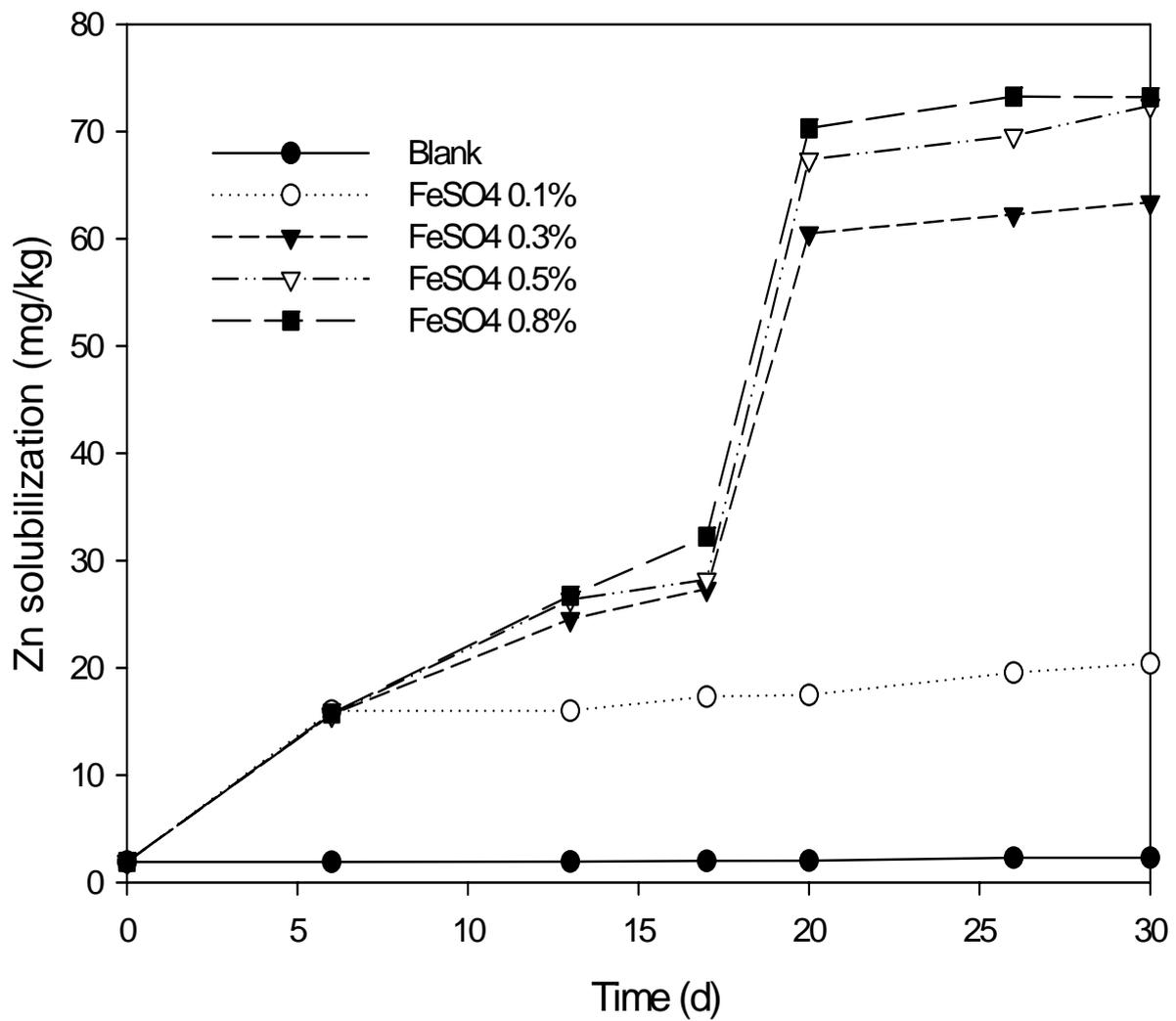


그림 3-2-43 회분식 실험에서 FeSO_4 주입량에 따른 준설 퇴적물의 Zn 용출 특성

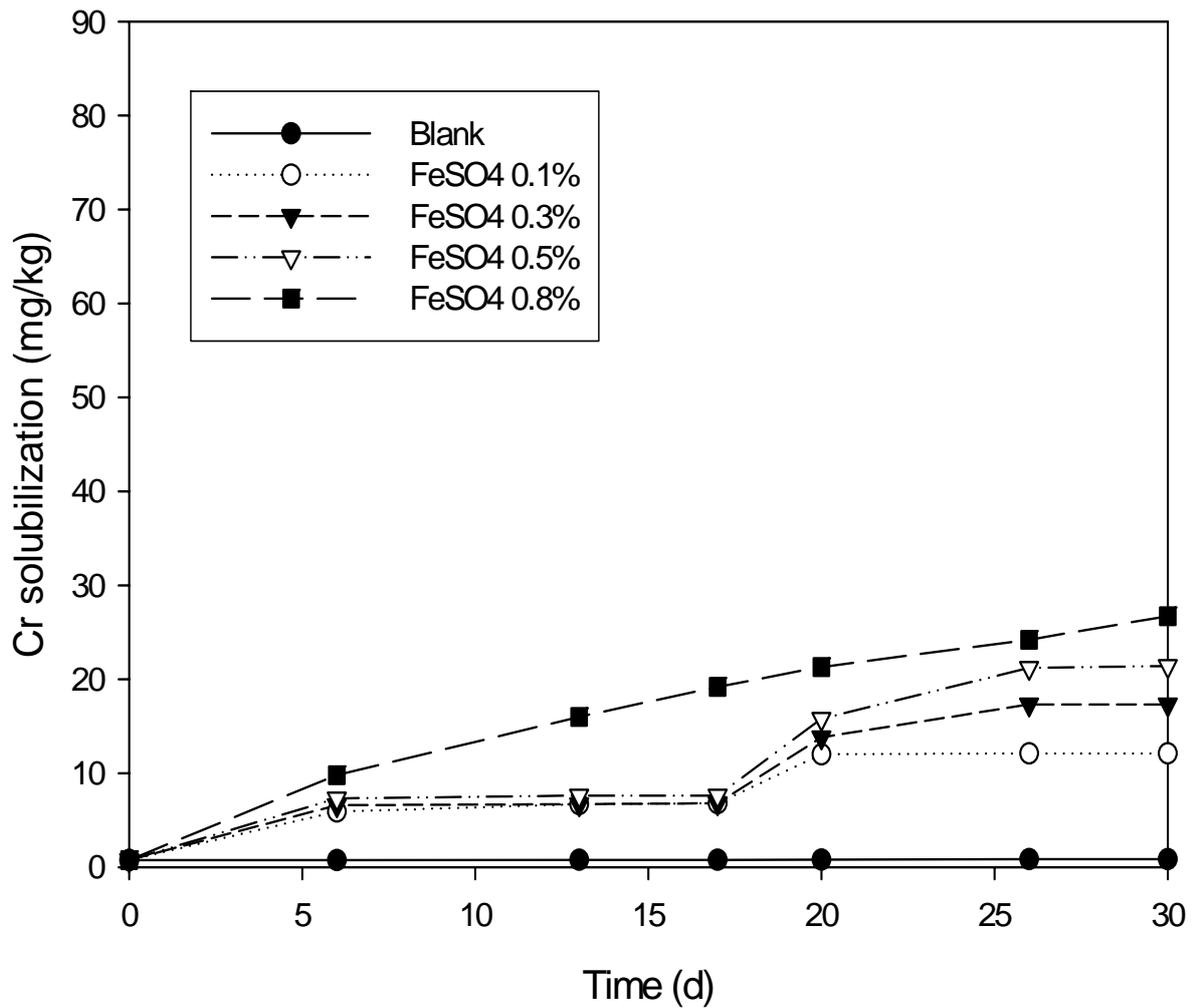


그림 3-2-44 회분식 실험에서 FeSO₄ 주입량에 따른 준설 퇴적물의 Cr 용출 특성

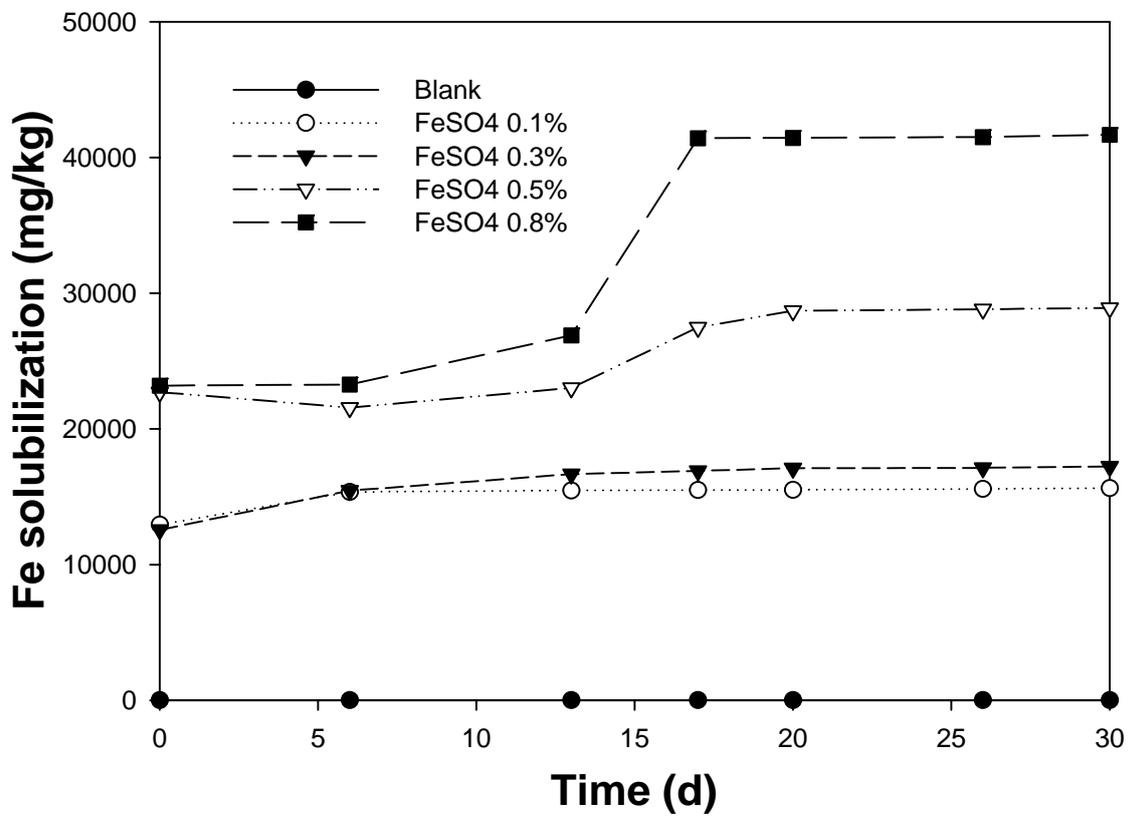


그림 3-2-45 회분식 실험에서 FeSO₄ 주입량에 따른 준설 퇴적물의 Fe 용출 특성

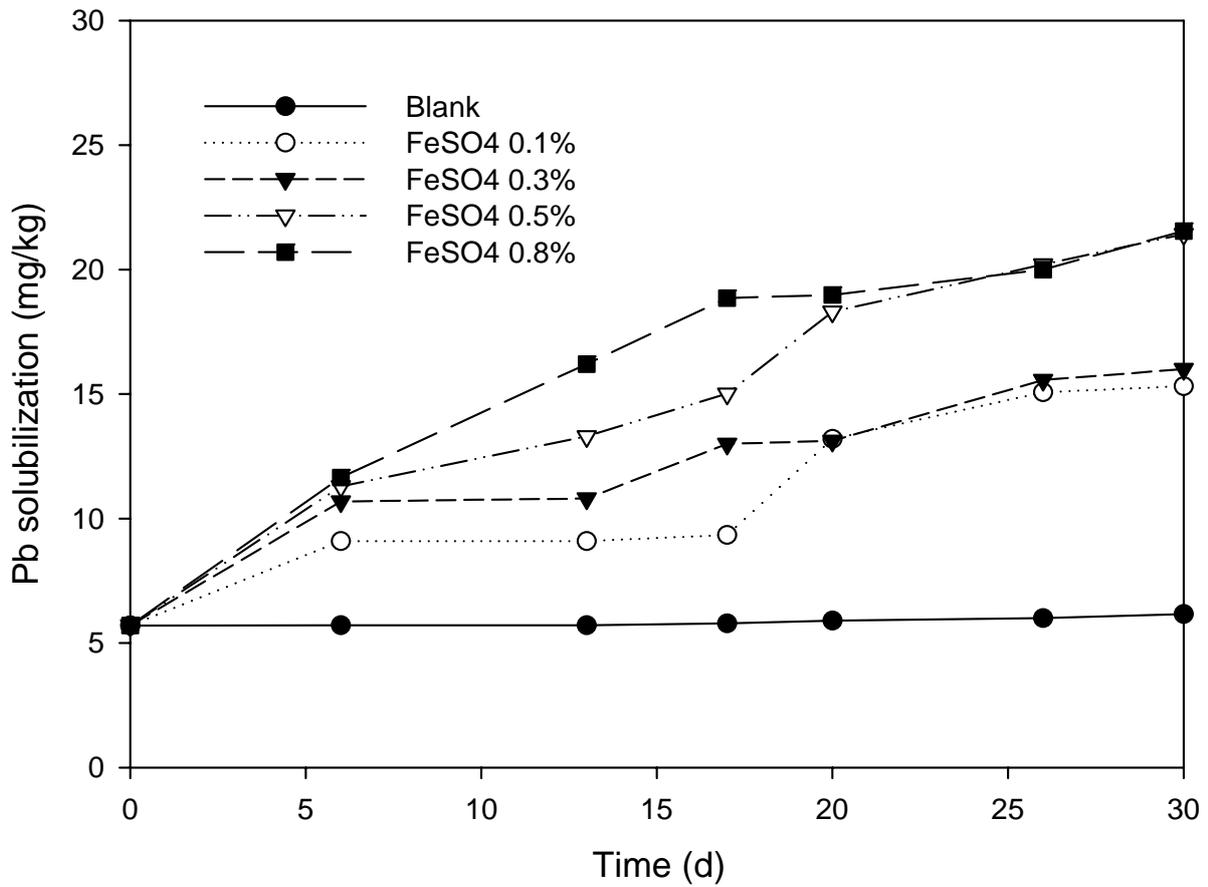


그림 3-2-46 회분식 실험에서 FeSO₄ 주입량에 따른 준설 퇴적물의 Pb 용출 특성

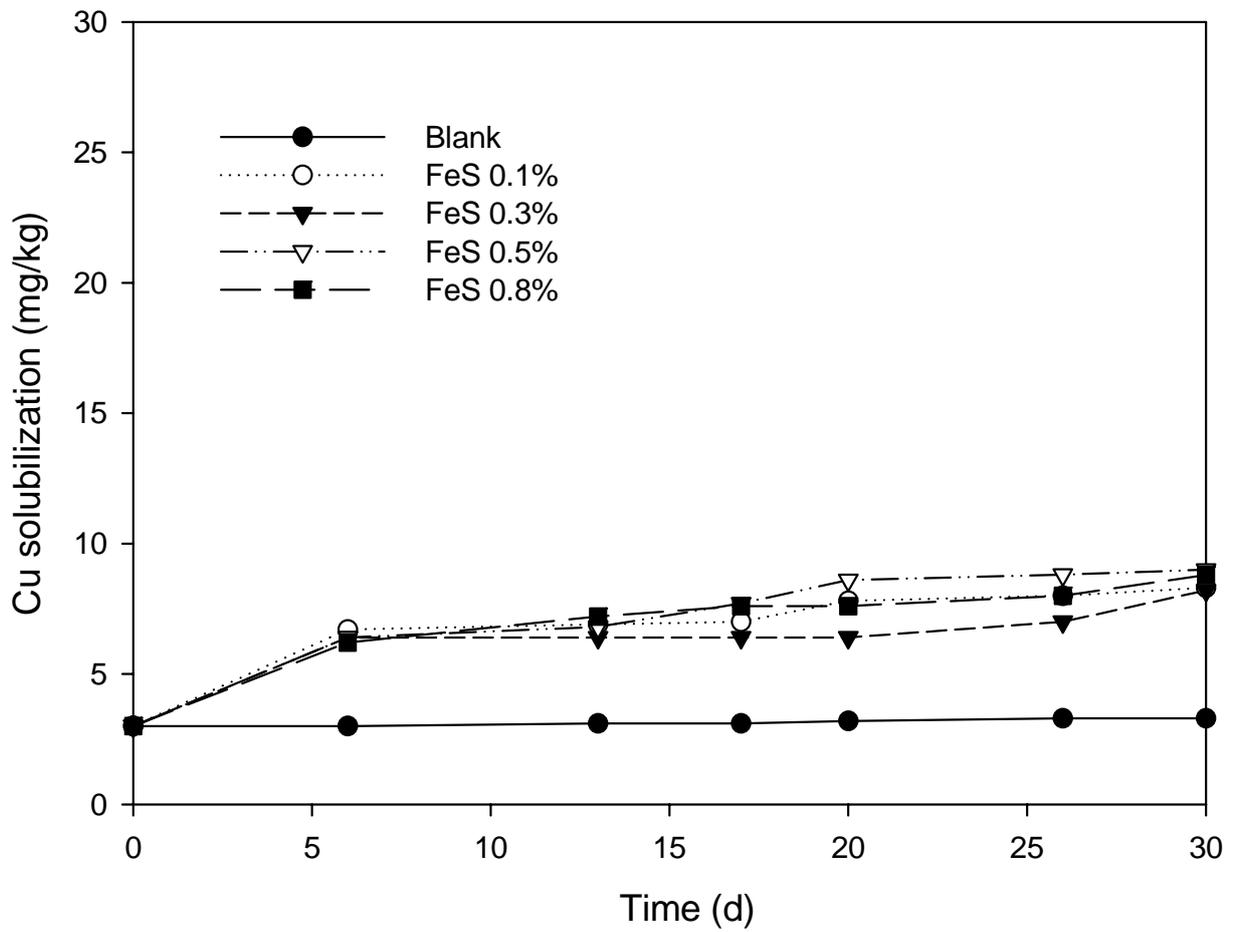


그림 3-2-47 회분식 실험에서 FeS 주입량에 따른 준설 퇴적물의 Cu 용출 특성

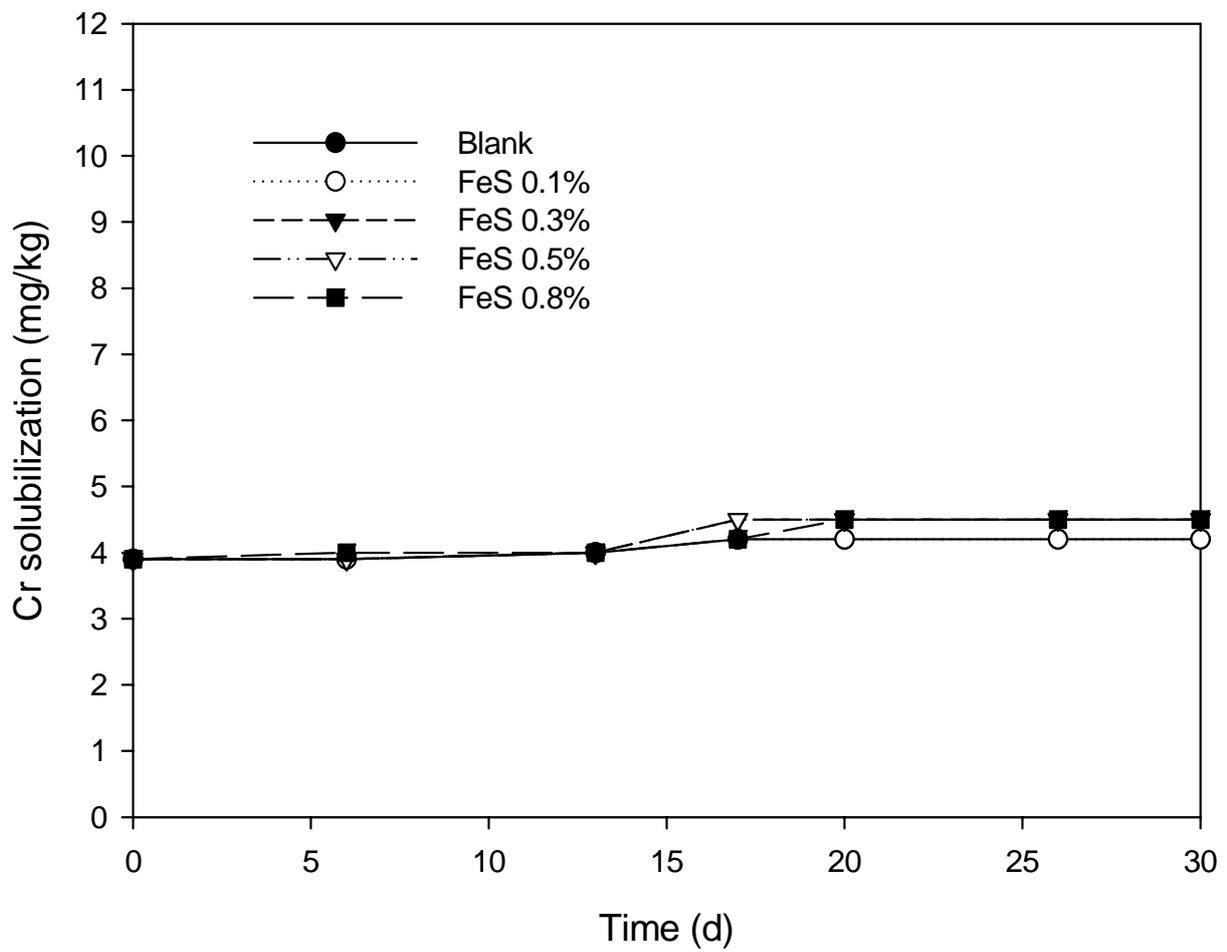


그림 3-2-48 회분식 실험에서 FeS 주입량에 따른 준설 퇴적물의 Cr 용출 특성

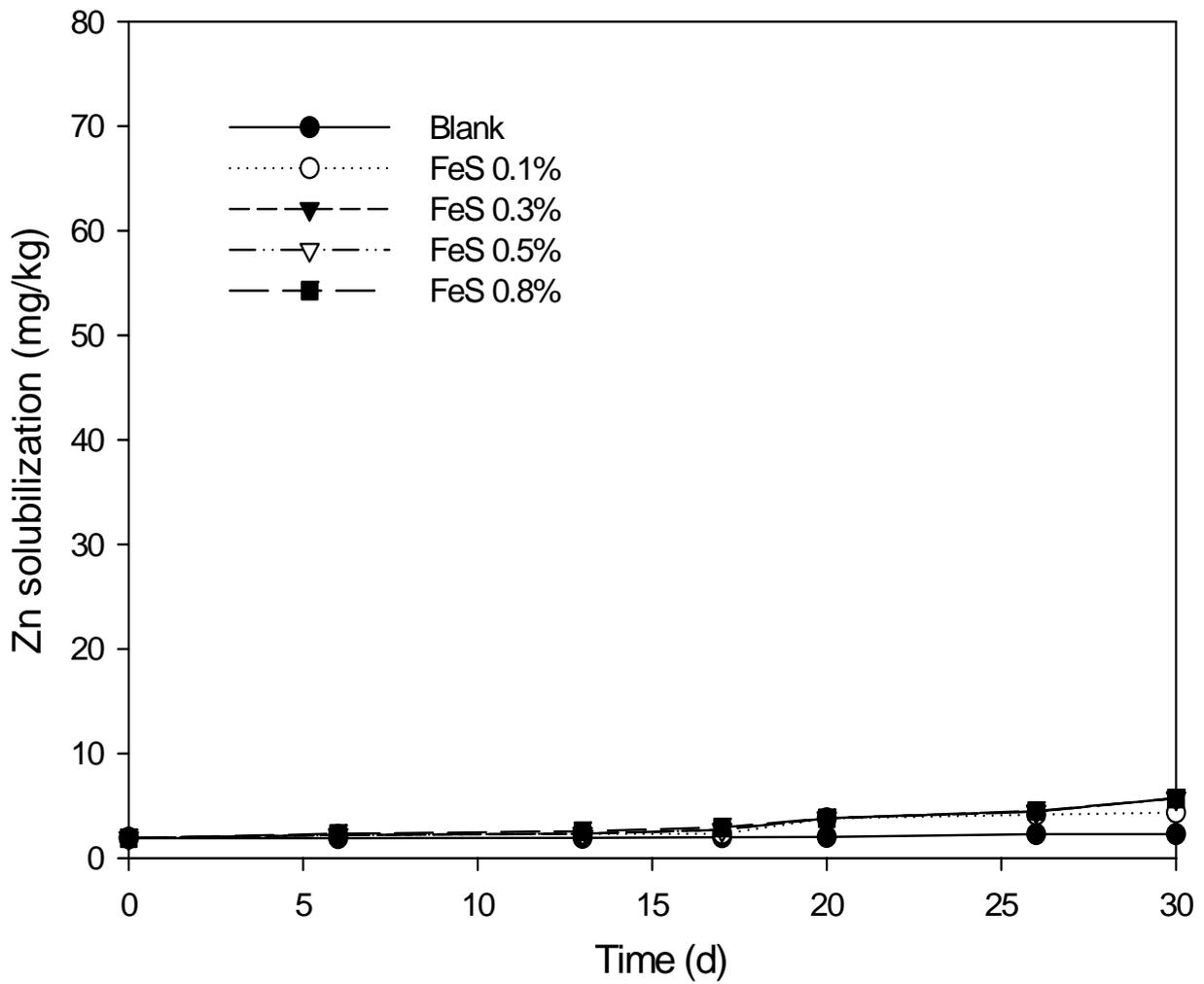


그림 3-2-49 회분식 실험에서 FeS 주입량에 따른 준설 퇴적물의 Zn 용출 특성

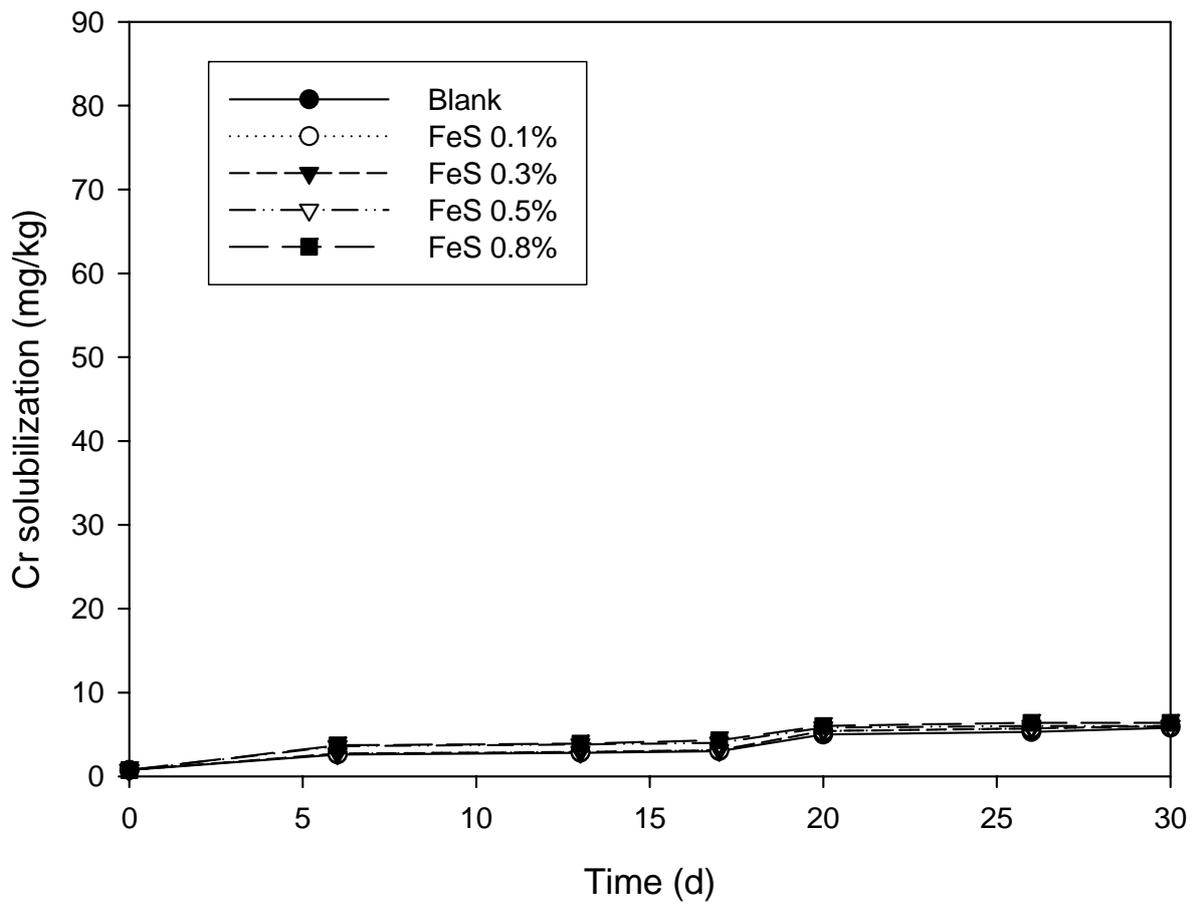


그림 3-2-50 회분식 실험에서 FeS 주입량에 따른 준설 퇴적물의 Cr 용출 특성

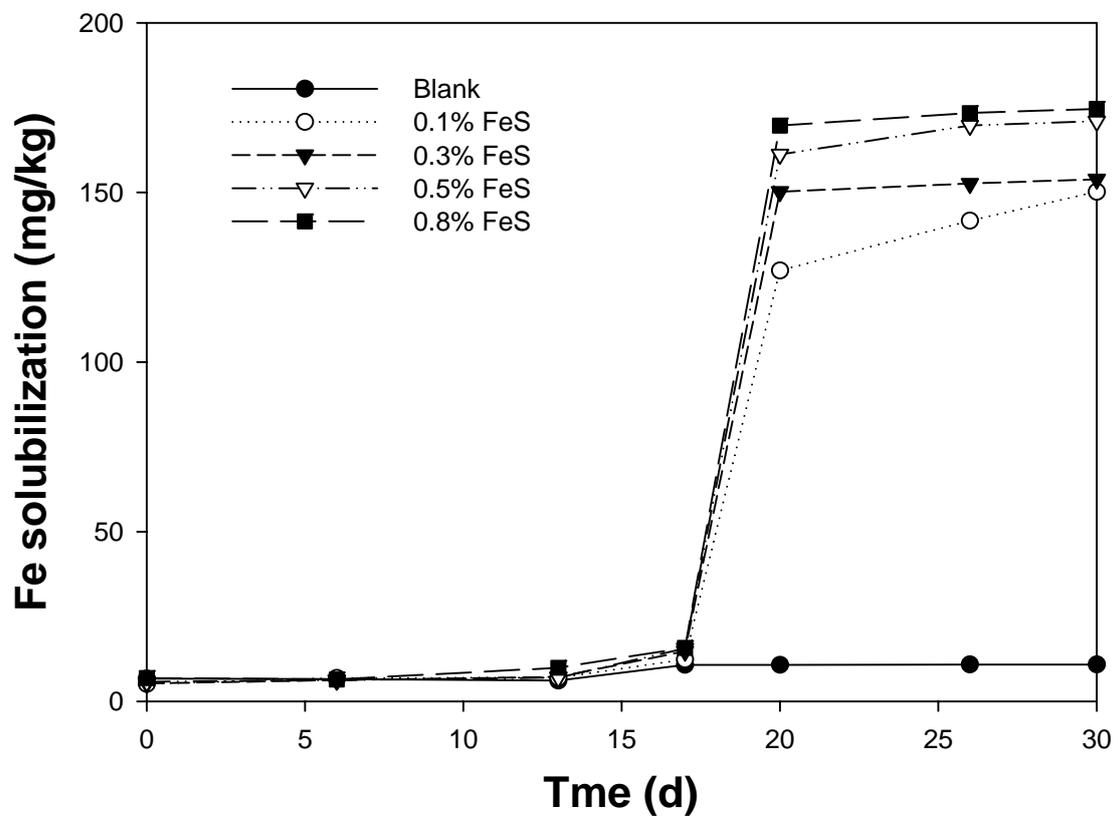


그림 3-2-51 회분식 실험에서 FeS 주입량에 따른 준설 퇴적물의 Fe 용출 특성

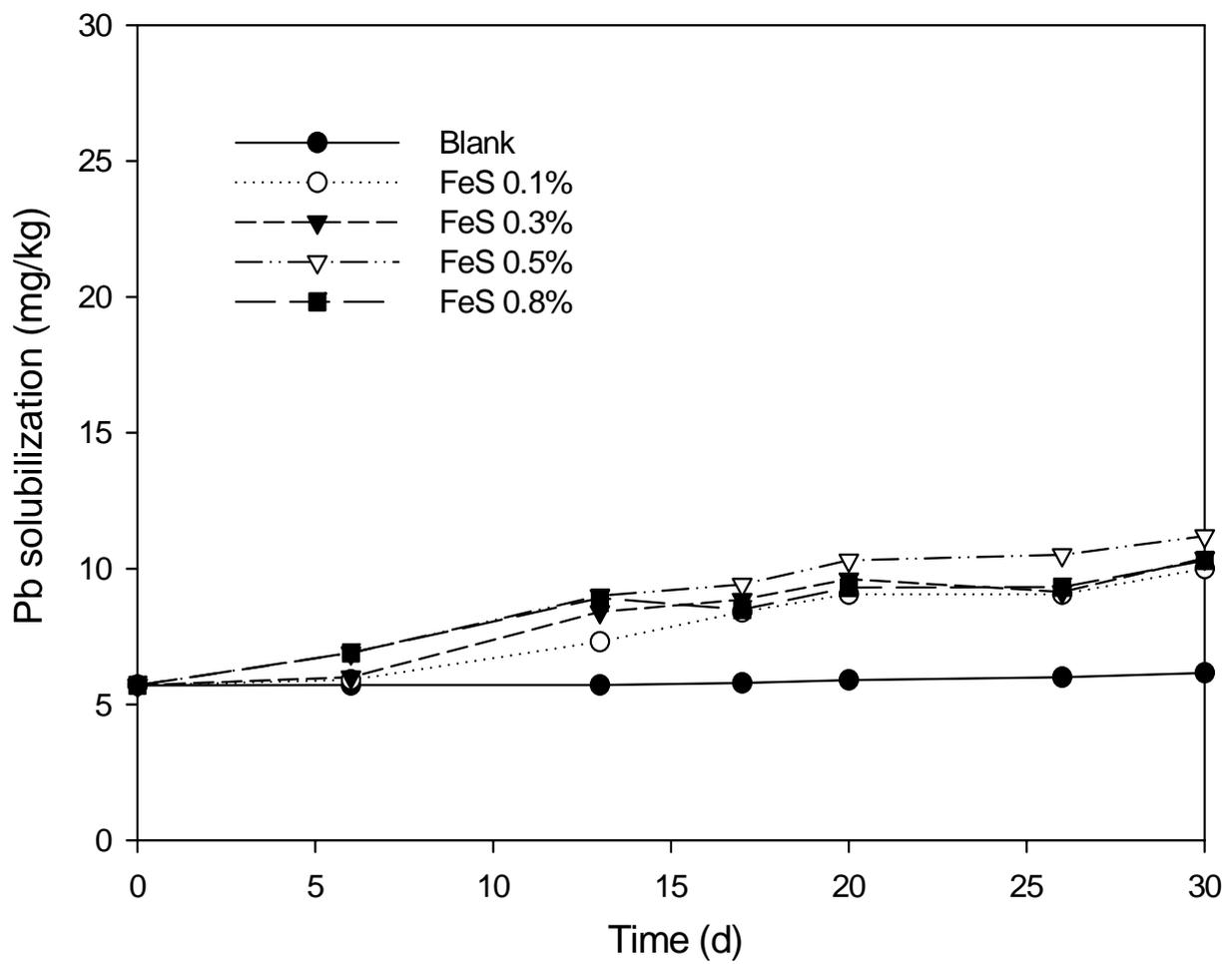


그림 3-2-52 회분식 실험에서 FeS 주입량에 따른 준설 퇴적물의 Pb 용출 특성

(2) 수정 연속회분식 공정에 대한 기초 연구

회분식 생물침출 실험의 결과를 바탕으로 준설퇴적물에 함유된 중금속을 연속적으로 제거/처리하기 위하여 수정 연속회분식 공정을 고안하고 성능을 평가하였다. 그림 3-2-53~3-2-54는 수정 연속회분식 반응조의 운전시간에 따른 pH 변화를 보여주고 있다. 공정의 운전초기 수정 연속 회분식반응조의 pH는 7.0이었으나, 반응조 운전 3일후에 pH가 4.2으로 감소하였으며, 12일 후에는 pH가 2.2~2.7을 유지하였다. 이 결과는 회분식 실험에서와 같이 농아 배양한 *Thiobacilli*의 식종 없이도 연속 반응조에서 황을 산화 시키는 산성화반응이 효율적으로 진행되었음을 나타낸다, 이때 정상상태에 도달한 운전 20일 이후 용출된 중금속의 농도는 Zn, Cr, Cu, Pb, Cd 순이었다. 그러나, 준설퇴적토의 초기 중금속 함량을 고려하여 용출율을 비교하면, 회분식 실험에서와 같이 $Fe > Cu > Cd > Zn > Pb > Cr$ 순이었다. 이 결과는 준설퇴적물에 함유된 Cr의 경우 생물침출공정에 의한 용출율이 낮기 때문에 생물침출공정 이후에 별도의 물리화학적인 방법이 필요함을 나타낸다(Chen and Lin, 2000; Modak et al., 1992). 이상의 결과는 에너지원으로 유황과 $FeSO_4$ 를 같은 비율로 0.5% 주입한 수정 연속회분식 공정에 의해 오염된 준설퇴적물의 중금속을 효율적으로 제거할 수 있음을 나타낸다.

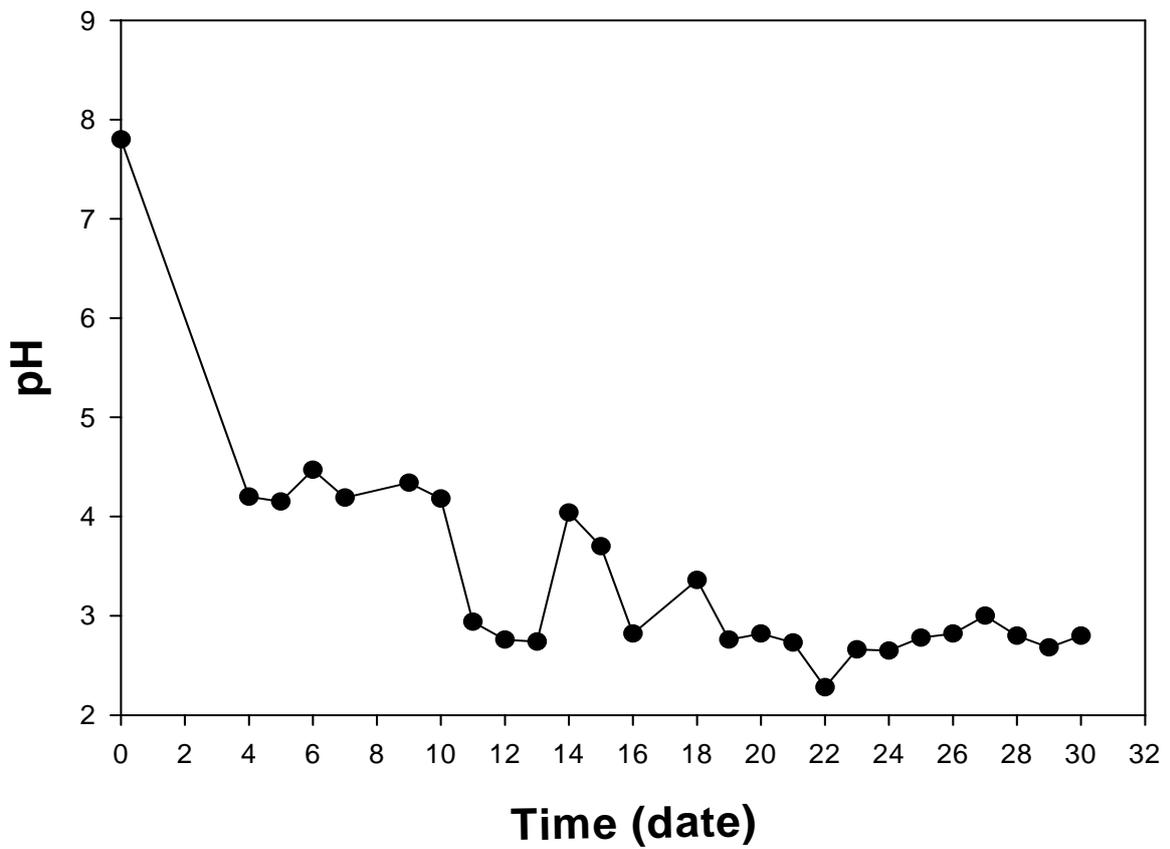


그림 3-2-53 수정 연속 회분식 생물 침출공정에서 pH의 변화

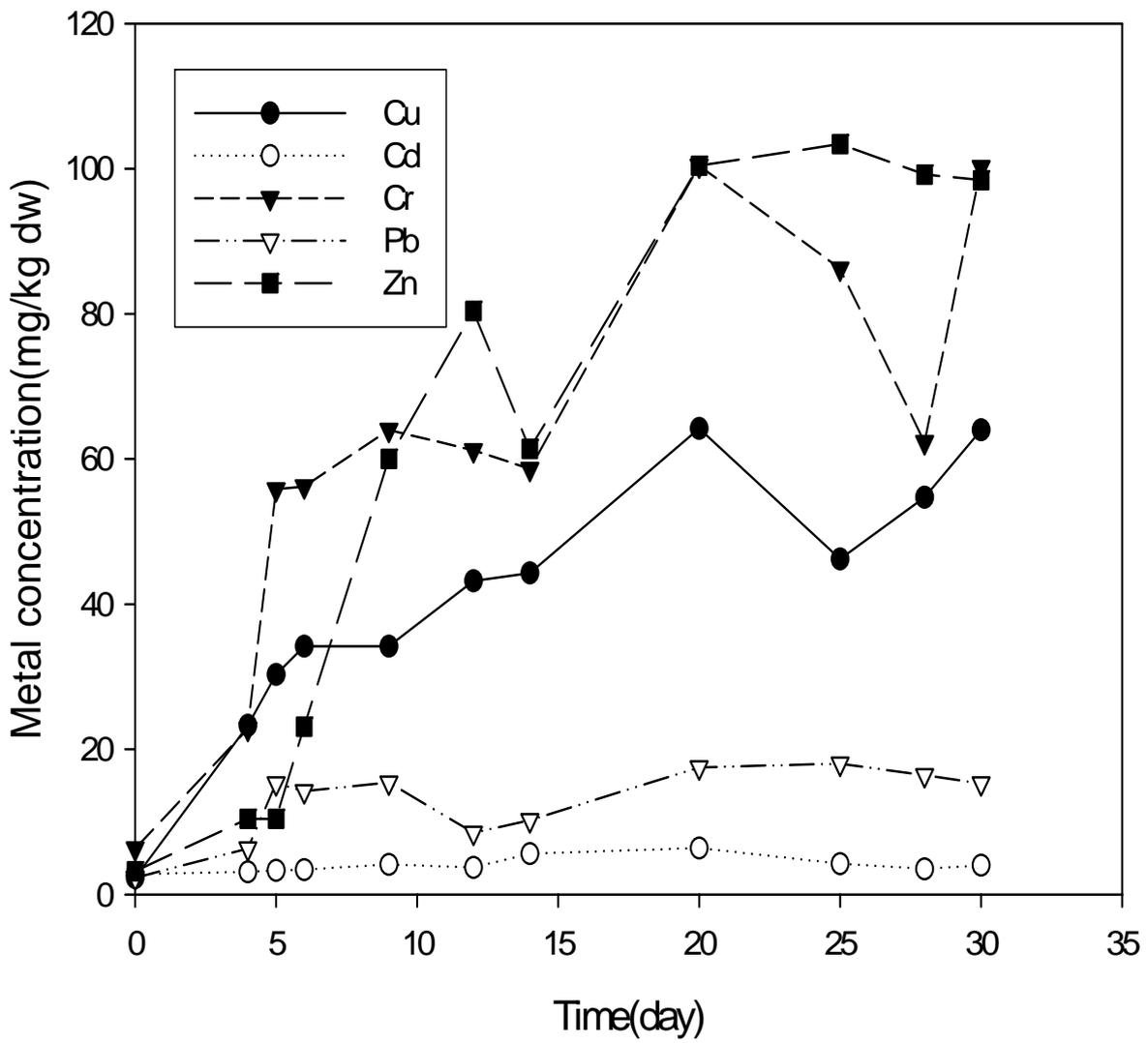


그림 3-2-54 수정 연속 회분식 생물 침출공정에서 중금속의 농도 변화

① pH 변화에 따른 중금속 용출 효율

준설퇴적물에 함유된 중금속을 제거하기 위해 사용한 생물침출 공정의 효율은 pH와 밀접한 관계가 있다. 따라서 본 연구에서는 pH와 중금속 용해도의 상관관계를 조사하여 pH에 따른 중금속 용출율을 예측하고자 하였다. 중금속 용출율을 계산하기 위해 아래와 같은 계산식을 사용하였다(Shen-Yi et al, 2001)

$$\frac{[M_s]}{[M]} = \frac{[M_{so}] - [M]}{[M]} = \frac{1 - E}{E}$$

x 축은 pH의 변화로 하였으며 y 축은 $\log [M_s]/[M]$ 으로 하였다. 여기서 M_s 는 준설퇴적물 내에 있는 중금속 농도이며 M은 준설퇴적물의 중금속 용해도이다. M_{so} 는 초기 준설퇴적물 농도를 말하며 E는 제거효율을 뜻한다. 각 중금속 농도와 pH에 따른 그래프는 그림 3-2-55~3-2-58에 나타내었다. Cu, Cd, Zn, Pb에 대한 시료의 수는 각각 77, 37, 35, 36 개였으며 본 연구에 사용한 pH는 1.5~8 사이였다. 표 3-2-4는 그림 3-2-55~3-2-58의 각 중금속 농도와 pH에 따른 그래프로부터 중금속의 용출율을 결정하기 위한 인자이다. 따라서, 본 연구결과로부터 pH 변화에 따른 중금속의 용출 효율을 결정할 수 있었으며, 이결과는 준설퇴적물의 생물침출공정을 이용한 중금속 제거효율을 결정하기 위하여 직접 사용될 수 있다.

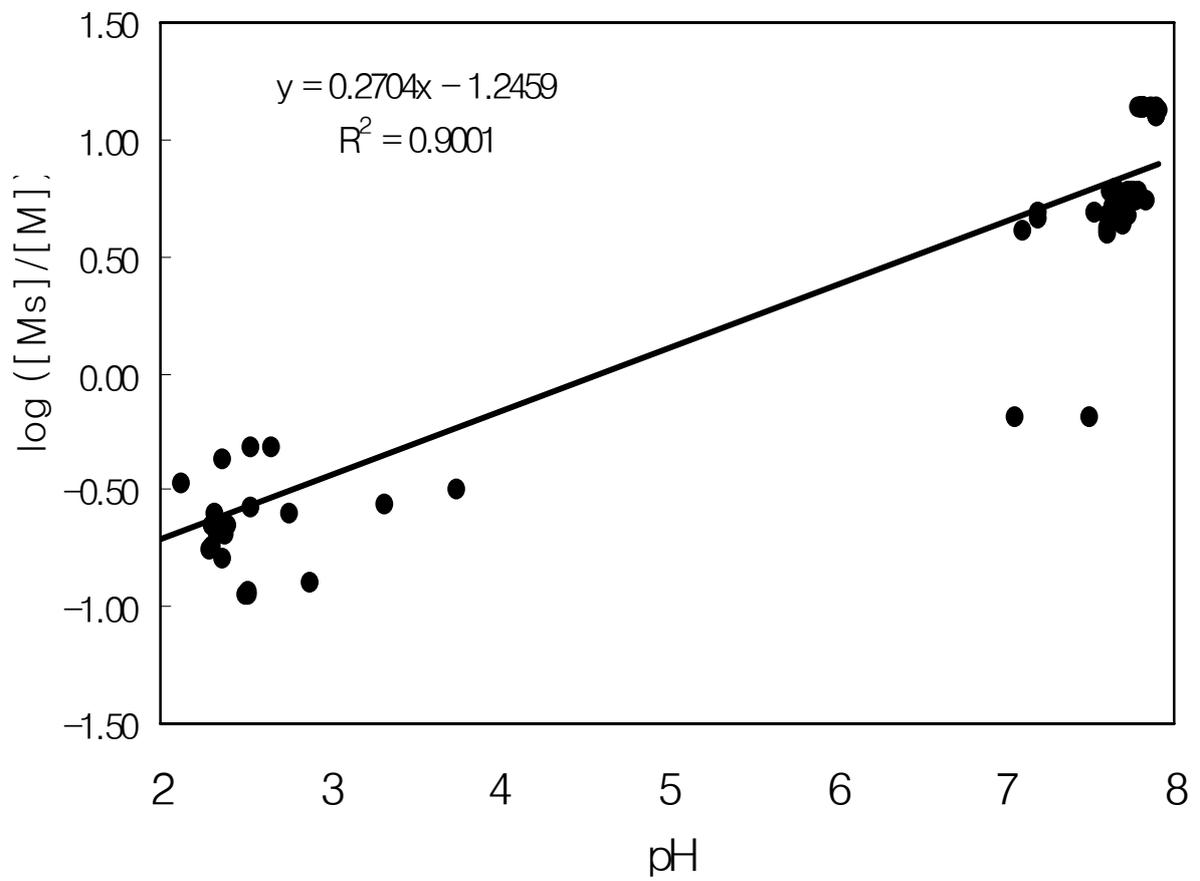


그림 3-2-55 pH 변화에 따른 Cu의 log [Ms]/[M]

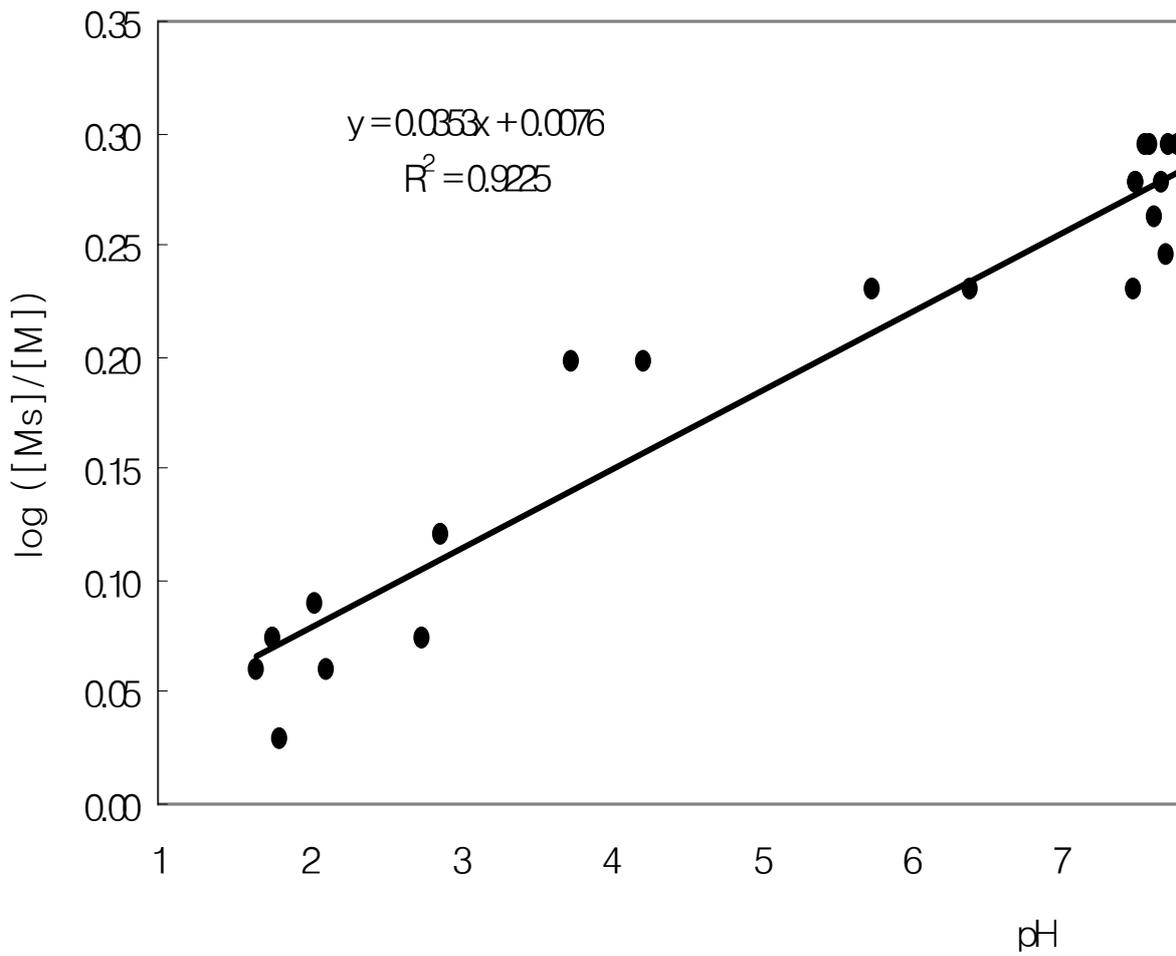


그림 3-2-56 pH 변화에 따른 Cd의 log [Ms]/[M]

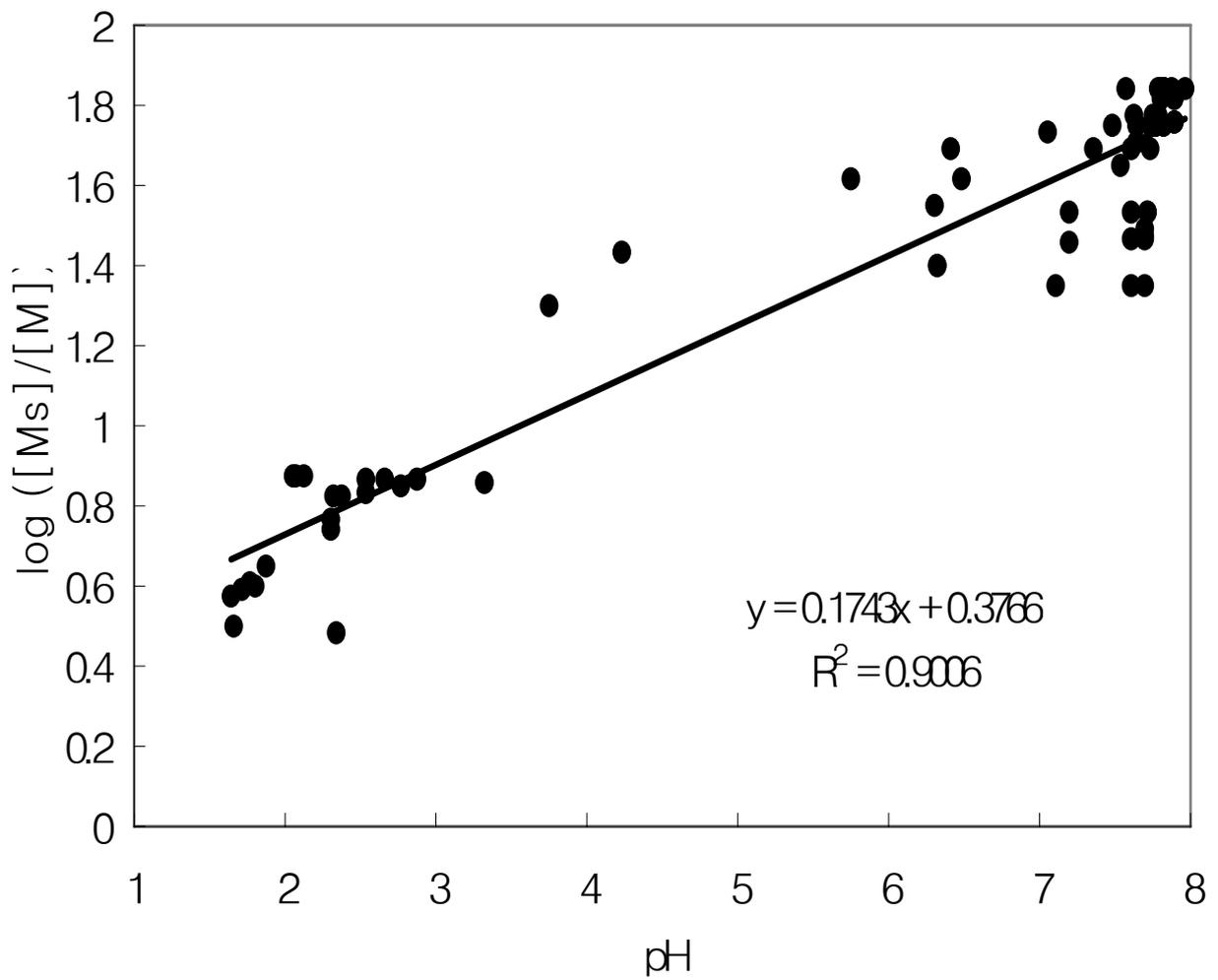


그림 3-2-57 pH 변화에 따른 Zn의 log [Ms]/[M]

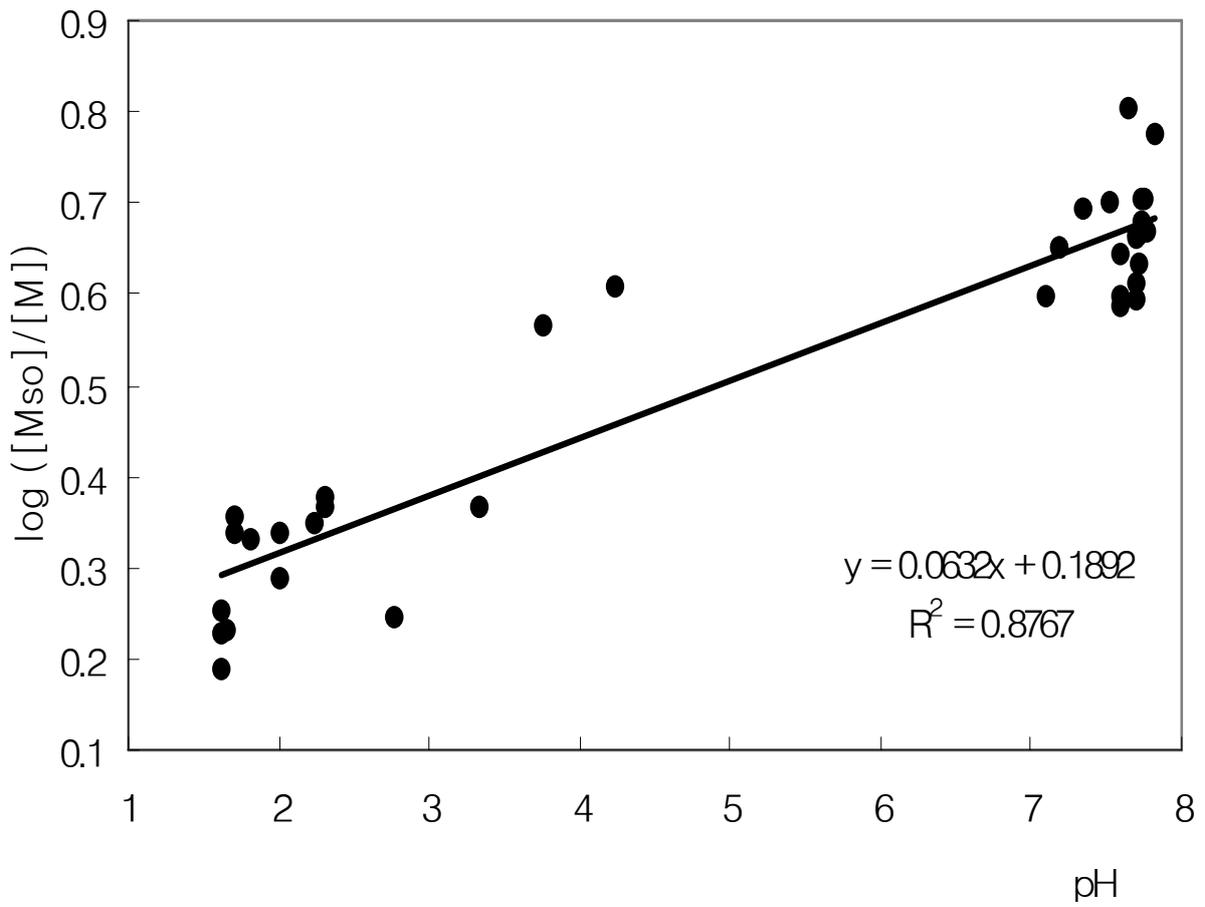


그림 3-2-58 pH 변화에 따른 Pb의 log [Ms]/[M]

표 3-2-4 중금속(Cu, Cd, Zn, Pb)용출 효율을 결정하기 위한 인자

Metal	Efficiency parameter		R ²	na	valid pH
	x	log K'			
Cu	0.27	1.24	0.90	77	1.5 < pH < 8
Cd	0.03	-0.007	0.91	37	1.5 < pH < 8
Zn	0.17	-0.38	0.90	35	1.5 < pH < 8
Pb	0.06	-0.19	0.87	36	1.5 < pH < 8

(3) 중금속의 생물침출을 위한 수정 연속회분식공정의 설계 및 운전인자 연구

수정 연속회분식공정의 설계 및 운전인자 연구에서 준설퇴적물의 유입량은 함수율(평균 61%)을 고려하여 결정하였으며, 32.79g/day에서 시작하여 정상상태에 도달한 한 103.6g/day 및 207.2g/day로 점차 증가시켰다. 이때 공정에 유입 준설퇴적물의 총고형물 농도는 유입수량을 고려하였을 때 각각 0.65, 2.0 및 4.0%이었다.

① 유입 준설퇴적물의 총고형물 농도에 따른 pH 변화 관측

그림 3-2-59에서 보는 것과 같이 초기운전시 pH는 4.24에서부터 점차 감소하기 시작하였으며, 초기운전 후 30여일이 지난 시점부터 pH의 변화가 완만해지고 점차적으로 안정화 되었다(Chen and Lin, 2001). 수정 연속 회분식 생물침출공정에서 정상상태의 pH는 그림 3-2-59에서와 같이 2.2~2.3 였다. 준설퇴적물의 유입량에 따라 정상상태 pH 값은 다소 차이가 있었다. 그림 3-2-60에서 보는 바와 같이 유입 준설퇴적물의 총고형물 함량이 0.65, 2.0 및 4.0%일 때, 정상상태 pH는 각각 2.99, 2.23, 2.33이었다. 정상상태의 낮은 pH 값은 생물침출 박테리아에 의한 산성화 반응의 결과로서 일반적으로 생물침출 박테리아의 활성이 높을수록 pH 값이 낮아진다. 따라서, 생물침출 박테리아의 활성은 유입 준설퇴적물의 총고형물 농도가 2%일 때 가장 높음을 알 수 있다.

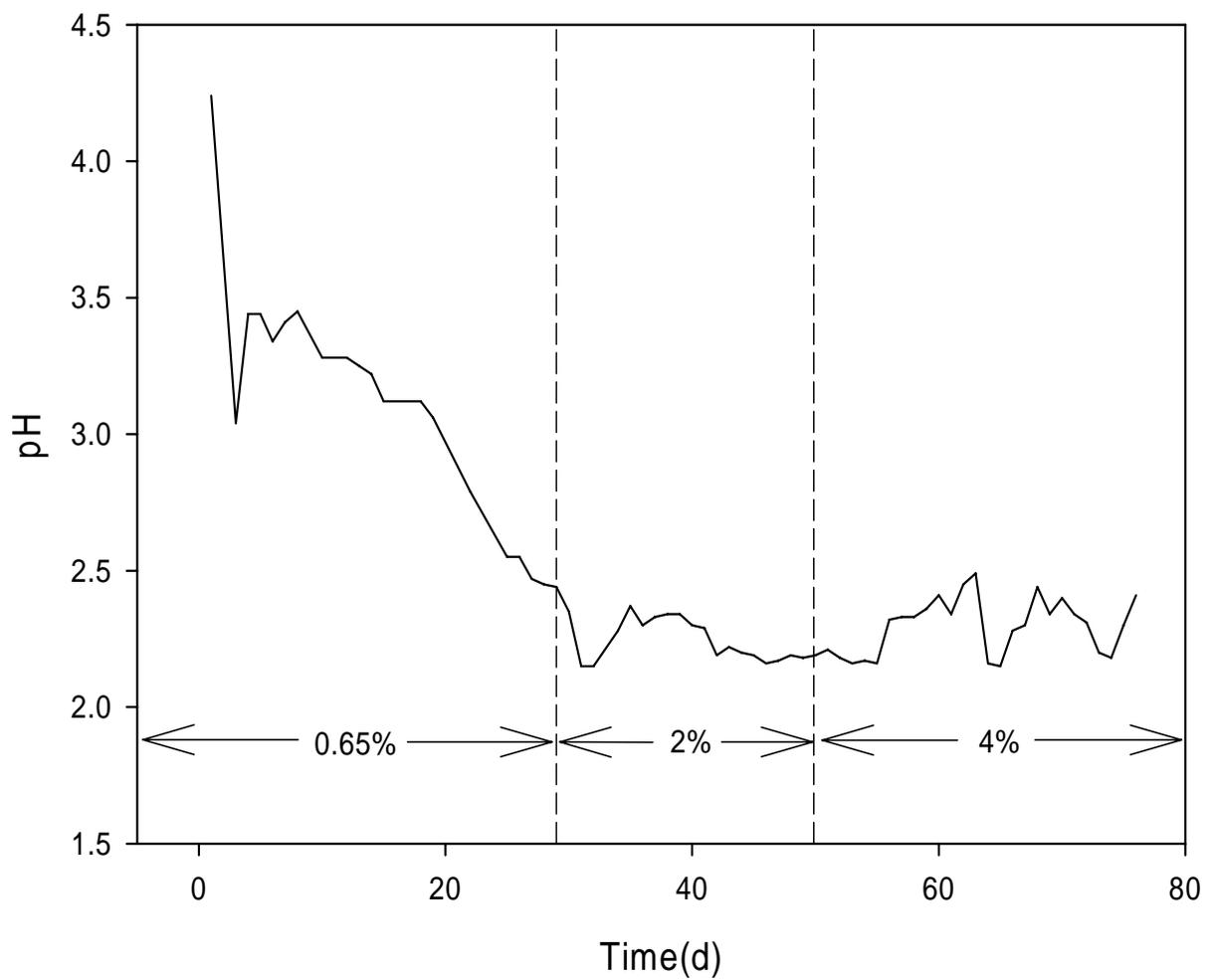


그림 3-2-59 수정 연속회분식 공정에서 시간에 따른 pH 변화

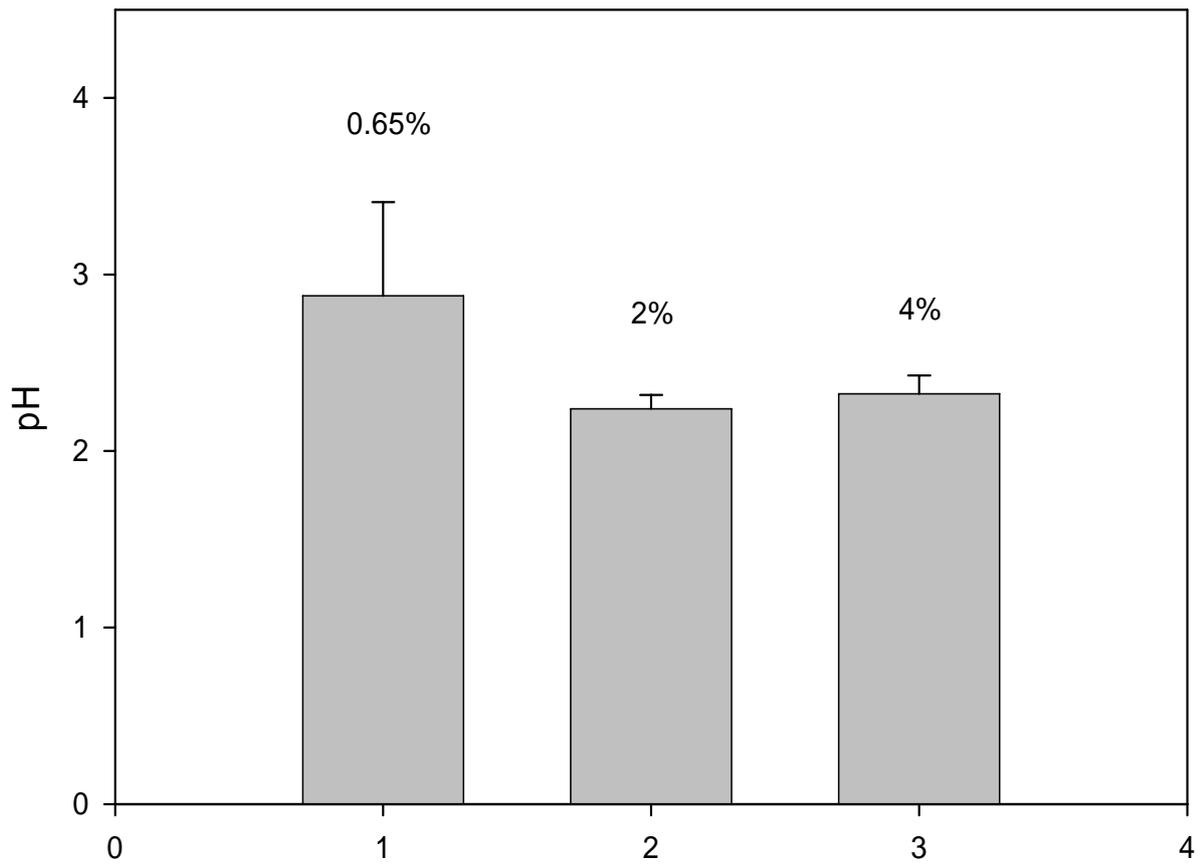


그림 3-2-60 수정 연속회분식 공정에서 유입 준설퇴적물의 총고형물 농도별 pH

② 유입 준설퇴적물의 총고형물 농도에 따른 ORP 변화 관측

그림 3-2-61에서 보는 것과 같이 수정 연속회분식 반응조의 초기운전시 ORP는 210mV이었으나 운전기간이 경과함에 따라 점차 증가해지기 시작하여 최종적으로 540~550mV에 도달하였다. ORP의 변화가 완만해지고 점차 안정화되기 시작한 것은 초기운전 후 30여일 이후였다. 수정 연속 회분식 생물침출공정에서 유입 준설퇴적물의 총고형물 농도가 2.0에서 4.0% 사이일 때 정상상태의 ORP는 510~550mV 였다. ORP는 생물침출 박테리아에 의해 산성화 반응과 큰 상관성을 보였으며, 생물침출 박테리아의 활성이 높을수록 ORP의 값이 높았다. 이 결과는 ORP가 500mV 이상으로 높은 유입 준설퇴적물 총고형물 농도 2.0%와 4.0%일 때가 생물침출 박테리아의 활성이 높았음을 나타낸다(그림 3-2-62).

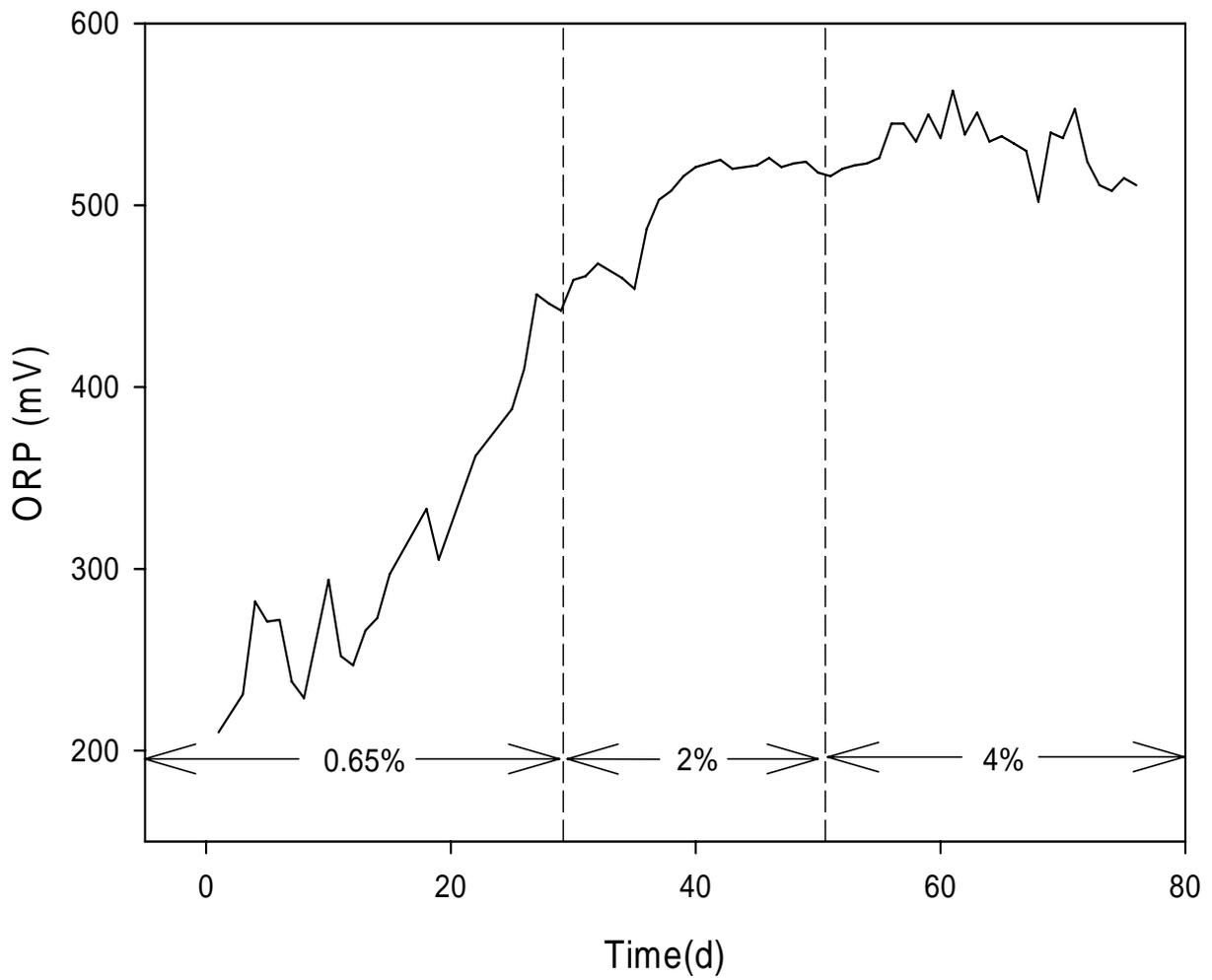


그림 3-2-61 수정 연속회분식 공정에서 시간에 따른 ORP 변화

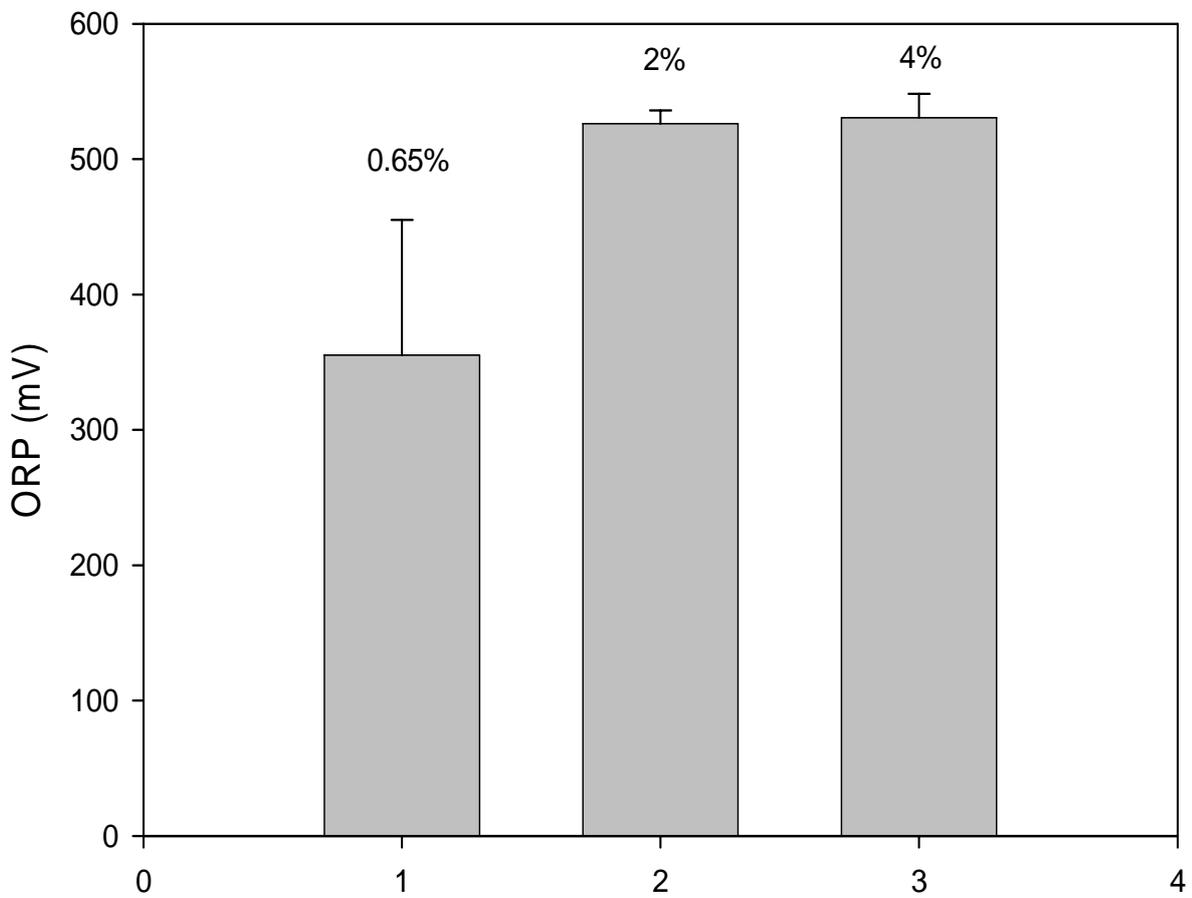


그림 3-2-62 수정 연속회분식 공정에서 유입 준설퇴적물의 총고형물 농도별 ORP

③ 유입 준설퇴적물의 총고형물 농도에 따른 중금속 용출율

처리된 준설퇴적물을 연안 저질 또는 수질 개선제로 재활용하기 위해서는 토양환경보전법 시행령과 토양환경보전법 시행규칙에 의거한 토양오염 우려기준에 적합하여야 하며, 유출폐수는 방류수 수질기준에 적합도록 처리를 하여야 한다. 우리나라에서는 아직 준설퇴적물 내의 중금속 농도에 대해서 어떠한 법적규제치도 정해져 있지 않지만 토양오염 우려기준을 기준으로 준설퇴적물의 연안 수질 개선제로써의 재활용에 관한 평가를 위해 중금속 용출율을 분석, 평가하였다.

수정 연속 회분식 생물침출공정에서 pH와 ORP가 정상상태에 도달한 이후 유출폐수의 상등액과 침전조에 침전된 준설퇴적물을 채취하여 중금속 용출율을 분석하였다. 유출폐수의 중금속 용출율은 그림 3-2-63~3-2-70에서 보는 바와 같이 방류수 수질기준의 “가”지역 기준치보다 모두 높았다. 이것은 수정 연속 회분식 생물침출공정에 의해 준설퇴적물에 함유된 중금속이 폐수 중으로 다량 용출되었음을 의미한다. 중금속의 종류별로 용출율을 비교하여보면 Cd, Pb, Fe의 경우에는 준설퇴적물의 유입량이 0.65%일 때 용출율이 가장 높았으며, Ni, Cu, Cr, Zn, Mn의 경우에는 2.0%일 때 용출율이 가장 높았다. 유입 준설퇴적물의 총고형물 농도 값이 4.0%인 경우에는 2.0%의 경우보다 용출율이 낮았다. 이것은 수정 연속 회분식 생물침출공정에서 유입 준설퇴적물의 총고형물 농도가 4.0%인 경우 발생한 교반의 어려움에 기인하는 것으로 평가되었다. 수정 연속 회분식 생물침출공정에서는 유입 준설퇴적물의 총고형물 농도가 2.0%인 경우가 다른 조건에 비해 중금속 용출율이 대체적으로 높았으며 반응조를 연속 운전이 가능하였다.

준설퇴적물의 중금속 용출율은 그림 3-2-71~3-2-78에 나타낸 바와 같이 Cr을 제외한 다른 중금속들은 토양오염 우려기준의 “가”지역 기준치보다 모두 낮았다(그림에서 최좌측에서 부터 처리 전 원시료, 0.65%, 2.0%, 4.0%, “가”지역 순으로 막대그래프로 나타내었다). Pb와 Cr의 경우는 회분식 생물침출 실험과 비슷한 경향을 보였으며, Cr의 경우는 토양오염 우려기준의 “가”지역 기준치보다 높아 Cr에 대한 추가적인 연구가 필요한 것으로 평가되었다. 수정 연속 회분식 생물침출공정에서 Pb와 Cr은 다소 낮은 용출율을 보였지만 준설퇴적물 내의 대부분의 중금속은 매우 만족스러운 용출율을 보였다. 그러나, 생물침출공정에 의해 처리된 준설퇴적물 시료를 토양오염공정시험법으로 분석한 결과는 토양오염우려기준, “가” 지역을 모두 만족시키는 것으로 평가되었으며, 또한 처리된 준설퇴적물을 재활용을 함에 있어서 법적인 문제가 없는 것으로 평가되었다.

준설퇴적물의 유입량에 따른 중금속 용출율은 표 3-2-5에서 나타낸 바와 같이 0.65%일 때 다른 조건보다 높은 용출율을 보였다. 이것은 생물침출 박테리아의 생물침출 용량보다 다소 적

은 양의 준설퇴적물이 유입되어 상대적으로 높은 용출율을 보인 것으로 판단된다. 또한 준설 퇴적물의 유입량이 증가함에 따라 대체적으로 용출율이 감소하는 것은 생물침출 박테리아에 의한 생물침출 용량의 한계에 기인하는 것으로 평가되었다. 준설퇴적물의 유입량에 따른 중금속의 용출율은 전체적으로 0.65%(32.79g/day), 2.0%(103.6g/day), 4.0%(207.2g/day) 순으로 높았다. 그러나 준설퇴적물의 유입량에 따른 중금속의 용출율이 중금속의 종류에 따라 큰 차이를 보이지는 않았다. 또한 각각의 준설퇴적물의 유입량에 따른 중금속의 용출율이 높아 Cr을 제외한 모든 중금속이 토양오염 우려기준의 “가”기준치보다 크게 낮으므로 0.65%~4.0%의 범위의 처리된 준설퇴적물을 재활용할 경우 환경오염이나, 중금속의 독성에 의한 피해를 우려하지 않아도 된다. 다만, 수정 연속 회분식 생물침출공정에서 준설퇴적물의 유입량이 4.0% 이상일 경우 반응조에서의 불완전한 교반으로 인해 여러 가지 문제들이 발생하였다. 수정 연속 회분식 생물침출공정으로 준설퇴적물의 유입량을 2.0%로 운전할 경우 토양오염 우려기준 이내로 오염된 준설퇴적물을 처리할 수 있으며, 보다 많은 양의 준설퇴적물을 장기간 안정적으로 처리할 수 있는 것으로 평가되었다. 본 연구의 결과, 수정 연속 회분식 생물침출공정에서 유입 준설퇴적물의 총고형물 농도는 2.0% 내외의 범위가 적합할 것으로 판단되었다.

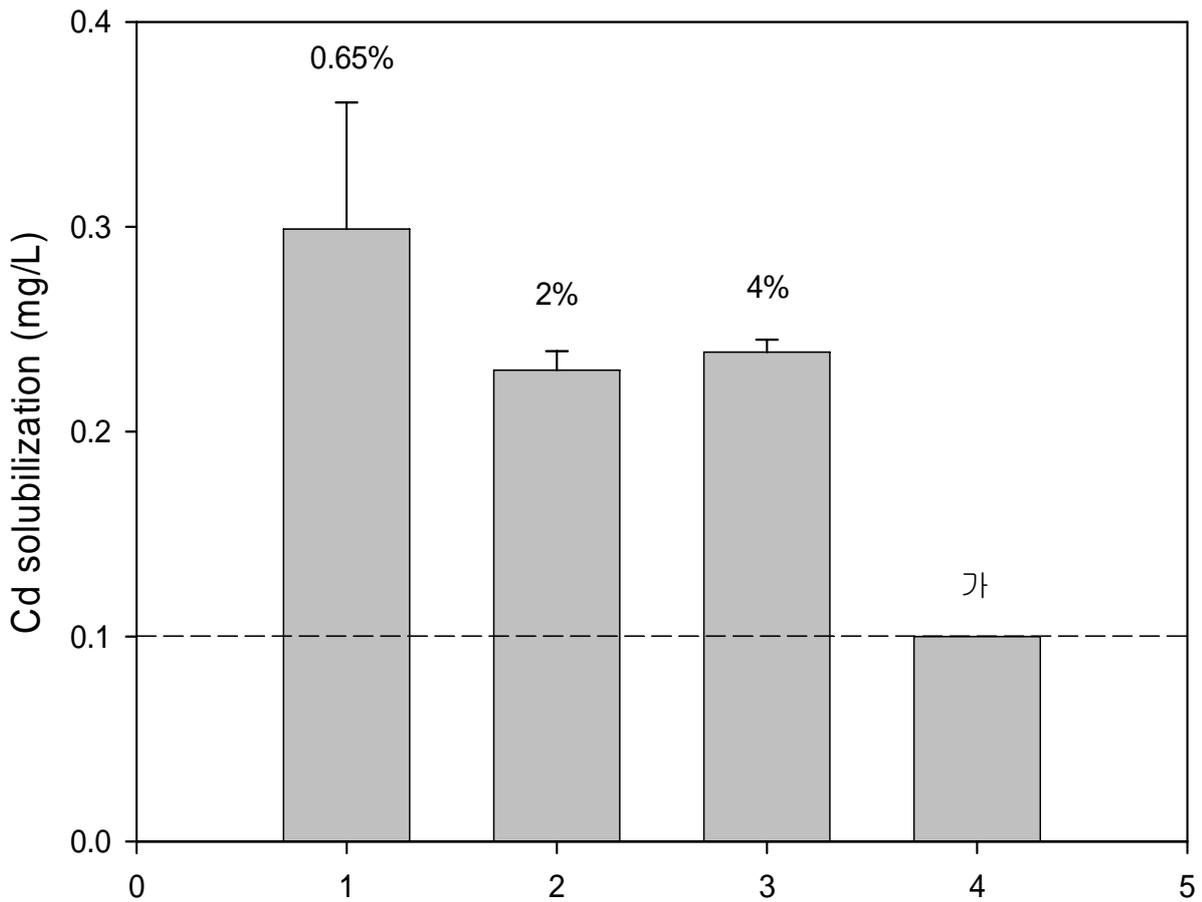


그림 3-2-63 수정 연속회분식 공정에서 유출폐수의 Cd 용출율

* 그림에서 최좌측에서 부터 처리 전 원시료, 0.65%, 2.0%, 4.0%, “가”지역 순으로 막대그래프로 나타냄.

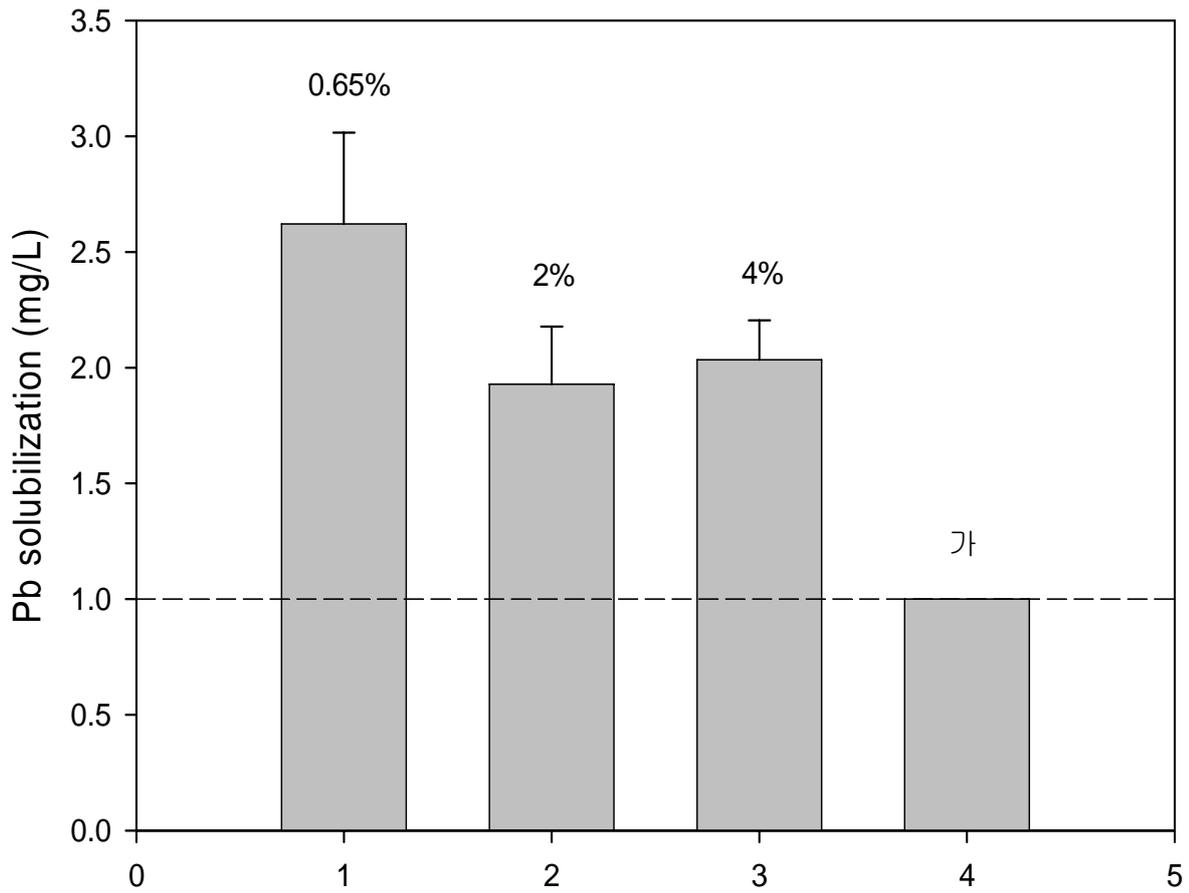


그림 3-2-64 수정 연속회분식 공정에서 유출폐수의 Pb 용출율

* 그림에서 최좌측에서 부터 처리 전 원시료, 0.65%, 2.0%, 4.0%, “가”지역 순으로 막대그래프로 나타냄.

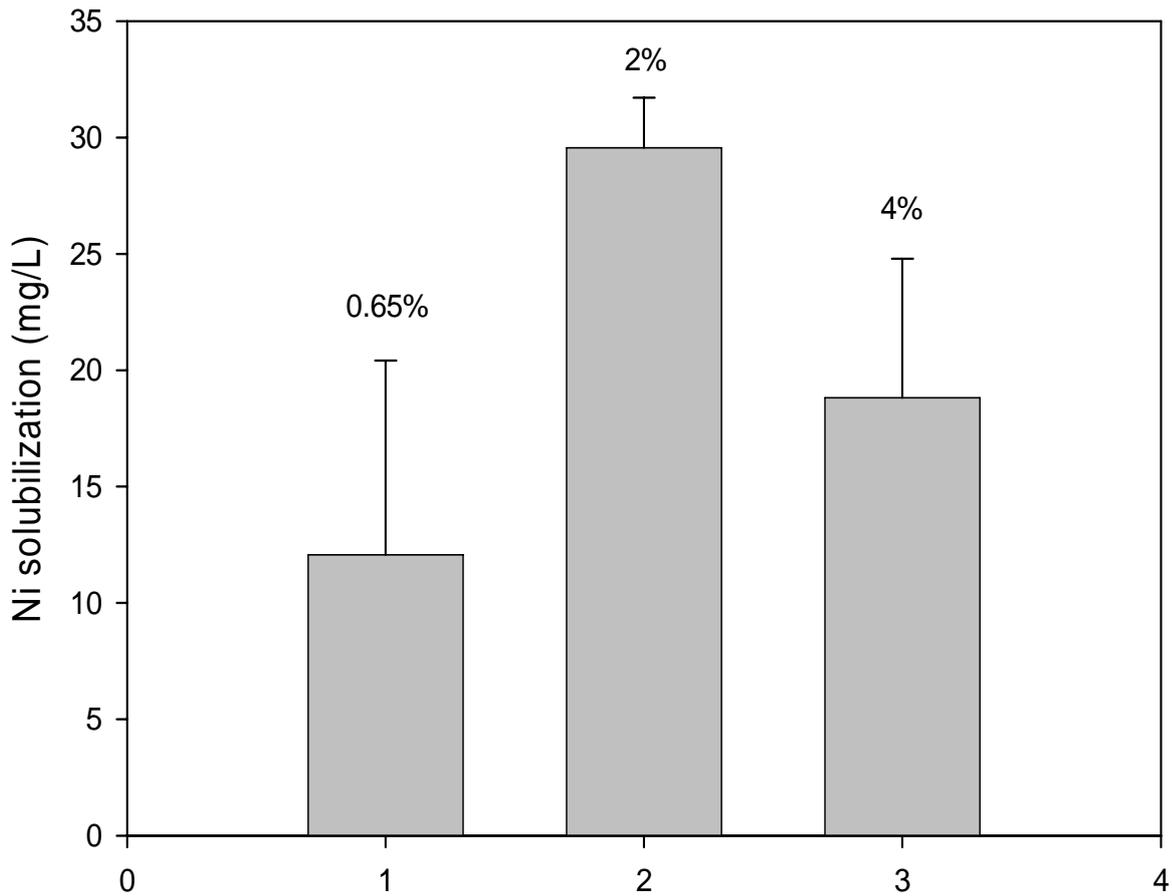


그림 3-2-65 수정 연속회분식 공정에서 유출페수의 Ni 용출율

* 그림에서 좌측에서 부터 처리 전 원시료, 0.65%, 2.0%, 4.0%, “가”지역 순으로 막대그래프로 나타냄.

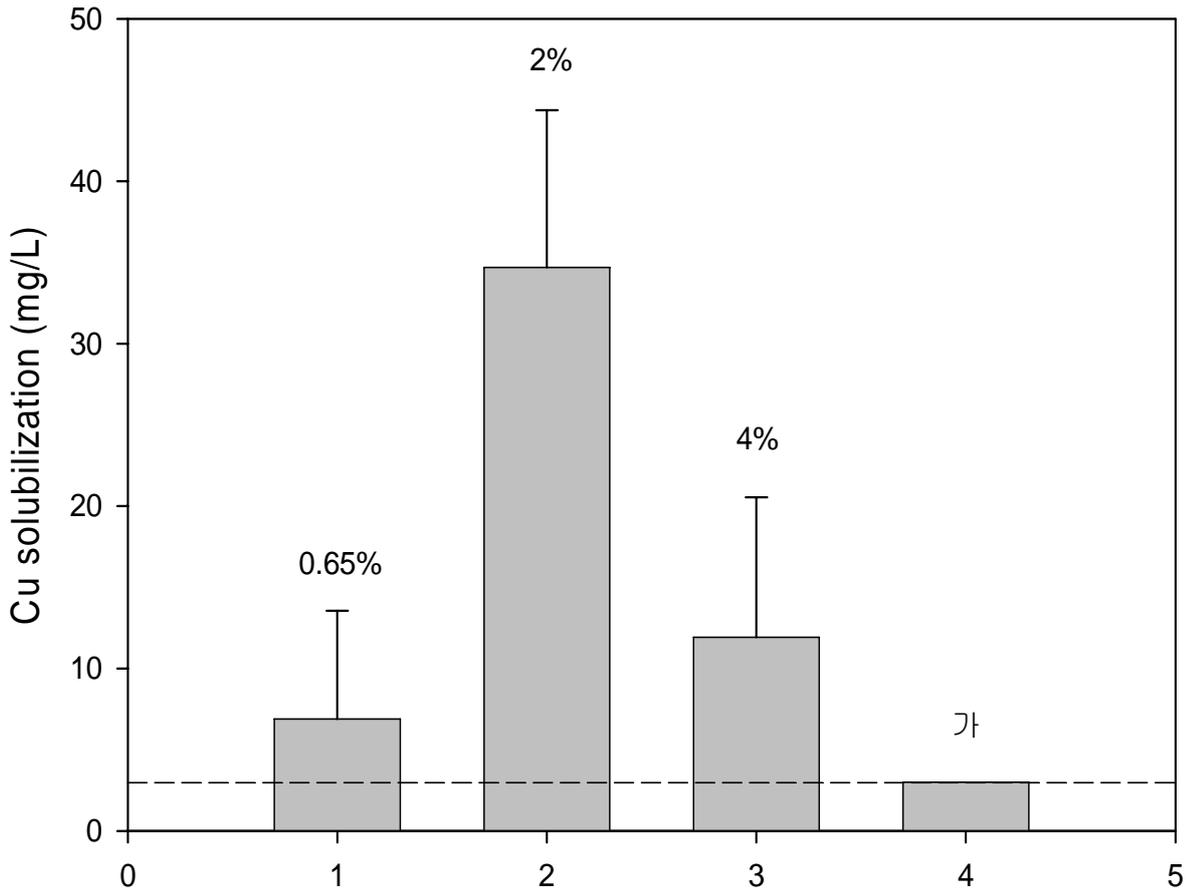


그림 3-2-66 수정 연속회분식 공정에서 유출페수의 Cu 용출율

* 그림에서 최좌측에서 부터 처리 전 원시료, 0.65%, 2.0%, 4.0%, “가”지역 순으로 막대그래프로 나타냄.

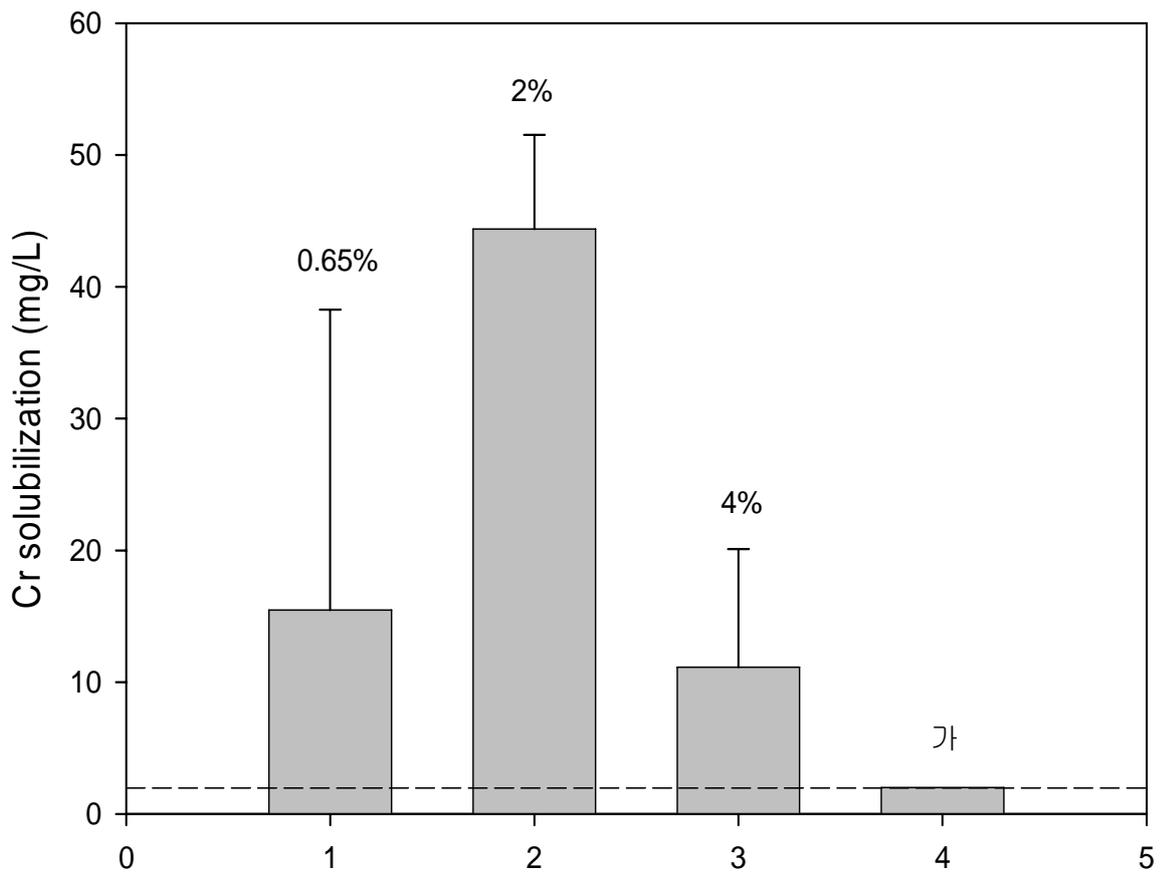


그림 3-2-67 수정 연속회분식 공정에서 유출페수의 Cr 용출율

* 그림에서 최좌측에서 부터 처리 전 원시료, 0.65%, 2.0%, 4.0%, “가”지역 순으로 막대그래프로 나타냄.

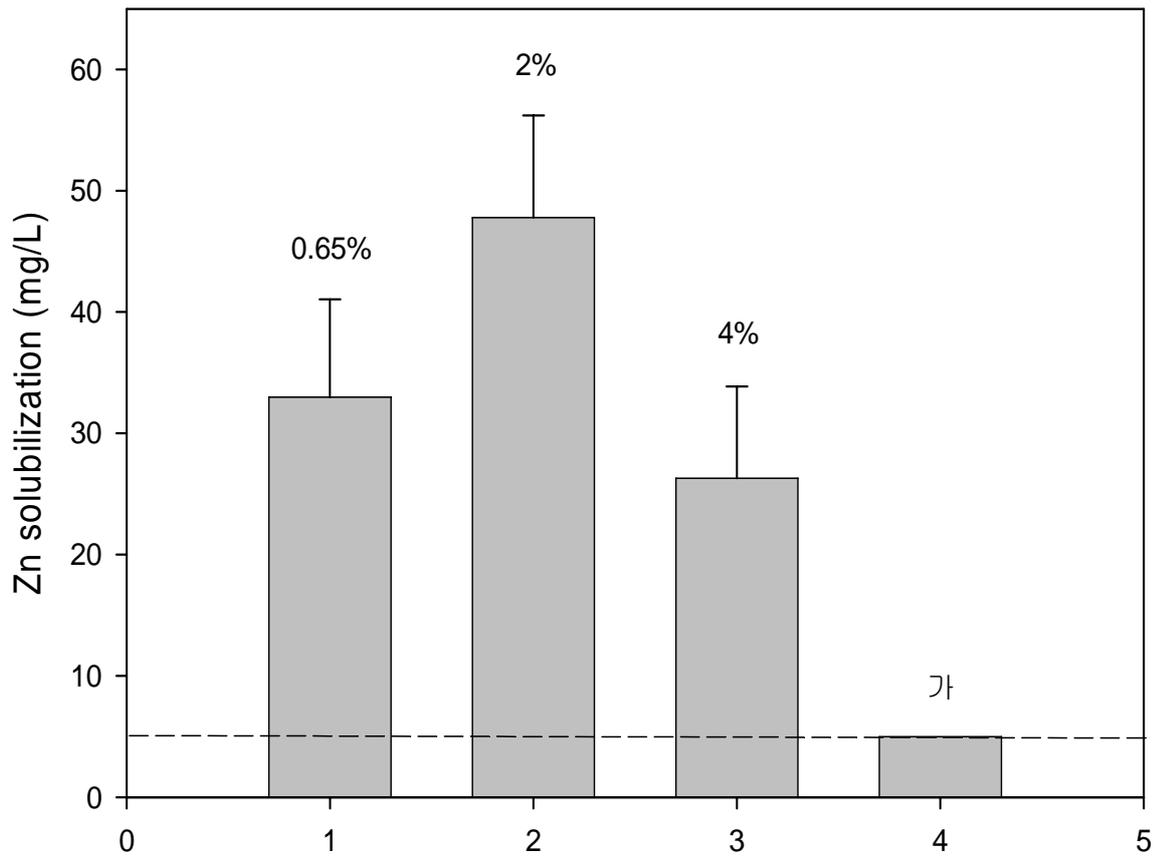


그림 3-2-68 수정 연속회분식 공정에서 유출페수의 Zn 용출율

* 그림에서 최좌측에서 부터 처리 전 원시료, 0.65%, 2.0%, 4.0%, “가”지역 순으로 막대그래프로 나타냄.

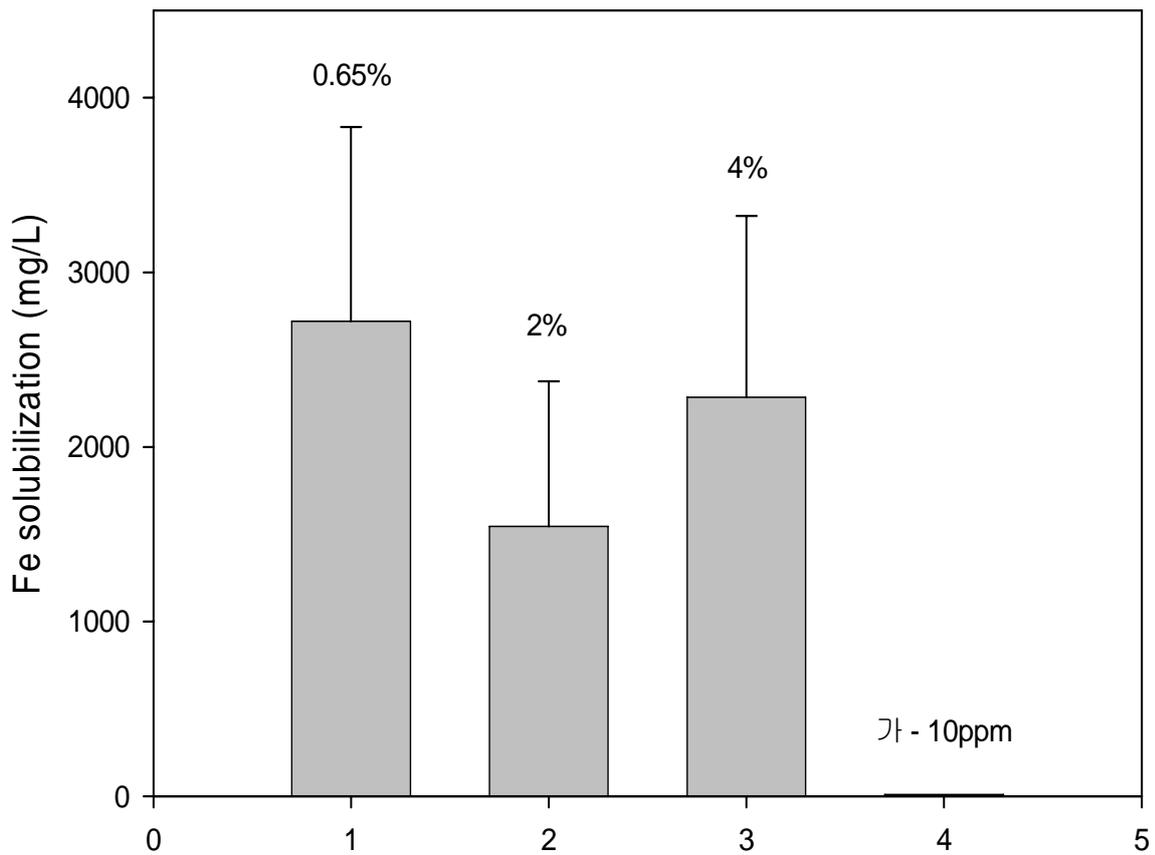


그림 3-2-69 수정 연속회분식 공정에서 유출페수의 Fe 용출율

* 그림에서 좌측에서 부터 처리 전 원시료, 0.65%, 2.0%, 4.0%, “가”지역 순으로 막대그래프로 나타냄.

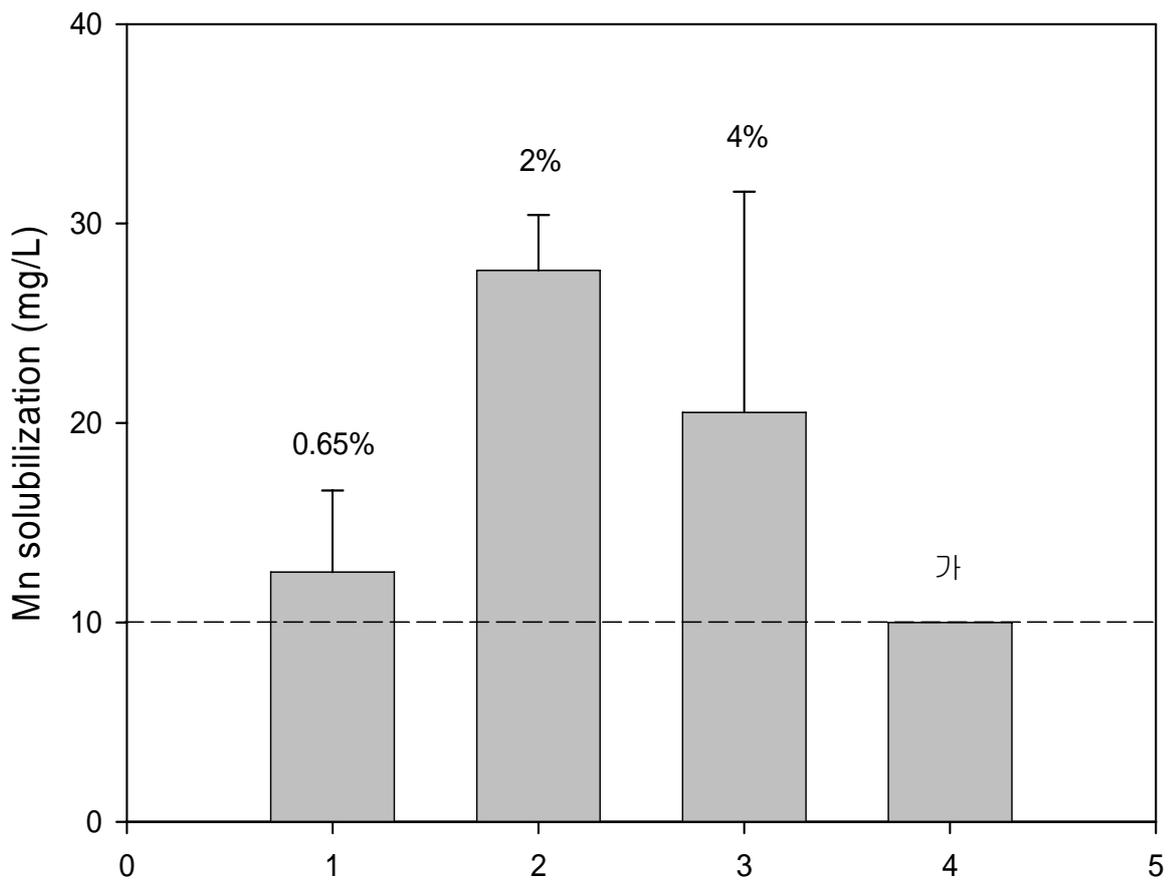


그림 3-2-70 수정 연속회분식 공정에서 유출페수의 Mn 용출율

* 그림에서 최좌측에서 부터 처리 전 원시료, 0.65%, 2.0%, 4.0%, “가”지역 순으로 막대그래프로 나타냄.

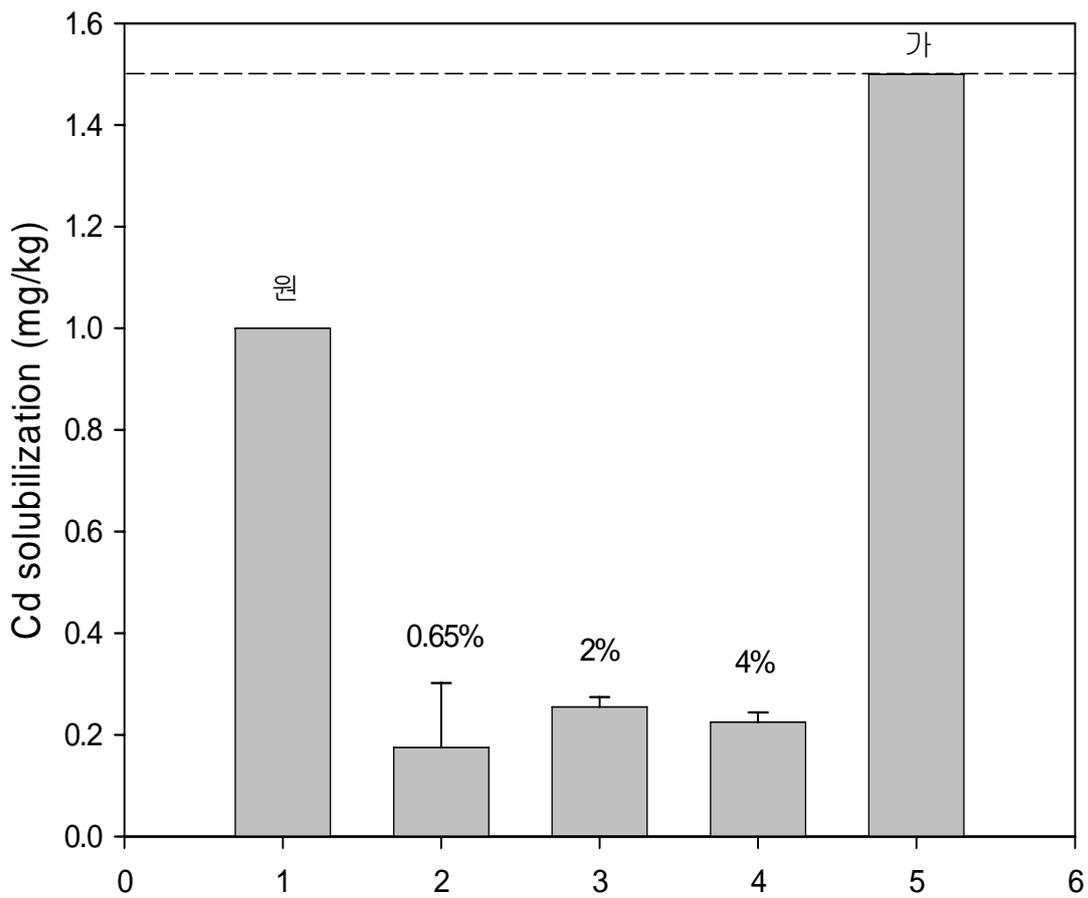


그림 3-2-71 수정 연속회분식 공정에서 준설 퇴적물의 Cd의 용출율

* 그림에서 최좌측에서 부터 처리 전 원시료, 0.65%, 2.0%, 4.0%, “가”지역 순으로 막대그래프로 나타냄.

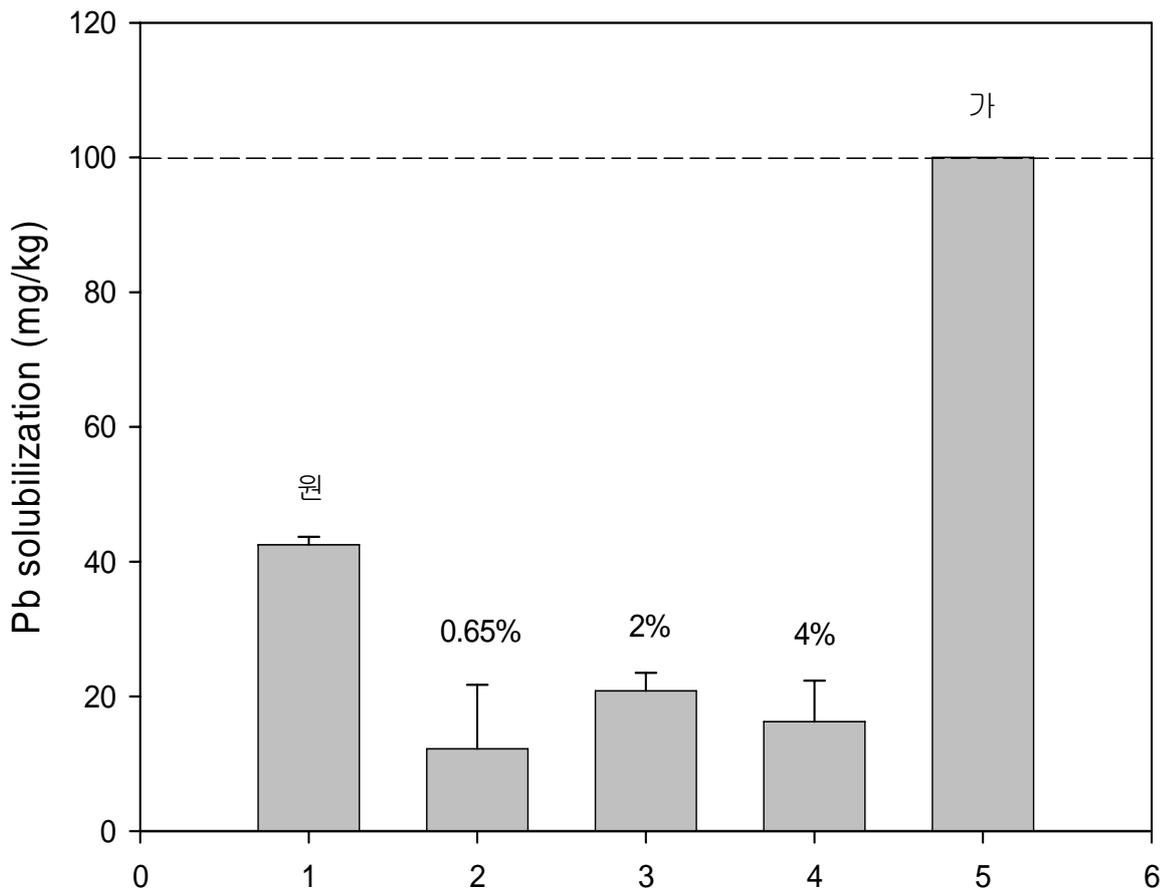


그림 3-2-72 수정 연속회분식 공정에서 준설 퇴적물의 Pb의 용출율

* 그림에서 최좌측에서 부터 처리 전 원시료, 0.65%, 2.0%, 4.0%, “가”지역 순으로 막대그래프로 나타냄.

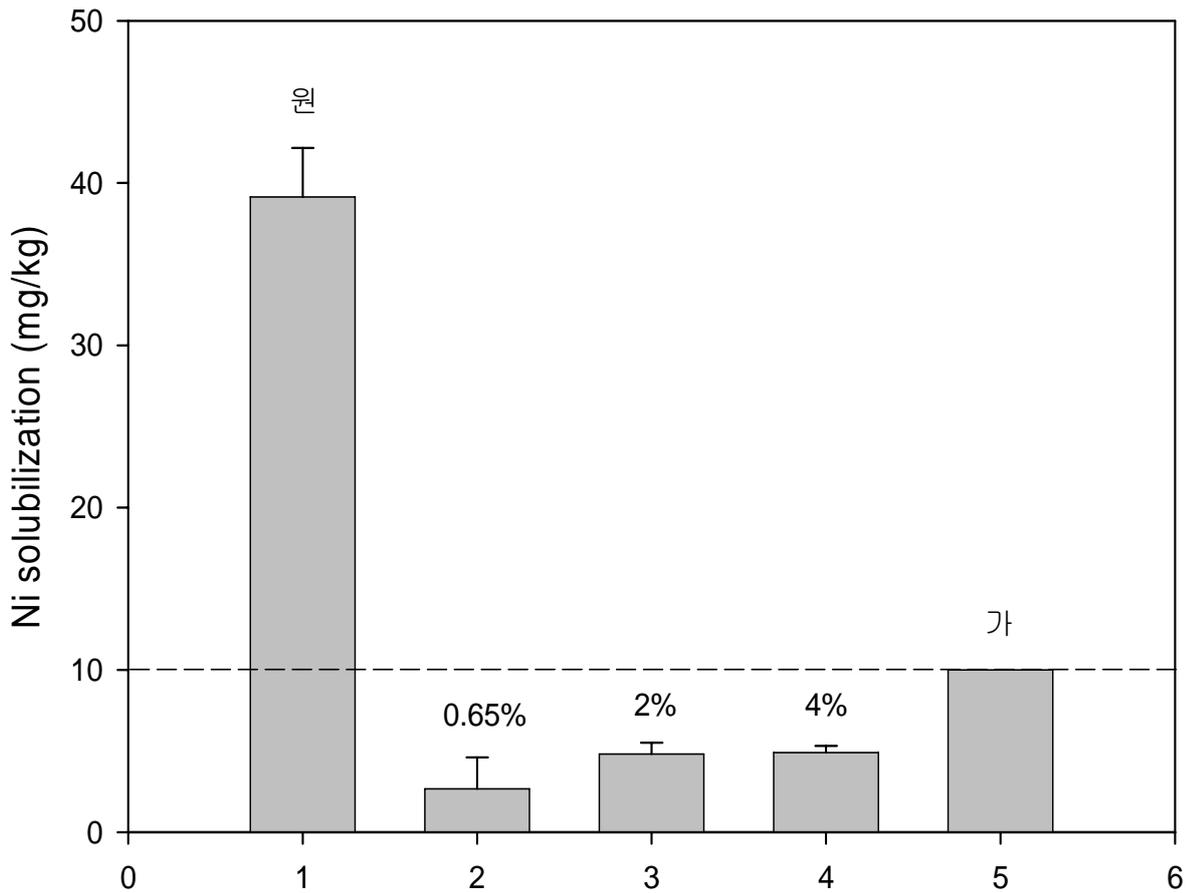


그림 3-2-73 수정 연속회분식 공정에서 준설 퇴적물의 Ni의 용출율

* 그림에서 최좌측에서 부터 처리 전 원시료, 0.65%, 2.0%, 4.0%, “가”지역 순으로 막대그래프로 나타냄.

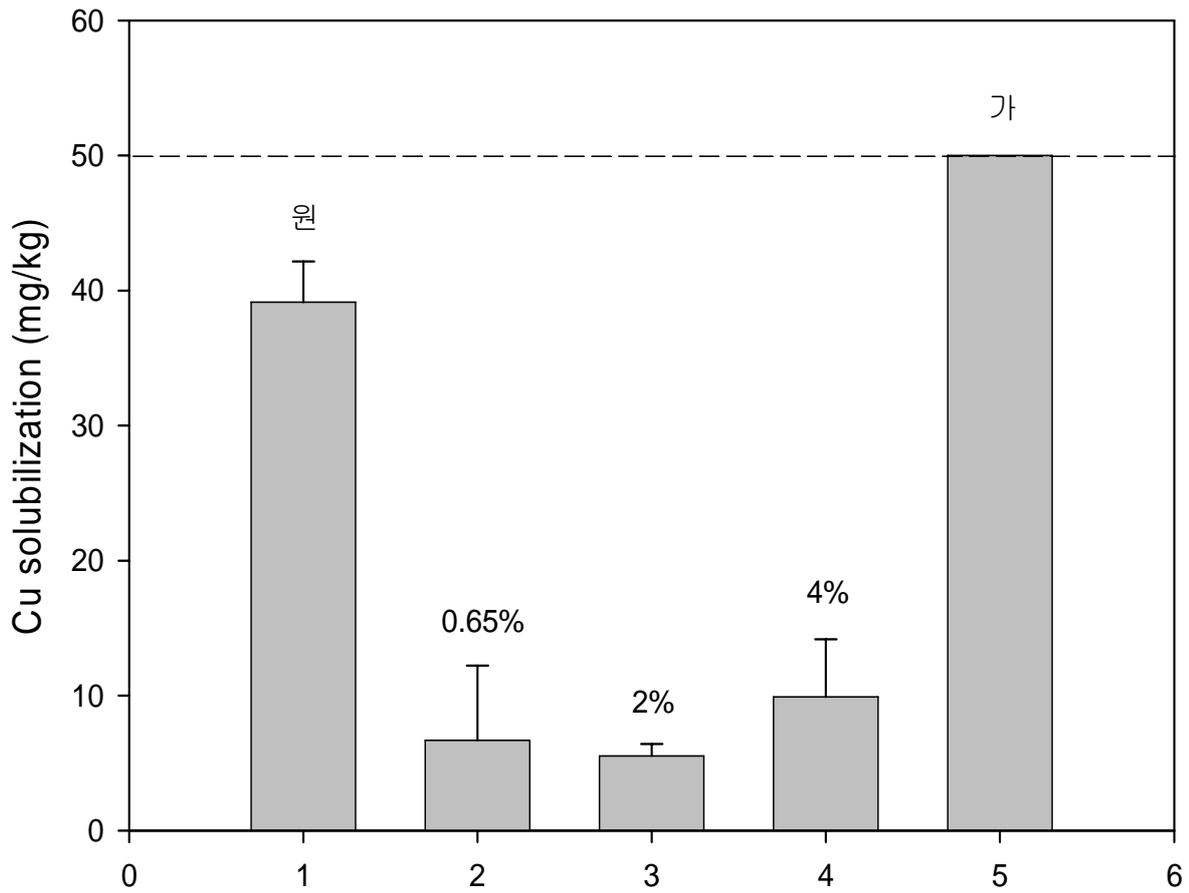


그림 3-2-74 수정 연속회분식 공정에서 준설 퇴적물의 Cu의 용출율

* 그림에서 좌측에서 부터 처리 전 원시료, 0.65%, 2.0%, 4.0%, “가”지역 순으로 막대그래프로 나타냄.

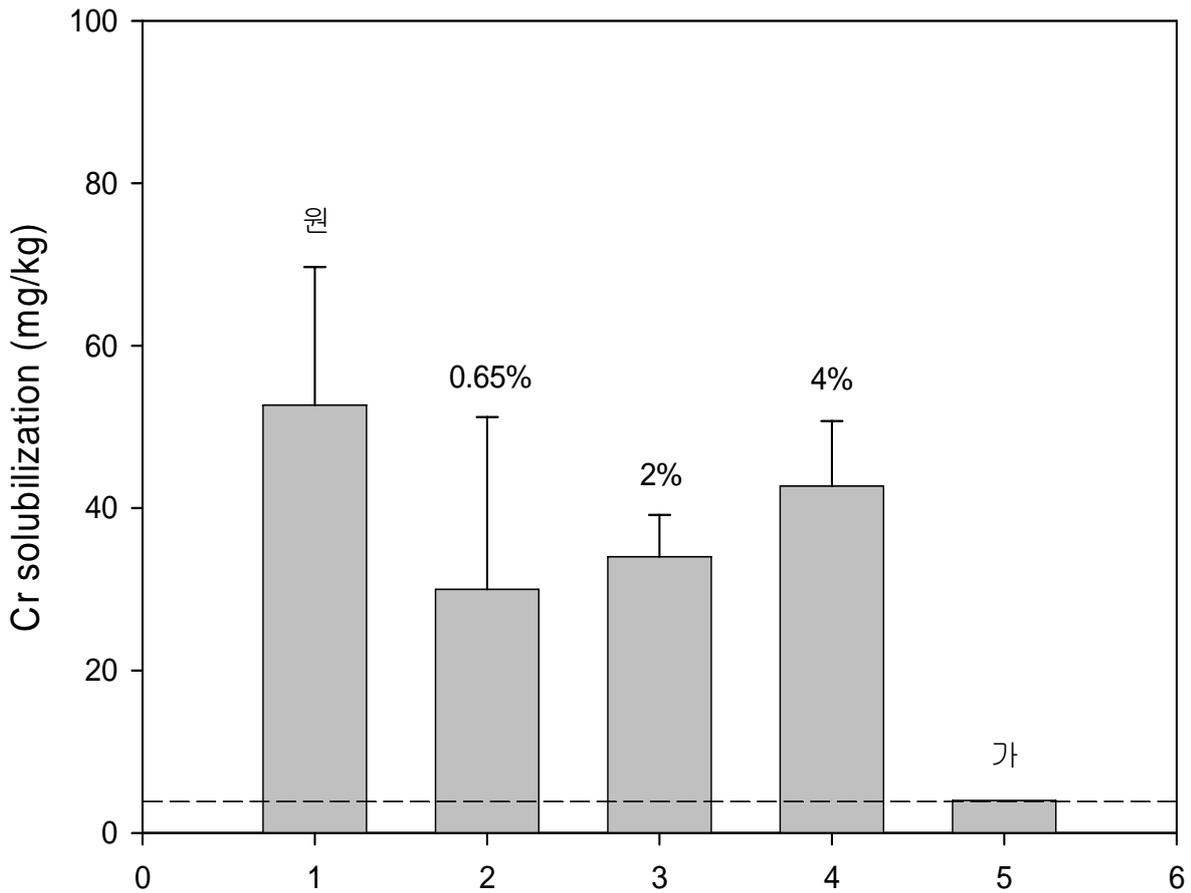


그림 3-2-75 수정 연속회분식 공정에서 준설 퇴적물의 Cr의 용출율

* 그림에서 좌측에서 부터 처리 전 원시료, 0.65%, 2.0%, 4.0%, “가”지역 순으로 막대그래프로 나타냄.

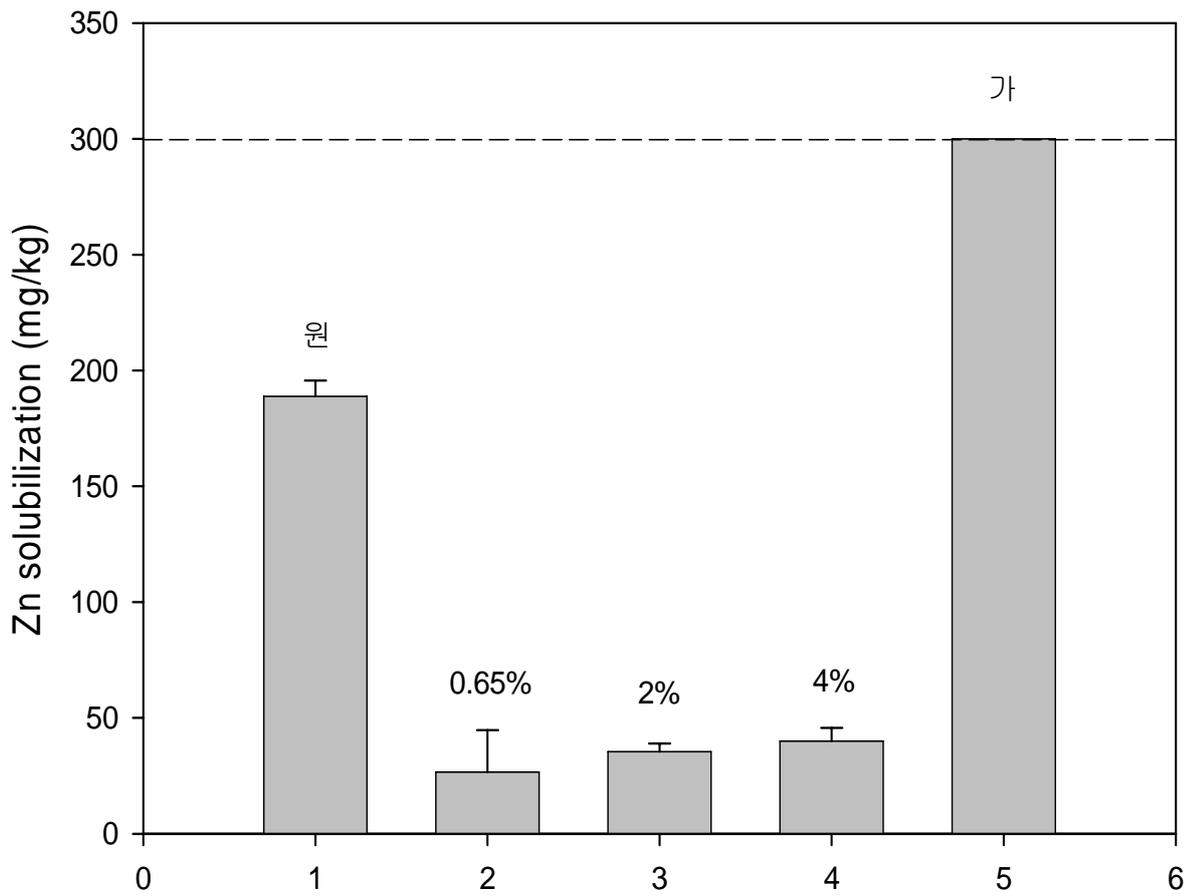


그림 3-2-76 수정 연속회분식 공정에서 준설 퇴적물의 Zn의 용출율

* 그림에서 좌측에서 부터 처리 전 원시료, 0.65%, 2.0%, 4.0%, “가”지역 순으로 막대그래프로 나타냄.

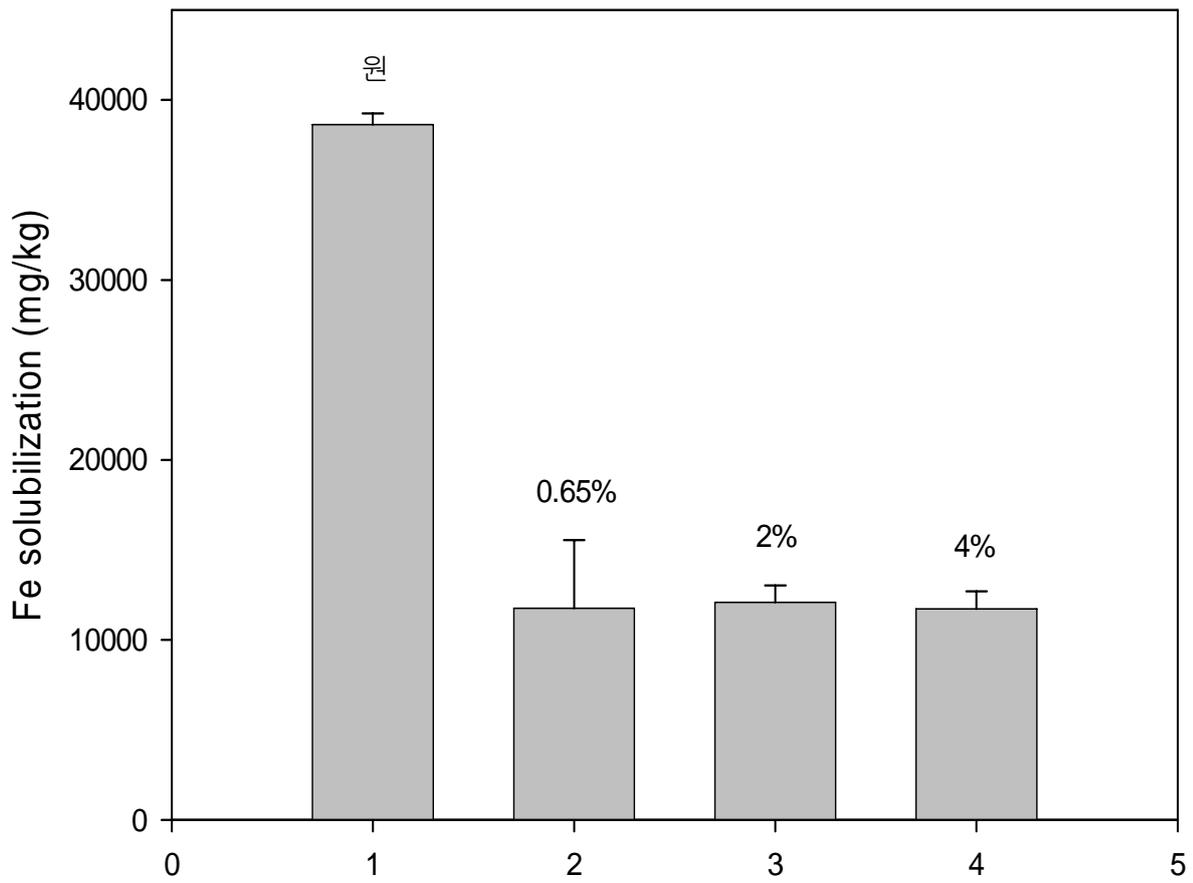


그림 3-2-77 수정 연속회분식 공정에서 준설 퇴적물의 Fe의 용출율

* 그림에서 좌측에서 부터 처리 전 원시료, 0.65%, 2.0%, 4.0%, “가”지역 순으로 막대그래프로 나타냄.

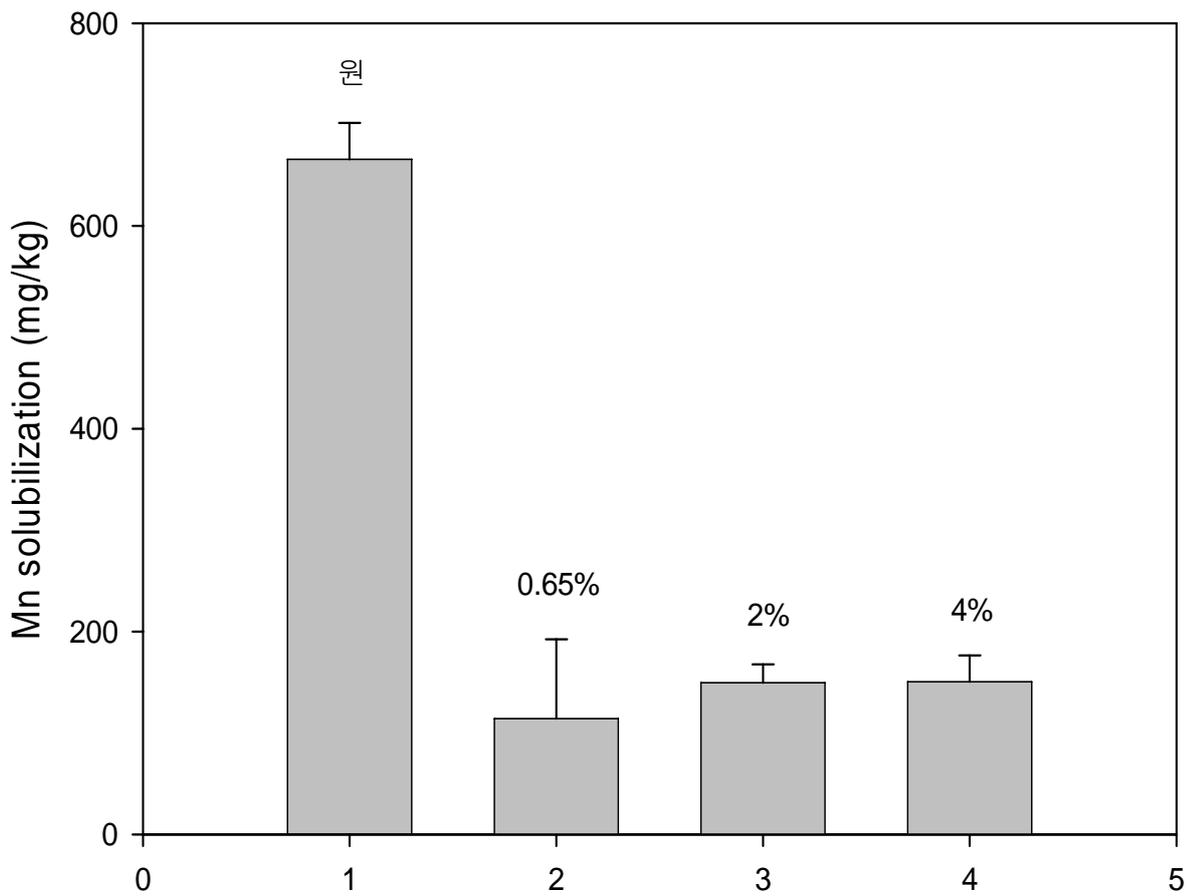


그림 3-2-78 수정 연속회분식 공정에서 준설 퇴적물의 Mn의 용출율

* 그림에서 최좌측에서 부터 처리 전 원시료, 0.65%, 2.0%, 4.0%, “가”지역 순으로 막대그래프로 나타냄.

표 3-2-5 수정 연속회분식 공정에서 준설 퇴적물 투입량에 따른 중금속
용출율

준설 퇴적물 투입량	Cd	Pb	Ni	Cu	Cr	Zn	Fe	Mn
0.65%(32.79g/day)	82%	72%	92%	82%	42%	85%	69%	83%
2%(103.6g/day)	74%	51%	87%	85%	36%	81%	70%	77%
4%(207.2g/day)	76%	65%	86%	72%	21%	78%	70%	76%

(4) 생물침출 폐수의 물리화학적 처리에 대한 연구

생물침출공정에서 발생한 폐수는 pH 2.5의 강산성이었으며, SS, COD, T-N, T-P 및 Pb, Cu, Cd, Fe, Zn, Mn, Cr 등의 중금속 농도는 다음 표 3-2-6와 같았다. 생물침출공정에 의한 유출 폐수는 폐수배출허용기준에 비해 SS가 월등히 높았으나, COD 분석결과 유기물함량은 낮은 것으로 평가되었다. 그리고 T-N은 청정지역기준에 다소 만족하나 T-P의 경우는 청정지역기준에 부합하지 못하였다. 또한, 중금속의 경우 대부분이 폐수배출허용기준에 적합하지 못하였다. 이 결과는 생물침출공정폐수의 경우 중화가 필요하고 중금속과 질소 및 인을 처리하기 위한 공정이 필요함을 알 수 있다.

표 3-2-6 생물침출공정 폐수의 성상

SS (mg/l)	COD (ppm)	T-N (ppm)	T-P (ppm)	Pb (ppm)	Cu (ppm)	Cd (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Zn (ppm)	Cr (ppm)
195	12	30.27	12	1.145	4.78	0.106	2,651	8.88	24.9	1.681

(가) NaOH를 이용한 pH별 처리효율 평가

NaOH를 이용한 pH별 처리효율은 폐수배출허용기준 평가항목별로 분석하였으며 그 분석결과는 다음과 같다. 이때 중금속(Pb, Cu, Cd, Fe, Zn, Mn, Cr)등은 AAS(Atomic absorption spectrophotometer)로 측정하였으며, 나머지 항목은 환경오염공정시험법의 각 항에 규정된 방법에 준하여 수행하였다. 또한, COD는 알칼리도 100℃ KMnO₄법으로 분석하였으며, T-N 분석은 폐수에 함유된 크롬을 고려하여 카드뮴환원법으로 분석하였다. 그림 3-2-79 ~ 그림 3-2-85는 각 pH에서 유출수의 Cd을 제외한 Pb, Cu, Fe, Zn, Mn, Cr 등의 중금속 농도는 pH 9이상일 때 모두 청정지역기준을 만족하는 것으로 평가되었고, Cd의 경우 가지역기준을 만족하는 것으로 평가되었다. 그림 3-2-86은 각 pH에서 유출수의 COD 농도를 보여준다. 처리수의 COD농도는 pH 5, 7에서는 점차 줄어들었으나 pH 9, 10, 13에서는 원수의 농도보다 증가하였다. 그러나 모두 청정지역기준을 만족하였다. 그림 3-2-87은 각 pH에서 유출수의 SS 농도를 보여준다. 생물침출 원세척폐수의 SS 농도는 약 195mg /L로 청정지역기준보다 높았으며 pH 5, 7, 9, 10, 13에서는 각각 61mg/L , 24mg/L , 20mg/L , 18mg/L , 16mg/L 로서 pH증가에 따른 SS농도 감소를 알 수 있었다. 그림 3-2-88 ~ 그림 3-2-89는 각 pH에서 유출수의 총질소 및 총인 농도를 보여준다. 생물침출 원세척폐수의 총질소 농도는 약 30mg N/L였고 pH 5, 7, 9, 10, 13에서 각각 15.33mg N/L, 14.97mg N/L, 11.3mg N/L, 8.35mg N/L, 7.9mg N/L의 농도로서 모두 청정지역기준에 만족하였다. 총인의 경우 원수농도는 약 12mg/L였으나 pH 8이상에서 처리시 청정지역기준에 만족하였다. 분석결과 NaOH에 의한 pH상승에 따른 처리효율을 볼 때 pH 9 이상이 폐수배출허용기준에 적합하며 가장 최적의 효율을 나타내는 것으로 평가되었다.

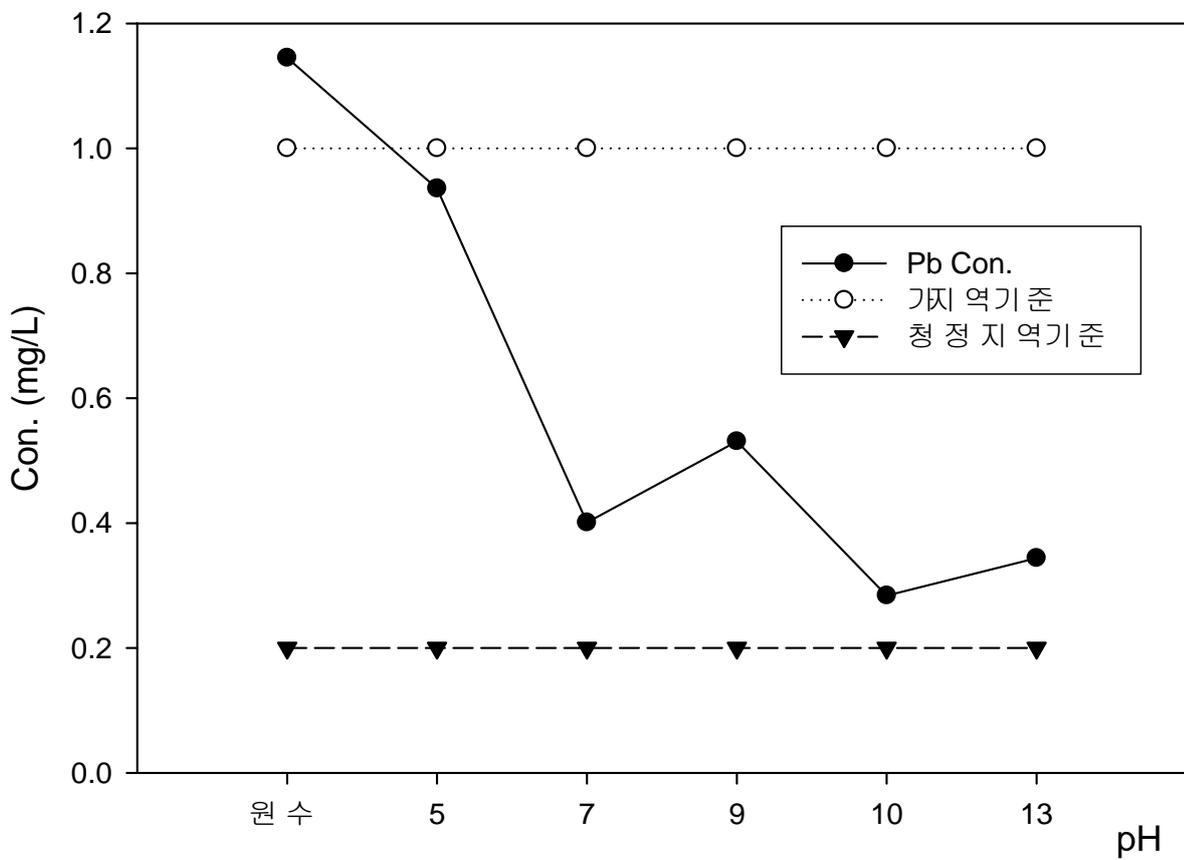


그림 3-2-79 NaOH를 이용한 pH별로 유출수의 Pb 농도변화

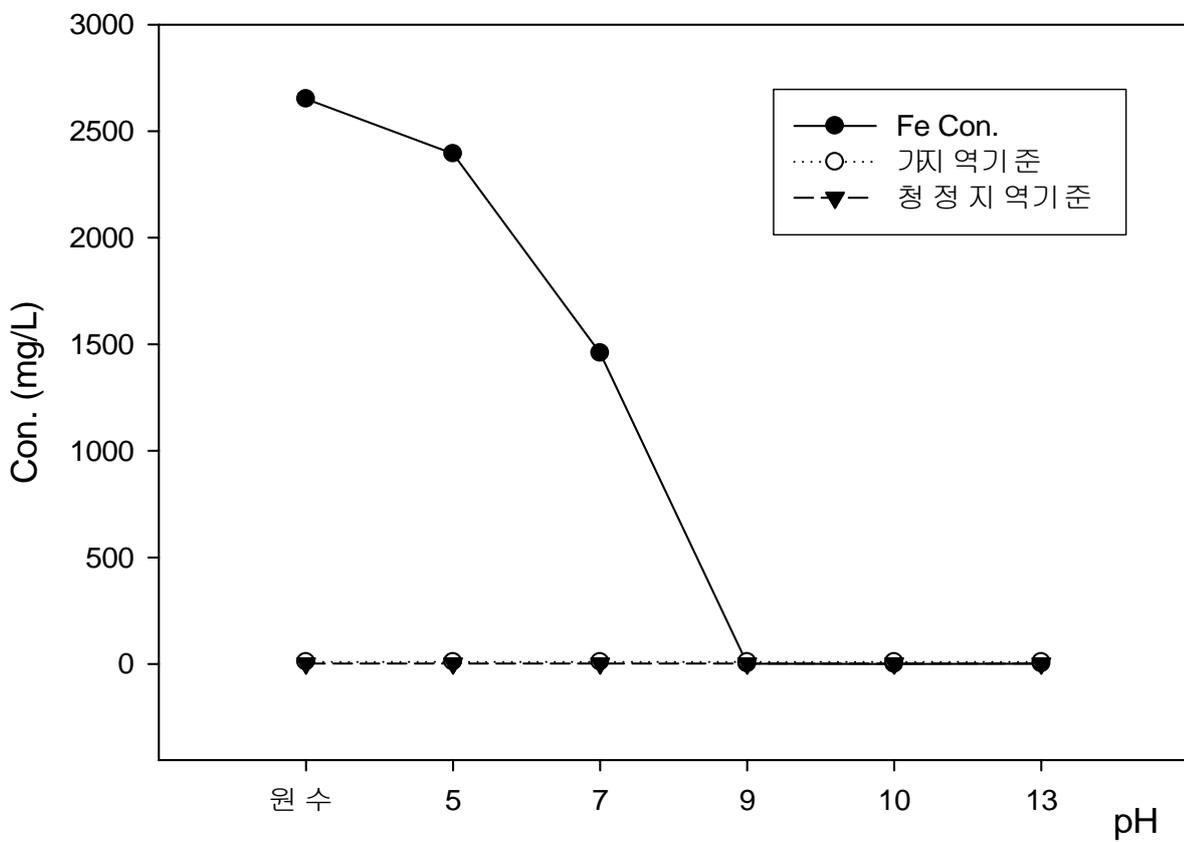


그림 3-2-80 NaOH를 이용한 pH별로 유출수의 Fe 농도변화

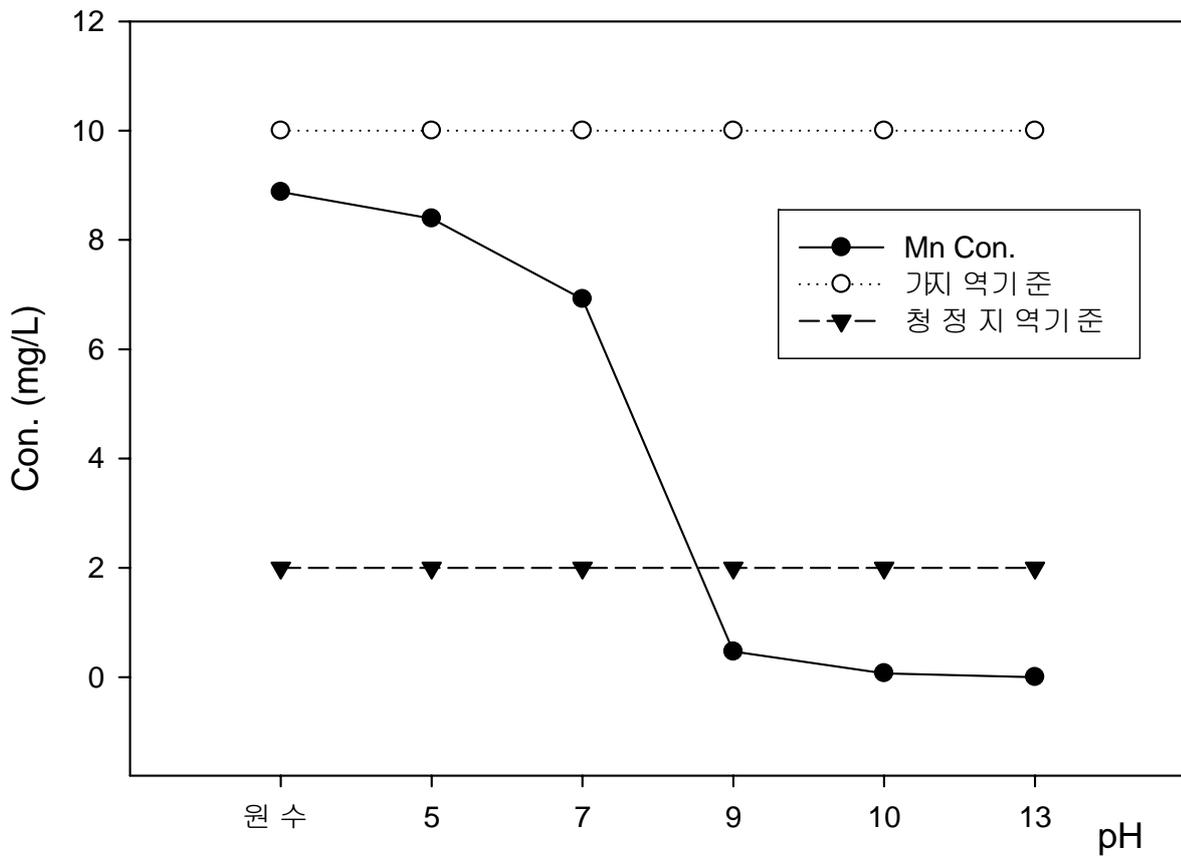


그림 3-2-81 NaOH를 이용한 pH별로 유출수의 Mn 농도변화

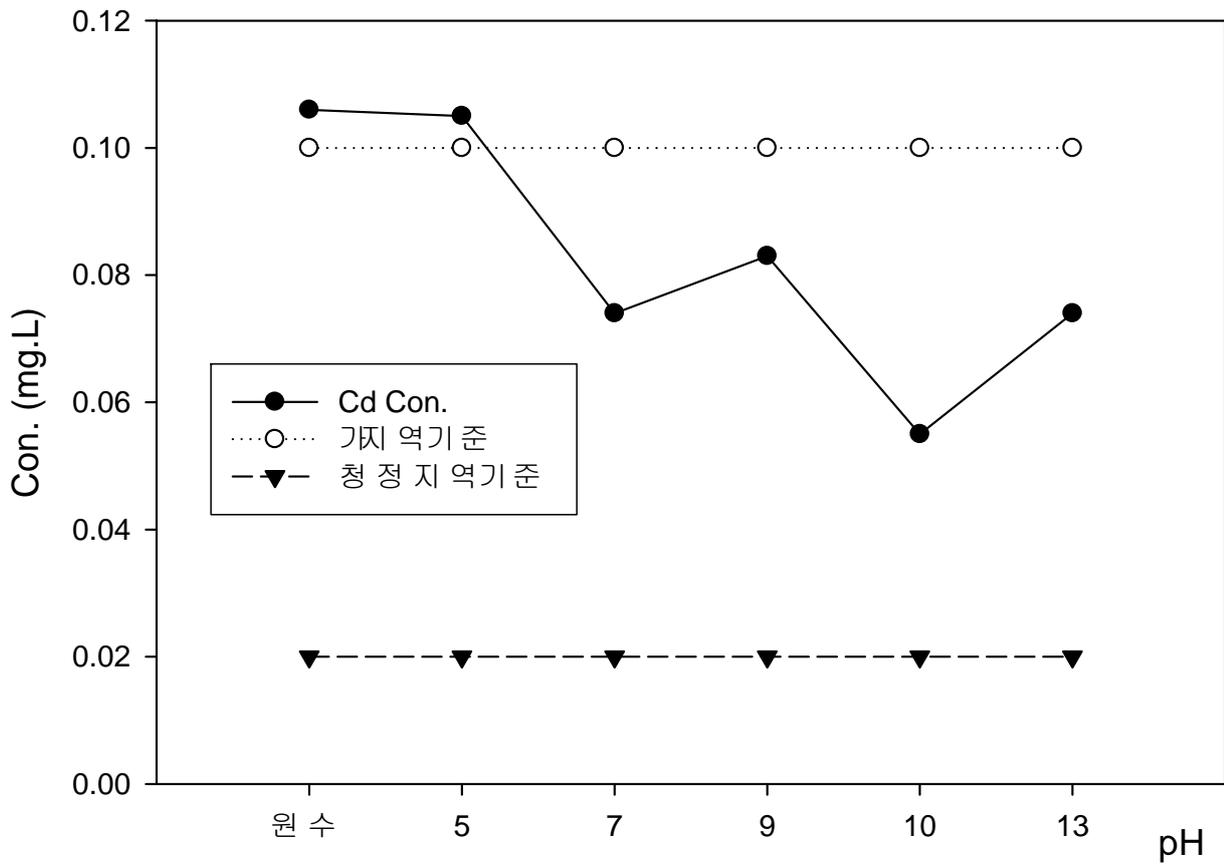


그림 3-2-82 NaOH를 이용한 pH별로 유출수의 Cd 농도변화

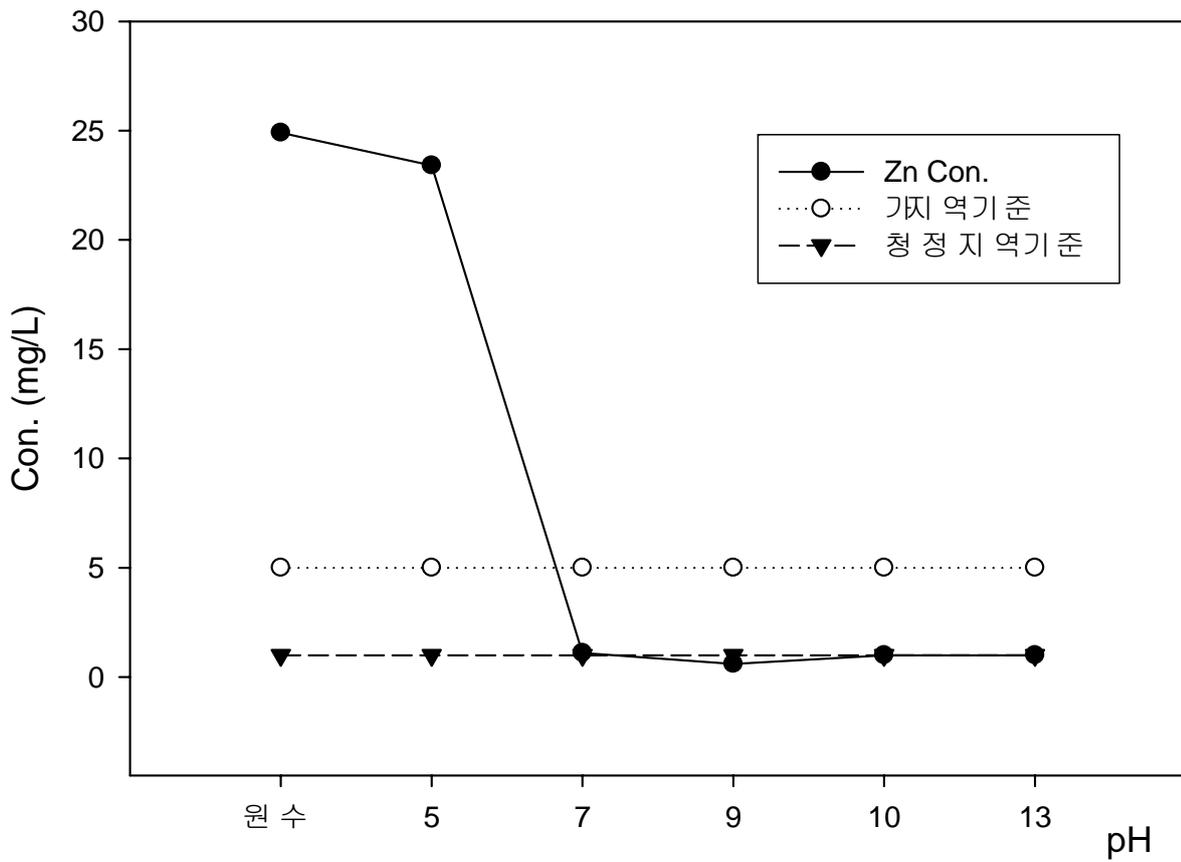


그림 3-2-83 NaOH를 이용한 pH별로 유출수의 Zn 농도변화

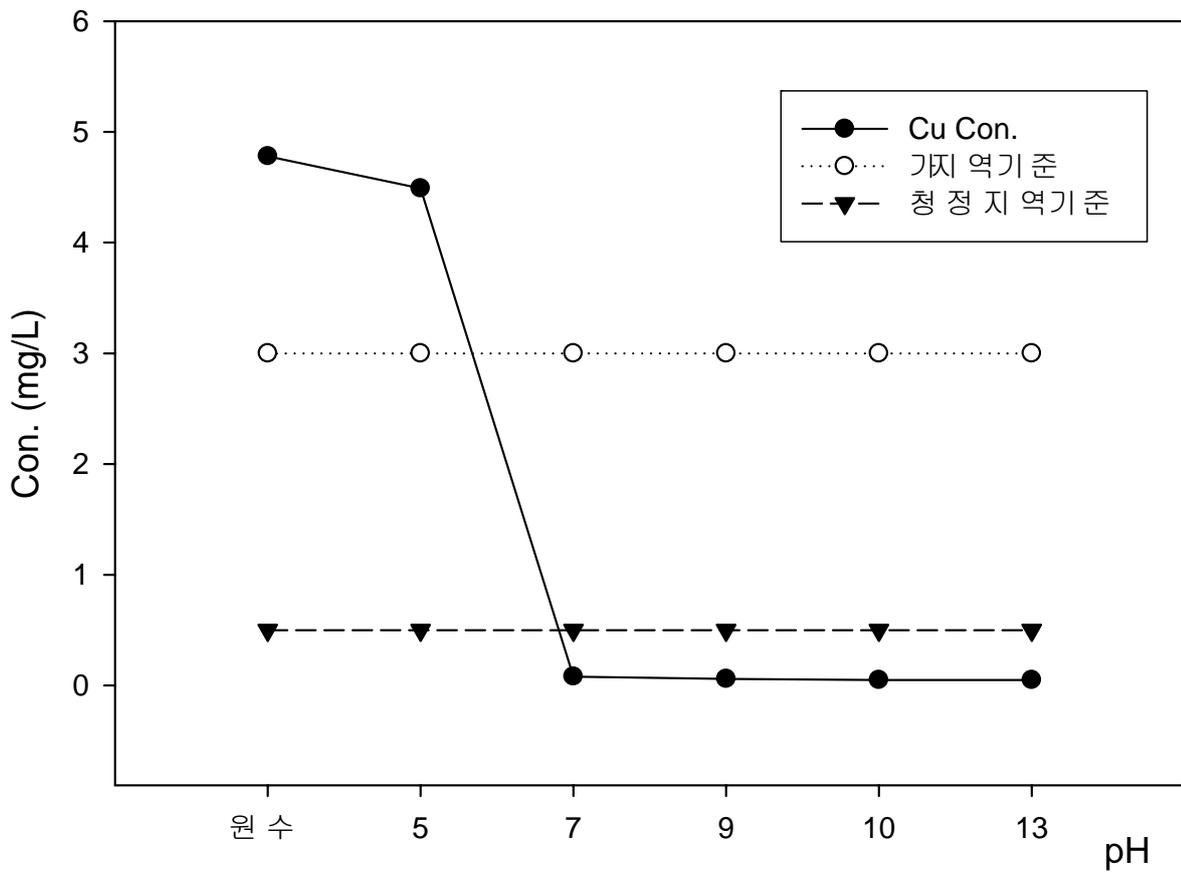


그림 3-2-84 NaOH를 이용한 pH별로 유출수의 Cu 농도변화

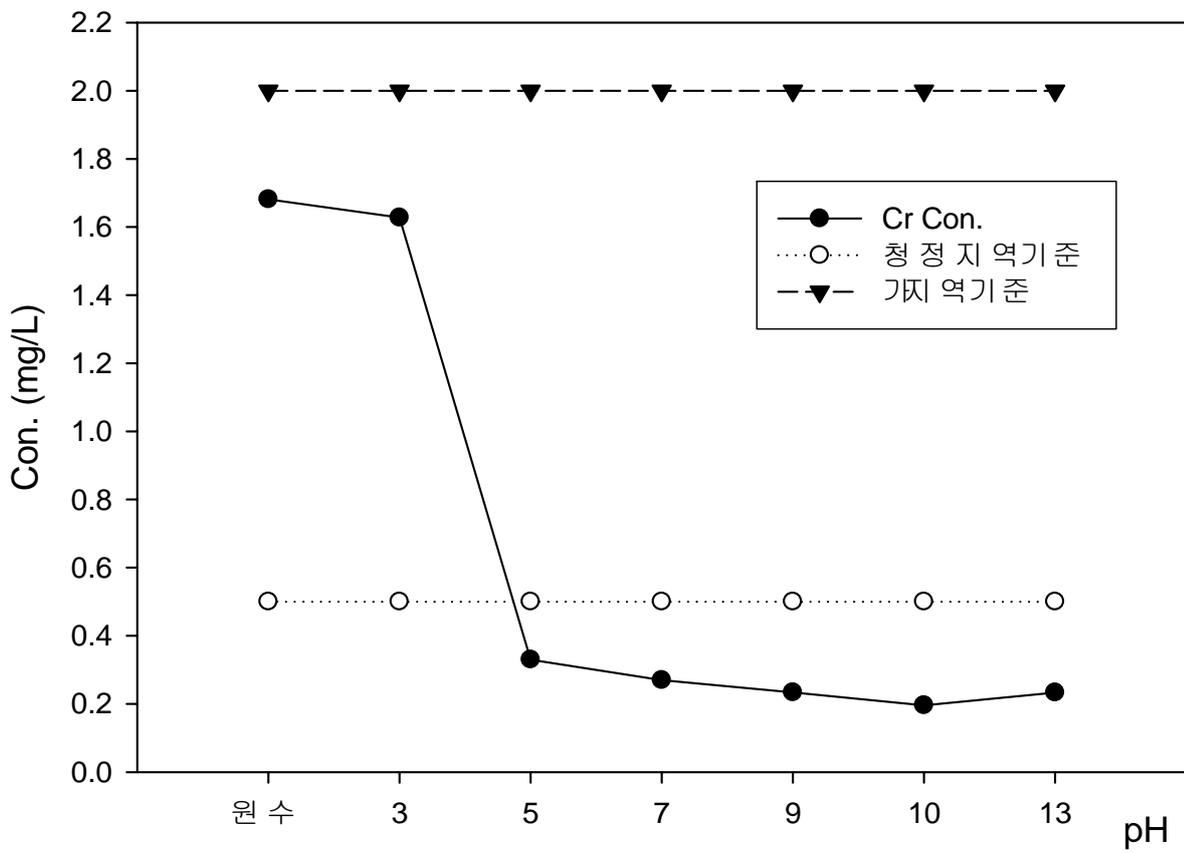


그림 3-2-85 NaOH를 이용한 pH별로 유출수의 Cd 농도변화

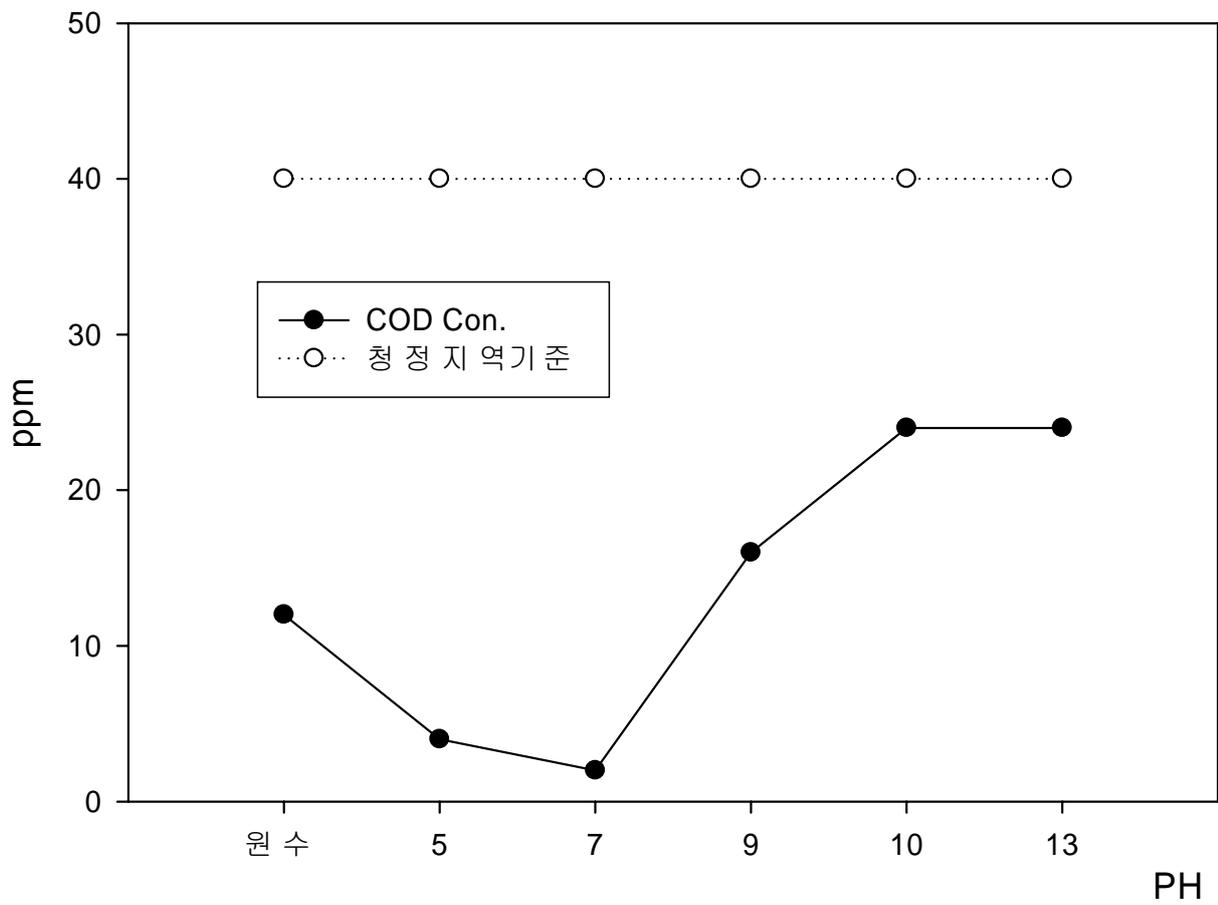


그림 3-2-86 NaOH를 이용한 pH별로 유출수의 COD 농도변화

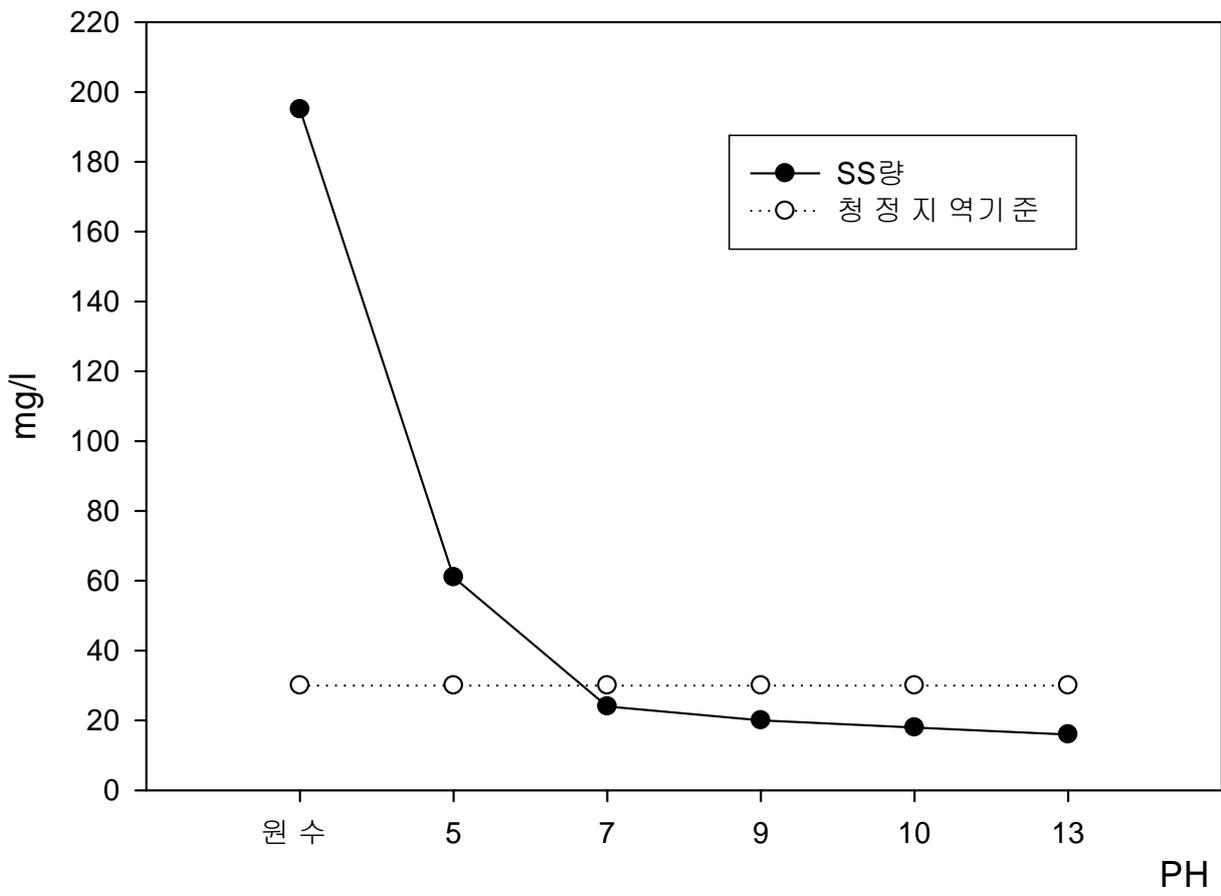


그림 3-2-87 NaOH를 이용한 pH별로 유출수의 SS 농도변화

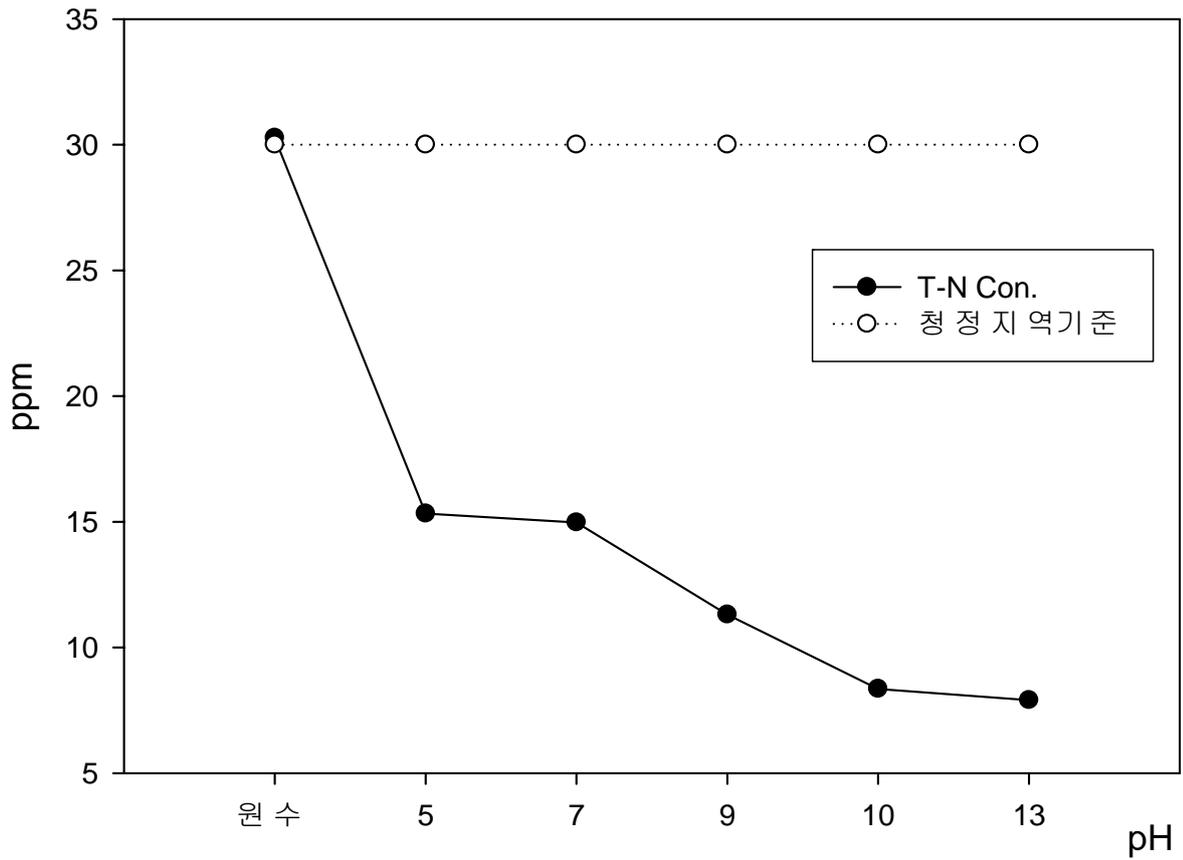


그림 3-2-88 NaOH를 이용한 pH별로 유출수의 T-N 농도변화

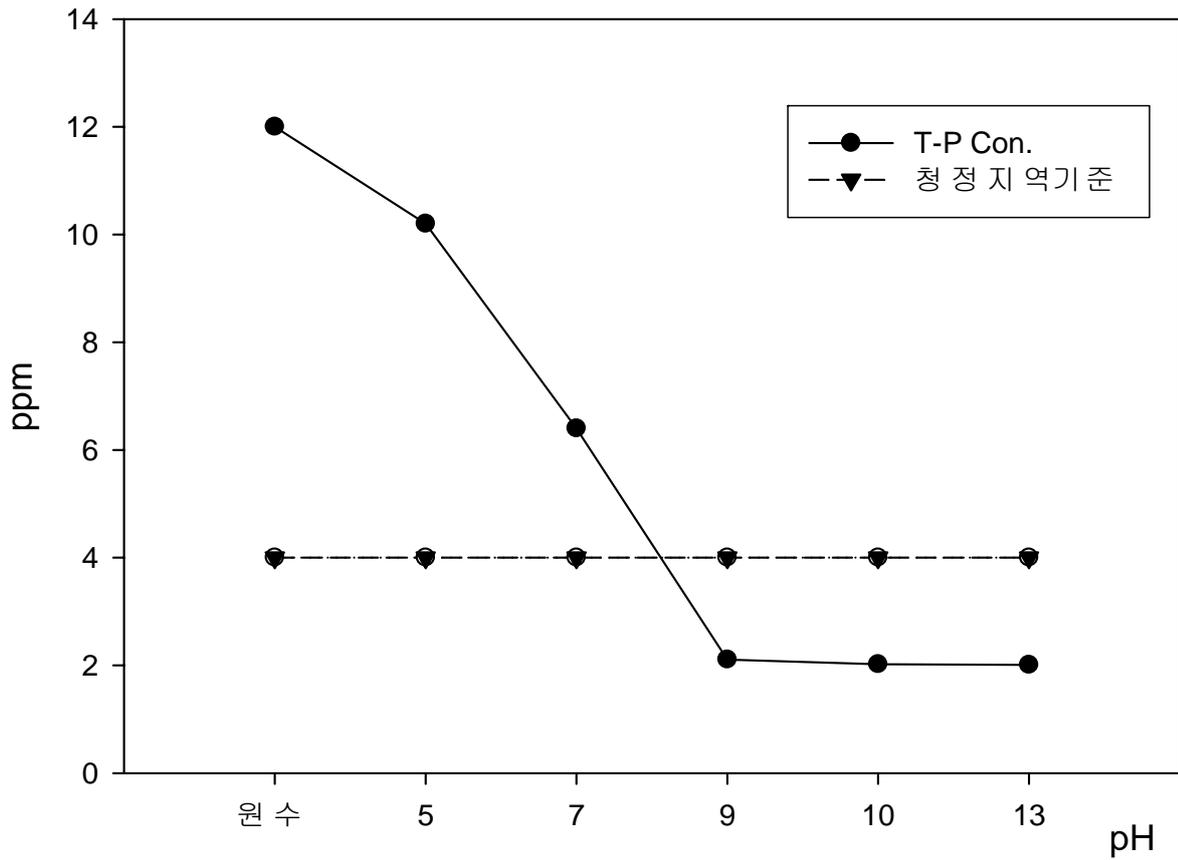


그림 3-2-89 NaOH를 이용한 pH별로 유출수의 T-P 농도변화

(나) 석회Ca(OH)₂를 이용한 pH별 처리효율평가

석회Ca(OH)₂를 이용한 pH별 처리효율 결과는 폐수배출허용기준 평가항목별로 다음과 같았다. 그림 3-2-90은 각 pH 7, 8, 9의 유출수 SS 농도를 나타낸 것이다. 생물침출 원세척폐수의 농도는 195mg/l였고 각 pH 7, 8, 9에서의 SS농도는 각각 64mg/L, 28mg/L, 29mg/L로 pH 8이상에서 청정지역기준을 만족하였다. 그러나 NaOH 사용의 결과값 보다 그 효율이 낮았다. 그림 3-2-91은 각 pH 7, 8, 9의 유출수 COD 농도를 나타낸 것이다. 생물침출 원세척폐수의 농도는 12mg/L였고 각 pH 7, 8, 9에서의 COD농도는 각각 15mg/L, 20mg/L, 22mg/L로 청정지역기준에 모두 만족하였다. 그림 3-2-92 ~ 3-2-93은 각 pH에서 유출수의 총질소 및 총인 농도를 보여준다. 생물침출 원세척폐수의 총질소 농도는 약 30mg N/L였고 pH 7, 8, 9에서 각각 20.2mg N/L, 17.4mg N/L, 22.6mg N/L농도의 결과값을 나타냈다. 각 pH 모두 청정지역기준을 만족하였으며 pH8에서는 가장 처리효율이 높았다. 총인의 경우 생물침출 원세척폐수의 농도는 약 12mg/L이고 pH별 농도를 살펴보면 pH8이상에서 가지역기준을 만족하였으며, pH 8에서 가장 처리효율이 높았다.. 그림 3-2-94 ~ 그림 3-2-100에서 보는바와 같이 각 pH에서 유출수의 Pb, Cu, Cd, Fe, Zn, Mn, Cr 등의 중금속 농도는 pH 8일때 처리효율이 가장 높았으며, 가지역기준을 모두 만족하였다.

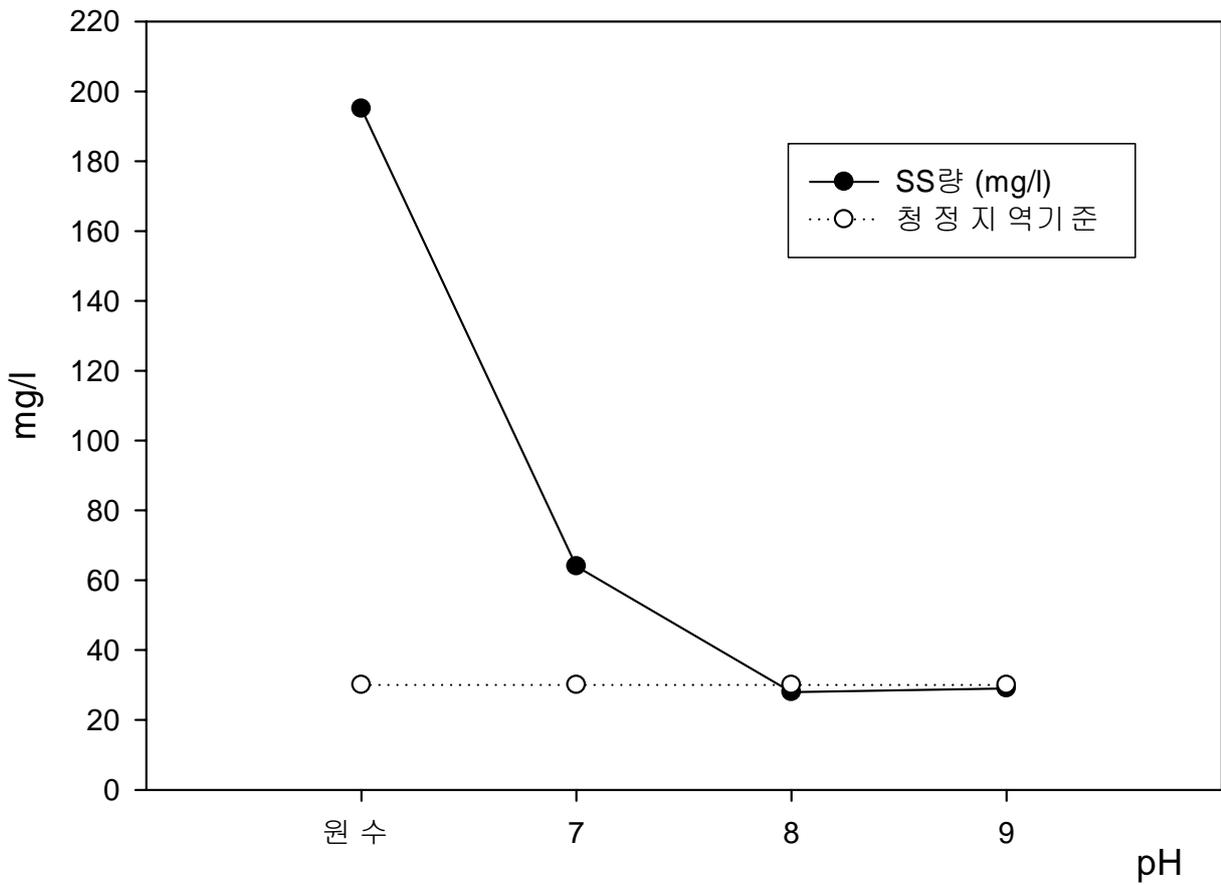


그림 3-2-90 Ca(OH)₂ 를 이용한 pH별로 유출수의 SS 농도변화

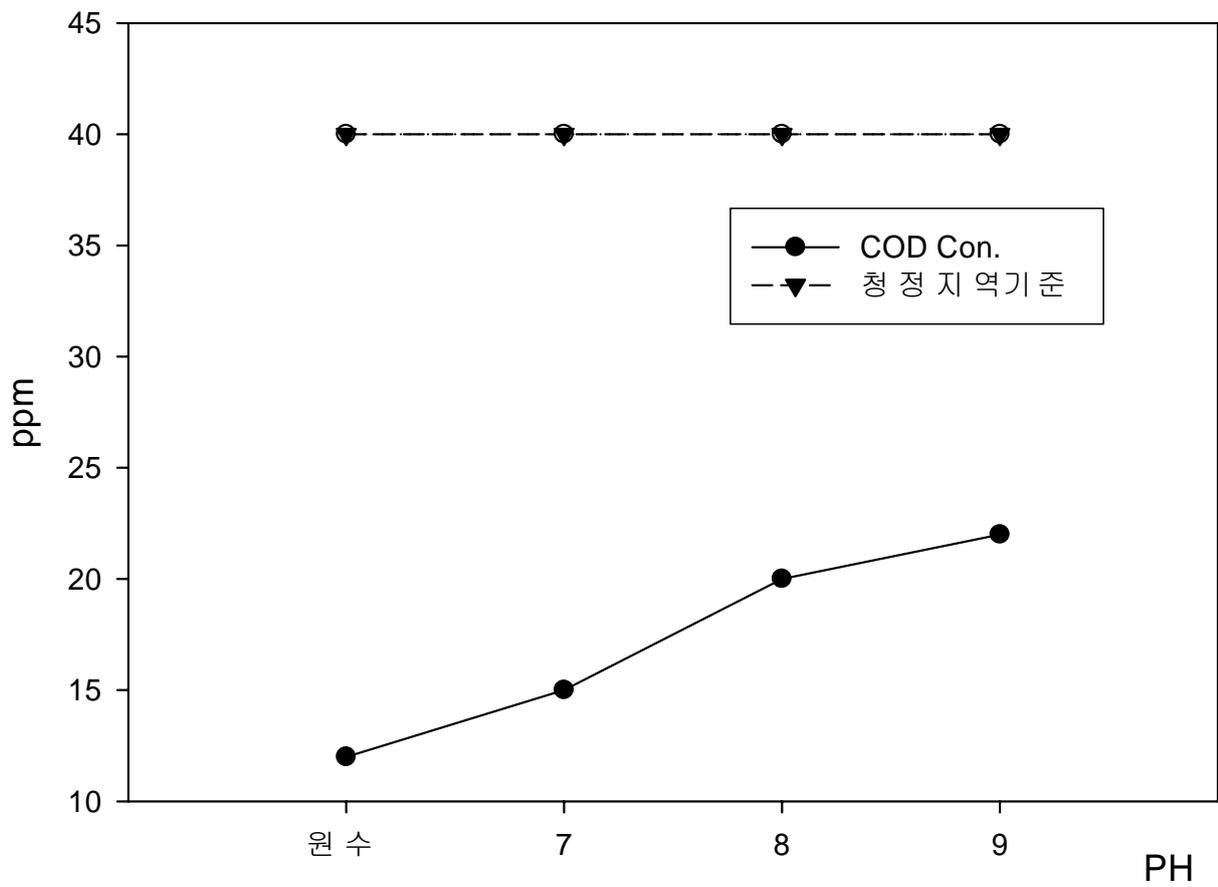


그림 3-2-91 Ca(OH)₂ 를 이용한 pH별로 유출수의 COD 농도변화

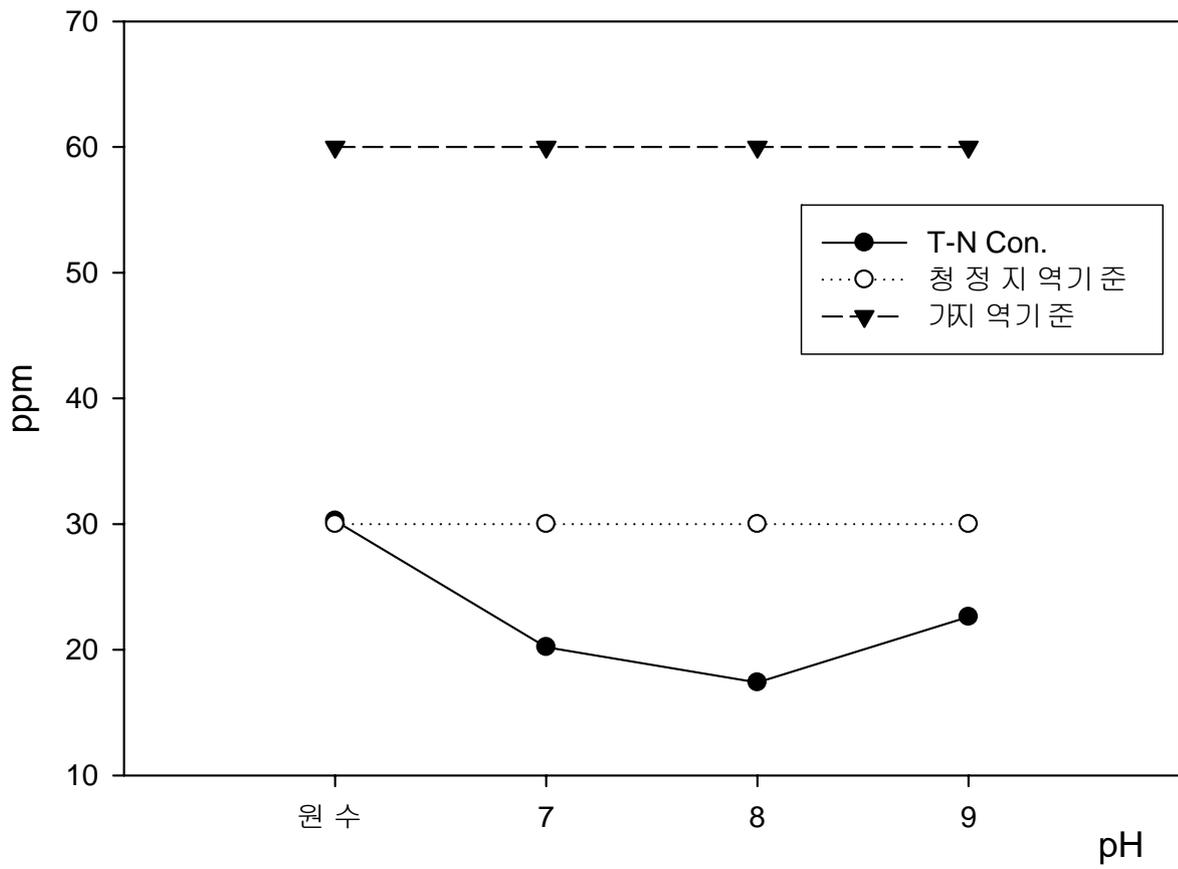


그림 3-2-92 Ca(OH)₂ 를 이용한 pH별로 유출수의 T-N 농도변화

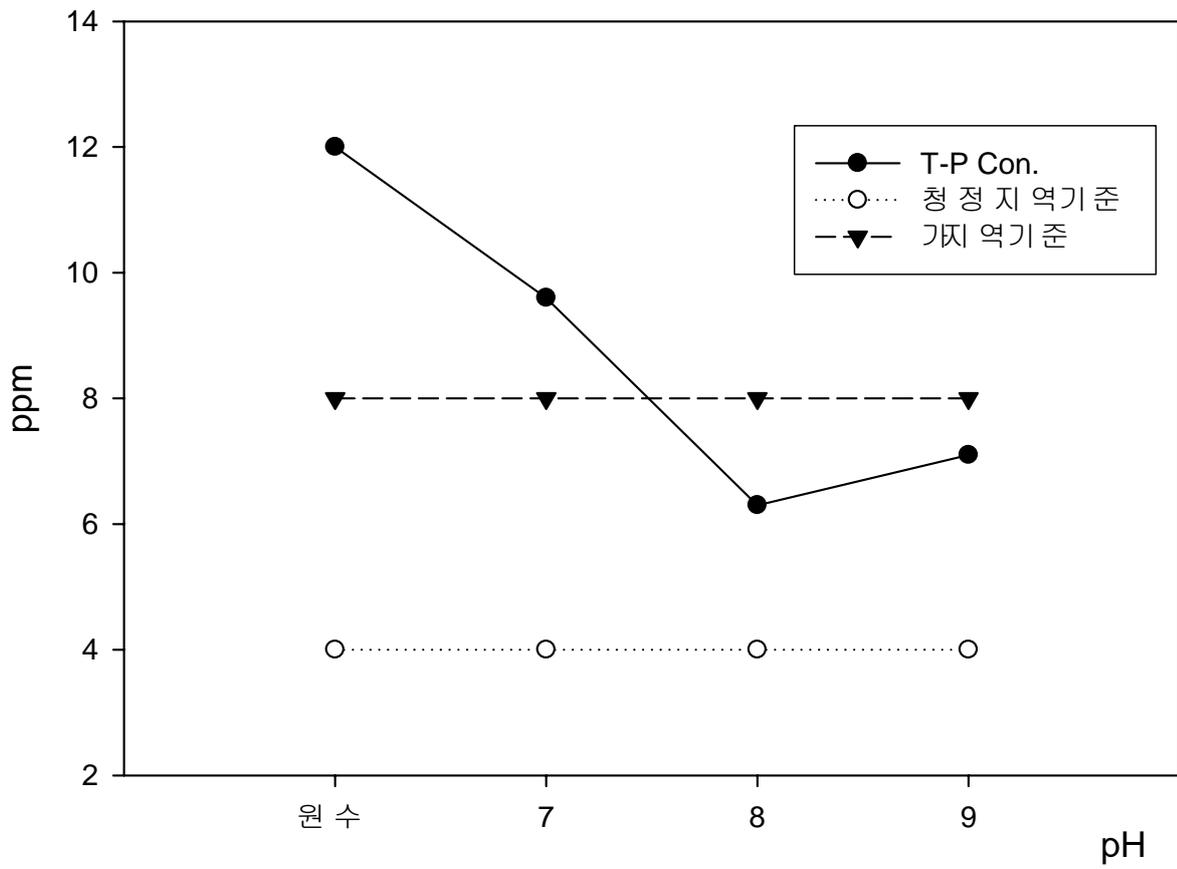


그림 3-2-93 Ca(OH)₂ 를 이용한 pH별로 유출수의 T-P 농도변화

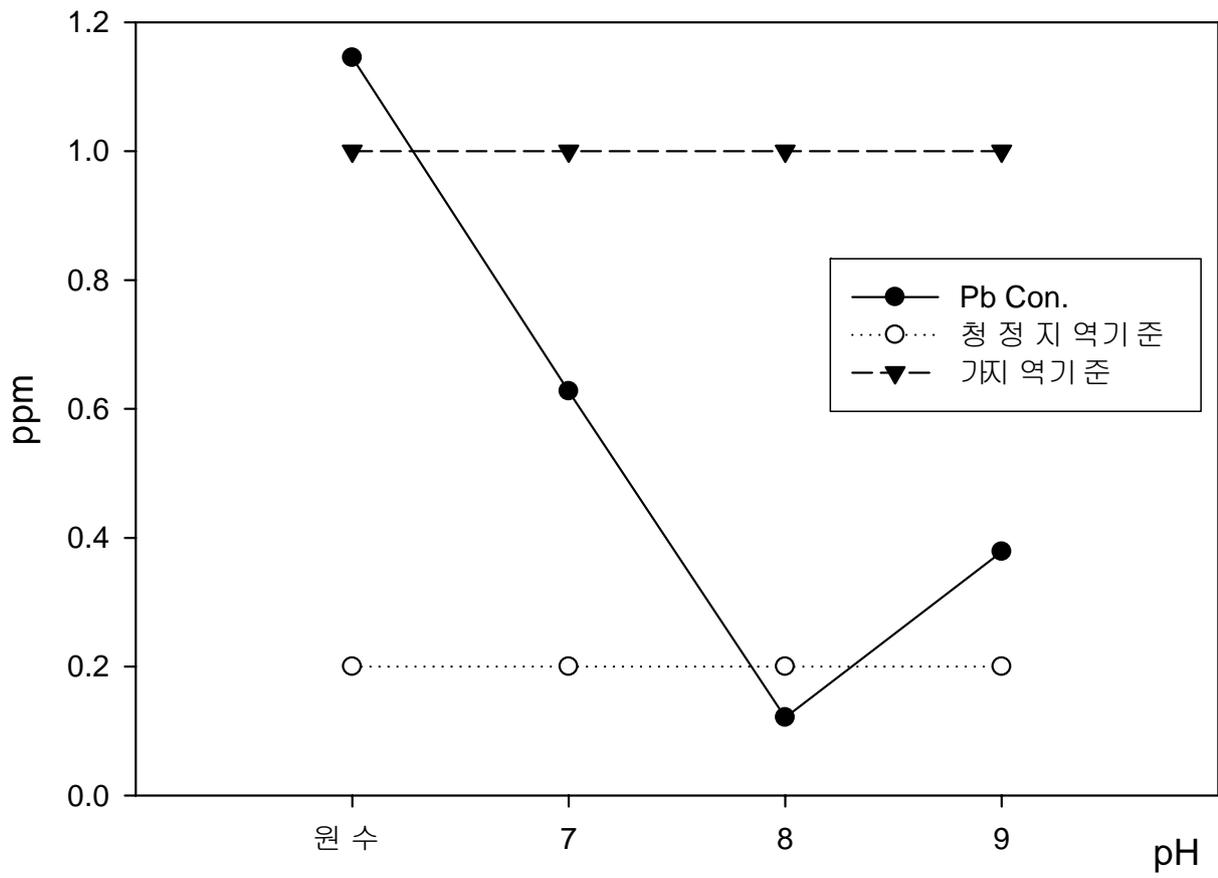


그림 3-2-94 Ca(OH)₂ 를 이용한 pH별로 유출수의 Pb 농도변화

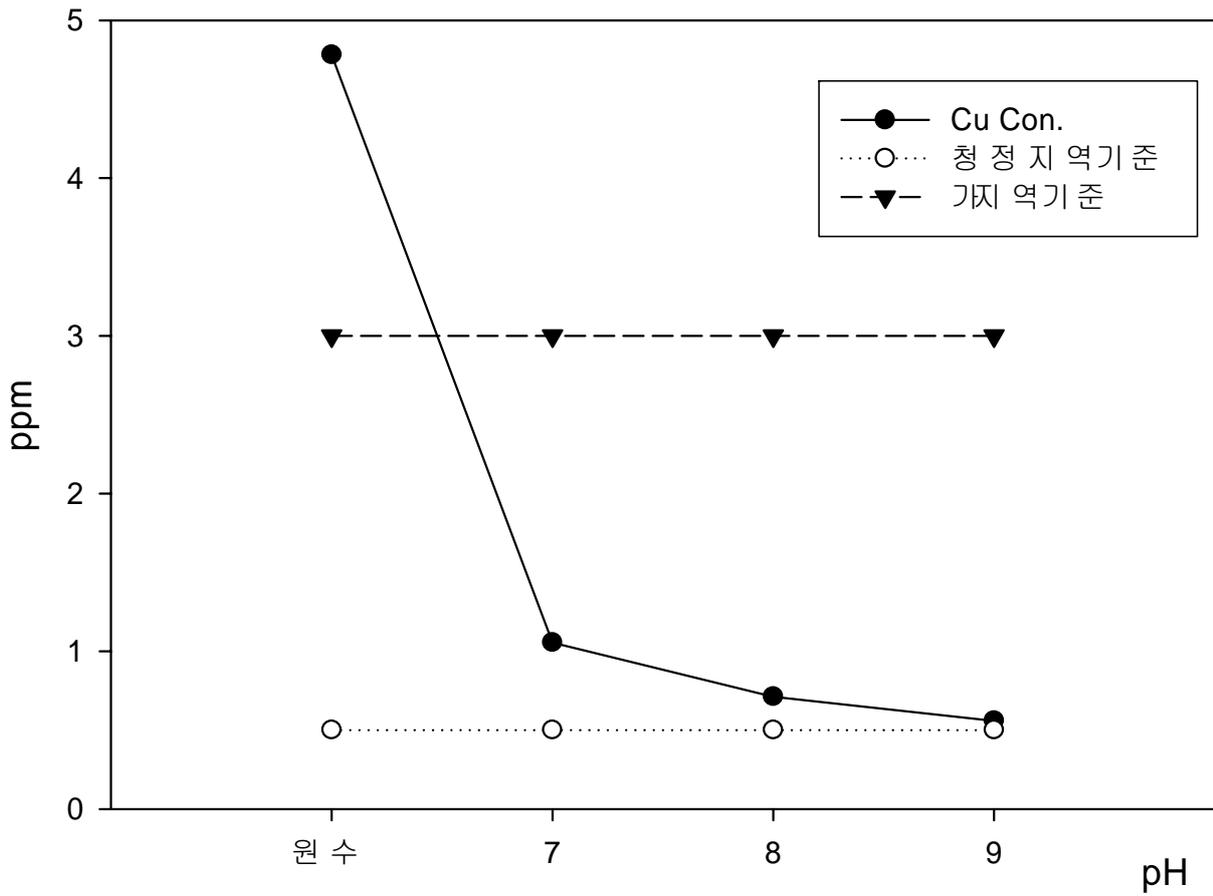


그림 3-2-95 Ca(OH)₂ 를 이용한 pH별로 유출수의 Cu 농도변화

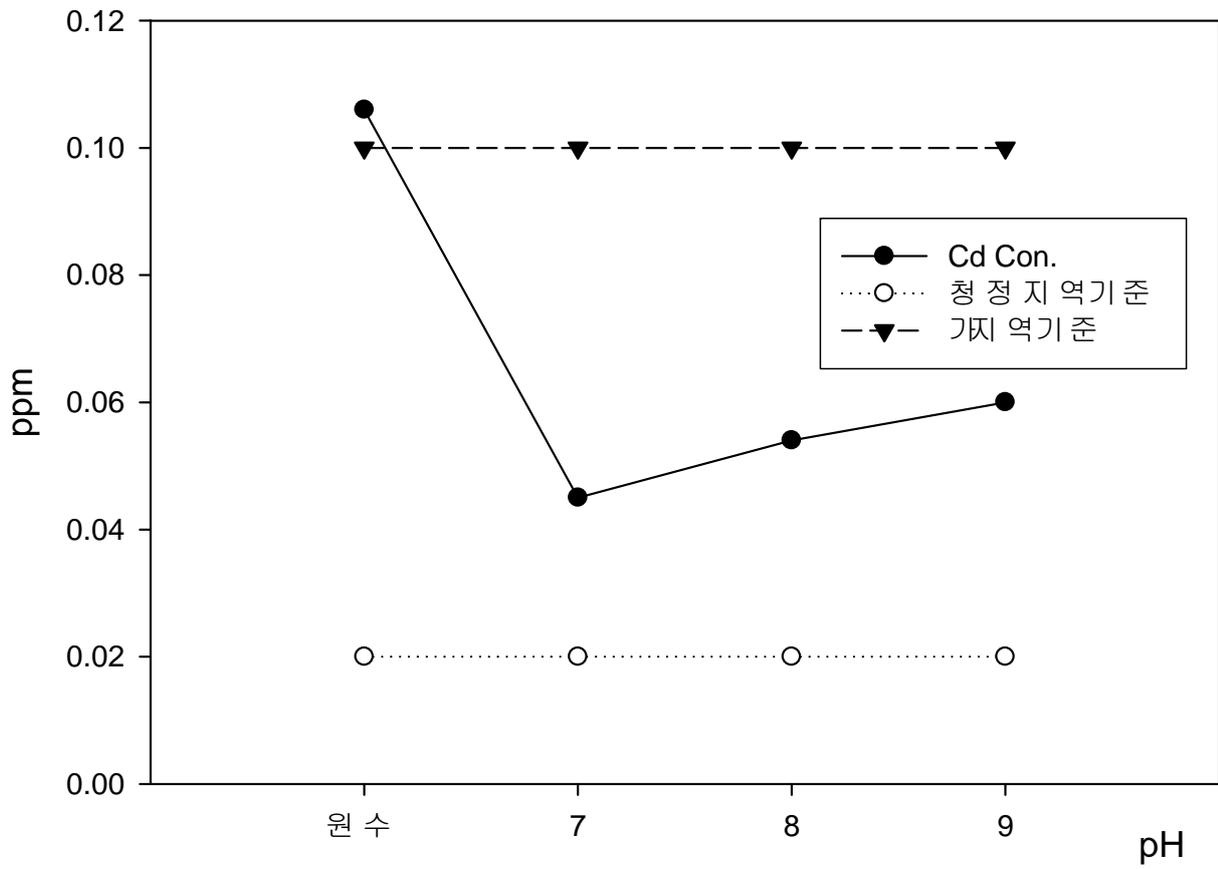


그림 3-2-96 Ca(OH)₂ 를 이용한 pH별로 유출수의 Cd 농도변화

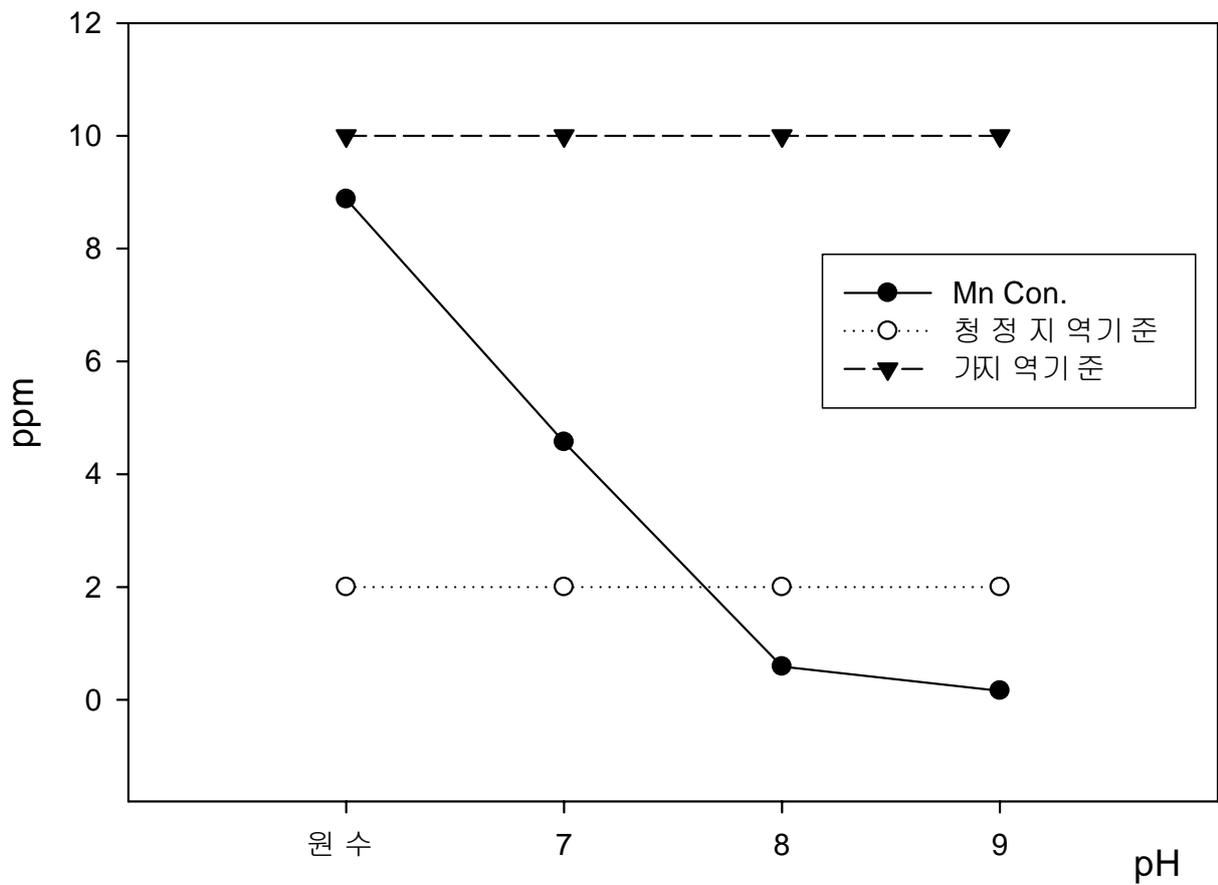


그림 3-2-97 Ca(OH)₂ 를 이용한 pH별로 유출수의 Mn 농도변화

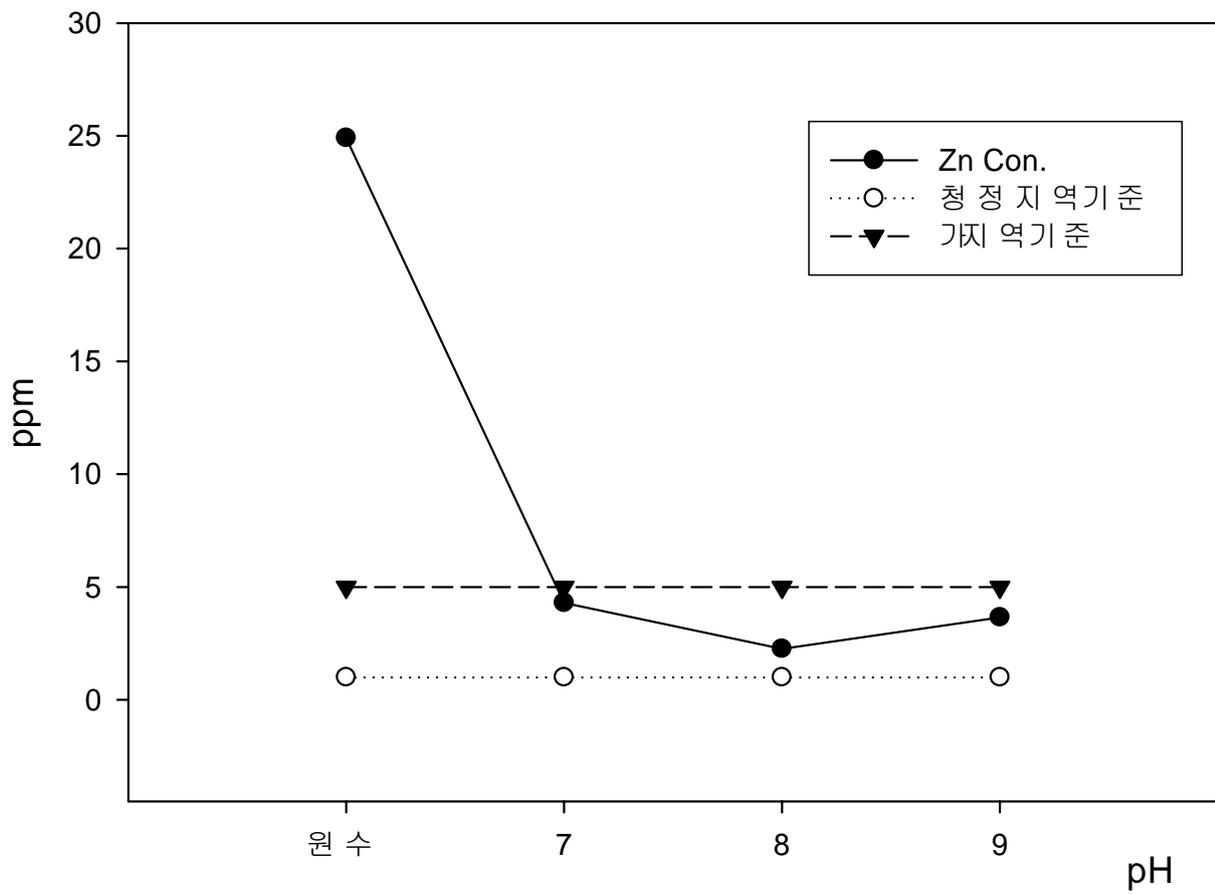


그림 3-2-98 Ca(OH)₂ 를 이용한 pH별로 유출수의 Zn 농도변화

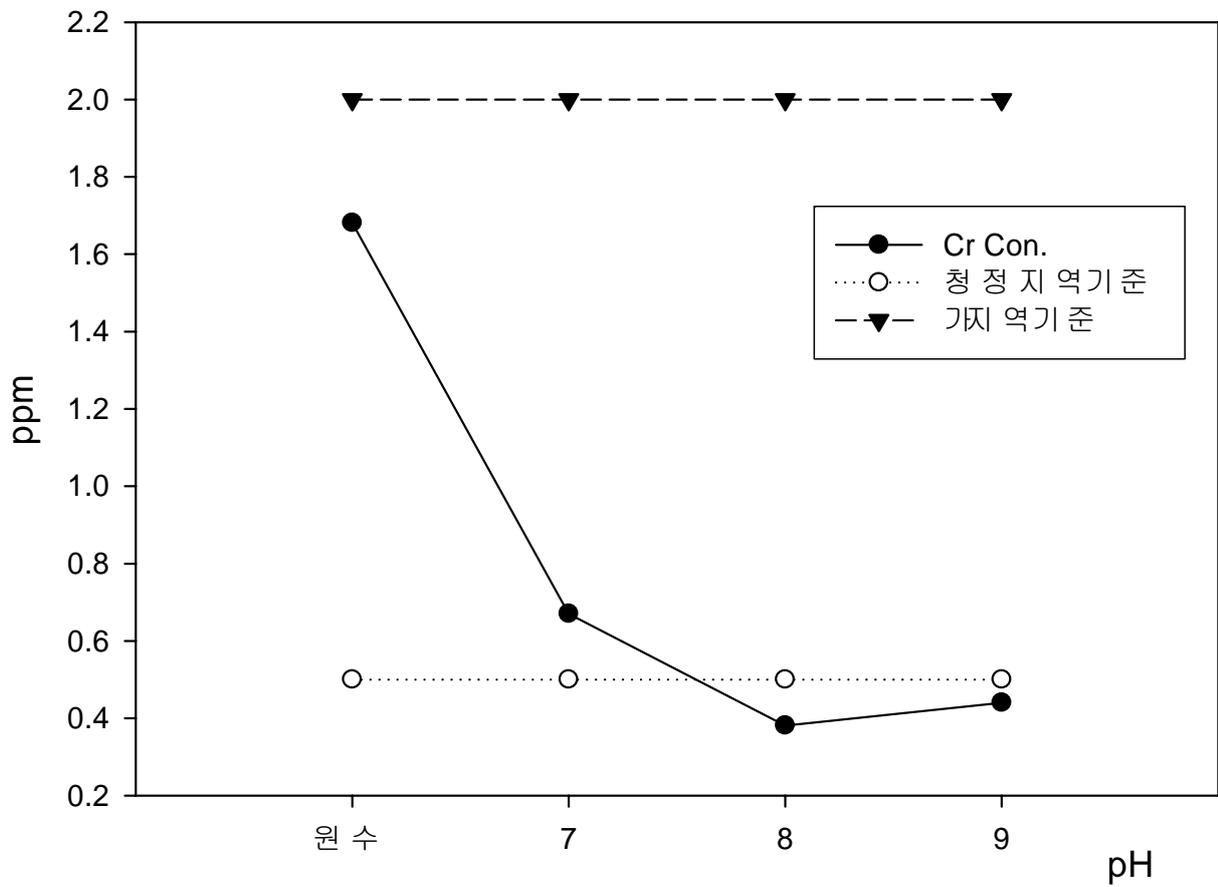


그림 3-2-99 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 이용한 pH별로 유출수의 Cr 농도변화

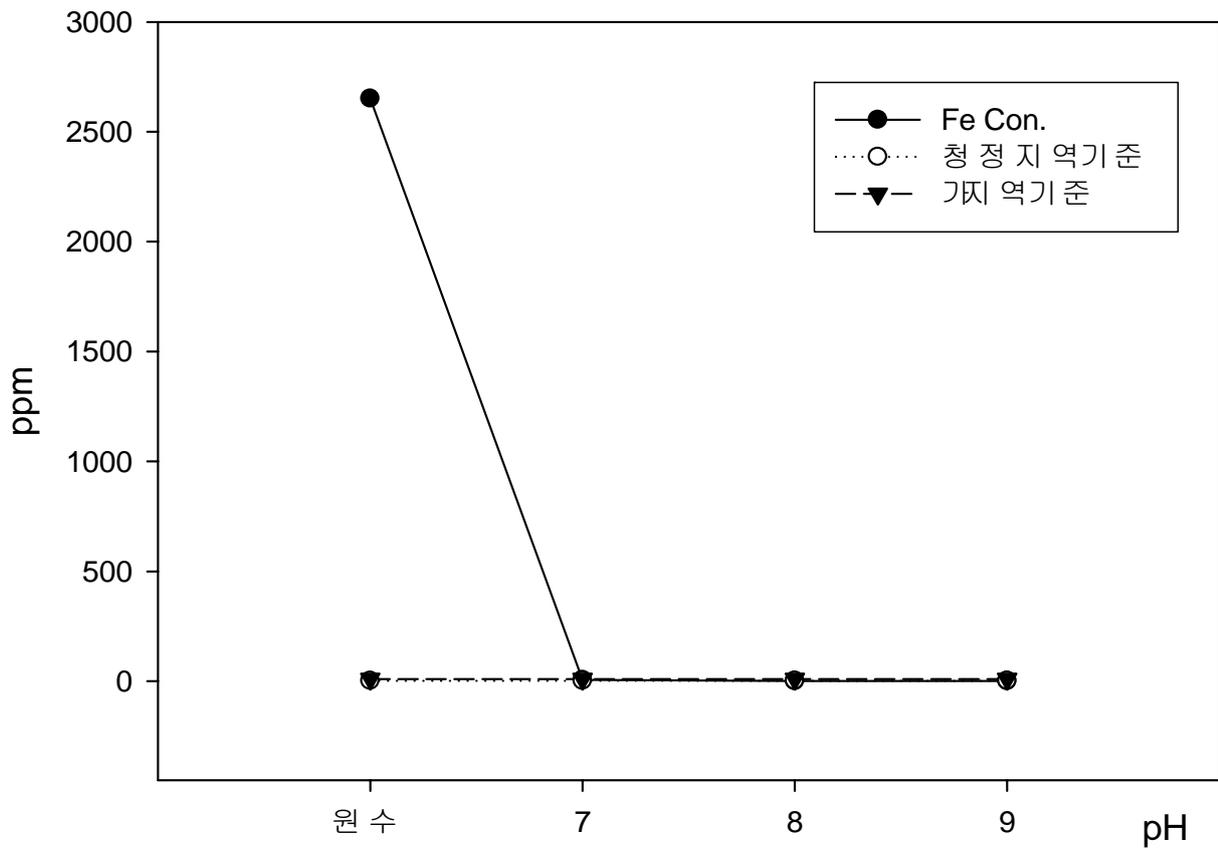


그림 3-2-100 Ca(OH)₂ 를 이용한 pH별로 유출수의 Fe 농도변화

(다) 황산알루미늄을 이용한 처리효율 평가

황산알루미늄을 응집제로 사용한 중화-응집침전 공정에서 생물침출 원세척폐수의 SS는 195mg/L이고 처리수는 평형상태에 도달하여 12mg/L로 청정지역기준에 만족하였다(그림 3-2-101). 그림 3-2-102 및 그림 3-2-103은 중화-응집침전공정 유출수의 총질소 및 총인 농도를 보여준다. 생물침출 원세척폐수의 총질소 농도는 약 30mg N/L였으나 처리수에서는 약 16mg N/L로서 청정지역기준을 만족하였다. 총인의 경우 원수농도는 약 12mg/L였으나 처리 후 청정지역기준을 만족하였다. 그림 3-2-104에서 보는바와 같이 생물침출 원세척폐수의 COD농도는 12ppm이었으나 처리수의 농도는 16ppm으로 원수보다 높아졌으나 청정지역기준에 적합하였다. 그림 3-2-105 ~ 그림 3-2-110에서 보는바와 같이 중화-응집침전공정 유출수의 Cd를 제외한 Pb, Cu, Zn, Mn, Cr 등의 중금속 농도는 모두 청정지역기준을 만족하는 것으로 평가되었으나 Cd의 경우는 가지역기준을 만족하였다.

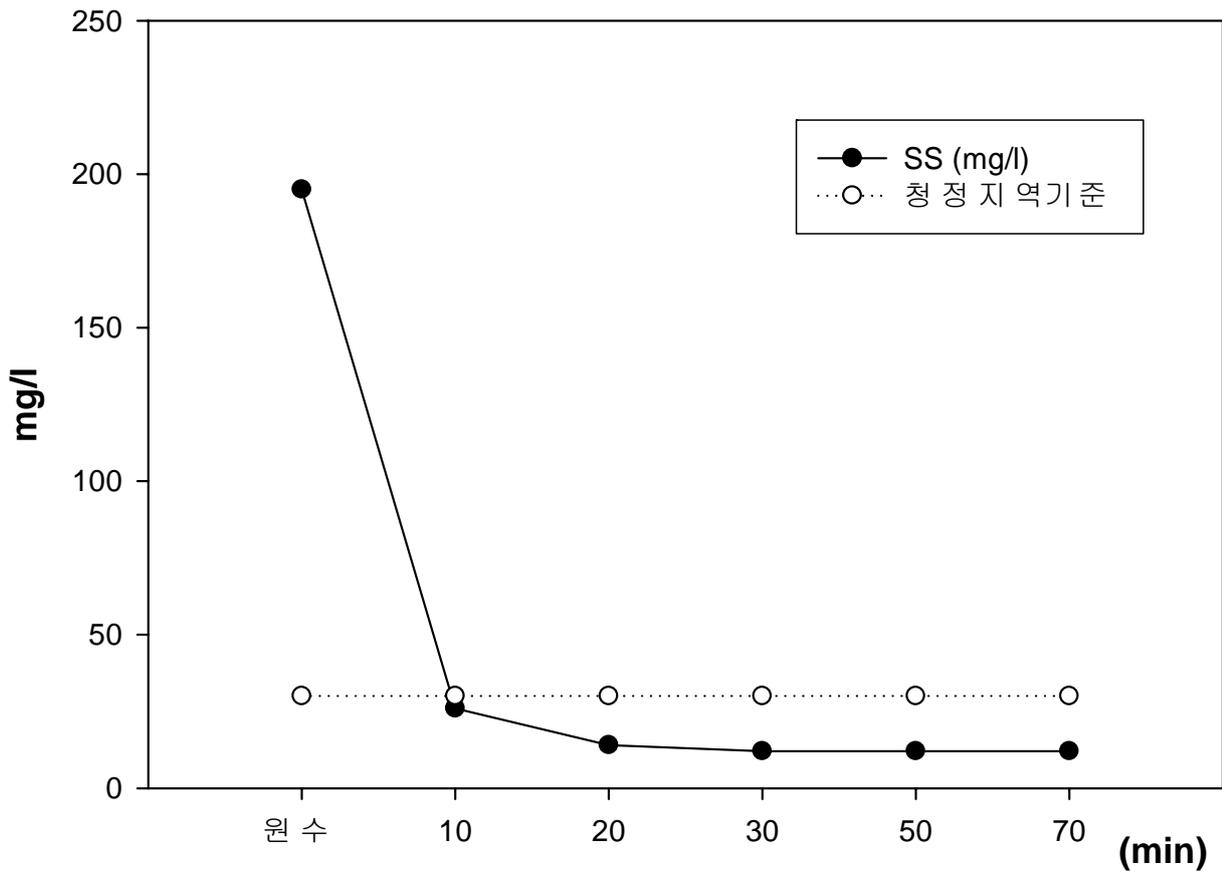


그림 3-2-101 시간에 따른 중화-응집 침전공정 유출수의SS농도변화

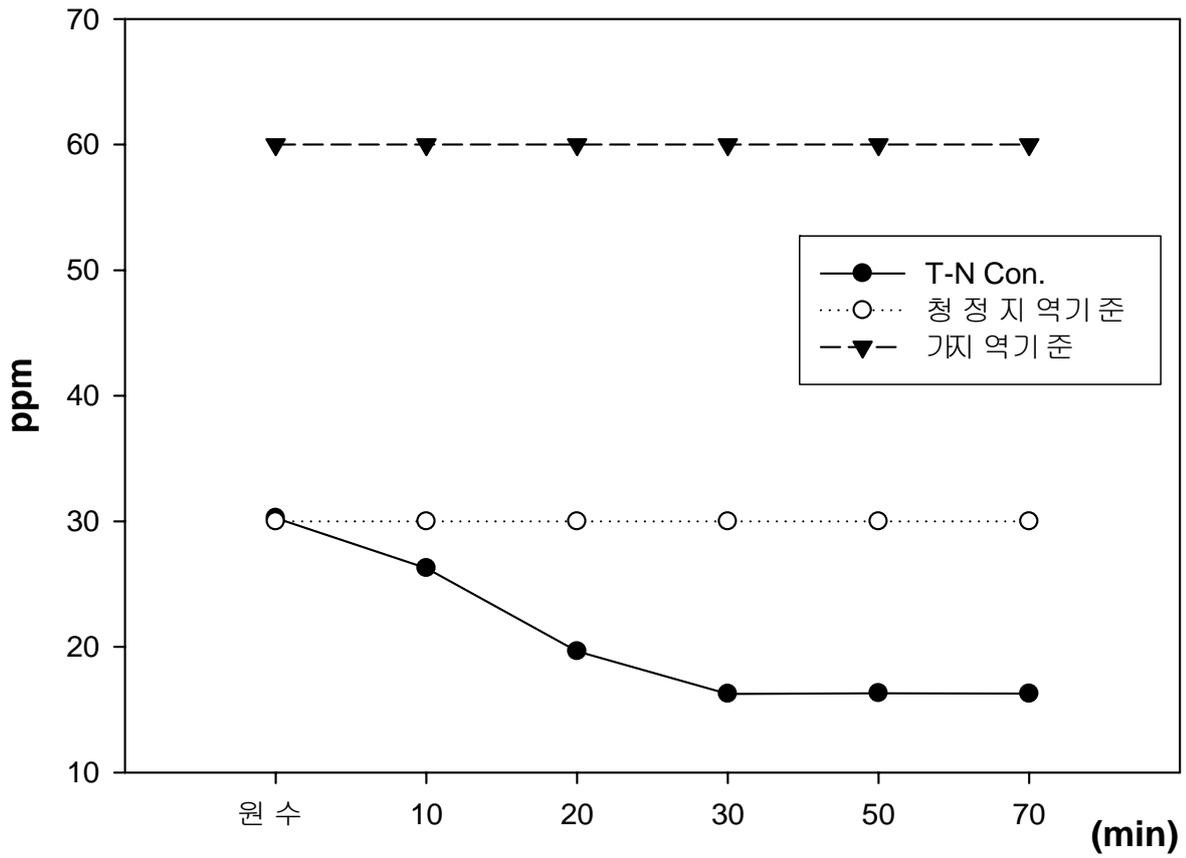


그림 3-2-102 시간에 따른 중화-응집 침전공정 유출수의 T-N 농도변화

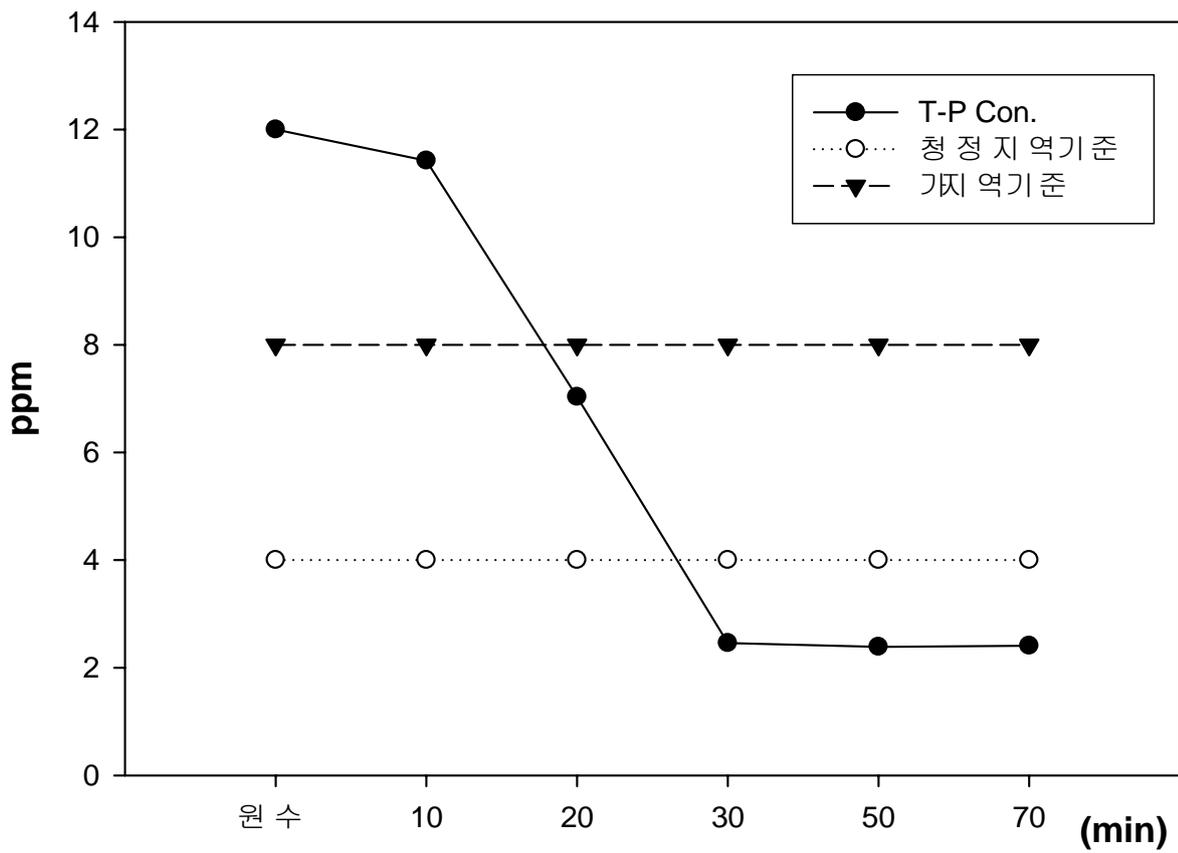


그림 3-2-103 시간에 따른 중화-응집 침전공정 유출수의 T-P 농도변화

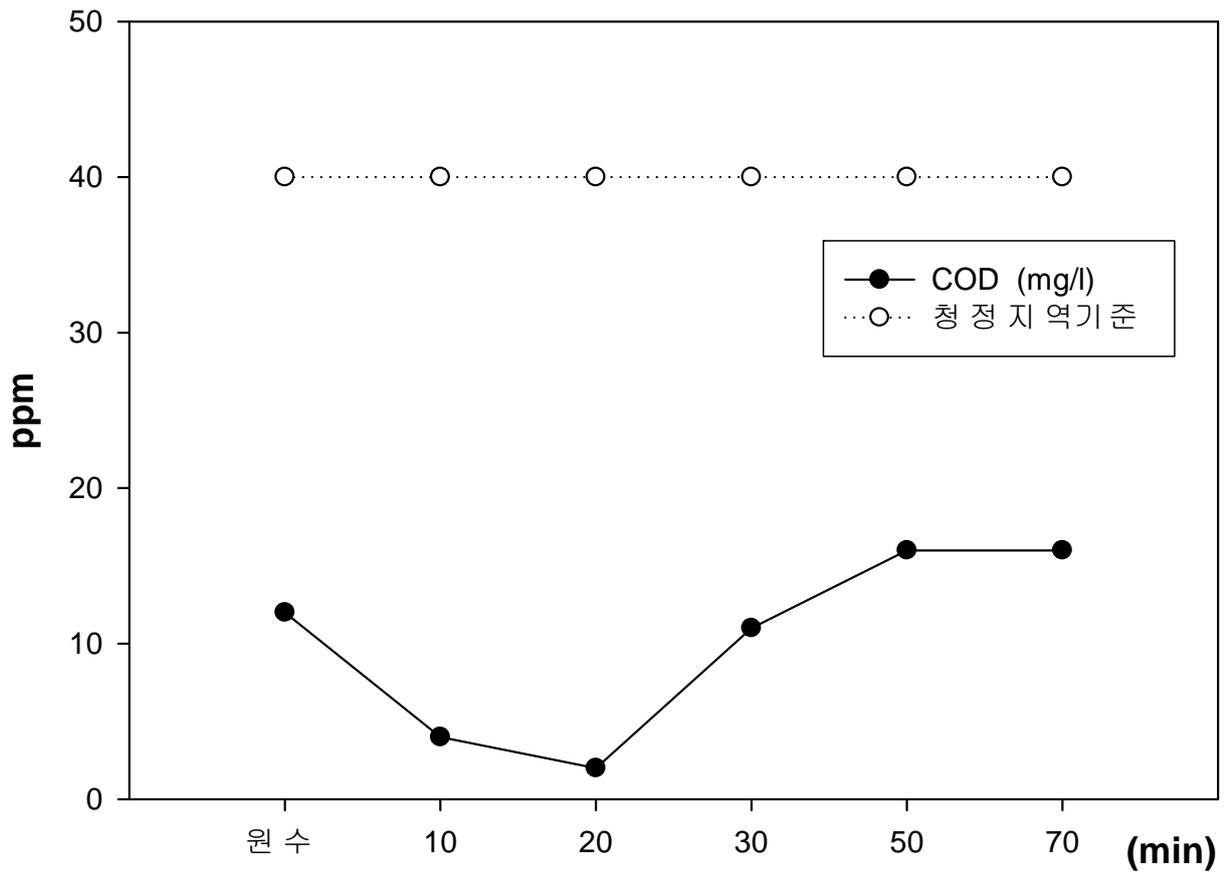


그림 3-2-104 중화-응집 침전공정 유출수의 COD 농도변화

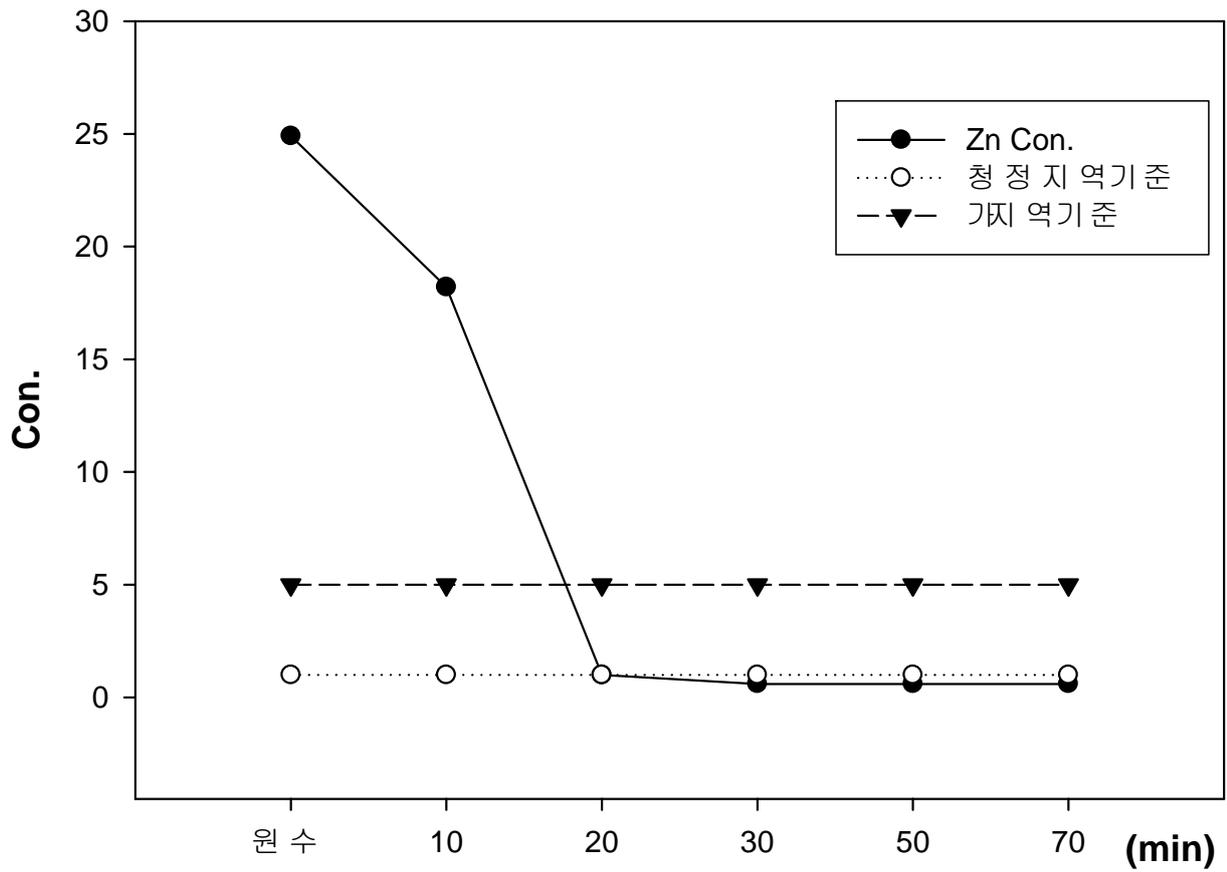


그림 3-2-105 중화-응집 침전공정 유출수의 Zn 농도변화

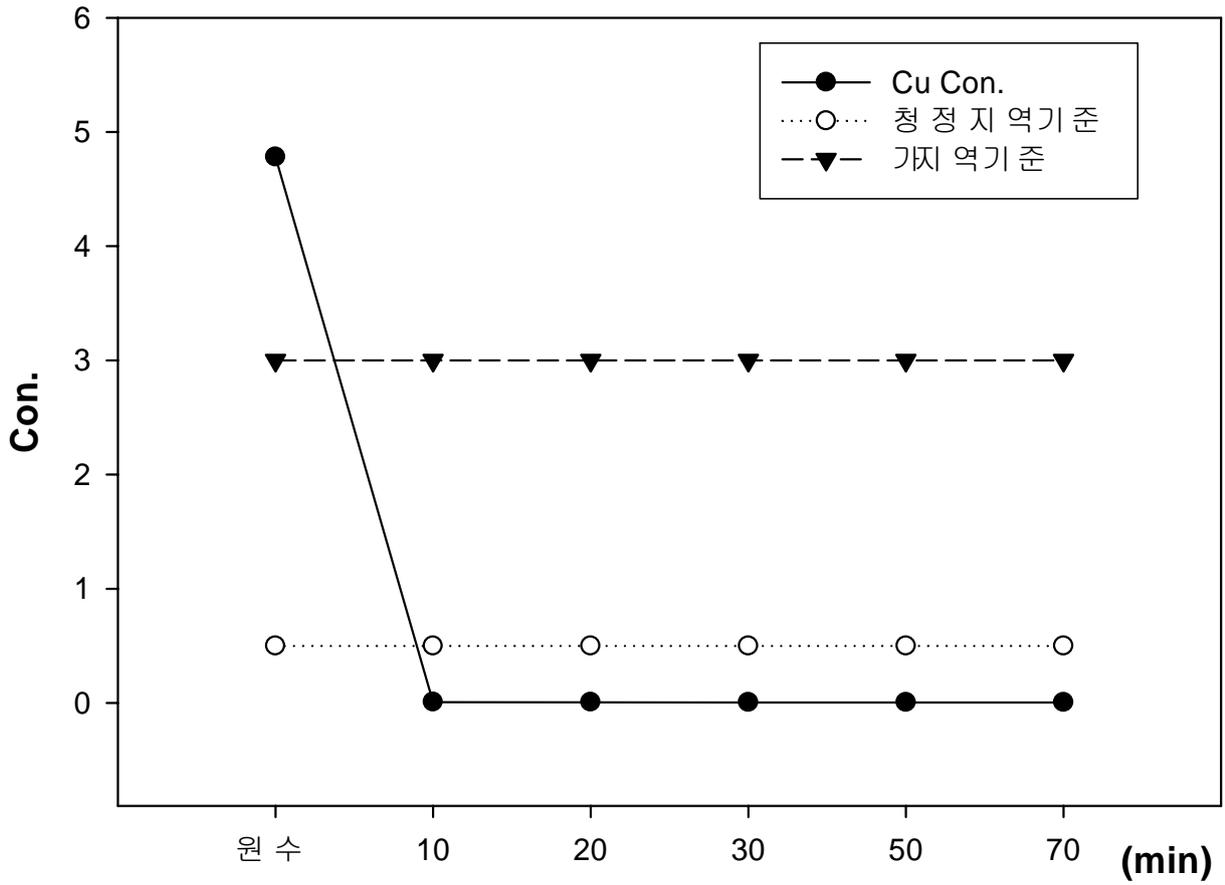


그림 3-2-106 중화-응집 침전공정 유출수의 Cu 농도변화

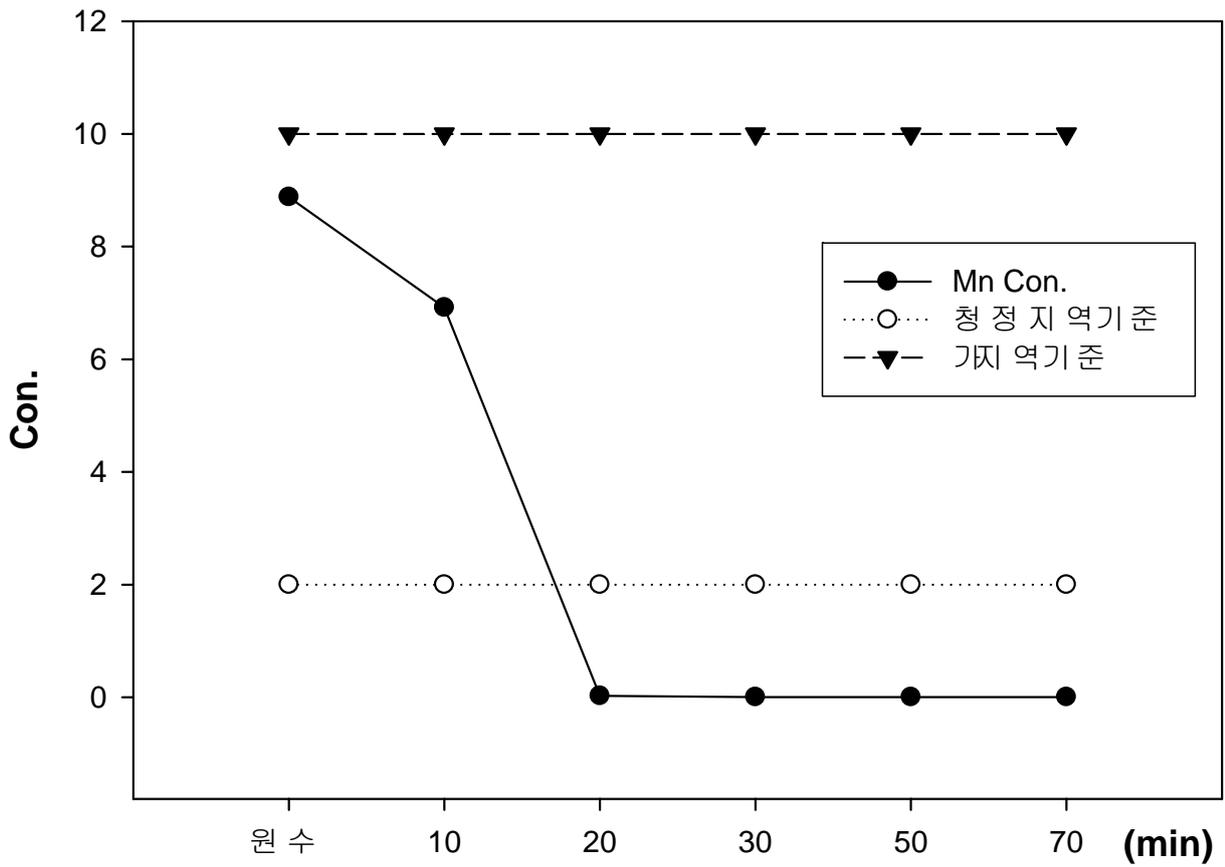


그림 3-2-107 중화-응집 침전공정 유출수의 Mn 농도변화

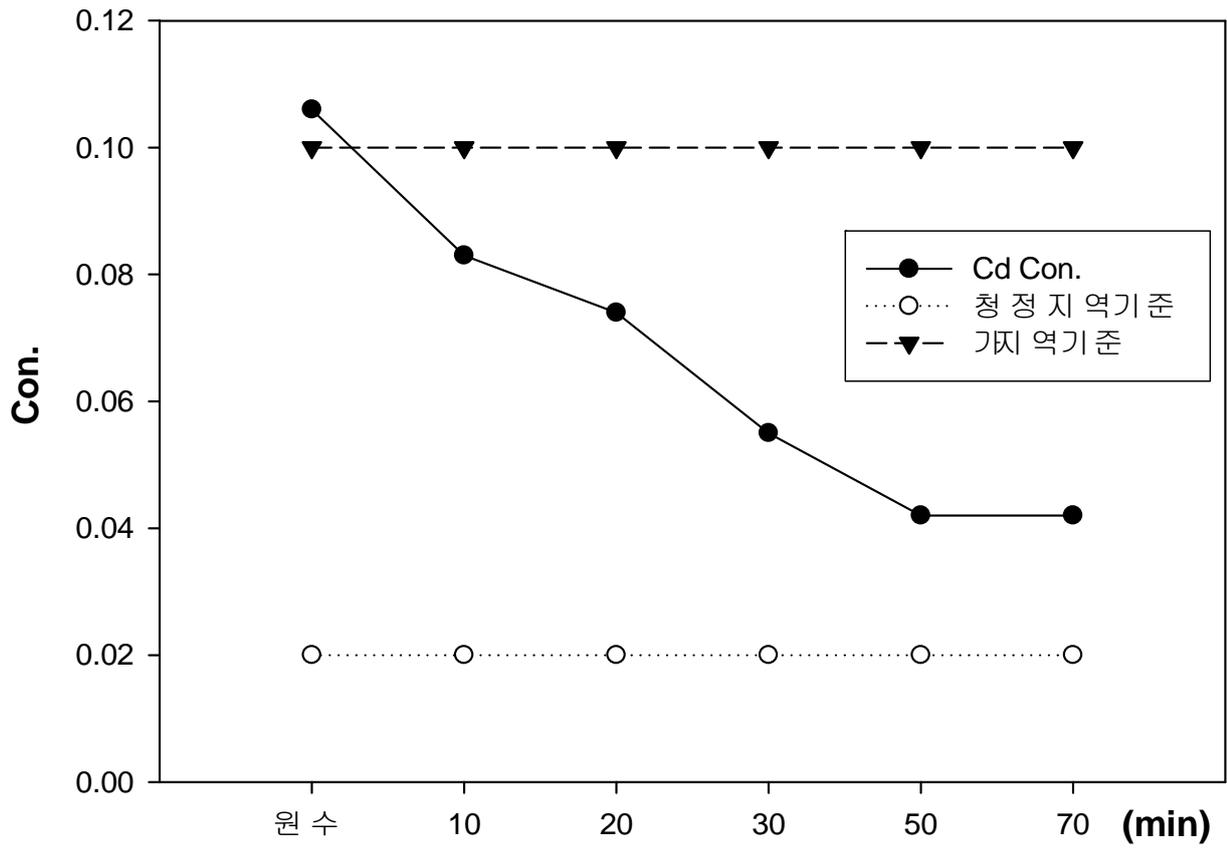


그림 3-2-108 중화-용집 침전공정 유출수의 Cd 농도변화

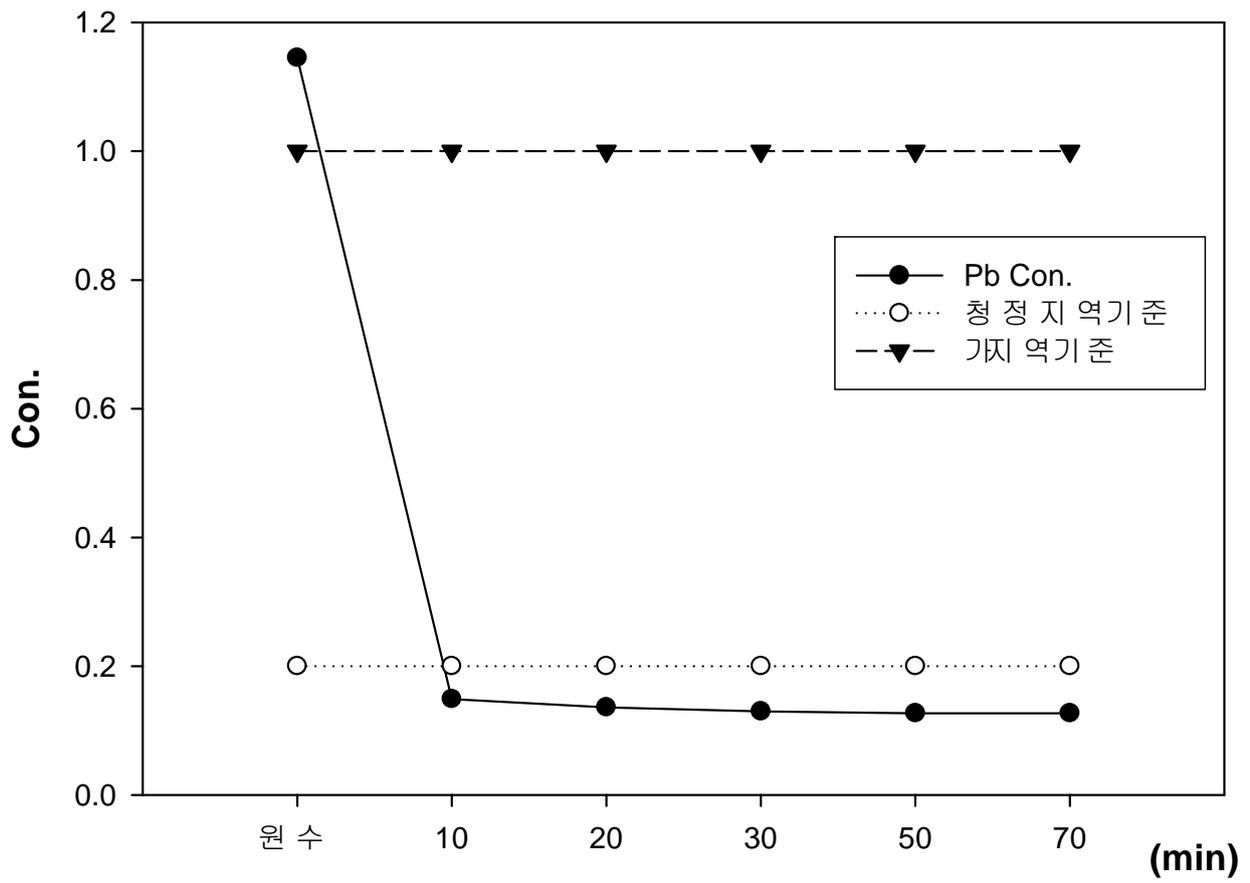


그림 3-2-109 중화-응집 침전공정 유출수의 Pb 농도변화

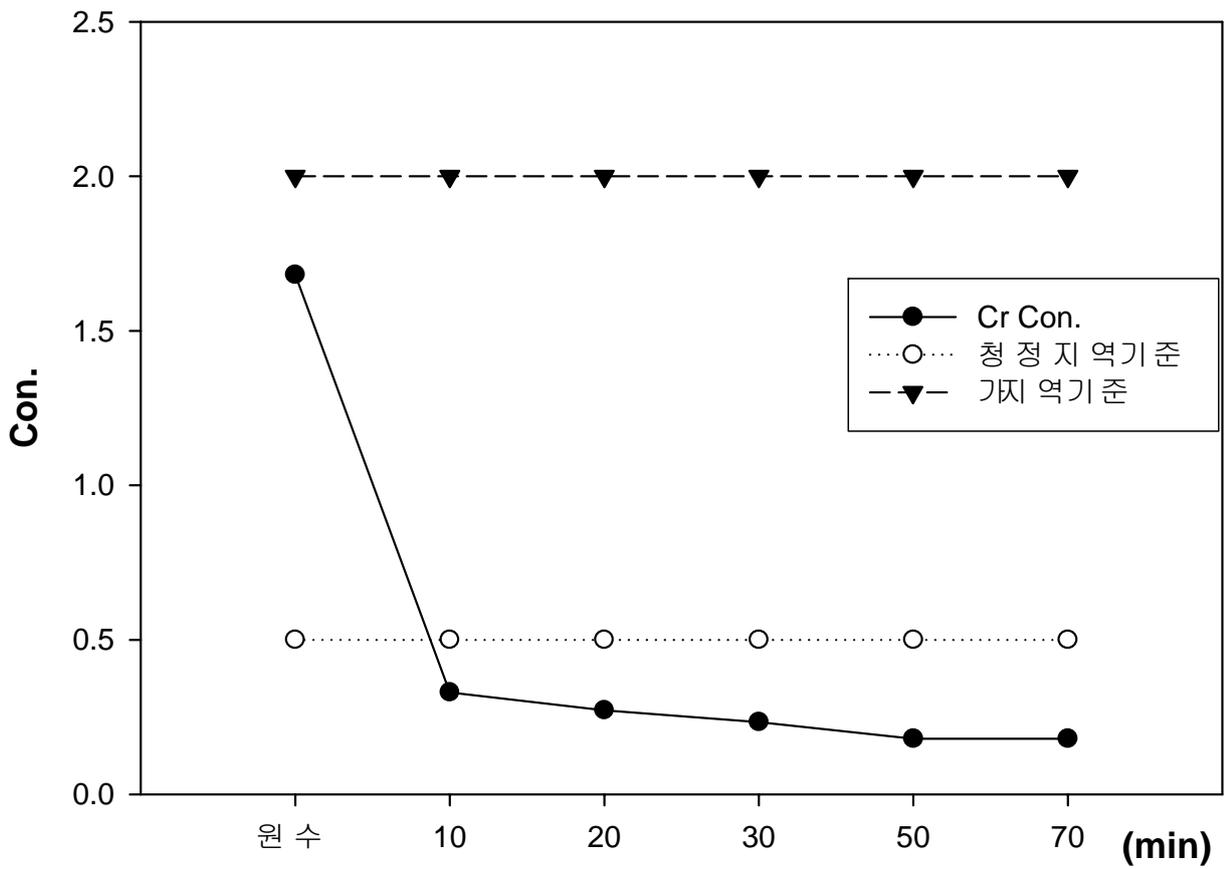


그림 3-2-110 중화-응집 침전공정 유출수의 Cr 농도변화

(라) 염화제2철(Ferric Chloride : $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)을 이용한 처리효율 평가

염화제2철(Ferric Chloride : $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)를 이용한 각각의 주입량(0.1g/L, 0.3g/L, 0.5g/L)에 따른 처리수를 폐수배출허용기준 평가항목별 평가결과는 다음과 같다. 그림 3-2-111은 염화제2철의 주입량(0.1g/L, 0.3g/L, 0.5g/L)에 따른 유출수의 SS 농도를 나타낸다. 생물침출 원세척 폐수의 농도는 195mg/L였고 염화제2철의 각 주입량에 따른 SS농도는 각각 23mg/L, 19mg/L, 16mg/L로 청정지역기준에 모두 만족하였다. 그림 3-2-112는 염화제2철의 주입량(0.1g/L, 0.3g/L, 0.5g/L)에 따른 유출수의 COD 농도를 나타낸다. 생물침출 원세척폐수의 농도는 12mg/L였고 염화제2철의 각 주입량에 따른 COD농도는 각각 10mg/L, 9mg/L, 7mg/L로 청정지역기준에 모두 만족하였다. 그림 3-2-113 ~ 그림 3-2-114는 염화제2철의 각 주입량(0.1g/L, 0.3g/L, 0.5g/L)에서의 유출수의 총질소 및 총인 농도를 나타낸다. 생물침출 원세척폐수의 총질소 농도는 약 30mg N/L였고 염화제2철의 각 주입량 0.1g/L, 0.3g/L, 0.5g/L에서 각각 20.04mg N/L, 18.9mg N/L, 17.98mg N/L의 농도로서 청정지역기준을 모두 만족하였다. 총인의 경우 원수농도는 약 12mg/L였으나 염화제2철의 각 주입량이 0.1g/L, 0.3g/L, 0.5g/L일 때, 처리 후 농도를 살펴보면 7.9mg/L, 3.44mg/L, 5.01mg/L로 분석되었으며 그 결과값은 모두 가지역기준을 만족하였고 염화제2철의 주입량이 0.3g/L일 때 청정지역기준을 만족하였으며, 또한 가장 처리효율이 높았다. 또한, 그림 3-2-115 ~ 그림 3-2-121에서 보는바와 같이 염화제2철의 주입량이 각각 0.1g/L, 0.3g/L, 0.5g/L일 때, 유출수의 Cu, Zn, Mn, Pb, Cr, Fe Cd 등의 중금속 농도를 나타내고 있다. 유출수의 Cd을 제외한 Pb, Cu, Zn, Mn, Cr 등의 중금속 농도는 모두 청정지역기준을 만족하는 것으로 평가되었으나 Cd의 경우는 가지역기준을 만족하였다.. 이상의 분석항목별 유출수의 처리효율을 전체적으로 고려해 볼 때, 염화제2철을 이용한 각각의 주입량(0.1g/L, 0.3g/L, 0.5g/L)에 따른 처리수의 최적주입량은 0.3g/L가 적합한 것으로 평가되었다.

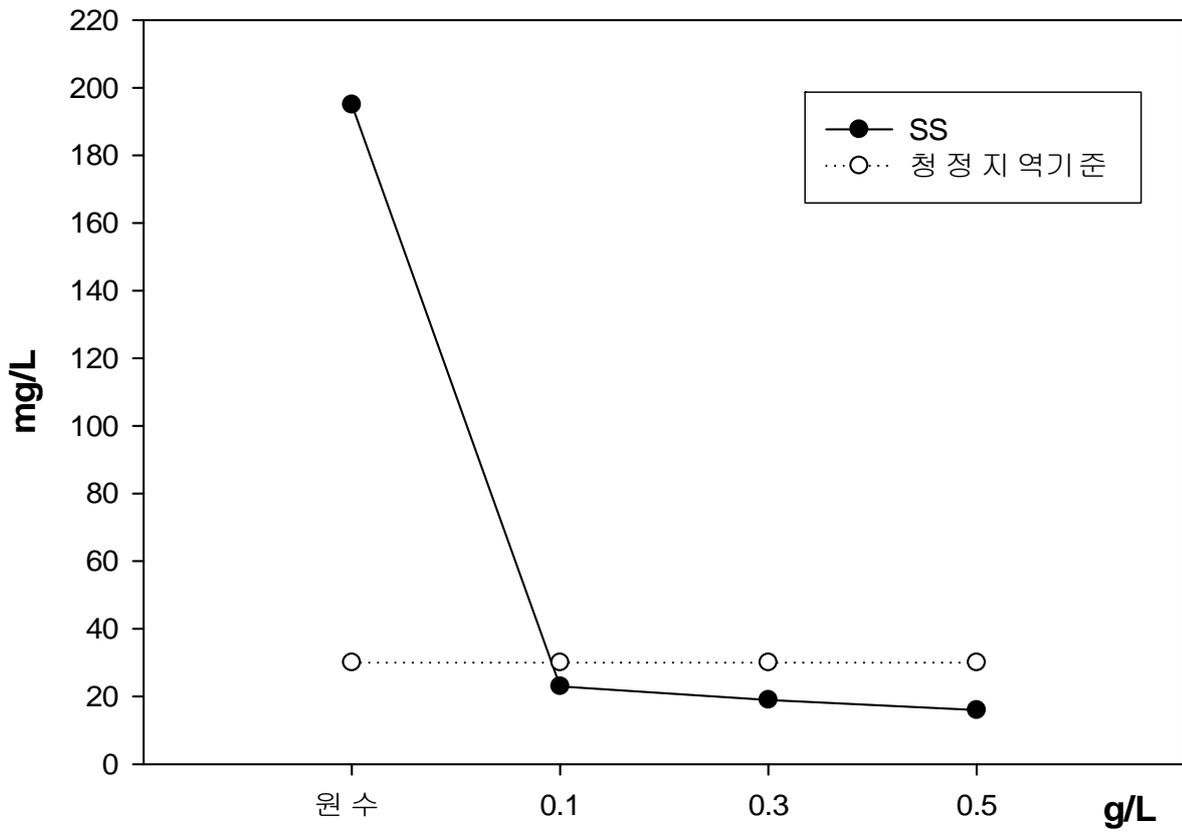


그림 3-2-111 염화제2철 주입량에 따른 유출수의 SS 농도변화

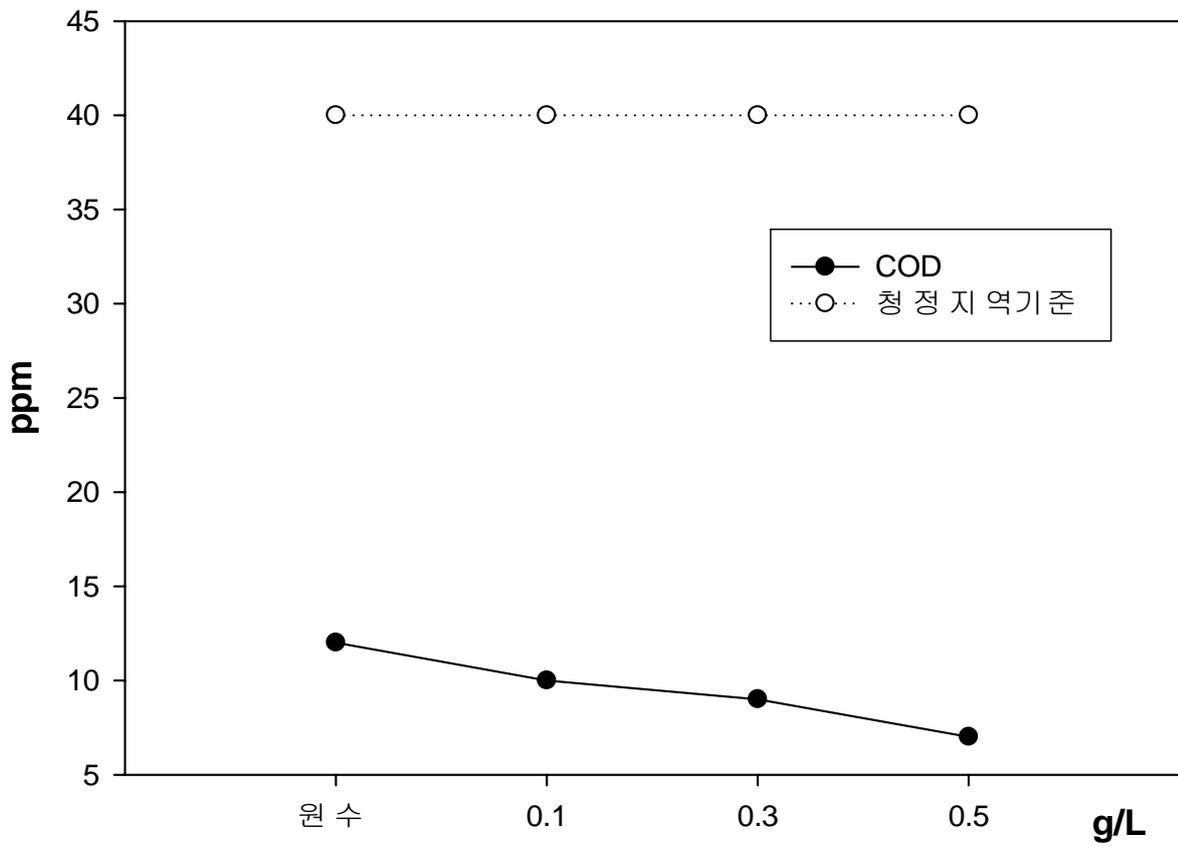


그림 3-2-112 염화제2철 주입량에 따른 유출수의 COD 농도변화

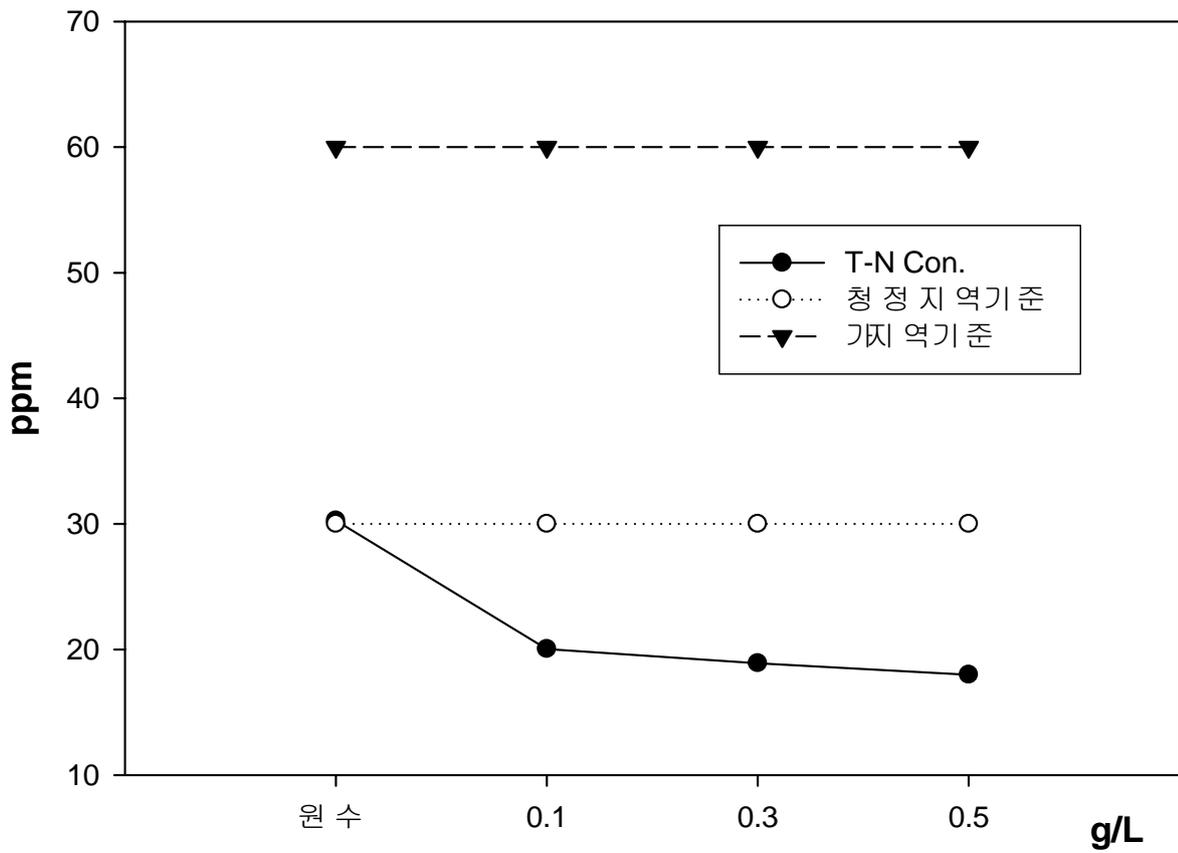


그림 3-2-113 염화제2철 주입량에 따른 유출수의 T-N 농도변화

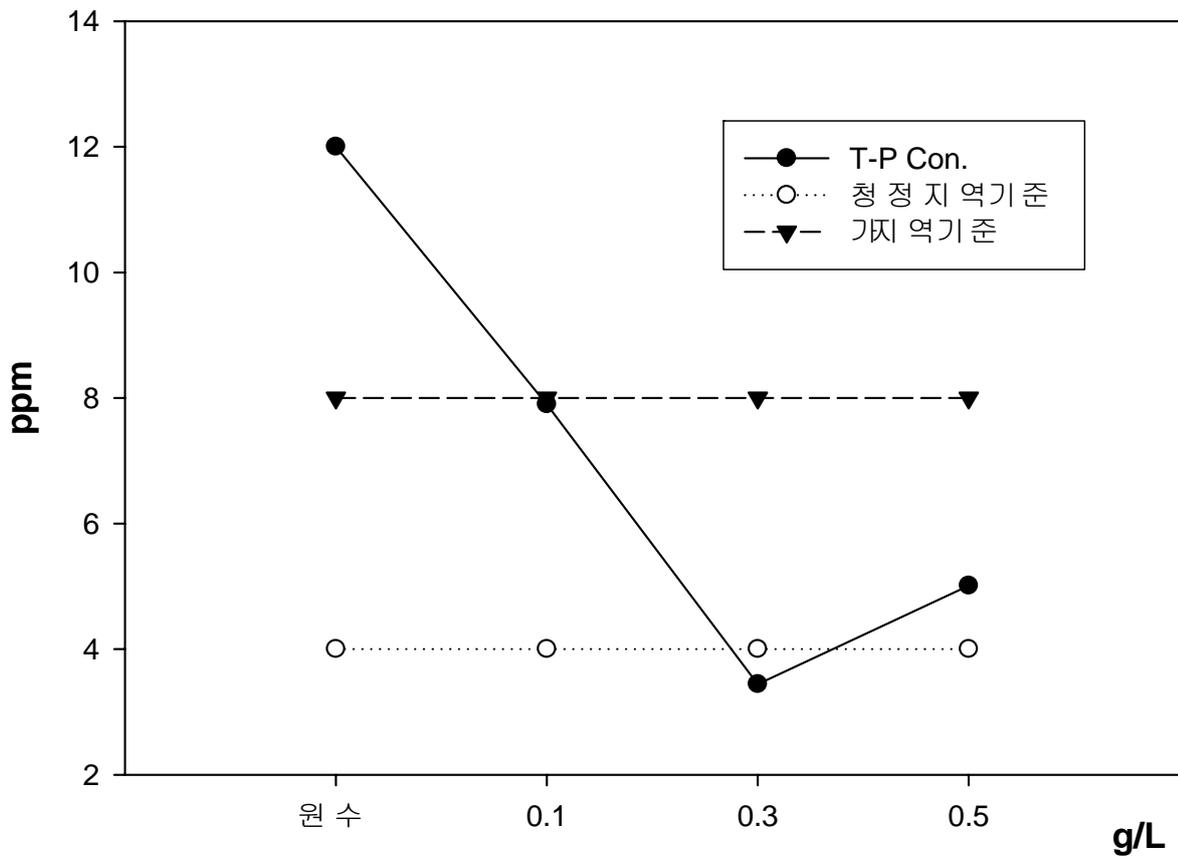


그림 3-2-114 염화제2철 주입량에 따른 유출수의 T-P 농도변화

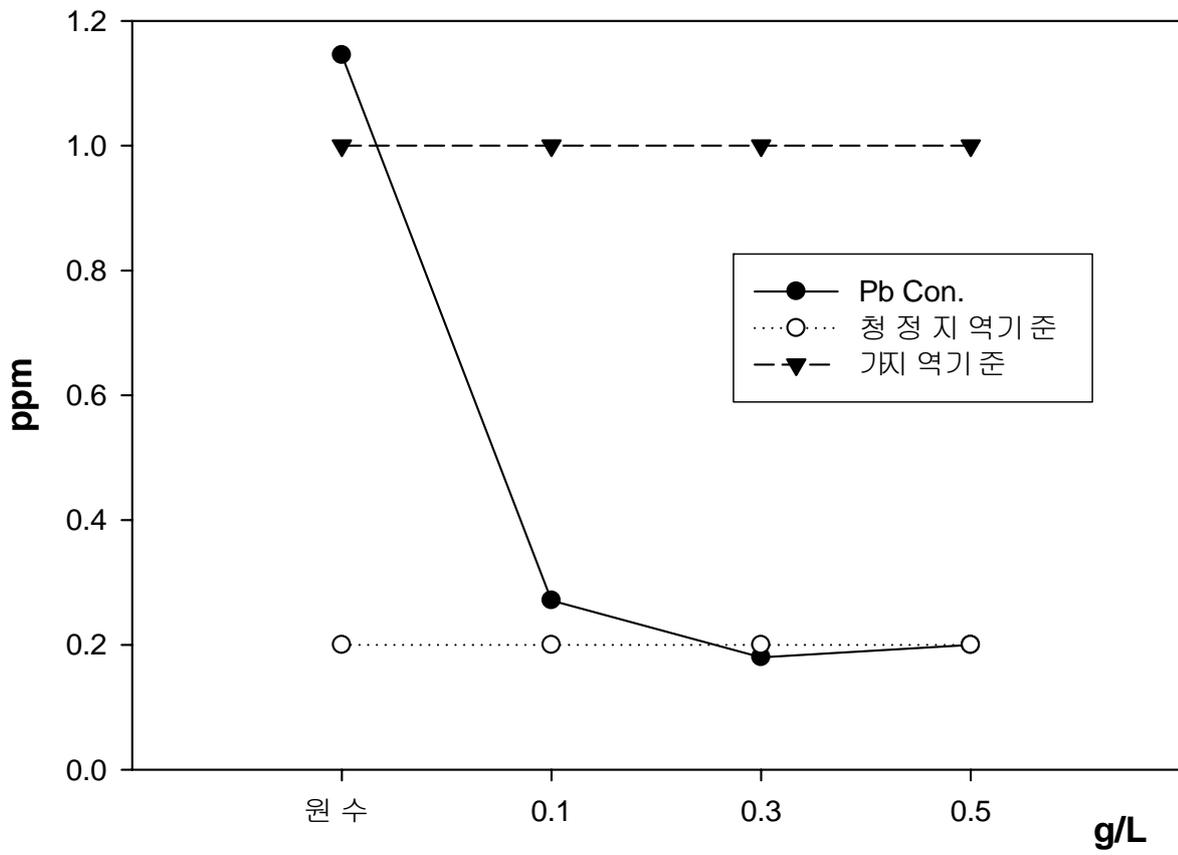


그림 3-2-115 염화제2철 주입량에 따른 유출수의 Pb 농도변화

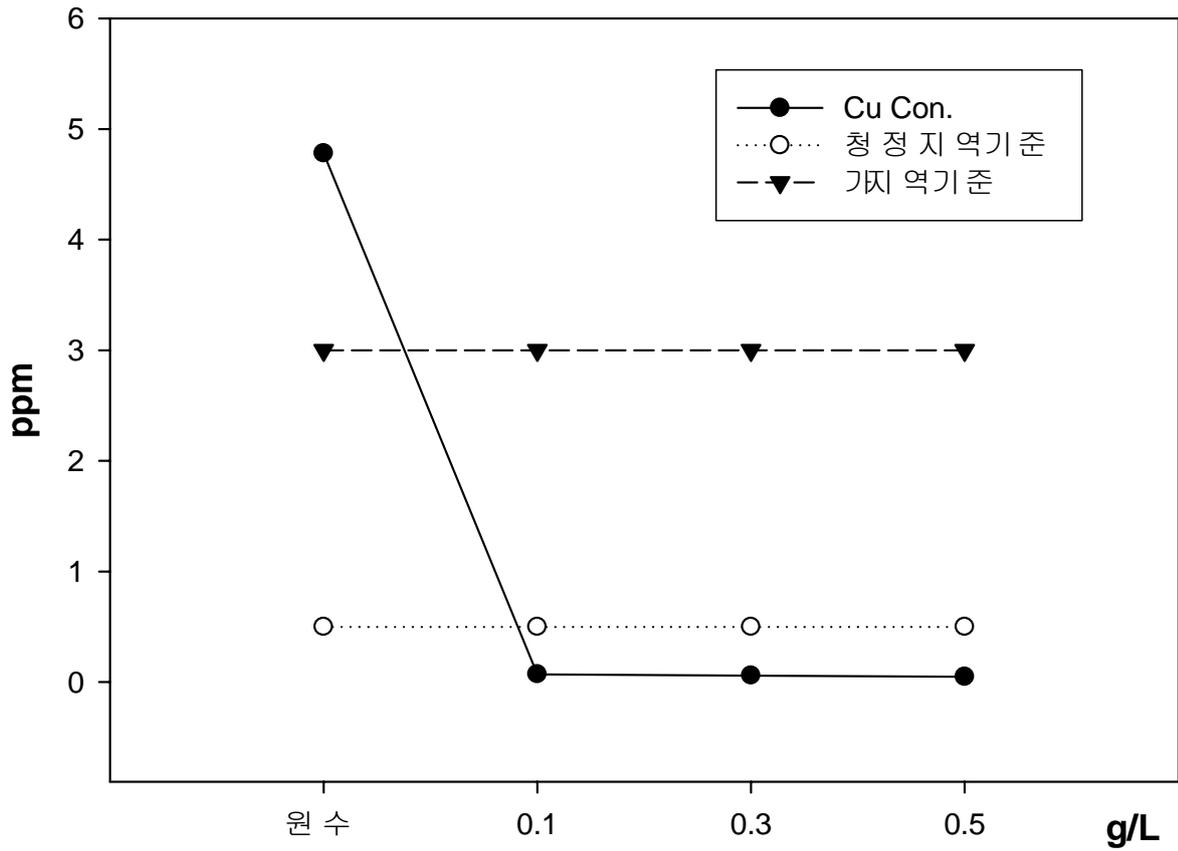


그림 3-2-116 염화제2철 주입량에 따른 유출수의 Cu 농도변화

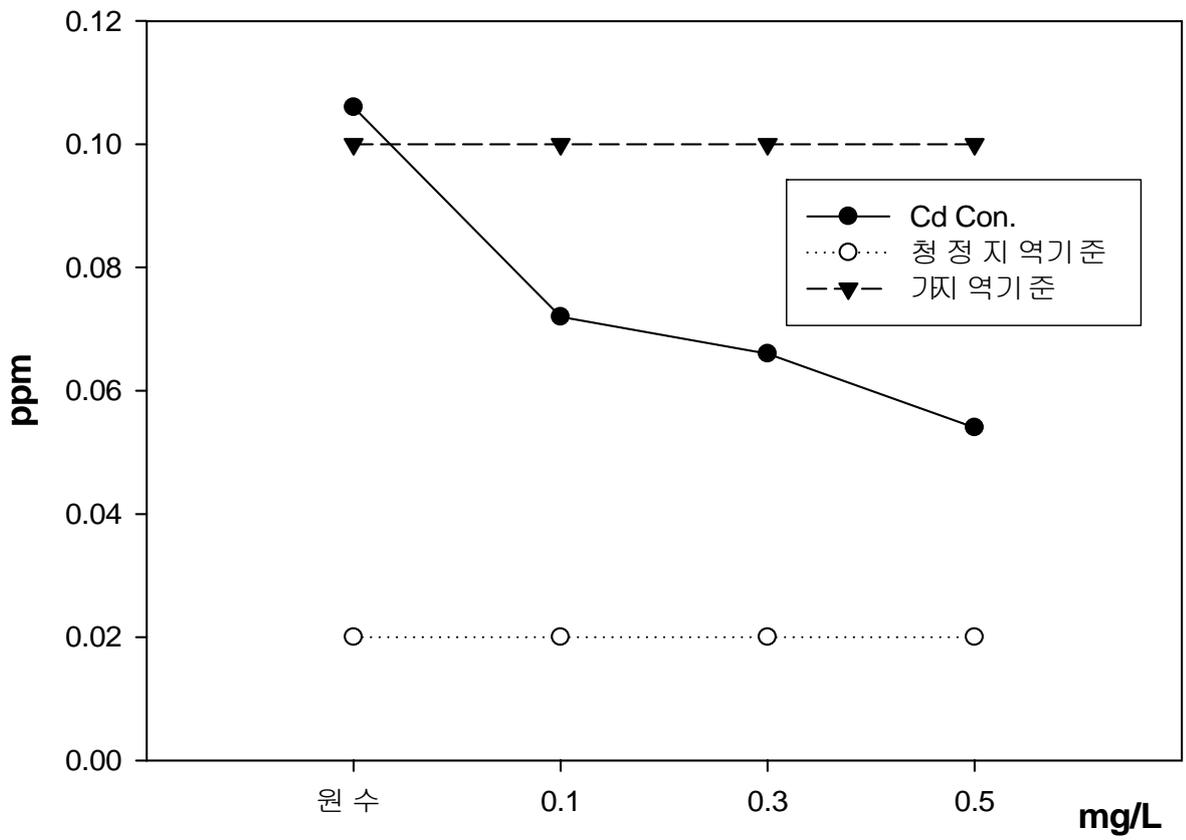


그림 3-2-117 염화제2철 주입량에 따른 유출수의 Cd 농도변화

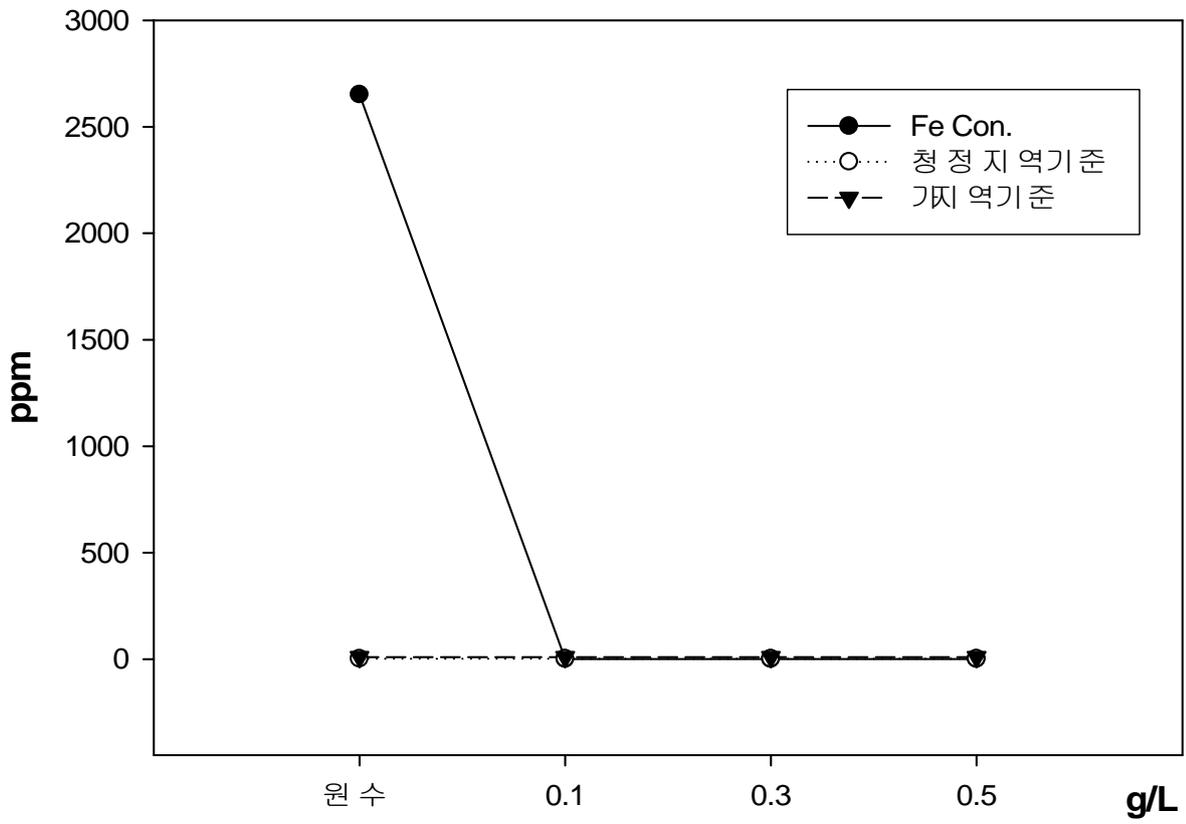


그림 3-2-118 염화제2철 주입량에 따른 유출수의 Fe 농도변화

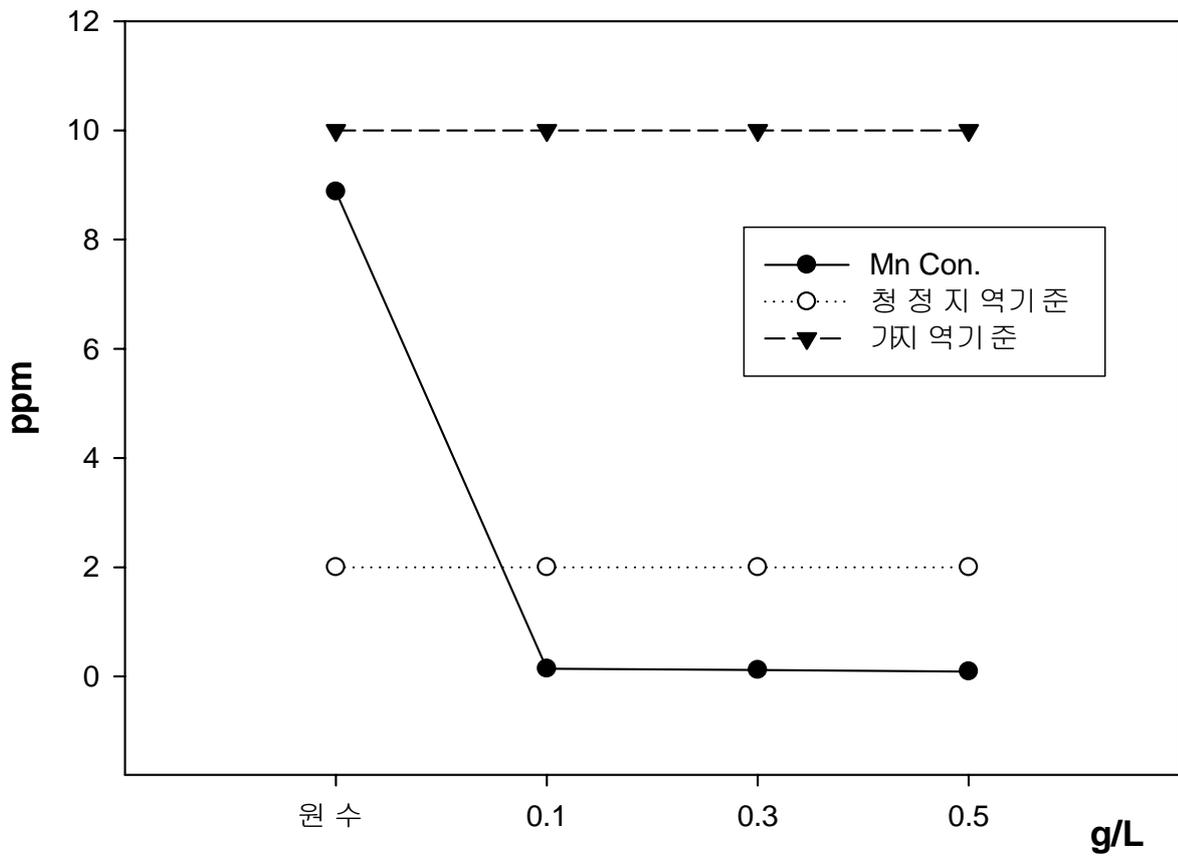


그림 3-2-119 염화제2철 투입량에 따른 유출수의 Mn 농도변화

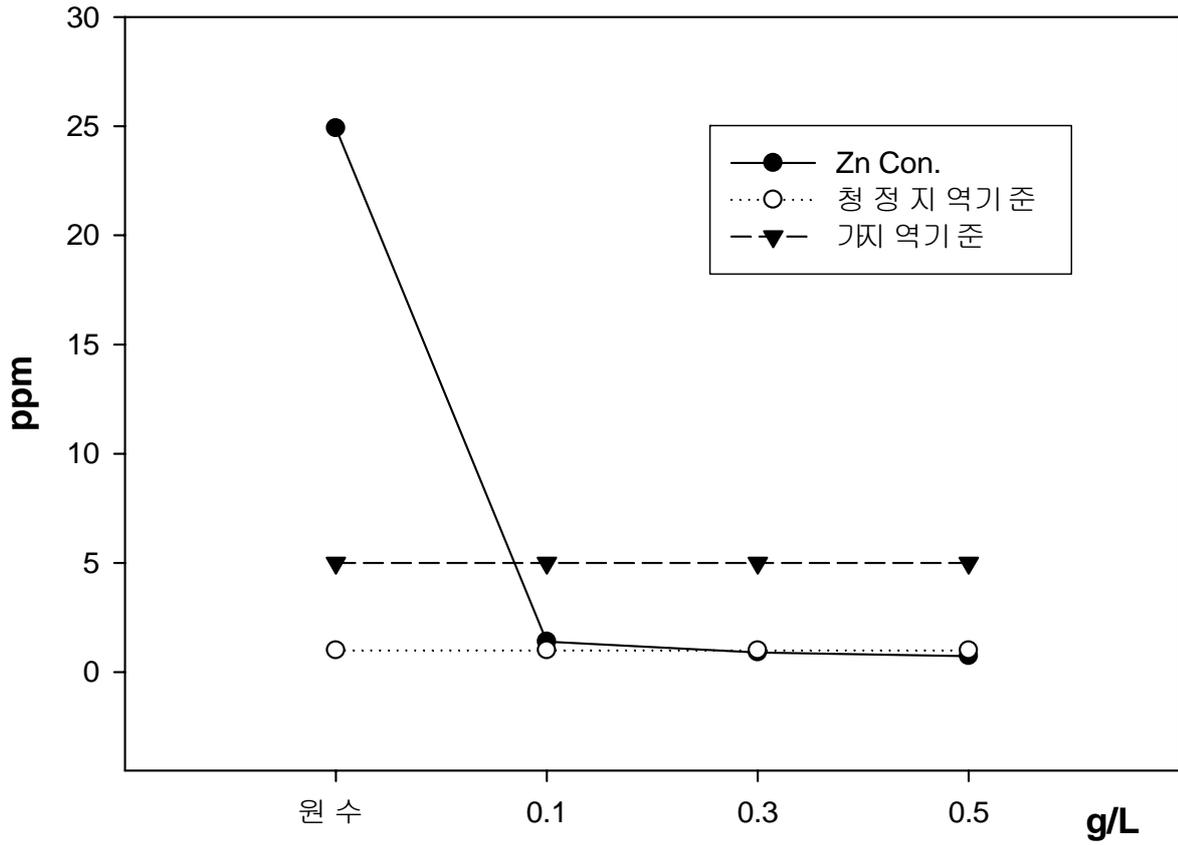


그림 3-2-120 염화제2철 주입량에 따른 유출수의 Zn 농도변화

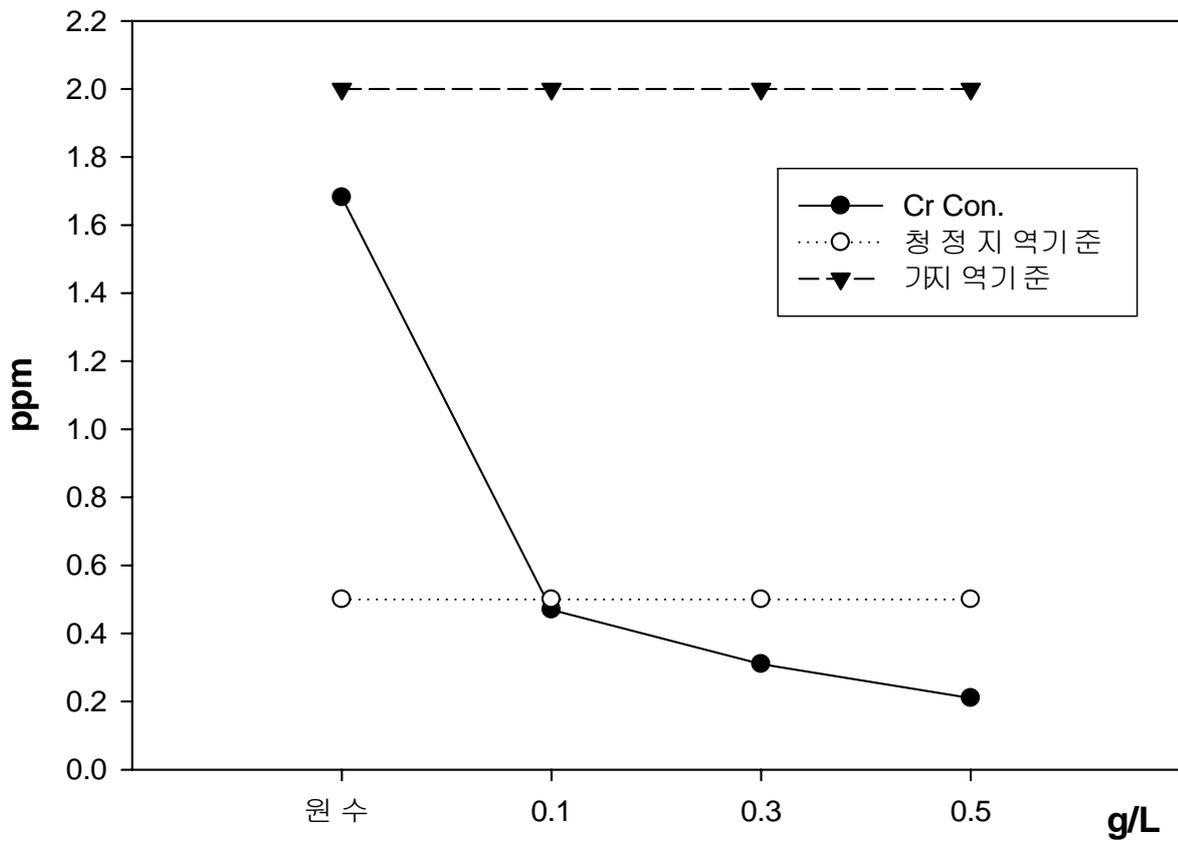


그림 3-2-121 염화제2철 주입량에 따른 유출수의 Cr 농도변화

다. 준설퇴적물의 재활용을 위한 연구

(1) 개질을 통한 준설퇴적물의 재활용 연구

(가) 준설퇴적물의 재활용 가능성 조사를 위한 특성분석

연안어장 준설퇴적물을 수질 또는 저질 개선제 등으로의 재활용 가능성 여부를 평가하기 위해 현재 적조구제에 널리 사용되는 황토 입자와 준설퇴적물의 표면입자 특성을 비교하였다. 전자현미경사진으로 본 퇴적물 표면은 거친 다공질 구조로 되어 있으며, 황토입자와 유사함이 확인되었다(사진 3-2-2~3-2-3).

준설퇴적물과 황토의 물리화학적 특성을 표 3-2-7에 나타내었다. 준설퇴적물의 입자크기가 대부분(92%) 100 μ m 이하이었다. 함수율은 70% 정도였고, pH는 8.3으로 약 알칼리성을 띠었다. 전기전도도는 4482 μ S/cm이었으며, 양이온 교환능력(CEC)은 15.36으로 일반 토양보다 높았고, 유기물함량(LOI) 또한 높았다. 황토는 준설퇴적물에 비해 입자가 큰 편이었고 함수율은 25%정도 이었다. pH는 6.53으로 약산성을 띠었다. 전기전도도는 64.6 μ S/cm, 양이온 교환능력은 8.65로서 준설퇴적물보다 낮았다. 준설퇴적물의 양이온 교환능력(CEC)은 15.36으로 일반 토양보다 높았고, 유기물함량(LOI) 또한 높았다. 황토의 양이온 교환능력은 8.65로서 준설퇴적물보다 낮았다.

그림 3-2-122과 그림 3-2-123는 준설퇴적물과 황토의 표면분석(XRD) 결과이다. 준설퇴적물과 황토의 표면분석(XRD) 결과에서 두 가지 시료 모두 주성분은 SiO₂임을 확인할 수 있었다. 또한, 준설퇴적물과 황토의 EDS분석을 하였으며(표 3-2-8), 준설퇴적물 분석결과 주요 성분의 함량은 Si 27%, Al 12%, Ca 26%이고 황토의 경우는 Si 59%, Al 28%이었다. 준설퇴적물에 포함된 Al, Si, Fe 함량은 황토의 50% 정도였고, 황토의 주요 성분이 아닌 Ca이 준설퇴적물에 상당히 많이 존재하였다. 또한, 준설퇴적물의 작은 peak를 분석한 결과 Al, Si, Fe, Na를 포함하는 Mg₃Fe(SiO₄)₃, Fe₃Al₂(SiO₄)₃, KFeO₂, FeAl₂O₄, Na₂ZnSiO₄, NaAlSiO₄ 등의 광물질이 존재할 가능성을 보였다. 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(박남중, 2003; 양한춘, 2002). 문헌에 의하면, 적조 구제물질의 구성물질로 쓰이는 생석회나 소석회에 함유된 Ca²⁺가 저질토 및 해수로부터 인(P), 철(Fe) 등의 용출을 억제하고 황화수소의 소멸 및 적조를 예방하는 기능이 있다.

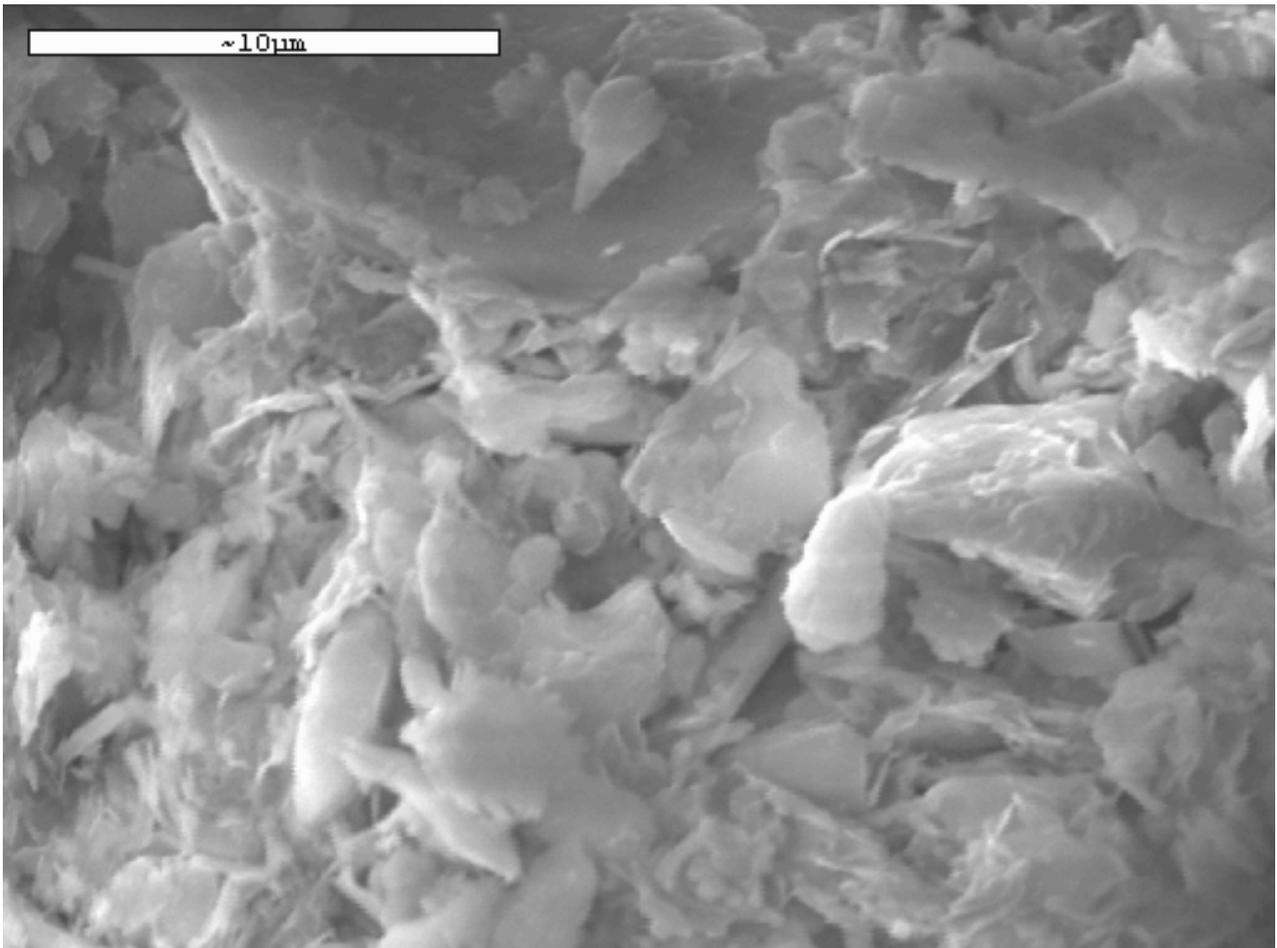


사진 3-2-2 준설 퇴적물의 전자현미경 표면사진

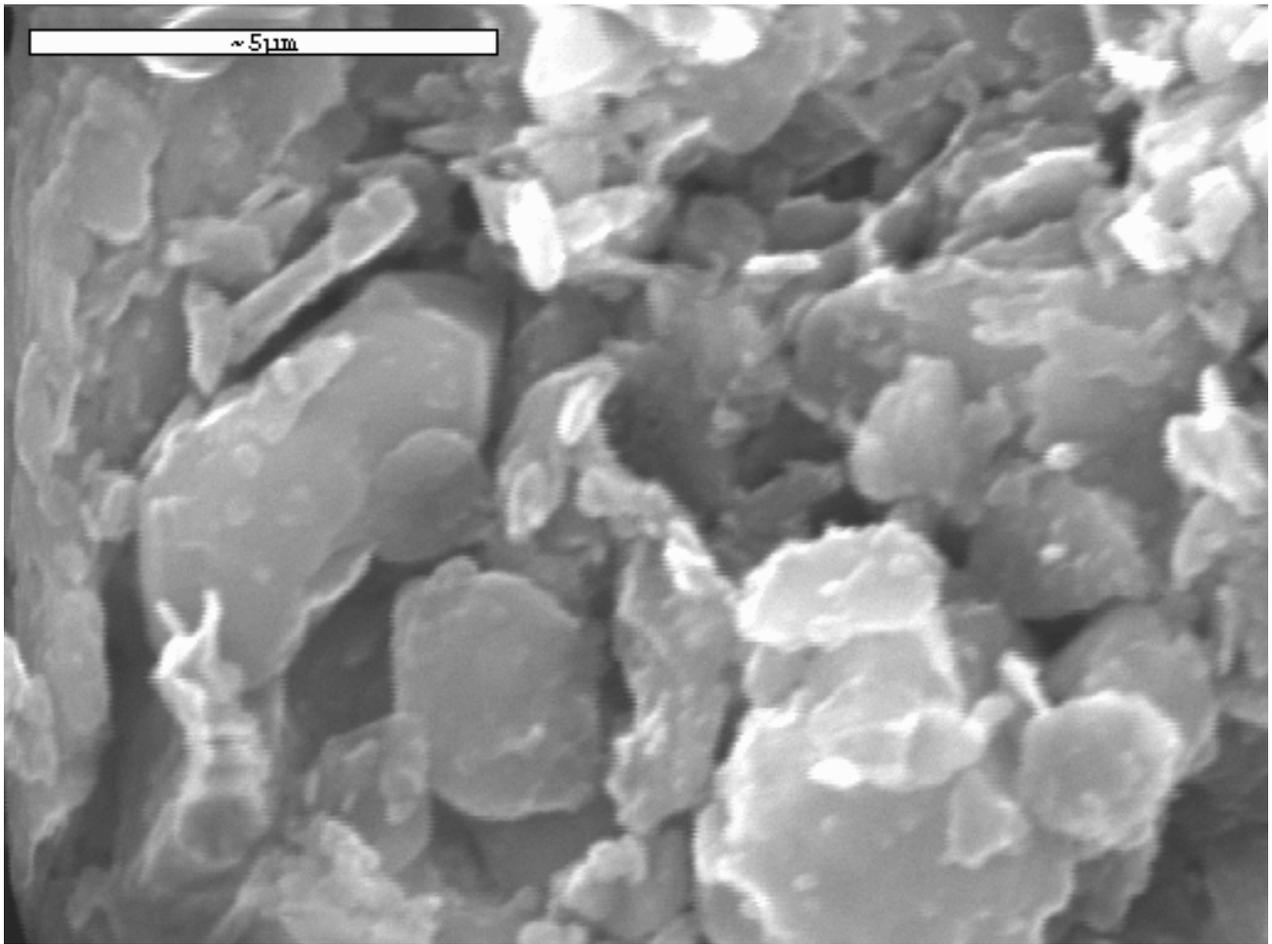


사진 3-2-3 황토의 전자현미경 표면사진

표 3-2-7 황토 및 준설퇴적물의 물리화학적 특성

특성		단위	준설퇴적물	황토
Size distrubution	<100 μ m	%	92.1	73.0
	100 μ m<f<200 μ m	%	2.1	4.3
	200 μ m<f<2mm	%	3.7	8.0
	>2mm	%	2.1	14.7
Water content		%	70	25
pH			8.30	6.53
Conductivity		uS/cm	4482	64.6
CEC		meq/100g	15.36	8.65
LOI		%	11.3	8.0

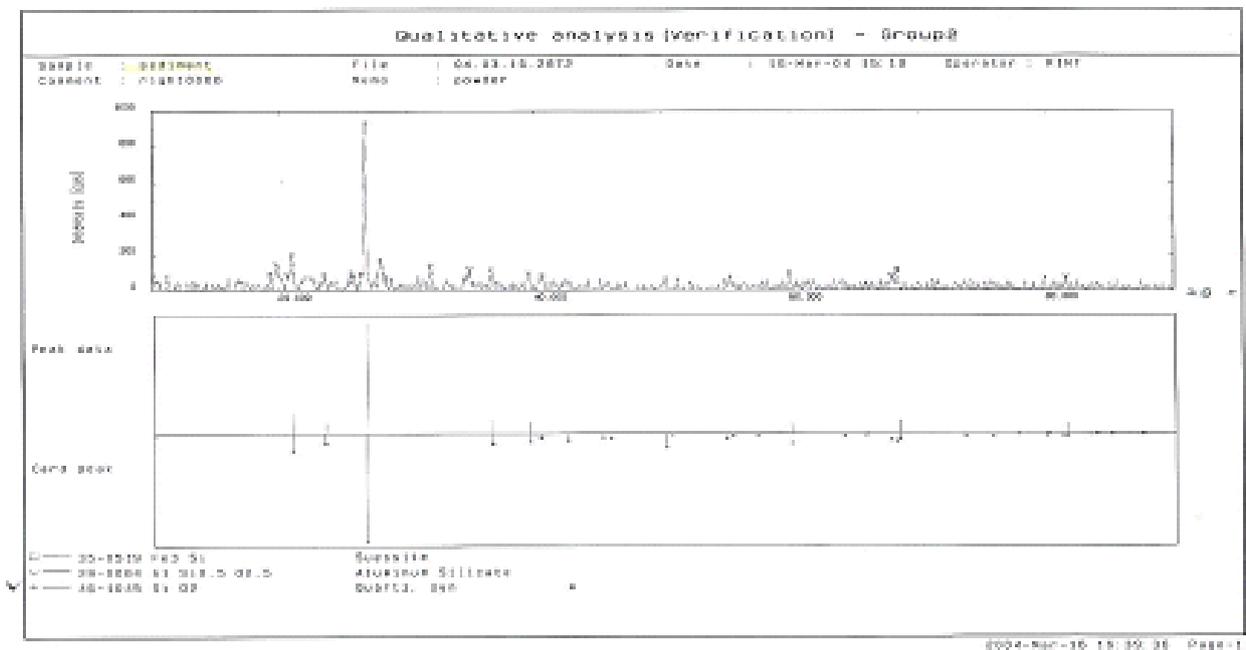


그림 3-2-122 준섷 퇴적물의 XRD 분석결과

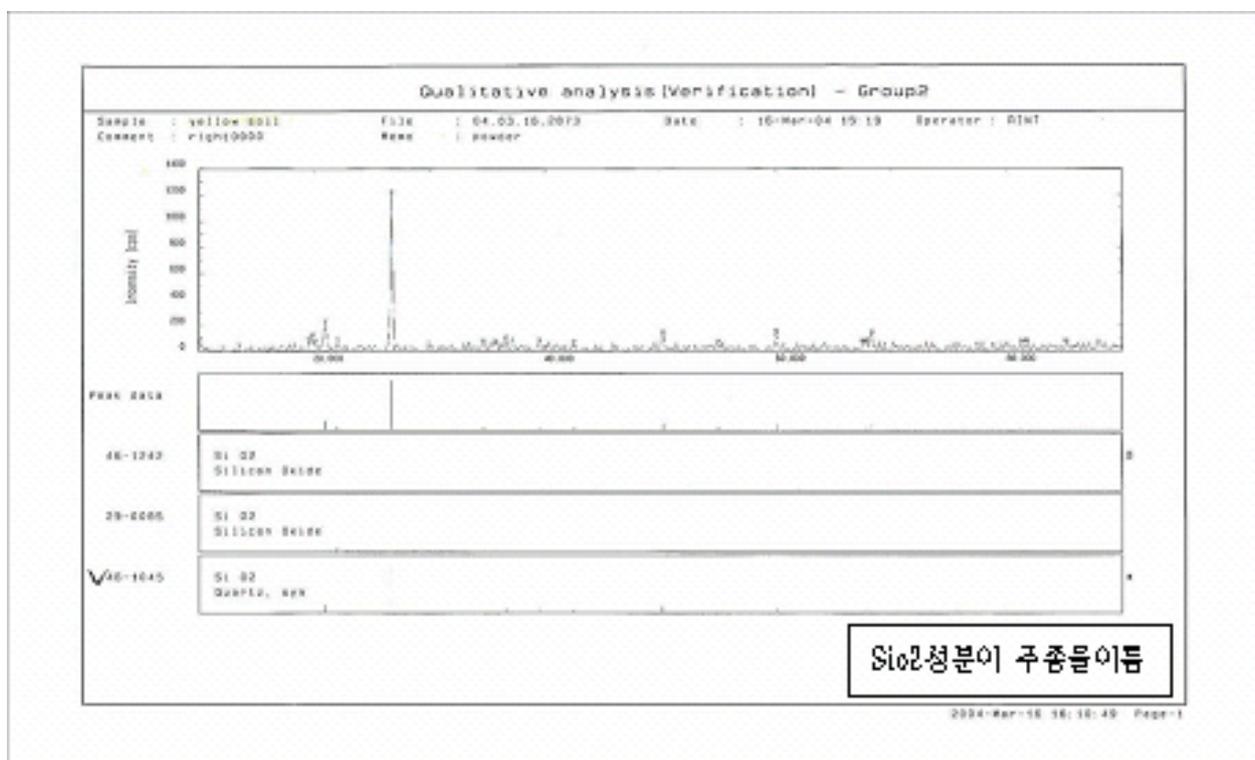


그림 3-2-123 황토의 XRD 분석 결과

표 3-2-8 준설 퇴적물과 황토의 EDS 분석 결과

Sediment			황 토		
Elmt	Element(%)	Atomic(%)	Elmt	Element(%)	Atomic(%)
Na K	3.04	4.56			
Mg K	1.59	2.26	Mg K	2.36	3.03
Al K	9.52	12.19	Al K	27.43	31.77
Si K	22.45	27.62	Si K	45.88	51.05
K K	2.44	2.16	K K	2.31	1.84
Fe K	8.97	5.55	Fe K	19.24	10.77
Cu K	3.71	2.02	Cu K	2.97	1.46
Ca K	30.75	26.51			
S K	0.62	0.67	Zn K	2.45	1.17
Cl K	16.90	16.46	As K	-2.63*	-1.10*
Total	100.0	100.0	Total	100.0	100.0

(나) 적조 구제물질로의 개질 준설퇴적물의 활용 가능성 검증

① 개질 준설퇴적물의 적조 생물제거에 대한 기초연구

열처리한 준설퇴적물을 이용하여 적조 제어실험을 수행한 결과를 그림 3-2-124에 나타내었다. 적조생물의 감소는 살포 후 10분 이내에 급격하게 진행되었다. 황토를 이용한 기존의 적조 제어 실험결과를 살펴보면, 황토의 크기별로 성능을 다르며 200 μm 보다 입자 크기가 작은 것의 (특히, 50 μm 이하) 성능이 우수하였다. 또한 적조 생물의 제거효율은 적조 생물의 초기농도에 비례하여 증가하였다(김학균, 2000; 윤중섭, 2003). 열처리한 준설퇴적물을 이용한 본 실험에서 얻은 적조 제거율은 문헌에서 보고되고 있는 황토를 사용한 경우보다 다소 낮았다. 그러나 본 연구에서 사용한 열처리 준설퇴적물의 입경이 황토의 경우보다 크고, 적조생물의 농도가 상대적으로 낮음을 감안할 때 열처리에 의해 개질된 어장 준설퇴적물은 적조제어를 위한 황토 대용물질로 사용가능한 것으로 평가되었다.

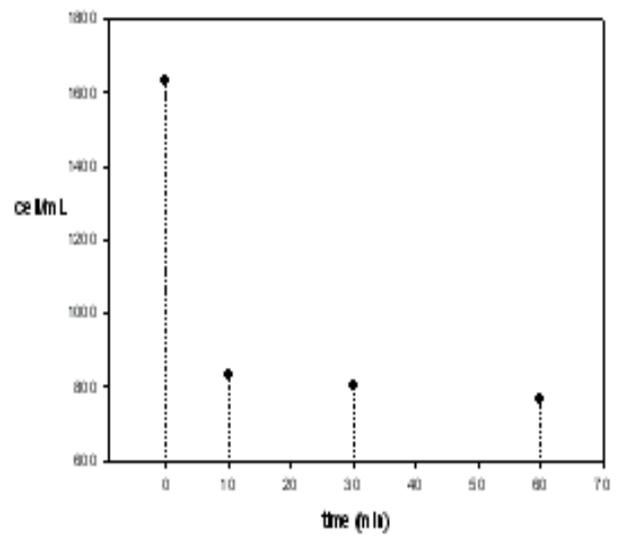
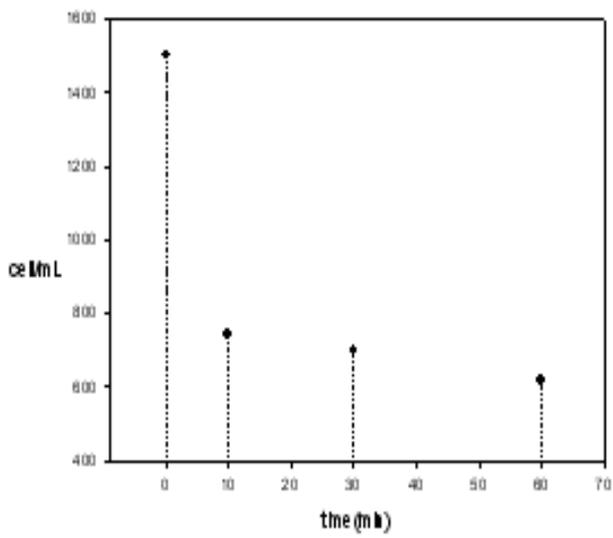


그림 3-2-124 열처리한 준설퇴적물을 살포 후 시간에 따른 *C. polykrikoides*의 개체수 변화

② 개질 준설퇴적물의 적조생물 제거효능 평가

㉠ 시료 입자 크기

그림 3-2-125과 그림 3-2-126에서 보는 바와 같이, 준설퇴적물과 황토의 입자가 작을수록 적조제거율이 높았다. 100 μ m 이하의 준설퇴적물을 사용해서 최고 93%의 제거율을 나타냈는데, 이 결과는 황토의 제거율(90~97%)과 큰 차이가 없다. 또한 반응시간이 길어질수록 제거율은 증가했다. 준설퇴적물과 황토는 주입후 빨리 가라앉았으며 *Cochlodinium polykrikoides*의 움직임은 시료주입 전후에 별 차이가 없었다. 시료를 주입하지 않고 가만히 둔 비커에 들어있던 *Cochlodinium polykrikoides*은 20% 정도 가라앉았다.

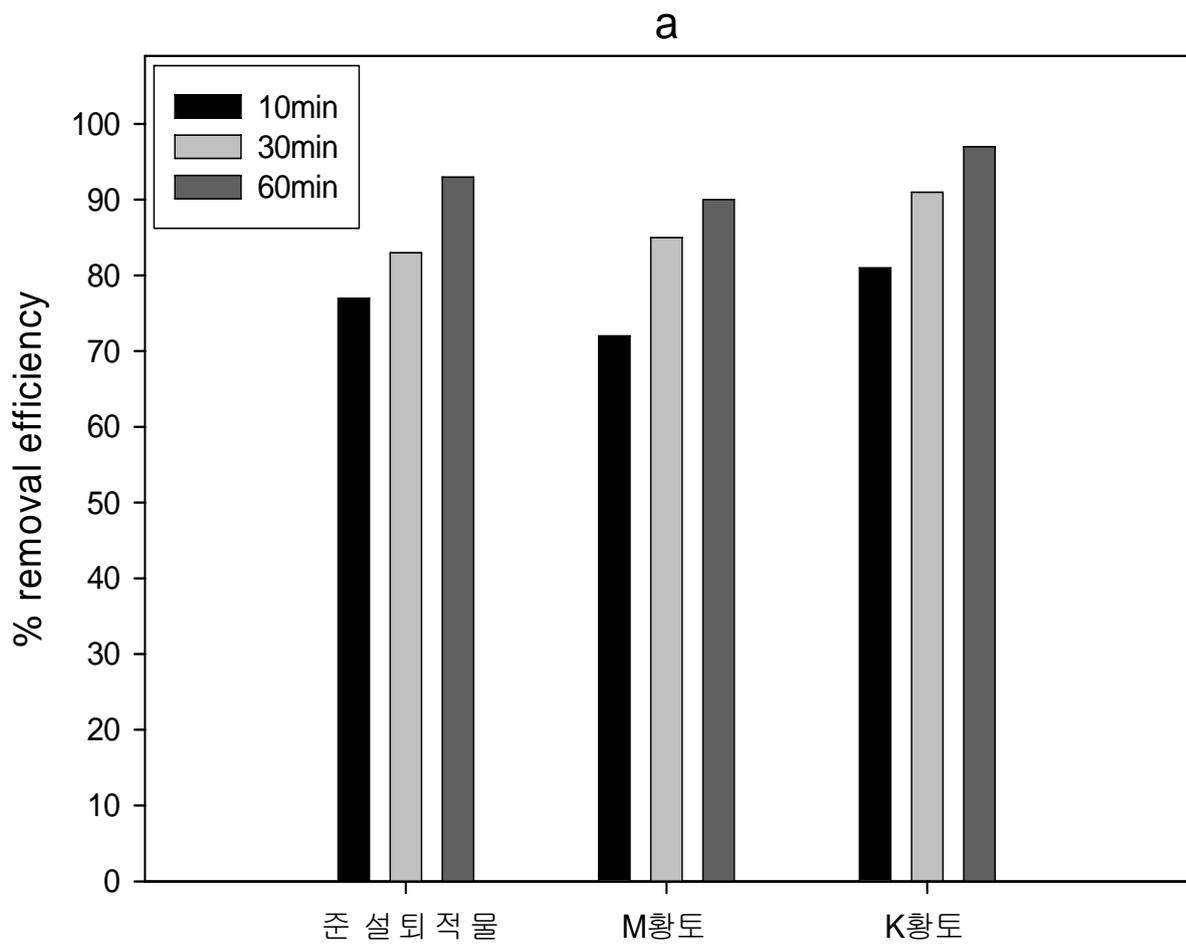


그림 3-2-125 시료입자 크기변화에 따른 적조제거율 변화(a : < 100 μ m)

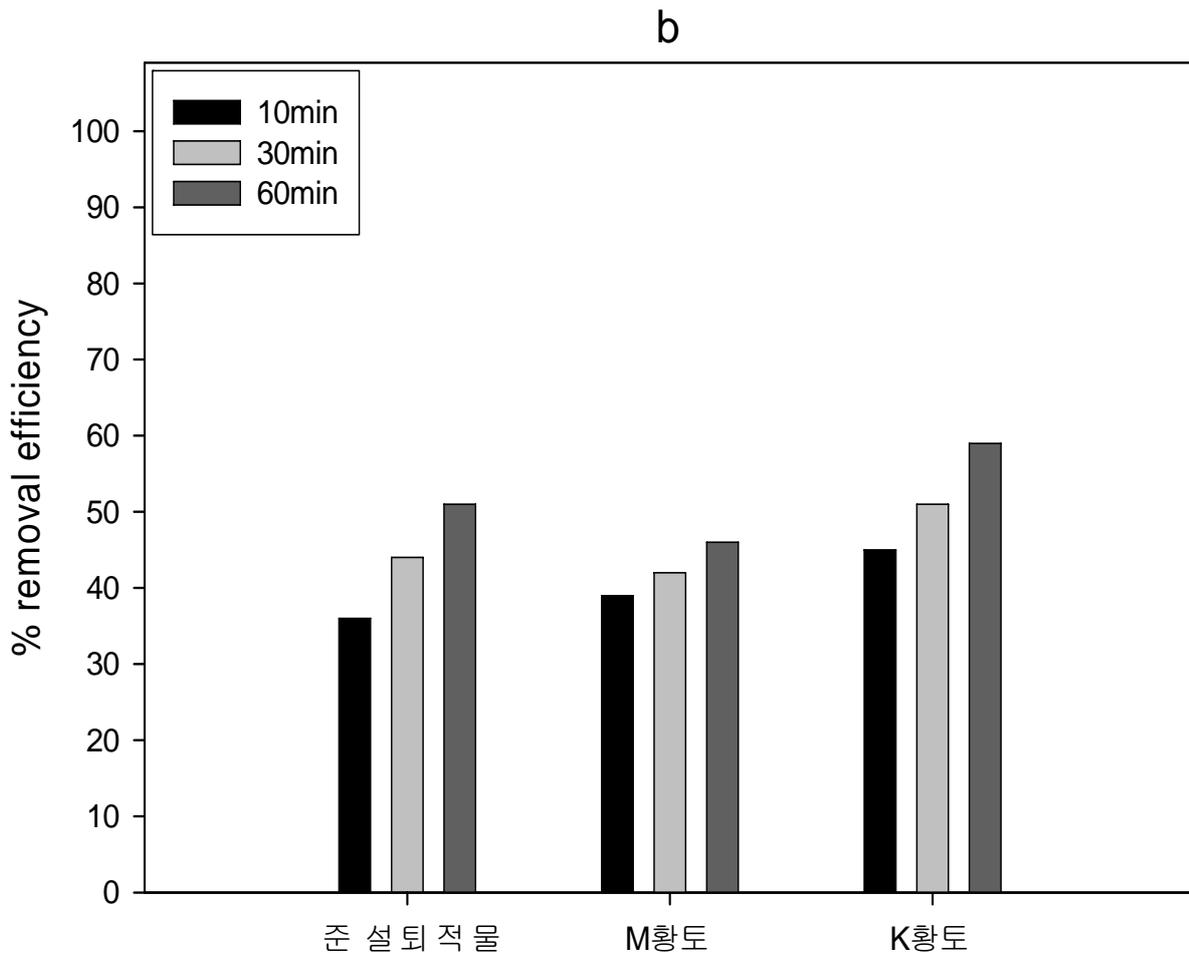


그림 3-2-126 시료입자 크기변화에 따른 적조제거율 변화(b : $100\mu\text{m} < f < 200\mu\text{m}$)

㉔ 시료의 열처리

표 3-2-9에서 보는 바와 같이, 준설퇴적물의 열처리가 적조제거율에 미치는 영향은 거의 없었다. 그래서 그 이후의 실험에서는 열처리한 준설퇴적물을 사용하지 않았다.

표 3-2-9 준설퇴적물의 열처리에 따른 적조제거율의 변화

시료	반응시간(min)	적조제거율(%)	
		100 μ m < f < 200 μ m	< 100 μ m
준설퇴적물	10	36	72
	30	44	77
	60	51	85
열처리한 준설퇴적물	10	33	70
	30	41	75
	60	48	87

㉔ 첨가제

준설퇴적물에 CaO가 첨가되면 적조제거율이 10분 후에 90%, 1시간 후에 99%에까지 이르도록 증가했다(표 3-2-10). 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)

표 3-2-10 MgO와 CaO의 첨가에 따른 적조제거율 변화

반응시간(min)	주입제별 적조제거율(%)		
	주입없음	MgO	CaO
10	77	69	90
30	83	75	98
60	93	91	99

㉔ 시료 주입량

준설퇴적물과 황토의 주입량이 증가할수록 적조제거율은 큰 차이를 보이면서 증가했다(표 3-2-11). 준설퇴적물 주입량이 0.6g/100ml 이상일 경우 *Cochlodinium polykrikoides*의 제거효율이 60분 후 73~93%로 상당히 높았다. 현미경 관찰 결과 분해된 흔적이 많이 남아 있었고 유영하는 생물은 시간이 지남에 따라 점차 움직임이 느려졌다.

표 3-2-11 주입량 변화에 따른 적조제거율 변화

토양	반응시간(min)	시료주입량 변화에 따른 적조제거율(%)			
		0.4g	0.6g	0.7g	1.0g
준설퇴적물	10	56	60	72	77
	30	60	70	83	83
	60	62	73	88	93
M황토	10	45	55	66	72
	30	49	59	75	85
	60	51	61	84	90
K황토	10	53	64	81	81
	30	55	70	85	91
	60	60	71	92	97

㉔ 첨가제(CaO) 함량

준설퇴적물과 황토의 주입량을 0.6g/100ml로 고정하고, 첨가제인 CaO의 함량을 5%, 10%, 20%로 증가시키면 적조제거율은 증가했다(표 3-2-12). 그러나 CaO 함량이 너무 높은 준설퇴적물을 적조발생 지역에 사용한다면 급격한 pH상승 우려가 있기 때문에 되도록 5%~10%정도로 CaO를 첨가하는 것이 필요하다고 사료된다.

표 3-2-12 첨가제(CaO) 비율 변화에 따른 적조제거율의 변화

시료	시간(min)	적조제거율(%)		
		5% CaO	10% CaO	20% CaO
M황토	10	51	70	75
	30	58	73	85
	60	63	77	92
K황토	10	68	76	85
	30	73	83	92
	60	76	88	100
준설퇴적물	10	65	78	83
	30	71	84	94
	60	78	91	96

㉞ 적조 분포 깊이

그림 3-2-127과 표 3-2-13에서 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 0.6~1.0g/100ml 정도 나왔기 때문에, 실제 바다에서 투입시 단위면적당(1m²) 건조한 준설퇴적물 기준으로 6~10 kg/m³이 살포되는 것이 적절하다.

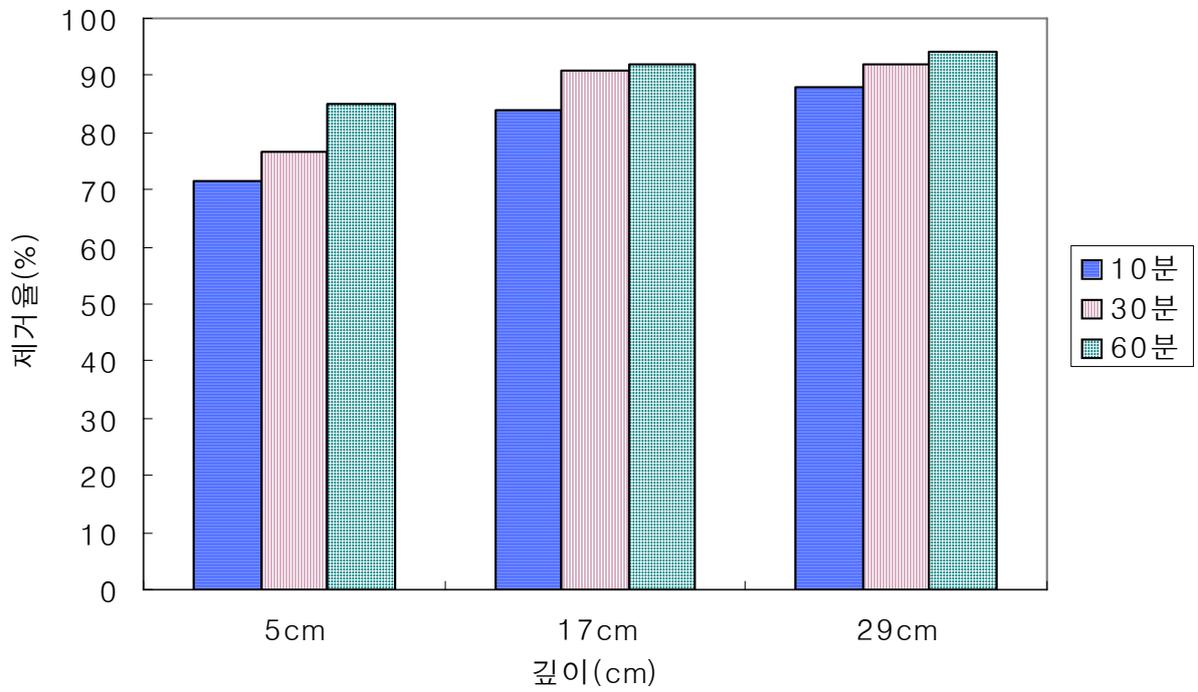


그림 3-2-127 적조 분포 깊이에 따른 적조제거율(%) 비교

표 3-2-13 적조 분포 깊이에 따른 적조제거효율의 변화

시료	반응시간(min)	적조제거율(%)		
		5cm 깊이	17cm 깊이	29cm 깊이
준설퇴적물	10	72	84	88
	30	77	91	92
	60	85	92	94
고창 황토	10	90	92	95
	30	98	98	98
	60	98	99	100
생물침출 준설퇴적물	10	80	90	-
	30	87	94	-
	60	93	96	-
열처리한 준설퇴적물	10	70	85	-
	30	75	90	-
	60	87	93	-

(다) 수질 개선제로의 개질 준설퇴적물의 활용 가능성 평가

① 개질 준설퇴적물의 수질개선제 활용을 위한 기초연구

건조 및 열처리한 황토와 준설 퇴적물의 살포에 의한 영양염 제거 효과는 표 3-2-14와 3-2-15, 그림 3-2-128와 3-2-129에 나타내었다. 건조 및 열처리한 황토와 준설퇴적물에 의한 질산염의 제거는 교반이 이루어진 10분 이내에 급격히 진행 되었으며, 질산염 제거효율은 40% 이하로서 차이가 크지는 않았으나 제거효율은 건조한 준설퇴적물 > 열처리한 준설퇴적물 > 건조한 황토 > 열처리한 황토 순이었다. 건조 및 열처리한 황토와 준설퇴적물에 의한 PO_4^{3-} 의 제거효율은 57~79%로 NO_3^- 의 경우에 비해 효율이 매우 높았다. 인산염의 제거효율은 건조한 준설퇴적물 > 열처리한 준설퇴적물 > 열처리한 황토 > 건조한 황토 순으로 높았다. 이 결과는 준설퇴적물의 경우, 오염물 제거 등의 과정을 거쳐 가공할 경우 오염된 연안의 수질 또는 저질 개선용으로 재활용 할 수 있는 가능성을 보여주는 것이다.

표 3-2-14 시간에 따른 NO₃⁻ 농도 변화

처리제	농 도 (mg/L)				
	0분	10분 후	30분 후	60분 후	15시간 후
건조한 황토	1.4	1.0	0.92	0.89	0.933
열처리한 황토	1.4	1.13	1.13	1.07	1.03
건조한 준설 퇴적물	1.4	0.96	0.92	0.87	0.8974
열처리한 준설 퇴적물	1.4	0.99	0.87	0.897	0.897

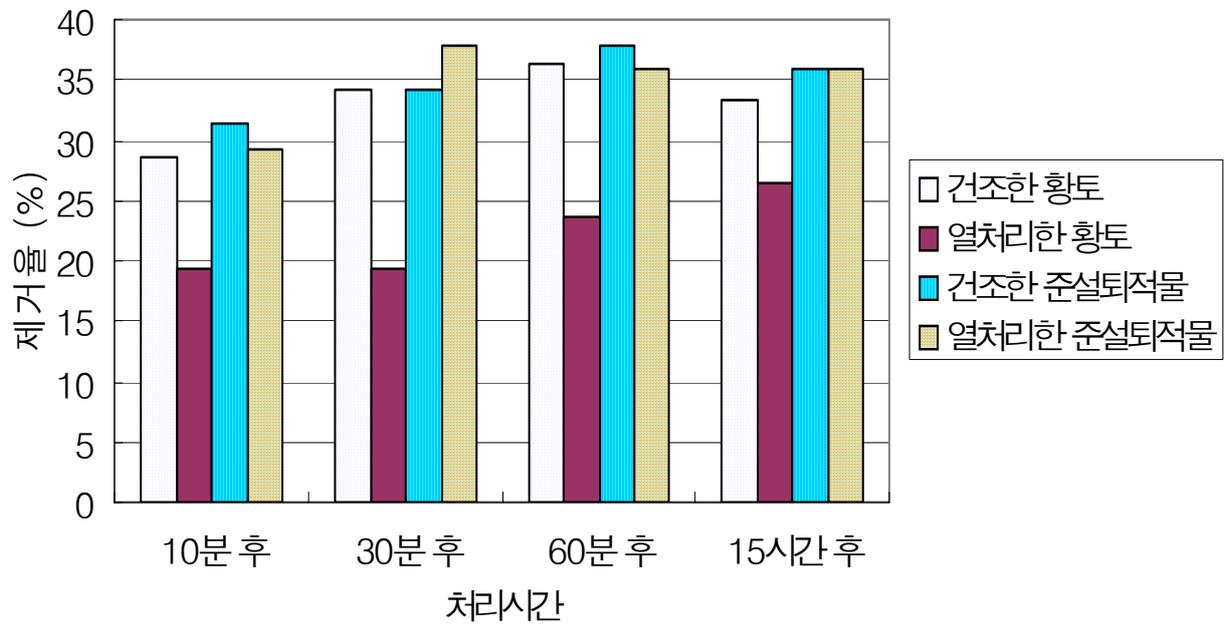


그림 3-2-128 시간에 따른 NO_3^- 제거율 변화

표 3-2-15 시간에 따른 PO₄³⁻ 농도 변화

처리제	농 도 (mg/L)				
	0분	10분 후	30분 후	60분 후	15시간 후
건조한 황토	3.1	1.34	1.214	0.941	0.836
열처리한 황토	3.1	1.32	1.151	0.836	0.788
건조한 준설 퇴적물	3.1	0.83	0.695	0.647	0.697
열처리한 준설 퇴적물	3.1	0.94	0.829	0.724	0.706

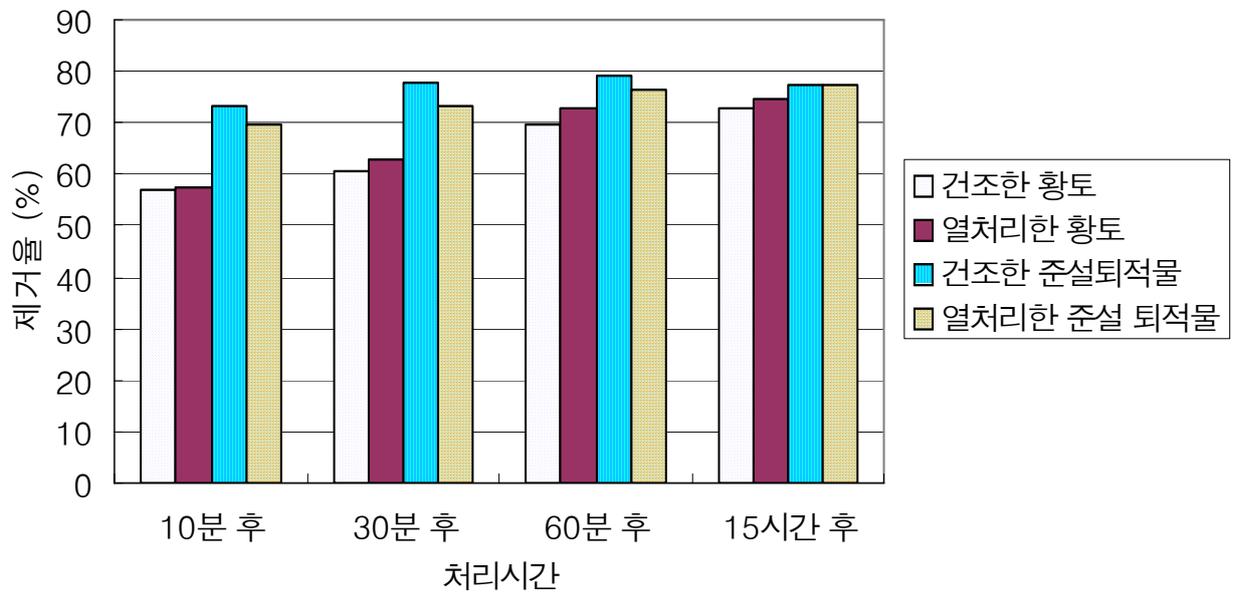


그림 3-2-129 시간에 따른 PO_4^{3-} 제거율 변화

② 개질 준설퇴적물의 연안 수질개선 효능 평가

㉠ 준설퇴적물과 황토의 특성

표 3-2-16에서 보는 바와 같이 준설퇴적물의 CEC, pH, Conductivity가 다른 물질에 비해 높은데, 특히 CEC가 15.4meq/100g으로 황토와 열처리한 준설퇴적물보다 훨씬 높게 나타났다. 준설퇴적물과 황토를 열처리했을 때 CEC는 감소되었다.

표 3-2-16 준설퇴적물 및 황토의 특성

흡착제 종류	CEC(meq/100g)	pH	Conductivity(uS/cm)
준설퇴적물	15.4	8.45	4363
열처리한 준설퇴적물	2.00	6.83	397
K황토	8.65	6.53	65
열처리한 K황토	1.95	6.61	69
M황토	6.75	6.66	40
열처리한 M황토	1.20	6.68	44

㉔ 흡착제의 성능비교

표 3-2-17에서 보는 바와 같이 준설퇴적물과 황토로부터 용출된 NO_3^- 농도는 10.7~18.4 μM 로 높은 편이었다. 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 4.9 μM 이하로 실험에 거의 영향을 미치지 않으리라고 본다.

표 3-2-18은 50 μM NO_3^- , PO_4^{3-} 용액을 가지고 실시한 제거 실험결과이다. 준설퇴적물은 NO_3^- 제거에 효과적이었고, 황토는 PO_4^{3-} 를 거의 완벽하게 제거했다. 어떤 처리도 하지 않은 준설퇴적물과 황토는 53~81%의 NO_3^- 를 제거하고, 76~100%의 PO_4^{3-} 를 제거했다. 시료를 열처리 하면 예상과는 달리 NO_3^- , PO_4^{3-} 제거율이 모두 감소했다. 단, 열처리한 M황토가 NO_3^- 를 제거하는 경우는 예외적으로 제거율이 증가했다. 또한 MgO나 CaO를 첨가했을 때 NO_3^- 제거율은 0에 가까웠고, PO_4^{3-} 제거율은 증가하거나 변화가 거의 없었다.

표 3-2-19에는 100 μM NO_3^- , PO_4^{3-} 용액을 가지고 실시한 제거실험 결과를 나타내었다. 100 μM NO_3^- , PO_4^{3-} 용액을 가지고 실시한 제거실험에서 NO_3^- , PO_4^{3-} 가 제거되는 경향은 50 μM 을 사용했을 때와 비슷했다. 또한 열처리와 첨가제의 영향도 비슷하게 나타났다.

표 3-2-17 준설퇴적물, 황토, 첨가제로부터 용출되는 NO_3^- , PO_4^{3-}

흡착제 종류	NO_3^- (μM)	PO_4^{3-} (μM)
준설퇴적물	10.7	2.70
열처리한 준설퇴적물	16.3	1.30
K황토	18.4	0
열처리한 K황토	12.7	0.65
M황토	13.0	0
열처리한 M황토	11.2	4.90
MgO	0	0
CaO	0	0
Blank	0	0

표 3-2-18 흡착제 종류에 따른 50 μ M NO₃⁻, 50 μ M PO₄³⁻의 제거효율 비교

흡착제 종류	NO ₃ ⁻		PO ₄ ³⁻	
	흡착 후 용액중 농도(μ M)	제거율(%)	흡착 후 용액중 농도(μ M)	제거율(%)
준설퇴적물	9.50	81.0	12.1	75.7
준설퇴적물 + MgO	72.3	0	0.010	100
준설퇴적물 + CaO	52.3	0	2.60	94.8
열처리한 준설퇴적물	13.6	72.8	21.1	57.8
열처리한 준설퇴적물 + MgO	58.1	0	0.480	99.0
열처리한 준설퇴적물 + CaO	57.0	0	0.490	99.0
K황토	15.2	70.0	0.020	100
K황토 + MgO	63.3	0	0.430	99.1
K황토 + CaO	60.2	0	2.21	95.6
열처리한 K황토	23.0	54.0	22.9	54.2
열처리한 K황토 + MgO	63.2	0	-	
열처리한 K황토 + CaO	53.2	0	0.310	99.4
M황토	23.5	53.1	0.310	99.4
M황토 + MgO	50.2	0	0.490	99.0
M황토 + CaO	50.0	0	0.450	99.1
열처리한 M황토	12.1	76.0	37.1	25.8
열처리한 M황토 + MgO	59.8	0	0.280	99.4
열처리한 M황토 + CaO	48.5	0.030	0.310	99.4

표 3-2-19 흡착제 종류에 따른 100 μ M NO₃⁻, 100 μ M PO₄³⁻의 제거효율 비교

흡착제의 종류	NO ₃ ⁻		PO ₄ ³⁻	
	흡착 후 농도(μ M)	제거율(%)	흡착 후 농도(μ M)	제거율(%)
준설퇴적물	17.70	82.4	17.93	82.1
준설퇴적물 + MgO	86.2	13.8	0.087	99.9
준설퇴적물 + CaO	118	-	4.27	95.7
열처리한 준설퇴적물	17.8	82.2	34.7	65.3
열처리한 준설퇴적물 + MgO	112	-	0.680	99.3
열처리한 준설퇴적물 + CaO	126	-	1.02	99.0.
K황토	22.7	77.3	0.040	100
K황토 MgO	103	-	0.610	99.4
K황토 CaO	144	-	4.51	95.5
열처리한 K황토	31.9	68.1	49.9	50.1
열처리한 K황토 + MgO	103	-	-	-
열처리한 K황토 + CaO	103	-	0.560	99.4
M황토	31.8	68.2	0.420	99.6
M황토 MgO	116	-	0.950	99.1
M황토 CaO	125	-	0.840	99.2
열처리한 M황토	20.7	79.3	50.47	49.5
열처리한 M황토 + MgO	101	-	0.350	99.5
열처리한 M황토 + CaO	102	-	0.460	99.5

㉔ 흡착 반응속도

흡착 반응속도 실험이 진행되는 동안, 용액의 온도는 비교적 일정하게 유지되었다(25℃). NO_3^- , PO_4^{3-} 의 흡착 반응속도에 대한 결과가 그림 3-2-130과 그림 3-2-131에 나타나있다. 준설퇴적물에서의 흡착 반응은 비교적 빠르게 일어났다. 흡착되는 속도는 처음 10분 동안 급격하게 증가하며, 이후 거의 평형상태에 도달했다. 평형상태에서 초기 NO_3^- 의 65%(100uM), 30%(10mM) 정도가 준설퇴적물 표면에 흡착되었고, 초기 PO_4^{3-} 의 87%(100uM), 47%(10mM) 정도가 흡착되었다.

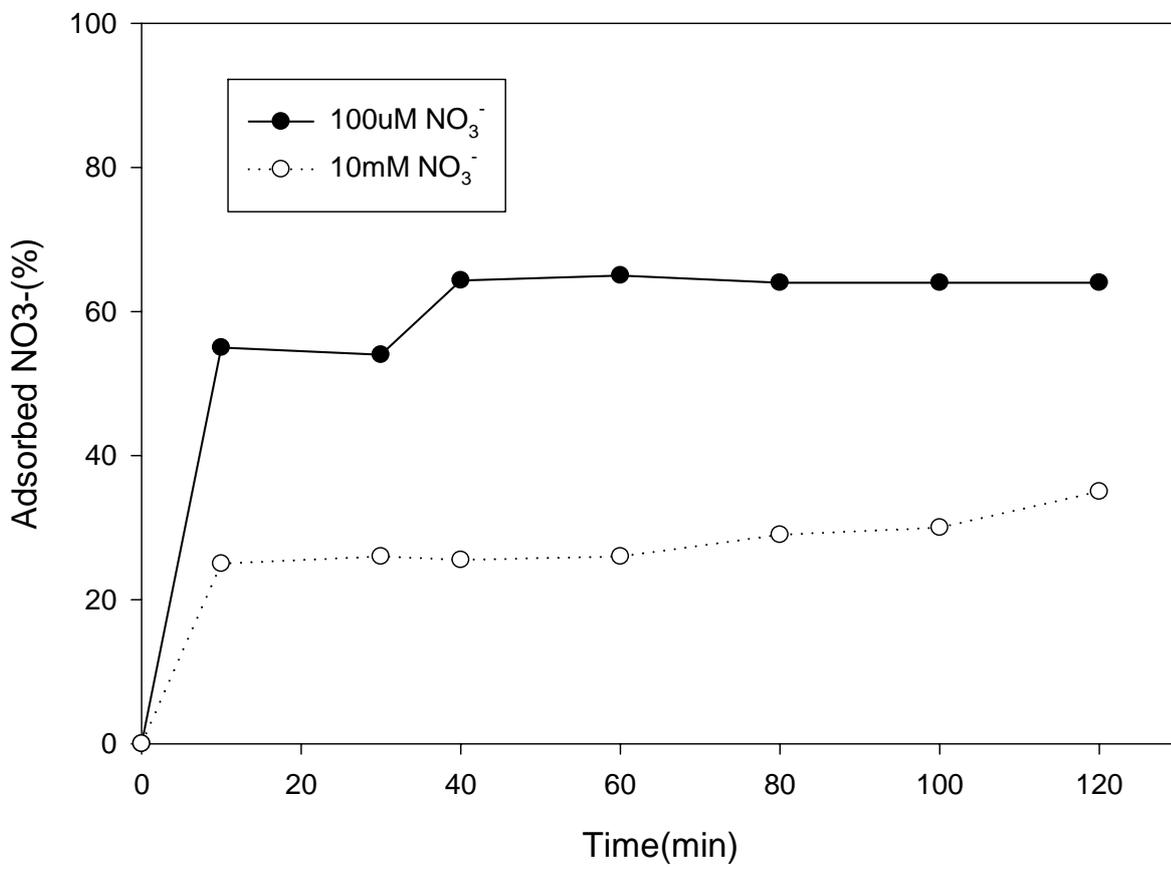


그림 3-2-130 준설퇴적물에서의 NO₃⁻ 흡착반응 속도

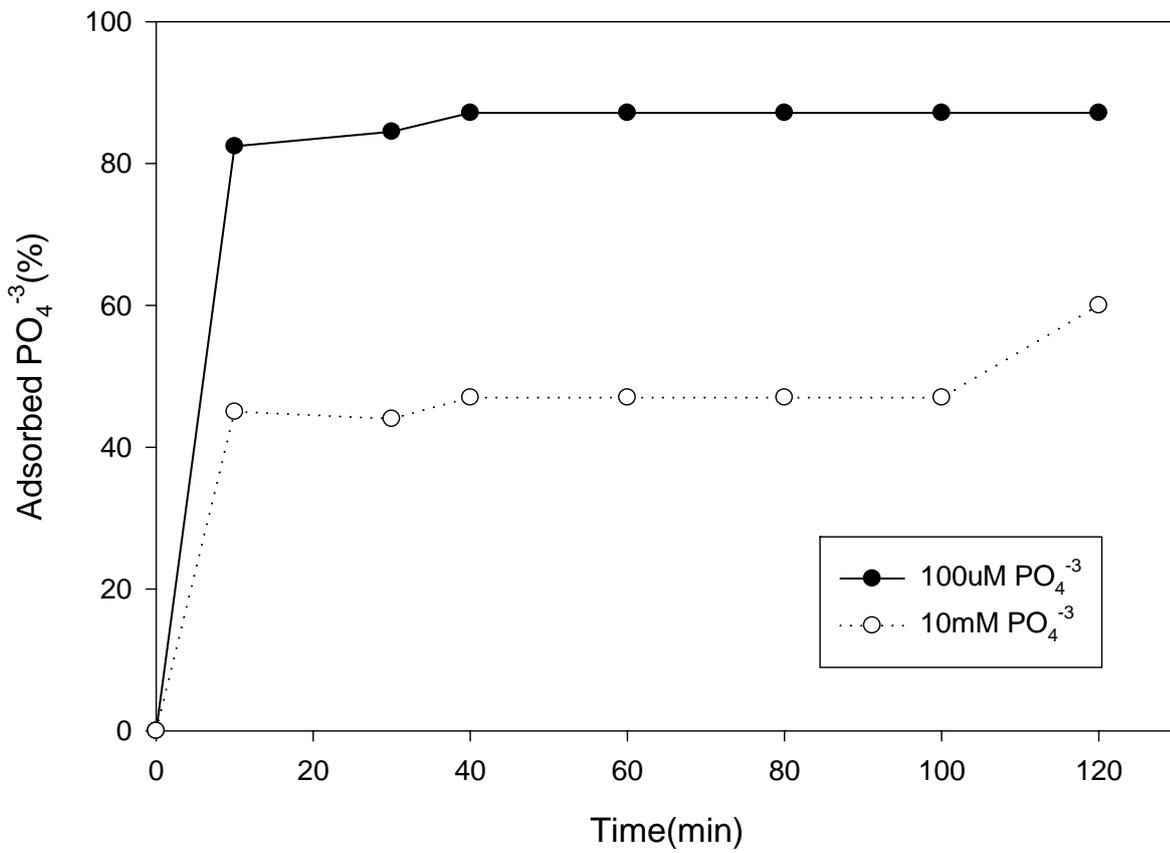


그림 3-2-131 준설퇴적물에서의 PO₄³⁻ 흡착반응 속도

㉔ 등온흡착

등온흡착 실험결과를 그림 3-2-132과 그림 3-2-133에 나타내었다. 모든 실험조건에서 NO_3^- , PO_4^{3-} 용액의 농도가 증가함에 따라 흡착된 양이 증가했다. 등온흡착 실험결과를 Langmuir, Freundlich 식에 적용했을 때, 아래 Freundlich 식을 잘 만족한다는 결과를 얻었다.

$$C_s = m C_w^n \quad \text{or} \quad \log C_s = n \log C_w + \log m$$

여기서, C_s 는 단위 시료질량당 흡착된 NO_3^- , PO_4^{3-} 의 양(mmol/kg)이며, C_w 는 평형상태 도달이 후 용액에 남아있는 NO_3^- , PO_4^{3-} 농도(mmol/L)를 나타낸다. m 은 Freundlich 상수이며, n 은 비선형도이다. 이때 Freundlich식과의 상관계수(R^2)는 0.99 이상이었으며, 이것은 시료 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. 여기서 실험결과는 점으로 표시했고 Freundlich식으로부터 얻은 결과는 선으로 표시했다.

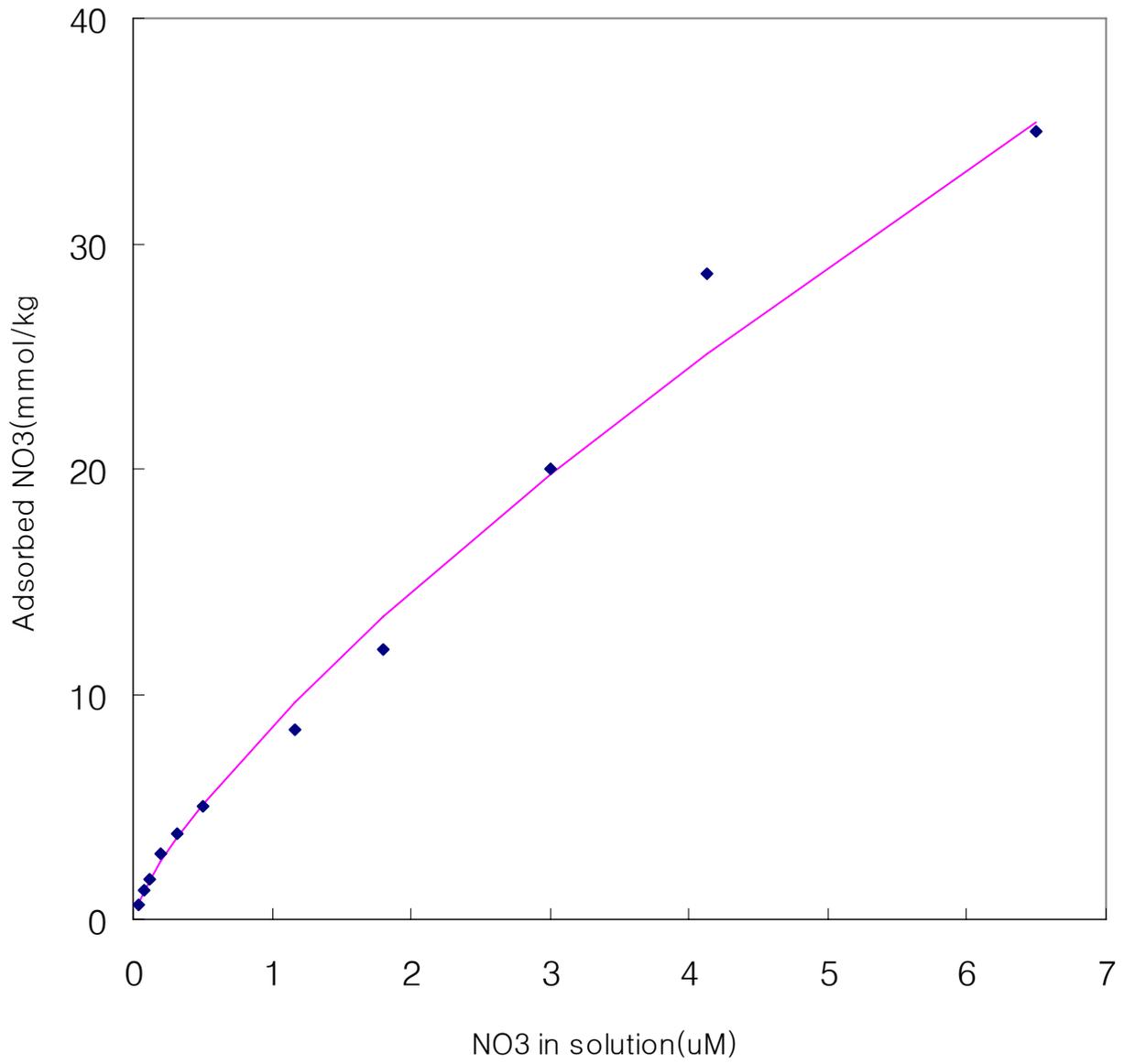


그림 3-2-132 준설퇴적물에서의 NO_3^- 등온흡착

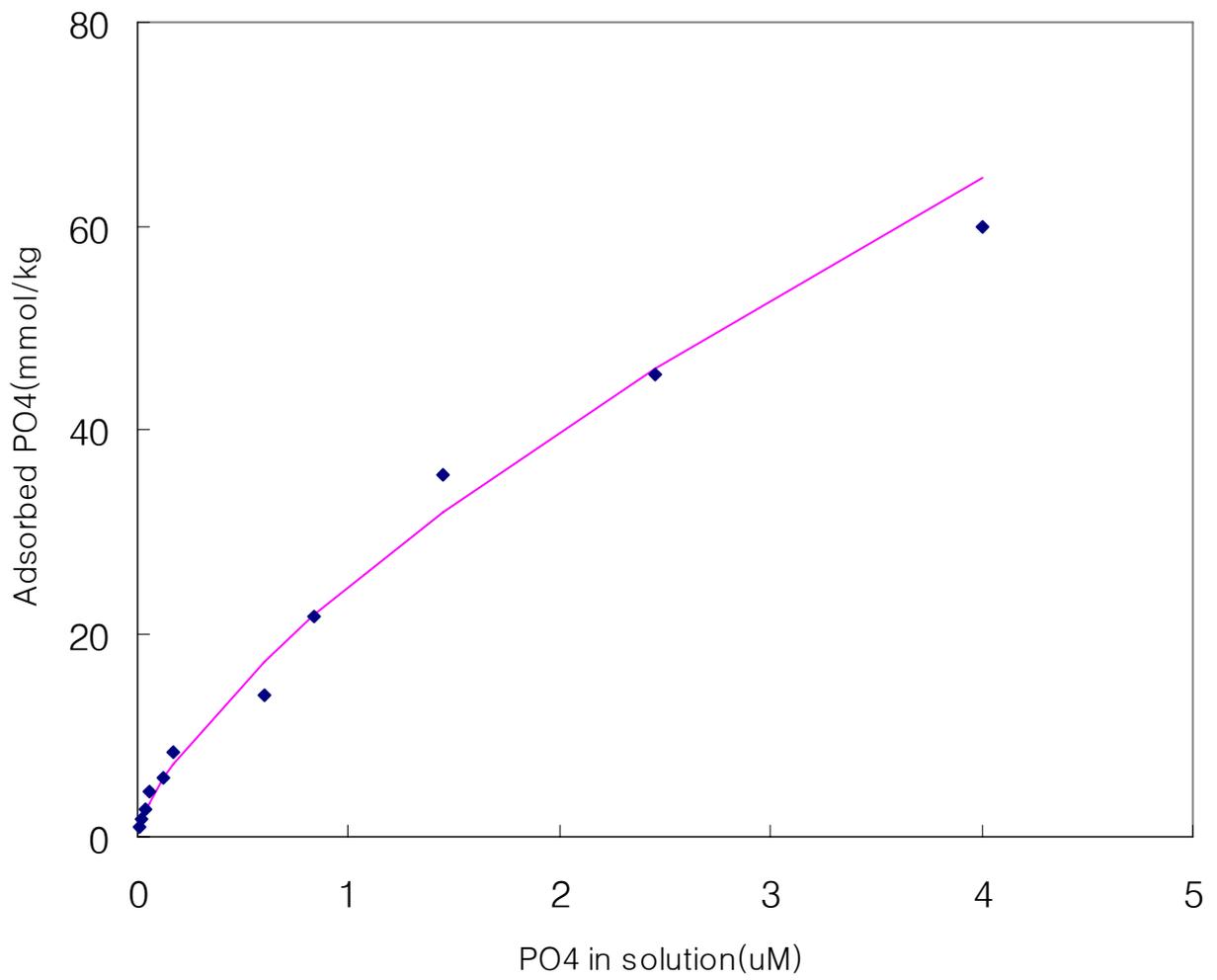


그림 3-2-133 준설퇴적물에의 PO_4^{3-} 등은흡착

㉞ pH에 따른 흡착특성 변화

NO_3^- , PO_4^{3-} 의 흡착반응에 대한 pH 영향을 다양한 초기 NO_3^- , PO_4^{3-} 농도에서 살펴보았다. 시료 용액의 pH에 따라 시료 표면의 전하는 변하기 때문에 넓은 pH 범위(2~12)가 선택되었다. pH에 따른 흡착 변화 결과를 그림 3-2-1134과 그림 3-2-135에 나타내었다. pH에 따른 흡착 변화 결과에서 pH에 따라 흡착효율은 큰 차이를 보이지 않았다.

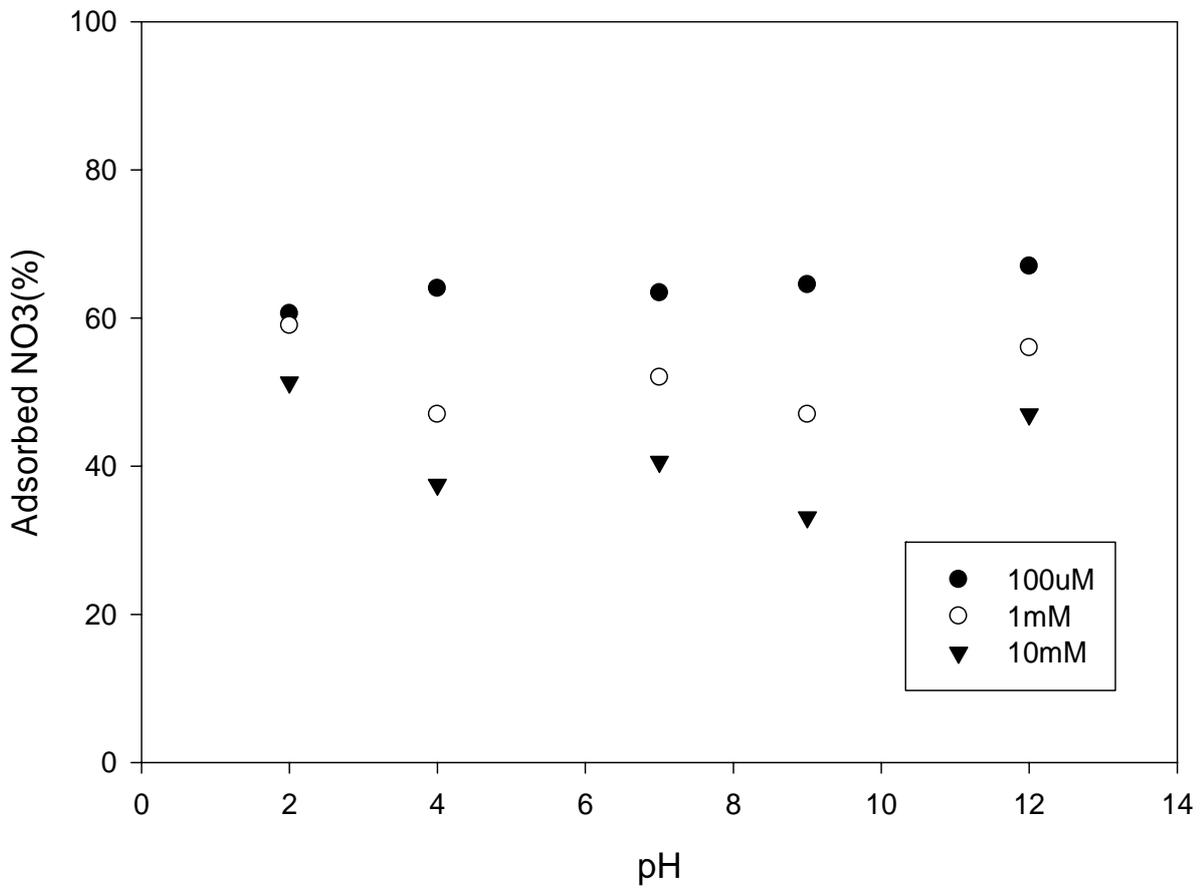


그림 3-2-134 세 가지(100uM, 1mM, 10mM)의 NO₃⁻ 초기농도에서 pH 변화에 따른 흡착율의 변화

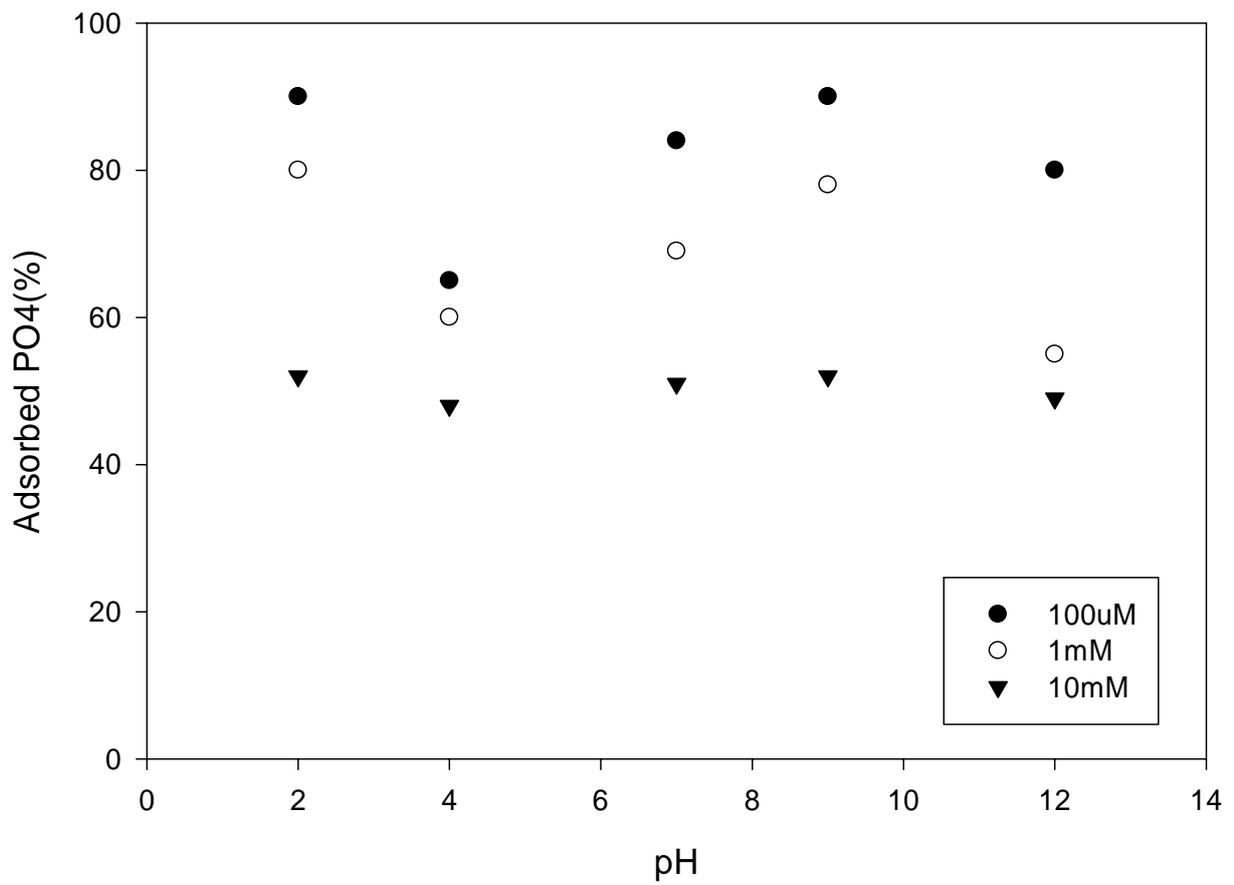


그림 3-2-135 세 가지(100uM, 1mM, 10mM)의 PO_4^{3-} 초기농도에서 pH 변화에 따른 흡착율의 변화

(2) 개질된 준설퇴적물의 해양 생물 위해성 평가

(가) 준설퇴적물의 해양생물 위해성 평가

① 실험 대상 준설퇴적물의 독성학적 특성

본 연구에 사용한 준설퇴적물의 유기오염물질은 성상 조사에서 나타내었다. 앞에서도 언급했듯이 실험에 사용한 준설퇴적물의 total polyaromatic hydrocarbons 함량은 363.09 ng/g dw였고, dioxins은 1197.63 ng/g dw, 그리고 LDPCB는 0.13896 pg TEQ/g 이었다. PAH에 대해서는 POP로서 연구범위가 넓은 benzo(a)pyre (BaP)는 20 ng/g dw로 비교적 오염치를 나타내고 있었다. Geffard et al. (2002a,b, 2003,2004)은 저질오염물질 중 PAH를 기준으로 참굴 유생에 영향을 미치는 일련의 연구를 실시하였는데, 연구결과 참굴의 초기생활사에 미치는 농도가 저질추출물 총량 30 ng/g 이상에서 유생에 영향을 미친다고 보고한바, 본 연구에서의 저질 추출물은 총량 363 ng/g을 보여 실험대상저질로서 충분한 조건을 갖추고 있음을 보여주고 있다. LDPCB의 경우 0.13896 pg TEQ/g이나 dioxin은 1197 ng/g을 보여 위해성 평가대상으로는 적격했다. 특히 dioxin은 일반적으로 성체의 성숙과 발생에 영향을 미치는 요인으로 널리 알려져 있어, 본 연구에 사용된 준설퇴적물이 생물 위해성 평가 조건을 갖추고 있음을 나타내고 있다.

② 준설퇴적물이 양식생물 배발생에 미치는 위해성

그림 3-2-136는 저질 추출물의 각 농도(원액에 대한 비율)별, 노출기간별 참굴유생의 배발생에 미치는 영향을 조사한 것으로, 영향의 결과는 D-유생시 정상적인 발생개체 (His et al., 1997)의 출현정도 표시하고 있다. 본 그림에서 참굴의 유생은 최소한 배발생기간에 걸쳐서는 노출 시간보다는 노출농도에 더 큰 영향을 받는다는 것을 보여주고 있다. 조사대상의 저질 추출액을 실험실에서 사육하여 성숙시킨 참굴 (Pacific oyster, *Crassostrea gigas*)의 배우체를 stripping method (NFRDI, 1997)에 의해 추출하고 수정후 배발생의 영향을 보았다(그림 3-2-136). 배발생에 미치는 영향을 D형 유생의 정상적 발생에 맞추어 전반적으로 평가할 때, 저질 추출물이 20%에 있을 때는 5분 노출로서는 유의한 차이를 보이지 않았고, 50%이상에서는 노출 후 조사시점부터 곧바로 유의한 차이를 보였다 ($P < 0.01$). 보다 자세한 유해 profile에서 20%는 노출 10분부터 유의한 차이를 보이기 시작했고 ($P < 0.01$), 이후 영향권 내에 있음을 보여주고, 100% 조건에서는 실험직후부터 거의 전량 기형출현을 보여 주고 있다. 반면 50%에서는 10분 노출 이후부터 거의 대부분의 개체가 기형을 보이고 있음을 보였다.

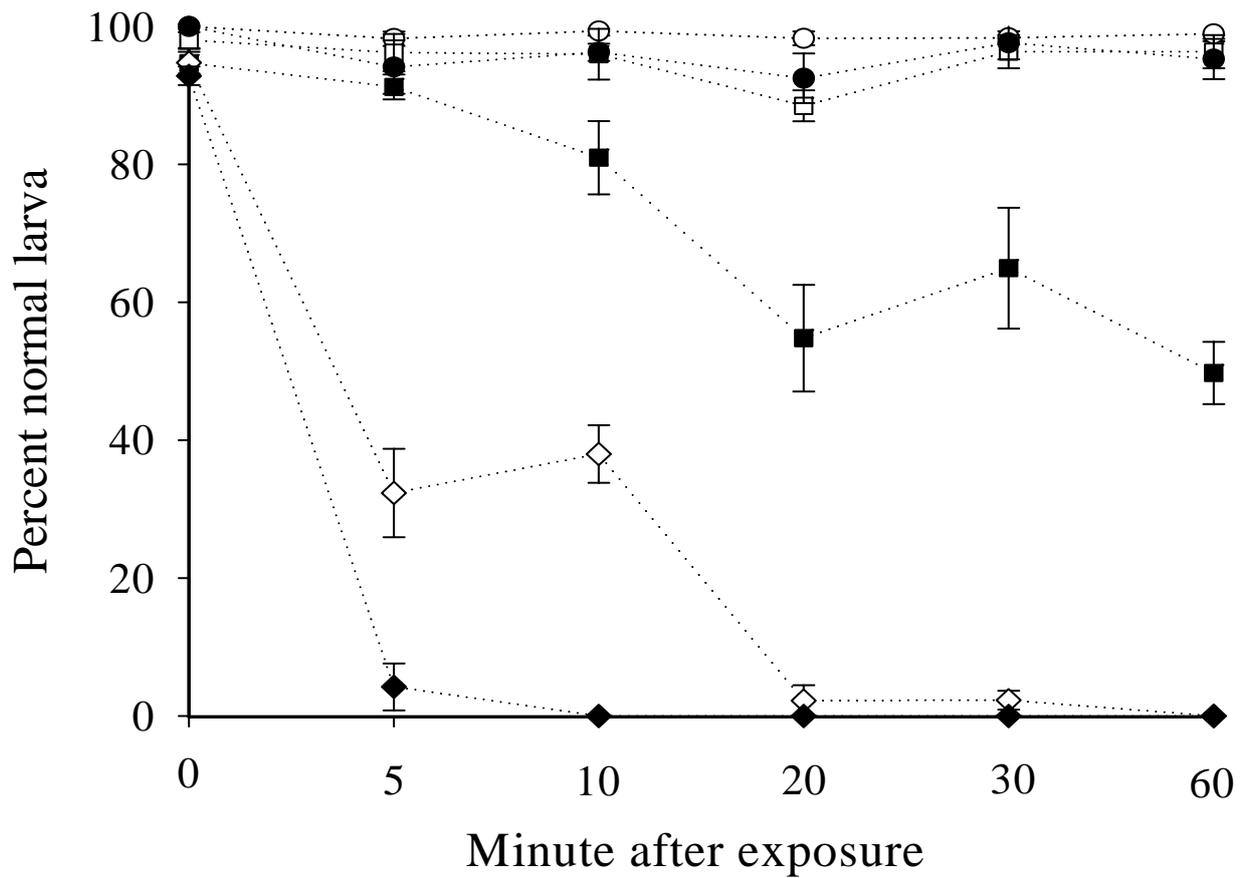


그림 3-2-136 노출기간별에 따른 참굴 유생의 배발생에 미치는 영향
 (○: control, ●: 저질추출액 5%, □: 저질 추출액 10%,
 ■ 저질 추출액 20%, ◇: 저질 추출액 50%, ◆저질 추출액 100%)

③ 준설퇴적물이 양식생물의 생식에 미치는 위해성

많은 패류에 유해물질의 생체내 축적은 지속적으로 나타나며, 본 연구에서는 농도별로 상한치가 있어 kinetic profile은 plateau를 형성하고 있었다(그림 3-2-137). 즉 고농도에서는 초기 상한치를 보여 이후 소위 steady state concentration의 양상을 보였다. Steady state concentration의 강도와 지속시간은 환경독성학의 연구에서 생물의 생리적 저해에 미치는 중요한 요인으로 알려져 있다. 생체의 kinetics를 기초로하여 생리적 반응을 혈액세포의 전자적 활력특성인 NRR을 측정하였다(표 3-2-20). 참굴은 BaP의 축적과 배설에서 나타나는 유사한 형태로 생리적 활성화에서 현저한 차이를 보였다. 대조구에서 131인 NRR 수치가 노출 4주 후 101로 나타났는데 이것은 양식생물의 사육스트레스에서 기인한 것으로 판단되고 있었다. 이러한 수치를 기준으로 BaP 농도가 가져다주는 생리적 스트레스를 평가했을 때, 오염물질의 농도에 비례하는 경향을 뚜렷이 보였다. 그러나 생물의 축적농도가 일정시간에 이르면 뚜렷한 차이를 보이지 않았는데, 가령, 노출 3 주후의 농도는 상위 두 실험구에서 차이를 보이지 않는 특성을 보이지 않았다. 그럼에도 불구하고, 생물의 생리적 열성화는 노출 농도에 상응하여 진행되는 양상을 보였다. 즉, 대조구의 초기값 131은 50실험구에서는 측정 시점 당 126, 132, 106, 110, 92 를 거쳐 최종 83로 나타나, 점차 생리적 활성도가 감소하는 현상을 보였다. 이러한 현상은 농도가 증가할수록 더욱 현저하여, 가장 높은 농도에서는 107, 63, 57, 57, 54를 거쳐 40으로 나타나, 생리적 열성화가 현저함을 보여주고 있다. 흥미로운 점은 elimination kinetics에서 발견되는데, 일단 스트레스를 받아 생리적 열성화가 진행된 후에는 정상적인 조건에서도 회복이 불가능하다는 점이다. 전체적으로 볼 때, 유해물질에 대한 생물의 위해성을 생물의 kinetics과 연관하면, 초기에는 축적농도와 관련됨을 보이나, 이후 steady state concentration 시점에서는 노출농도의 강도와 기간에 의해 결정됨을 암시하고 있다는 결론을 내리게 하고 있다.

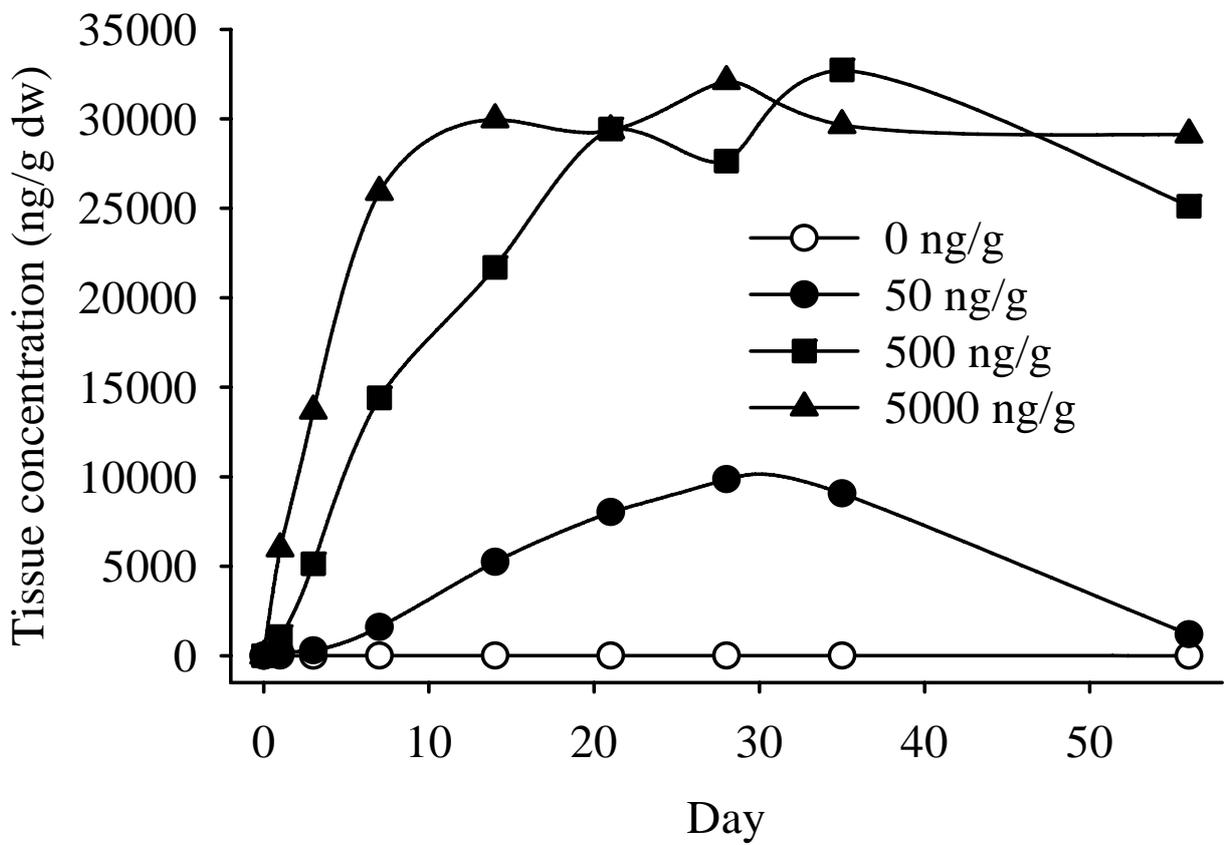


그림 3-2-137 참굴의 BaP kinetics (bioaccumulation & elimination)

표 3-2-20 참굴 (*Crassostrea gigas*)이 유해물질에 의해서 받는 생리적 스트레스 수치

(Neutral Red Retention)

Bap Conc. (ppb)*	Day after exposure							
	0	1	3	7	14	21	28	D28**
Control (0)	131 (6.06)	127 (6.31)	128 (5.61)	123 (8.49)	120 (6.80)	108 ⁺ (18.69)	101 (6.94)	89 (5.59)
50	-	126 (3.72)	132 (9.06)	106 ⁺ (20.21)	110 (8.66)	92 ⁺⁺ (7.65)	83 (7.63)	78 (10.58)
500	-	124 (7.64)	83 ⁺ (15.03)	67 ⁺⁺ (7.64)	70 (5.74)	68 (4.93)	57 (6.91)	53 (5.00)
5000	-	107 ⁺ (10.42)	63 ⁺⁺ (15.28)	57 (2.89)	57 (5.77)	54 (10.41)	40 (11.53)	39 (6.25)

*Benzo(a)pyreneconcentration of vectoring algal culture. Twenty liters of which was supplied to 80 L of oyster culture to make 100 L of total culture volume during the alga-vectored chemical exposure, using *Tetraselmis suecica*, *Isochrysis galbana*, and *dpHaeodactylum tricornutum* pre-exposed to the chemical concentrations for 24 hr. ** D represents day after depuration.

+ First appearance of statistically significant decrease from control ($P < 0.05$) in the Sigma Plot Software. ++ First appearance of statistically significant decrease from control ($P < 0.01$).

④ 저질이 양식생물의 유생성장에 미치는 위해성

그림 3-2-138는 정상모체로부터 기원한 배우체로부터 인위적 수정 후 각 실험구별로 생존율을 보이고 있다. 본 실험의 결과는 저질기원 유해물질이 생물에 미치는 영향은 발생과정에 더 많은 영향을 미친다는 것을 보이고 있다. 즉, 정상개체 발생율과는 달리, 20% 추출물에서는 대조구, 5%, 10% 실험구와 전체적으로는 유의한 차이를 보이지 않고 있음을 말하고 있다. 또한 100% 실험구에서도, 최종 30% 정도의 생존율을 보이고 있다. 이것은 양식학적으로 볼 때 상당한 의미를 가진다. 다시 말해, 저질유해물질이 생물에 미치는 영향은 생체의 폐사보다는 비정상개체의 출현에 더 많은 영향을 미친다고 결론을 내릴 수 있게 하며, 나아가 유해물질에 노출된 생물은 자연개체군의 형질을 저하시키는 데 기여한다고 판단할 수 있게 하기 때문이다. 이러한 생태적(양식생태 포함) 위험성을 더욱 조사하기 위해 초기 생활사 이후의 유생에 대해서 연구가 필요하다. 그림 3-2-138의 조사항목이 유생의 생존(D형유생)에 있으며, 생존은 정상개체 및 비정상개체를 모두 포함 하였다. 저질유해물질의 환경생태학적 및 양식학적 잠재 위험성을 확인하기 위해서 후기 유생성장에 미치는 영향에 대한 연구가 보충되어야 할 필요성이 있다. 그림 3-2-138는 참굴의 유생성장에 미치는 유해물질의 영향으로, 양식시 인공종묘생산의 부착기유생전까지를 조사하였다. 본 실험에서 가장 중요한 부분은 저농도의 오염물질에 노출된 모패에서 유래한 유생은 초기성장이 오히려 높은 수치를 보이는데 있다. 이러한 결과는 유사한 방법에서 일관된 결과로 나타나는데, 가장 유력한 해석은 오염물질에 의한 생물대사 활력이라고 볼 수 있다. 일반적으로 생물은 유해오염물질에 대한 자체방어수단을 갖추고 있으며(Bard, 2000), 대표적으로 ATP를 소모하는 유해물질 제거방법으로 P-glycoprotein이 매개하는 펌핑 시스템구축에 의한 MXR 구축이 있고, 이후 지속적이거나 과도한 양에 노출될 경우 세포내 기작으로 cytochrome P450에 의한 수화작용에 이른다. 본 과정에서 생성된 대사물은 전반적으로 모체에 비해 독성이 증가하거나, 제2의 독성을 유발하므로, 자체방어수단으로 소위 “intracellular defense mechanism”을 형성하게 된다. 본 기작을 통해 생체는 전반적인 효소활성을 유발할 것으로 평가되며, 이 과정에서 유생의 성장과 발생이 진행된다고 볼 수 있다. 또한 제2단계 수단으로 Glutathione-S-Transferase에 의해서 매개되는 conjugation 반응이 있으며, 이러한 과정은 생체가 소량의 오염물질에 노출될 때 일어나는 반응이며, 어느 정도 생물체의 전반적인 활력을 유발한다고 평가된다. 그럼에도 불구하고 본 연구에서 나타나는 바와 같이 지속적인 경우 시간적 거리를 두고 생리적 열성화가 진행될 수 있음을 보여주어, 지속적인 저질오염의 생태계에 미치는 심각성을 보여주고 있다. 이상의 결과는 이후 유생의 부착에도 나타나고 있다.

그림 3-2-139의 경우는 미성숙 참굴의 성체에 대해서 실험실에서 BaP를 0, 50, 500, 5000

ng/g BaP에 사육된 먹이생물을 NFRDI 먹이생물 사육기준에 의해 4주간 급이함으로서 노출을 시키고, 이어서 성숙을 유도하여 stripping method에 의해 배우체를 추출하고, 이후 사육실험을 함으로서 BaP 농도가 유생 성장에 미치는 영향을 평가한 것을 나타내었다.

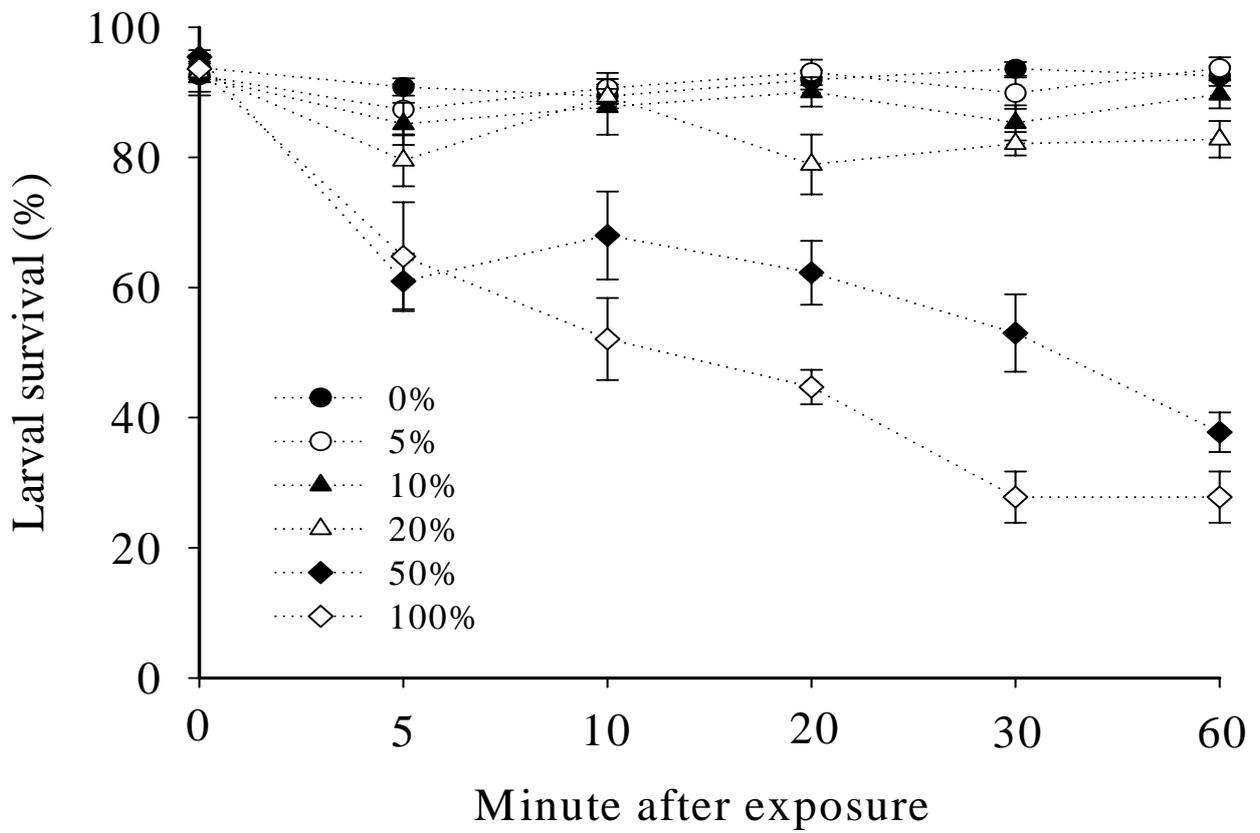


그림 3-2-138 참굴유생(*Crassostrea gigas*)의 생존에 대한 준설 퇴적물에서 추출한 오염물질의 독성학적 효과

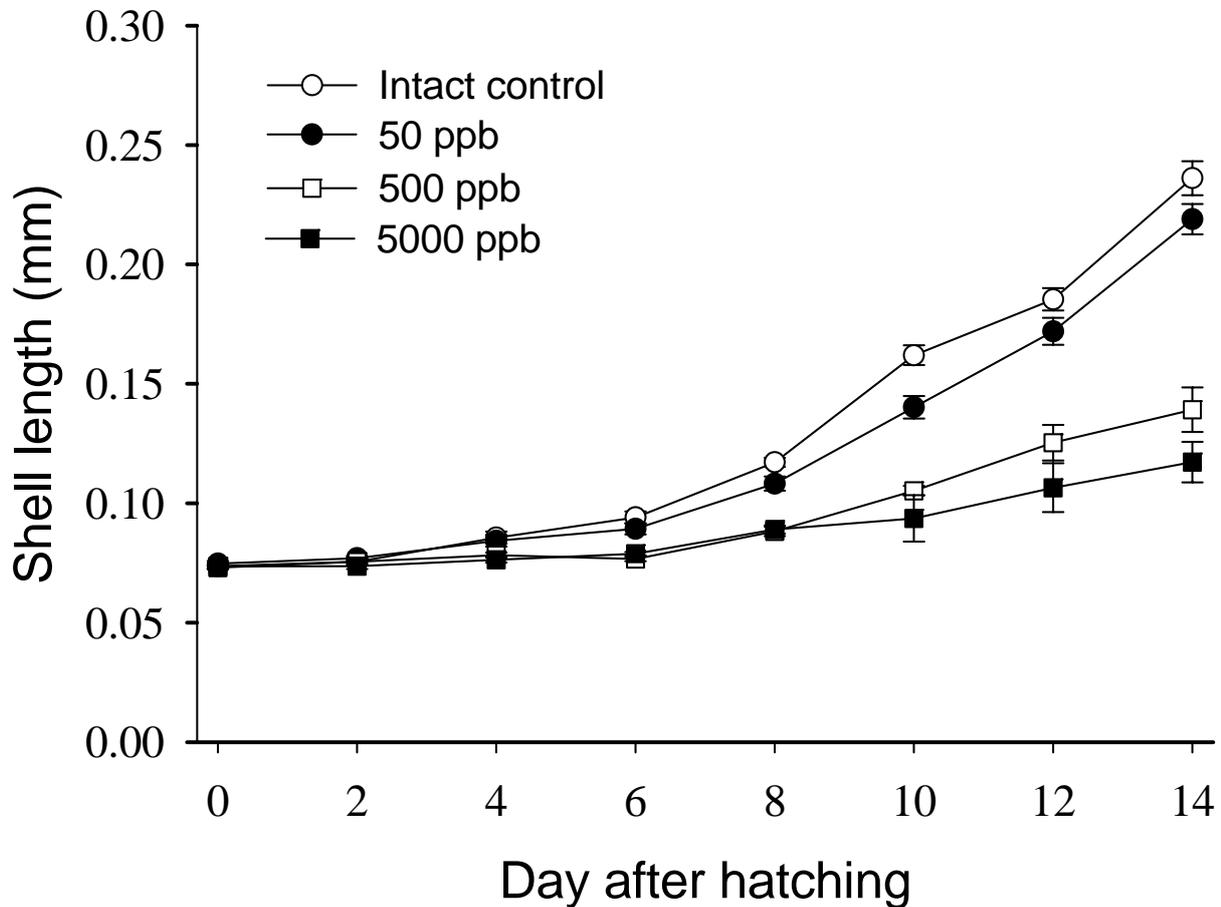


그림 3-2-139 Larval growth of *Crassostrea gigas* from different spawners stressed with different concentrations of benzo(a)pyrene for 28 days and then conditioned for maturation-induction without the chemical for another 28 days. (For the benzo(a)pyrene treatment to the oyster, concentrations of the chemical were exposed to the spawners by "algal vectoring method" in which the spawners were fed 3 species of algal foods grown under 4 concentrations of benzo(a)pyrene, 0, 50, 500, and 5000ppb. Maturation of the spawners was gained by raising temperature to $25 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ from the previous temperature regime of 20°C . The culture of the oyster larvae continued until first appearance of an eye-spotted larva from any cultures.)

(나) 개질된 준설퇴적물의 해양생물 독성

① 실험생물의 성장조건

퇴적물의 독성을 연구하는 데에서 퇴적물의 elutriate를 통한 실험은 유용한 정보를 제공해 주는 수단으로 생태독성학의 연구에서 시도되고 있다 (Geffard et al., 2002 a,b; Geffard et al. 2003, 2004). 참가리비 유생을 대상으로 독성실험 또는 특정화합물에 대한 위해성 평가를 할 경우 실험생물의 설정은 특히 중요한 요소이다 (His et al., 1997). 이러한 이유는 실험생물이 생리적으로 내부 스트레스를 받을 경우, 실험외적인 요인에 의해서도 쉽게 영향을 받아 실험치에 의한 스트레스 산정에 예러가 발생할 가능성이 높기 때문이다. 따라서 실험에 앞서 생리적으로 건강한 생물을 확보하는 일은 위해성 평가 실험에서 극히 중요한 요인이 된다. 표 3-2-21은 참가리비를 실험하기 위한 실험생물 설정과 관련된 성장을 보여주고 있다. 본 실험에서는 실험생물의 설정을 완성하기 위한 총 소요기간은 19일 이었다. 보통의 경우 동일한 조건에서 약 20 또는 21일이 소요되는바 약 1~2일이 단축된 결과를 보였다. 본 실험에서 최초 안점이 출현한 시기는 18일 쯤이었으나, 가용범위인 10% 이상 (본 조건에서는 10%를 기준으로 하여 실험생물로 사용하였음)을 보이는 시점이 19일 쯤로 나타나, 통상의 경우보다 기간이 단축됨을 보였다. 기간의 단축은 곧바로 생물의 활력 (viability)을 나타낸다고 단정할 수는 없다. 그러나 본 실험에서는 최종 생존율이 15%로서 보통의 경우보다 약간 높았고, 또한 유생의 활력저하 요인인 원생동물감염 (섬모충류 감염)이 현저히 낮았다. 이러한 조건은 생물성장에 대한 호조건임을 암시하여, 전체적으로 볼 때 본 실험에서는 생리적 활력이 높은 실험생물을 설정하는 데 문제가 없었음을 알 수 있었고, 이것은 다시 본 실험의 전제조건인 실험생물의 설정이 적합함을 보여 주고 있다.

표 3-2-21 참가리비 실험생물의 사육기간중 성장 및 생존율

측정항목	D-larvae 이후의 경과일수							
	0	3	6	9	12	15	18	19*
개체수 (x10 ⁴)	500	486 (5.6)	348 (33.4)	275 (23.9)	243 (12.4)	199 (11.2)	143 (22.1)	79 (14.3)
생존율 (%)	100	97.2	69.6	55.0	46.8	39.8	28.6	15.8
성장 (mm)	76 (3.6)	86.0 (4.8)	97.9 (6.7)	142.6 (7.5)	199.3 (8.0)	218.6 (9.4)	246.3 (7.8)	251.4 (8.9)
감염율 (%)	0	0 (0)	0 (0)	2.5 (0)	3.2 (0.1)	3.9 (0.2)	4.2 (0.2)	6.0 (0.4)

② 비처리 (非處理) 퇴적물이 유생의 key stage에 미치는 위해성

그림 3-2-1140은 처리하지 퇴적물의 양식생물에 대한 위해성을 보여주고 있다. 여기에서 Con은 저질의 첨가없이 사육수만으로 사육한 결과를 보이고 있다. Con의 실험결과 사육자체 및 생물고유의 intrinsic stress에 의한 스트레스 결과치는 시간의 경과와 더불어 100, 100, 89.67, 58.67, 25.3, 그리고 4.3%로 나타났다. 이러한 결과는 독성실험에서 노출 후 독성스트레스에 의한 생물의 섭이활동이 달라질 수 있다는 점에서 실험의 에러를 최소화하기 위해서 급이를 하지 않았다는 점과 또 실험용기가 소형이었다는 점에서 오는 자체적 스트레스의 결과로 판단된다. 실험구는 Con에 비해서 직접적인 스트레스를 주는 것으로 나타나고 있다. 이러한 스트레스는 농도별로 뚜렷한 차이를 보이고 있음을 보이고 있다. 특히 실험농도 75 및 100%에서는 사육후 10시간 이후부터 Con에 비해서 현저한 차이를 보이고 있으며 ($P < 0.01$), 실험농도 25 및 50%에서는 사육후 20시간 이후부터 비로소 유의한 차이를 보이고 있으나 ($P < 0.01$), 이미 상당한 차이를 보이고 있다. 노출40시간 이후는 전량 폐사하여, 우리나라 진해만 저질의 경우 처리하지 않았을 경우 심각한 저질독성을 보인다는 것을 보여주고 있다.

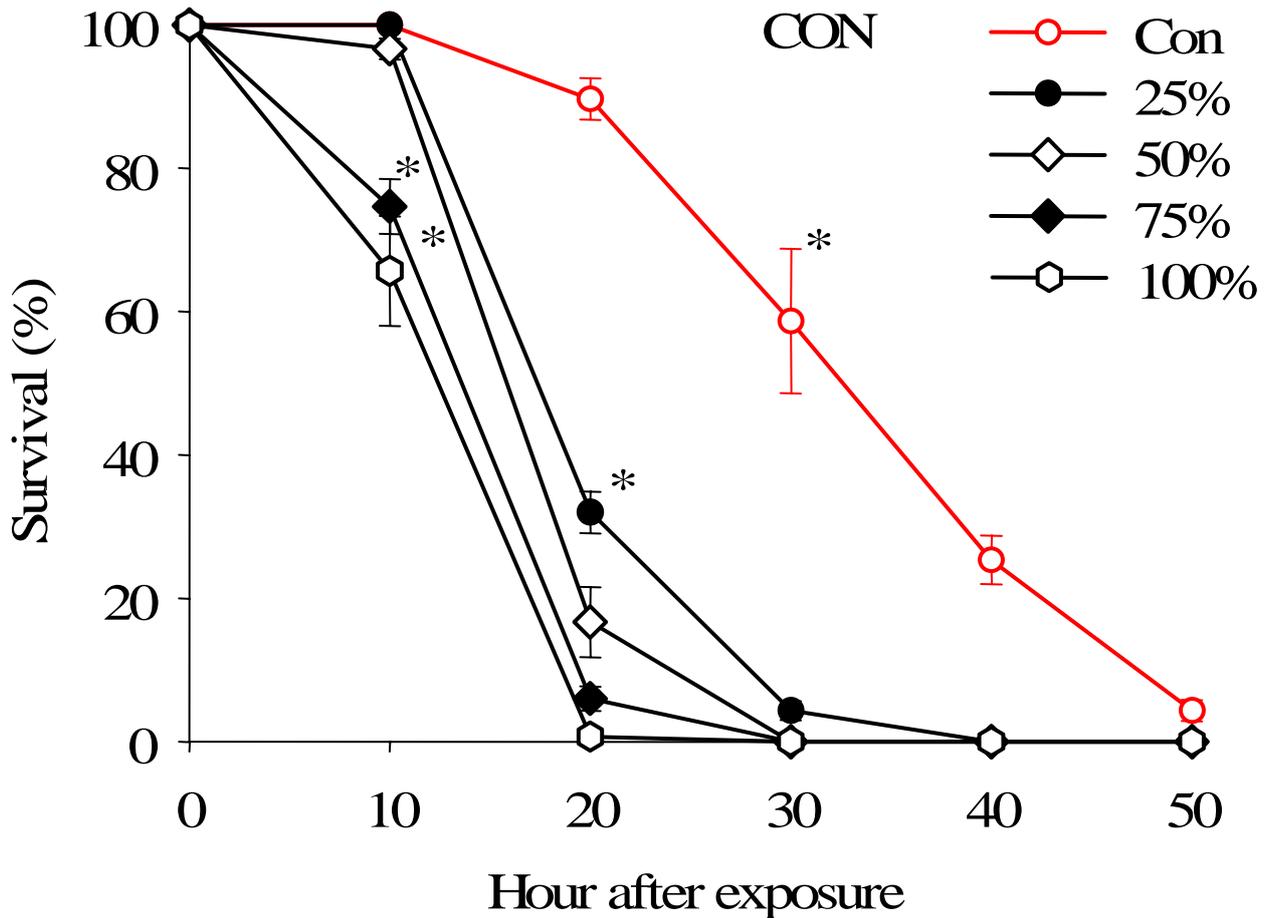


그림 3-2-140 무처리 저질의 농도별 참가리비 부착직전 유생에 대한 생물 위해성. (100% 저질은 elutriate 제작과정에서 처리된 분말저질 20 g에 여과멸균해수를 넣어 200mL로 만든 후 상온에서 2시간 방치후 용출시킨 후 진공여과 시킨 후 여과멸균해수를 첨가하여 전체의 용량이 200mL이 되게했을 때를 기준으로 함. *: 대조구로부터 처음으로 통계학적 유의성을 보이는 수치 또는 대조구 자체가 처음으로 통계적 유의성을 보임 ($P < 0.01$). 오차값: 평균 \pm SEM.)

③ 처리된 퇴적물이 유생의 key stage에 미치는 위해성

본 실험에서 처리된 퇴적물은 비처리된 퇴적물에 비해서 생물에 대한 위해성은 현저히 낮았다. 그림 3-2-141은 HT-ST 및 HT-YC 처리된 퇴적물의 생물 위해성을 보이고 있다. 유생의 생존율로 나타낸 HT-ST 처리된 위해성은 노출 후 10 시간에 각 실험구별 100, 100, 100, 100, 100%, 20분에 95, 100, 97, 94, 97%, 30분에 72, 75, 37, 13, 5%, 40분에 41, 15, 7, 3, 0, 그리고 50분에 9, 0, 0, 0, 0%로 나타났다. 특이한 사항은 HT-ST의 경우 초기 20분간은 무처리 대조구와 전혀 차이를 보이지 않았거나, 오히려 통계적 유의성 없이 약간 좋은 결과를 보여 주었다. 이러한 경향은 HT-YC 처리구에서도 유사하게 나타났다. HT-YC 처리구를 HT-ST 처리구와 같은 방법으로 비교했을 때, 위해성 수치는 10분에서 각 농도별 100, 100, 100, 100, 100%, 20분에서 95, 99, 98, 96, 98%, 30분에서 72, 61, 42, 8, 1%, 40분에서 41, 11, 3, 1, 0%, 50분에서 9, 0, 0, 0, 0%로 나타났다. 실험치의 결과분석에서 처리된 퇴적물이 비처리된 퇴적물에 비해 현저한 처리효과를 보였다는 점과 또한 사육수 실험구 (intact control)와 초기 어느 기간을 위해성에서 유의성 없거나, 또는 유의성 없이 실험구가 대조구에 비해 약간 높은 수치를 보인다는 사실은 생태독성학적 관점에서 상당한 의미를 가진다 (Jo et al., 2005). 유사한 결과를 Choy et al. (2005)의 보고에서도 발견할 수 있다. 이러한 현상은 독성생태학적으로 볼 때 특정화합물에 의한 독성적 특성 (toxicity) 이 현저하지 않다는 것을 의미하기도 한다. 이러한 해석을 더욱 뒷받침하는 결과는 본 실험에서 사육수 실험구 역시 실험구에서 독성이 증가하는 시점에서 유의하게 증가하고 있다는 점이다. 다시 말해, 실험구에서 위해성의 증가치는 상당부분 실험실 조건의 한계 (culture intrinsic)에서 비롯되었다고 볼 수 있다 (Choy et al., 2005).

본 실험에서 HT-ST 및 HT-YC 처리 실험구외에 처리방법에 따라 약간의 차이는 있으나, 전반적으로 처리된 퇴적물은 처리되지 않은 대조구에 비해 유의한 수치를 보였으며, HT 처리구는 생물위해성에서 유리한 결과를 보였다(그림 3-2-142). 이러한 사실은 해양생태계내의 생태독성학적 관점에서 볼 때, 전반적으로 HT 처리군에서 생물 위해성이 줄어들었다고 평가할 수도 있지만 생물 발생단계를 한정된 시점에서 볼 때 전체를 대변하는데 한계를 가질 수 있음을 배제할 수는 없다. 특정 화합물은 특정발생단계에 특이적으로 영향을 미칠 수 있기 때문이다. 본 실험에서 사용된 처리 퇴적물에 함유된 처리산물은 강제적으로 추출된 sediment elutriate를 대상으로 하였고, 또한 실험농도 (dilution) 최저치를 25%로 설정한 점은 실제 준설된 퇴적물이 생물에 미칠 수 있는 가능치보다 훨씬 높게 측정되어 있다는 점이다. 또한 잔류 처리제는 보통 소수성 (hydrophobic)이 강하므로 자연상태에서 직접적으로 이러한 수치 (dilution)에 결코 도달할 수 없는 수치이므로 퇴적물 처리결과물이 자연생태에 미치는 영향은 미미할 것으로 보

인 다. 미세영향 (microtoxicity)에 대해서는 추후 연구대상이 된다.

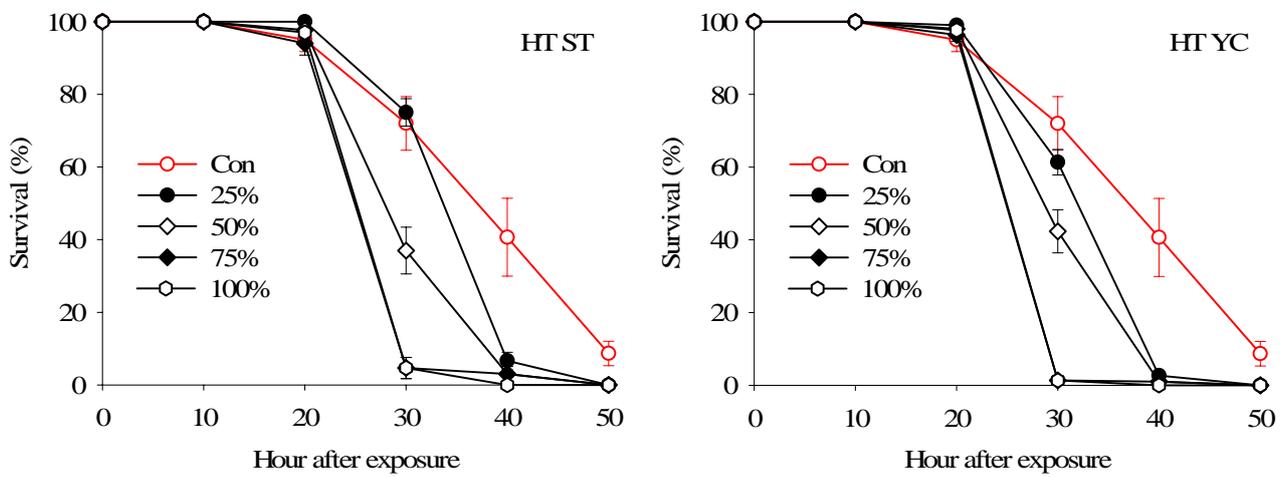


그림 3-2-141 저질을 HT-ST 및 HT-YC로 처리했을 시의 생물 위해성 수치. 저질의 elutriate 및 실험방법은 그림 5.77과 상동. 오차값: 평균± SEM

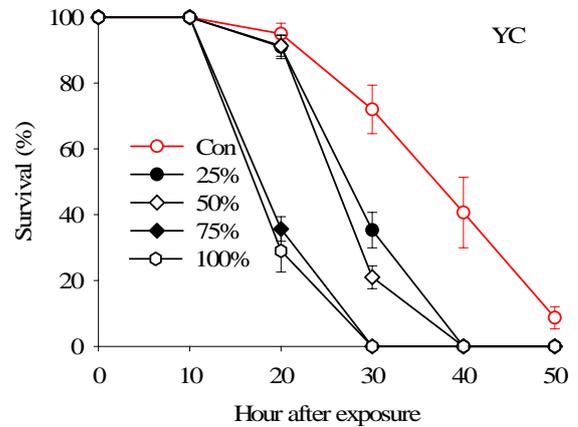
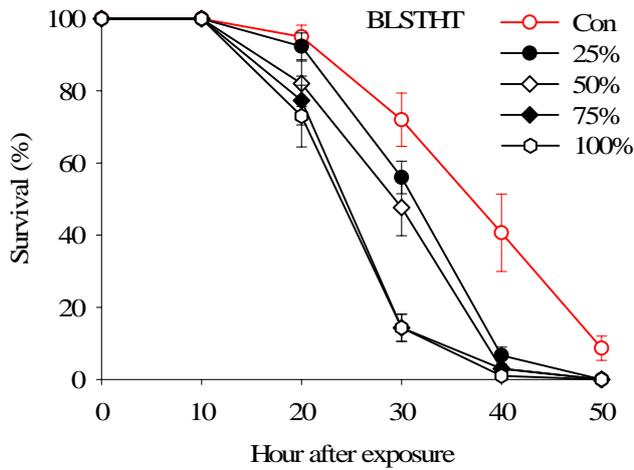
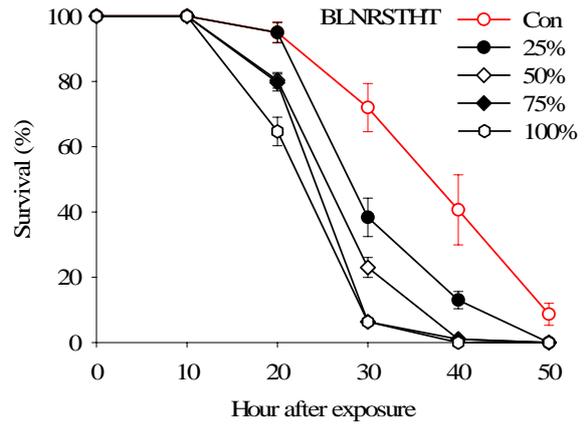
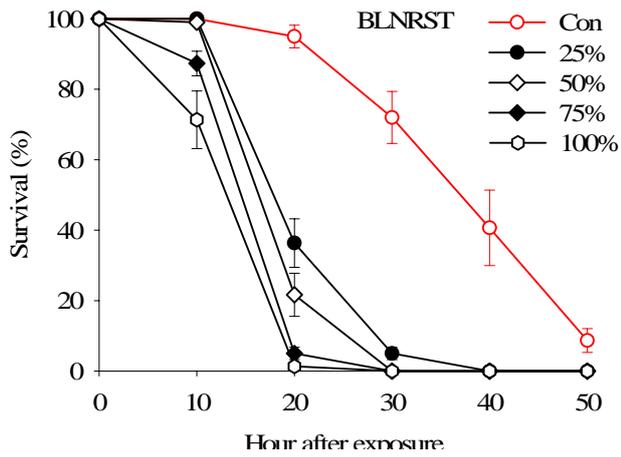


그림 3-2-142 저질처리 방법 중 HT 처리 및 YC 처리의 위해성 수치. 저질의 elutriate 및 실험방법은 그림 5.77과 상동. BL-NR-ST (좌상), BL-NR-ST-HT (우상), BL-ST-HT (좌하), YC (우하). 오차값: 평균±SEM

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제 1 절 연구개발 목표의 달성도

1. 연구개발 목표

가. 최종목표

본 연구는 연안어장 준설퇴적물내 함유된 유기물 및 중금속 등의 오염물질을 처리하고, 다양한 방법으로 개질하여 연안 수질 또는 저질 개선제, 적조 구제물질 등으로 친환경적인 재활용이 가능하게 함을 최종 목표로 하여 연구개발을 수행하였다.

나. 연차별 목표

본 연구의 목표를 효과적으로 달성하기 위하여 먼저 제 1차년도에는 어장 준설퇴적물에 함유된 유/무기 오염물질의 처리를 위한 단위기술과 오염물이 제거된 준설퇴적물의 재활용을 위한 개질, 생물 위해성 평가 등에 대한 연구를 수행하였으며, 제 2차년도에는 1차년도에 수행된 연구의 결과들을 바탕으로 하여 첫째 중금속의 생물침출 공정에서 배출되는 폐수의 처리, 둘째 준설퇴적물을 이용하여 얻어진 다양한 종류의 개질물을 대상으로 수질/저질 개선 및 적조제거에 대한 효능평가, 셋째 현장적용을 위한 해양 생물에 대한 위해성 평가 등에 대한 연구, 넷째 준설퇴적물에 함유된 유기물의 안정화와 중금속의 생물침출을 위한 공정의 실용화를 위한 주요 설계 및 운전인자에 대한 연구 등을 세부목표로 하여 수행하였다.

표 4-1-1 연차별 연구개발의 달성도

연구 수행 년차	연구세부계획	연구 달성도
1년차	○연안어장 퇴적물의 기초성상조사	① 진해만 연근해 어장 퇴적물의 물리/화학적 기초 성상(유/무기 환경오염물질 오염도 등) 조사 완료 ② 어장 준설퇴적물의 조대물질제거를 위한 체분리 연구 완료
	○연안어장 준설퇴적물의 유기물질 및 중금속 처리기술 개발	① 준설퇴적물의 유기오염물질 분해공정 개발을 위해 유기오염물질의 분해율에 대한 초음파 전처리, 식중 등의 영향평가 ② 유기물질의 안정화 및 숙성공정을 개발하기 위해 회분식 실험으로 슬러리상 안정화에 대한 lab-scale의 실험수행. ③ 중금속 침출공정개발을 위한 기초연구로서 회분식 생물침출 실험을 완료하였으며, 수정 연속회분식 생물침출공정을 고안하여 성능시험 수행
	○연안어장 퇴적물을 이용한 저질개선제 개발	① 처리된 연안어장 퇴적물의 재활용을 위한 기초연구로서 준설퇴적물의 표면 특성과 화학적 조성을 황토와 비교, 평가하여 수질, 저질 개선제로의 재활용가능성 검증 ② 연안 저질 또는 수질개선용 물질개발을 위해 열처리 등을 이용한 개질을 시도하였으며, 개질된 퇴적물의 연안 저질 또는 수질개선제로의 효능을 평가를 위한 기초연구 완료 ③ 참굴 등을 이용하여 오염된 준설퇴적물 및 연안 저질개선제의 생물 위해성을 평가하였음.
2년차	○생물침출 공정에서 배출되는 폐수의 처리에 대한 연구	① 고농도의 중금속과 유기물을 함유한 생물침출공정에서 배출되는 폐수의 처리를 위한 중화처리 및 연속식 음집침전공정에 대한 연구를 수행
	○연안 준설퇴적물의 개질을 통한 재활용연구	① 준설퇴적물을 이용하여 얻어진 다양한 종류의 개질물을 대상으로 적조제거에 대한 효능평가 ② 준설퇴적물을 이용하여 얻어진 다양한 종류의 개질물을 대상으로 질산염 및 정인산에 대한 흡착능 평가
	○준설퇴적물의 재활용을 위한 해양 생물 위해성 평가	① 참가리비를 이용하여 개질 처리된 다양한 종류의 준설퇴적물에서 추출한 물질을 이용하여 생물위해성을 평가
	○실용화연구(유기물안정화/숙성 및 중금속의 생물침출공정의 실용화연구)	① 준설퇴적물에 함유된 유기물의 연속식 안정화/숙성 반응기의 운전을 통해 현장에 적용 가능한 공정의 설계 및 운전을 위한 인자 확보 ② 중금속의 생물침출을 위한 반연속식 수정회분식 공정의 실용화를 위한 주요 설계 및 운전인자 확보

2. 연구개발 목표의 달성도 및 평가

가. 연구개발 목표의 달성도

본 연구는 “연안어장 준설퇴적물내 함유된 유기물 및 중금속 등의 오염물질을 처리하고, 다양한 방법으로 개질하여 연안 수질/저질 개선제, 적조 구제물질 등으로 친환경적인 재활용이 가능하게 함”을 최종목표로 하며, 연구 계획서에 명기된 연구내용을 중심으로 지난 2년간 심도있는 연구를 수행하였다. 먼저 연안어장 준설퇴적물의 물리화학적 특성 및 오염도 조사를 완료하였으며, 준설퇴적물에 함유된 유기물을 안정화/숙성시키기 위한 공정을 개발하였다. 또한, 준설퇴적물에 함유된 중금속을 제거하기 위한 생물침출공정 개발을 완료하였으며, 이 과정에서 발생하는 폐수를 방류수 기준이하로 처리하기 위한 연구를 일부 완료하였다. 유기오염물질과 중금속이 제거된 준설퇴적물을 열처리 등의 다양한 물리화학적인 방법으로 개질처리한 후 적조생물의 제거효율을 평가함으로서 적조 구제물질로 사용되고 있는 황토의 대용물질로 활용가능성을 평가하였다. 또한, 질산염 및 정인산에 대한 개질처리된 준설퇴적물의 흡착능을 평가하여 연안 수질개선제로의 활용가능성이 높음을 확인하였다. 개질처리된 물질들에 대하여 해양생물 위해성을 평가함으로서 적조 구제물질 및 연안수질개선제로 활용하기 위한 기초자료를 확보하였다. 자체평가 결과 당초 연구 목표에 대한 상기한 연구결과의 달성도는 110% 이상이었다.

나. 연구개발 평가의 착안점

연구개발 평가의 착안점은 연차별 연구개발 계획과 관련된 세부연구를 착안사항으로 하여 선정하였으며, 그 평가 척도를 점수로 배분하여 수행한 연구개발을 수치적으로 환산하여 평가할 수 있도록 하였다. 표 4-2-1에서 나타낸 것과 같이 연구개발 평가의 착안점 및 척도를 연차별평가와 최종평가로 구분하여 본 연구개발을 평가하였다.

표 4-2-1 연구개발 평가의 착안점 및 척도

구 분	평가의 착안점 및 척도	
	착 안 사 항	척 도 (점수)
1차년도 (2003 년)	○연안어장 퇴적물의 환경오염물질 오염도 및 준설퇴적물의 물리·화학적 특성 등 기초자료 조사	10
	○실험실 규모의 유기물 분해장치 제작, 중금속 처리공정장치	10
	○유기물질 제거공정의 최적 운전인자 연구	30
	○준설퇴적물 내 중금속물질의 효율적 처리기술 : 중금속 침출공정의 최적 물리화학적 조건 연구	10
	○연안 저질 개선제 개발 - 처리된 준설퇴적토의 재활용화 기초연구 - 연안 저질 개선용 물질개발을 위한 개질 방법연구	20
	○ 연안 저질의 생물 위해성 평가	20
소계		100(%)
2차년도 (2004 년)	○ 폐수(세척폐수 또는 침출수) 처리 연구	20
	○연안 수질 개선제 개발 : 연안 수질 개선용 물질개발을 위한 개질 방법연구	25
	○개질된 준설퇴적물의 수질 또는 저질개서체로의 현장 적용성(효능) 평가	25
	○연안 수질 개선제의 생물 위해성 평가 : 어패류 어장 위해성 평가	30
소계		100(%)
최종평가	○연구과정과 연구방법의 독창성	20
	○준설퇴적물 내 유기물 및 중금속 처리 효율	30
	○세척폐수 및 침출수 처리기술	10
	○처리된 퇴적토의 재활용효과와 개질기술	20
	○저질 및 수질개선제에 대한 생물 위해성 및 효능	20
소계		100(%)

다. 상기 평가의 착안점에 따른 달성도에 대한 자체평가

평가 착안점에 따른 달성도를 최종 평가항목을 기준으로 자체 평가한 결과 아래 표에서와 같이 모든 항목에서 당초의 계획대비 100% 이상 초과달성된 것으로 평가된다. 다만, i) 준설퇴적물내에 함유된 중금속 중 생물침출법으로 완벽한 처리가 어려운 납과 크롬 등의 추가적인 제거와 ii) 개질처리된 준설퇴적물의 적조구제효과 및 수질개선효과 부분에서 최적화 연구와 현장연구, 그리고 iii) 다양한 해양생물들을 대상으로 개질처리된 준설퇴적물의 생물 위해성 평가 등에 대한 추가연구가 지속적으로 필요한 것으로 자체평가하고 있다.

표 4-2-2 연구개발 자체평가

구 분	평가의 착안점 및 척도		
	착 안 사 항	배점	점수
최종평가	○연구과정과 연구방법의 독창성	20	20
	○준설퇴적물 내 유기물 및 중금속 처리 효율	30	30
	○세척폐수 및 침출수 처리기술	10	10
	○개질처리된 준설퇴적물의 재활용효과와 개질기술	20	20
	○개질처리된 준설퇴적물의 재활용을 위한 생물 위해성 및 효능	20	20
계		100	100

제 2 절 산업발전에의 기여도

1. 기술적 측면에서의 기여도

본 연구를 통해 개발한 결과물들은 기술적 측면에서 우수하여 산업발전에 크게 기여할 것으로 평가된다. 어장 준설퇴적물내 분해성 및 난분해성 유기물질 제거를 위한 혐기-호기공정과 중금속 침출공정(leaching process)의 결합으로 어장 준설퇴적물을 효과적으로 정화처리하기 위한 독창적 기술을 확보하였다. 처리된 준설퇴적물의 개질 후 저질 및 수질 개선제 개발은 아직 현장적용 사례는 없지만 기술적 아이디어로서의 가치가 뛰어나 산업발전에의 기여도가 클 것으로 예상된다. 처리된 준설퇴적물을 저질 및 수질 개선제 개발을 위한 개질기술은 국내뿐만 아니라 국외에서도 선도적인 기술로 행사할 것이다. 어장 준설퇴적물의 오염물을 처리한 후 저질 및

수질 개선을 위한 재활용기술개발은 기술적 측면과 경제성을 함께 가지며, 해양환경·육상환경의 보전에도 크게 기여할 것이다. 본 기술개발은 준설 퇴적물을 대량으로 재활용할 수 있는 용도로 활용할 수 있기 때문에 최종처분과 관련된 문제점을 줄일 수 있다. 본 기술개발은 어장 준설 퇴적물 이외에 오염된 연안 준설 퇴적물에 적용할 수 있어 그 활용 범위가 넓다.

2. 경제·산업적 측면에서의 기여도

본 연구를 통하여 연안 어장 준설토를 효과적으로 처리하기 위한 기초자료조사부터 오염물 처리공정개발과 연안 저질 및 수질 개선제개발은 현장실험을 통해 독성평가 등을 확인한 후 경제성 평가를 할 것이다. 고농도의 유기물과 중금속이 다량 함유된 처리 곤란한 폐기물을 간단한 시스템으로 효과적으로 처리함과 폐자원의 재활용 측면에서 경제성이 충분하다. 연안 어장 준설 퇴적물의 오염물 제거기술개발을 현장 시스템개발과 같은 실용화기술로 발전시켜 관련 산업의 육성 및 기르는 양식산업의 생산성 향상 효과, 특히 처리 퇴적물의 저질 및 수질 개선제 개발로 재활용하는 기술은 적조방제산업에 대한 파급효과뿐만 아니라 또 다른 관점에서의 해양·수산분야의 육성을 가져올 것으로 사료된다. 산업발전으로 인한 각종 유해오염물질과 생활하수 및 산업폐수가 연안해역으로 대량 유입되어 오염부하량이 자정능력의 한계를 초과하여, 오염 퇴적물의 근원적 정화방안으로 준설사업이 검토되고 있는 시점에서 본 기술은 지속적인 준설산업을 가능하게 하고, 연안 준설사업의 경제성을 확보해 준다. 어장 준설 퇴적물의 육상처리비용을 절감하고 양식산업 및 연안 스포츠 등의 레저 산업에도 활성을 유도할 수 있다. 본 준설 퇴적물 처리공정개발로 국내에서 발생될 막대한 량의 준설 퇴적물을 처리할 경우 국내 시장만으로도 상당한 매출이 예상되며, 처리된 준설 퇴적토의 개질공정을 통한 저질 개선제 또는 수질 개선제로 개발은 국내 외에서 독보적인 기술로 준설 퇴적물 처리공정 이상의 기술수출이 발생할 것으로 예상된다. 본 준설 퇴적물 처리기술개발은 중국, 동남아와 일본을 포함한 선진국 등에 수출 유망상품으로 수출이 가능할 것으로 예상된다. 준설 퇴적물의 전처리부터 처리퇴적토의 개질기술을 이용하여 재활용하기까지는 관련된 다양한 기술이 적용되어야하고, 고효율을 달성하기 위해 지속적으로 공정 개발이 이루어져야한다. 즉, 다양한 분야의 연구 인력이 필요하므로 이에 따른 인력시장이 자연스럽게 창출되리라고 예상된다. 활성화하여 어류 및 패류수산업과 같은 관련사업을 활성화하여 국내의 경제는 물론 세계적으로도 관련사업발전에 기여하게 되며 궁극적으로 해양환경의 보전에 크게 기여할 것으로 판단된다.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

제 1 절 연구성과

본 연구과제를 통하여 얻은 성과는 크게 2가지로 나누어 볼 수 있다. 그 첫 번째는 오염된 준설퇴적물의 처리, 처분과 관련된 기술적 대안을 마련하였다는 점이다. 우리나라에서 행하고 있는 연안준설은 오염우심준설, 항로유지준설로 구분되며, 연간 발생량이 평균 3천만톤에 달하고 있다. 대부분의 준설퇴적물은 해양투기에 의해 처분하고 있으나, 준설퇴적물의 오염도가 심한 경우 런던협약 등에 의하여 더 이상 해양투기에 의한 어려워지고 있는 상황이다. 오염도가 상대적으로 적은 항로유지준설퇴적물의 경우는 해양투기에 어려움은 없으나 그 동안 활용가능한 자원의 낭비라는 점이 지적되어 왔다. 그러나, 아직까지 준설퇴적물의 유기오염물 및 중금속을 처리하기 위한 경제적인 기술이 마련되지 못하였었다. 본 연구에서 확보한 준설퇴적물의 오염물 처리기술은 향후에 실용화를 위한 현장연구가 수행된 후에는 이 분야의 새로운 산업을 일구는데 주춧돌이 될 수 있을 것으로 평가된다. 두 번째 성과는 오염물이 제거된 준설퇴적물의 재활용과 관련된 기술이다. 오염물이 제거된 준설퇴적물은 다양한 분야에서 재활용이 가능하다. 본 연구에서 확보한 기술은 국내에서 적조구제용으로 사용하는 황토를 대체할 물질로 개질시키는 기술과 적조 등의 예방대책으로 오염된 연안해역의 질소, 인 등의 영양염류를 제어할 수 있는 연안수질 개선제로 개질하는 기술이다. 적조구제를 위해 국내에서는 황토를 널리 사용하여왔으나 천연황토 살포로 인한 부정적인 측면도 최근들어 언급되고 있는 실정이다. 본 연구에서 준설퇴적토를 활용하여 제조한 적조구제물질 및 연안 수질개선제를 대상으로 해양 생물 위해성을 평가한 결과 연안 생태계에 대한 악영향을 최소화 시킬 수 있는 것으로 평가되었다. 이와 같은 연구성과는 최근 어민 단체 등에서 크게 관심을 보이고 있는 기술로서, 현장적용연구가 완료된 후에는 상업화하여 연안 수환경의 개선과 수산생산성 향상에 크게 기여할 것으로 평가된다.

표 5-1-1 주요 연구성과의 추후일정 및 활용방안

주요 연구성과	추후일정	활용방안
○ 준설퇴적물 오염물 처리기술 ① 유기물안정화 숙성공정 ② 중금속 처리를 위한 생물침출 기술	- 산업재산권 출원 - 학술지 논문게재 - 실용화를 위한 현장연구 필요	- 산업체 기술이전 - 논문 발표 및 학술지 게재
○ 재활용을 위한 개질기술 ① 적조 구제물질 ② 연안 수질개선제	- 산업재산권 출원 - 학술지 논문게재 - 대중매체를 이용한 홍보 - 실용화를 위한 현장연구 필요	- 산업체 기술이전 - 수산생산성향성을 위한 연안 수환경관리(적조예방 및 구제)

제 2 절 연구성과활용

1. 연구성과활용 계획

가. 지적재산권 출원 및 학술지 게재

본 연구의 성과인 연안어장 준설퇴적물에 함유된 유기오염물질 및 중금속 처리기술과 적조 구제용 황토대용물질 및 수질/저질개선제로의 재활용을 위한 개질기술은 현재 특허를 출원 준비 중에 있으며, 주요연구결과들은 국내외 전문학술지에 발표할 예정이다.

나. 현장보급 및 산업화

본 연구를 통하여 개발한 준설퇴적물에 함유된 유기오염물질 및 중금속처리기술과 적조 퇴치용 황토대용물질 및 저질/수질 개선제로의 재활용하기 위한 개질기술 등은 현장적용성 연구를 통하여, 현장에서의 효능을 검증하고 현장적용시 혹시 발생할지도 모르는 해양생물에 대한 부정적인 영향을 검토하고 확인한 뒤에 관련기업에 이전하여 수산양식분야의 생산성 향상에 직접 기여할 수 있도록 할 예정이다.

다. 연구개발 최종완료시 조치사항

상기한 바와 같이 본 연구에서 이룩한 준설퇴적물의 오염물질 처리 및 개질처리를 통한 재활용 기술의 상용화에 필요한 현장 검증연구를 가능한 빠른 시일 내에 추진하고자 하며, 현장 검증 연구를 마친 후에는 관련기업에 기술을 이전할 계획이다.

2. 연구성과 활용실적

가. 논문게재 실적 : 3편

- (1) 황응주, 고문정 “남해 어장 준설토의 환경친화적 처리방안 연구”, 미래환경기술, 대구대학교 환경기술연구소, 1권 2호, pp. 31 ~ 35 (2005)
- (2) Qtae Jo, Hyo-Bang Moon, Yong Chul Cho, Kwang Soo Kim, Eun Jung Choy, Sung-Chung Ko and Young-Chea Song, “Effects of Sediment Elutriates on the Early Reproductive Outputs in the Pacific oyster, *Crassostrea gigas*”, J. Fish. Sci. Technol, 8(1), pp 27 ~ 33(2005)
- (3) 황응주, 고문정, 송영채, 김명진, 조규태, 고성정, “Stabilization of organic matter in dredged sediments of coastal mariculture site” 한국폐기물학회지 (투고중)

나. 학술회의 발표실적 : 3편

- (1) 송영채, 염혜경, 김명진, 고성정, 김동근, 황응주, 조규태, “연안어장 준설퇴적물내 함유된 중금속 처리”, 2004년 대한상하수도학회, 한국물환경학회 추계공동학술발표회 초록집, pp.266, Nov. 3, 대전 (2004)
- (2) 황응주, 송영채, 김명진, 조규태, 고성정, 고문정, “연안어장 준설퇴적물내 유기물의 안정화 연구”, 한국폐기물학회 추계학술발표회논문집, 11월12일, 부경대학교, pp 362 ~ 265 (2004)
- (3) 선영철, 김명진, 송영채, 황응주, 고성정, 조규태, 김태석, “연안어장 준설퇴적물을 이용한 적조생물(*Cochlodinium polykrikoides*)제거”, 대한환경공학회 2005춘계학술연구발표회 논문집, 4월29일, 수원월드컵경기장, 2005.4.28 ~ 4.30 pp 559 ~ 564(2005).

다. 인력양성

- (1) 연구참여인력

성명	소속기관 및 부서	직위	연구참여 직급	전공 및 학위			
				학위	년도	전공	학교
우정희	한국해양대학교	박사 과정	보조원	공학 석사	2002	토목환경공학	한국해양 대학교
염혜경	"	2003 신진연구자 연수생	보조원	공학 석사	2001	환경공학	부경대학교
정하덕	"	석사 과정	보조원	학사	2003	토목환경공학	"
구자환	"	석사 과정	보조원	학사	2003	토목환경공학	"
정인철	"	석사 과정	보조원	학사	2005	토목환경공학	"
정은혜	"	석사 과정	보조원	학사	2005	토목환경공학	"
조은경	"	석사 과정	보조원	학사	2005	토목환경공학	"
선영철	"	석사 과정	보조원	학사	2004	토목환경공학	"
고문정	대구대학교	석사 과정	보조원	학사	2004	토목환경공학	대구대학교

(2) 학위논문

성명	학위	논문명	소속	학위 수여일
선영철	석사학위	연안어장 준설퇴적물을 이용한 적조 및 영양염 제거	한국해양대학교 대학원	2006년 2월예정
고문정	석사학위	연안어장 준설퇴적물내 유기물의 안정화 연구	대구대학교 대학원	2006년 2월예정

라. 산업재산권

현재 2가지 요소기술 각각에 대하여 특허 출원 준비 중이며, 향후에는 Pilot 연구를 통한 현장적용 연구를 계획하고 있다. 현장적용 연구는 2-3년 정도 소요될 것으로 기대되며 3-4년 이내에 모든 기술의 산업체 이전을 통한 수산생산성 향상에 크게 기여할 것으로 판단된다.

- (1) 준설퇴적물 함유 유기물 및 중금속의 안정화, 생물침출기술(2005년 12월 특허 출원 신청 예정)
- (2) 준설퇴적물의 개질처리를 통한 수질개선제 및 적조구제물질제조방법(2005년 9월 특허 출원 신청 예정)

3. 기대효과

가. 기술적측면

연안어장 준설 퇴적물 내 분해성 및 난분해성 유기물질의 고효율처리공정과 중금속처리공정의 결합으로 준설 오염물을 효과적으로 처리하기 위한 독창적인 기술을 확보하고, 처리된 준설 퇴적물의 연안 저질 및 수질 개선용 물질로의 개질기술은 또 하나의 선도적인 기술로 행사하여 대량으로 준설 퇴적물을 재활용 할 수 있게 한다. 준설 오염물의 제거 및 처리 기술은 연간 500억원 이상의 기술사용료 등의 기술수입대체효과가 있을 것으로 기대된다. 연안 저질 및 수질 개선제 개발을 위한 개질기술은 연간 1000억원 이상의 시장을 창출할 수 있을 것으로 기대되며, 세계시장에서 연간 1조원 이상의 기술 수출의 효과를 얻을 수 있을 것으로 예상된다. 또한 연안어장 준설 퇴적물을 대상으로 한 첨단기술의 개발과 확보 등 과학기술적인 면에서의 발달에 이바지 할 수 있다. 연안어장 환경개선을 위해 준설작업을 수행할 경우 준설 퇴적물의 발생량은 급격히 증가할 것이며, 이를 본 연구에서 개발된 친환경적 처리기술에 의해 오염된 연안어장 준설 퇴적물을 처리한다면 해양환경보전에 대한 기여와 함께 지속적인 양질의 연안양식산업을 유도하여 어업생산활동의 심각한 위축을 막고 연안 수산업발달에도 크게 이바지할 수 있다.

나. 경제·산업적측면

연안어장 준설 퇴적물의 발생량은 연간 1000만톤 이상인 항만 준설 퇴적물보다 클 것으로 판단되며 이를 기준으로 현재의 일반폐기물처리비용으로 계산할 때 6,000억원 이상의 국내시장수요가 발생되고 외국의 잠재수요까지 고려한다면 연간 1조원규모이상의 시장이 창출될 것으로 예측된다. 또한, 처리된 준설 퇴적물을 객토대용 또는 개질을 하여 적조방제용 황토대체 등의 연안수질 개선물질로 재활용할 경우 처리비용에 대한 경제성뿐만 아니라 산업적인 전망이 매우 밝다. 효과적인 어장 준설 퇴적물 처리기술의 실용화는 연안역 개선작업에 가속화를 가져올 것이며, 처리된 퇴적토를 개질을 하여 현재 객토 또는 연안 수질개선물질로 재활용하는 것은 적조 발생시 아직까지 부작용이 완벽하게 검증되지 않은 황토살포에 대한 국민의 불신을 전환시킬 뿐만 아니라 이에 따른 분쟁문제 및 어민피해보상 등 사회적 마찰을 예방할 수 있을 것이다.

제 6 장 참고문헌

- Chen, S.Y. and Lin, J.G. 2001, Effect of substrate concentration on bioleaching of metal-contaminated sediment, *J.of hazardous materials*, B82, 77-89.
- Chen, S. Y. & Lin, J. G., 2001. Bioleaching of heavy metal from sediment: significance of pH, *Chemosphere* 44 : 1093-1102.
- Choy, E.J., Q. Jo, H.-B. Moon, C.-K. Kang, D.W. Park and J.-C. Kang. 2005. Alga-mediated benzo(a)pyrene kinetics and its damage to reproduction and ensuing reproductive outputs in the farmed Pacific oysters, *Crassostrea gigas*. (in press).
- Detzner Heinz D., Schramm Wolfgang., Doring Ulrich and Bode Wolfgang.,(1998) New technology of mechanical treatment of dredged material from Hamburg harbor *Water Science Technology* 37 6-7 : 337-343
- Ferdinandy-van Vlerken Marijke M.A.(1998) Chances for biological techniques in sediment remediation *Water Science Technology* 37 6-7 : 345-353
- Geffard, O. A. Geffard, E. His and H. Budzinski. 2003. Assessment of the bioavailability and toxicity of sediment-associated polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals applied to *Crassostrea gigas* embryos and larvae. *Mar. Pollut. Bull.*, 46, 481-490.
- Geffard, O. E. His, H. Budzinski, J.F. Chiffolleau, A. Coynel and H. Etcheber. 2004. Effects of storage method and duration on the toxicity of marine sediments to embryos of *Crassostrea gigas*. *Environ. Pollut.*, 129, 457-465.
- Geffard, O. H. Budzinski and E. His. 2002a. The effects of elutriates from PAH and heavy metal polluted sediments on *Crassostrea gigas* (Thunberg) embryogenesis, larval growth and bio-accumulation by the larvae of pollutants from sedimentary origin. *Ecotoxicol.*, 11, 403-416.
- Geffard, O., H. Budzinski, E. His, M.N.L. Seaman and P. Garrigues. 2002b. Relationships between contaminant levels in the marine sediments and their biological effects upon embryos of oysters, *Crassostrea gigas*. *Environ. Toxicol. Chem.*, 21, 2310-2318.
- Hamer Kay., Karius Volker.,(2002) Brick production with dredged harbor sediment. *Waste Management* 22 : 521-530

- Hauge Audun., Konieczny Roger M., Halvosen Per ., and Eikum Arild.,(1989) Remediation of contaminated sediments in Oslo harbor, Norway Water Science Technology 37 6-7 299-305
- Hinchee Robert E., Porta Augusto, and Pellei Marco.,(2001) Remediation and Beneficial Reuse of Contaminated Sediments. BATTELLE PRESS, 2001 31-36
- His, E., M.N.L. Seaman and R. Beiras. 1997. A simplification of the bivalve embryogenesis larval development bioassay method for water quality assessment. Wat. Res., 31, 351-355.
- Jo, Q, H. Moon, Y. C. Cho, K. S. Kim, E. J. Choy, S. Ko, and Y. -C. Song. 2005. Effects of Sediment Elutriates on the Early Reproductive Outputs in the Pacific oyster, *Crassostrea gigas*. J. Fish. Sci. Tech. 8, 27-33.
- Jones, Keith W., Feng Huan., Stern Eric A., Lodge James., Cesceri Nicholas L.,(2001) Dredged material decontamination demonstration for the port of New York/ New Jersey Journal of Hazardous Material 85 : 145-163
- Kim, K.H., La, H.J. and Lee, S.T.,(1997) Study on organic material used in bioreactor for the treatment of acid mine drainage, J. of Korea Soil Env. Society, 2(1), 45-50.
- Modak,D.P, Singh,K.P., Chandra, H. and Ray, P.K., Mobile and bound forms of trace metals in sediments of the lower ganges, Water Research, 26(11), November 1992, 1541-1548.
- Mulligan, C.N., Yong, R.N., and Gibbs, B.F.(2001) An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediment. Journal Hazardous Materials 85 : 145-163
- Pilot Remediation of Sediment from the petroleum harbor in Amsterdam
- Rausa, R., Mascolo, G., Bassetti (1999) Thermal Treatment of sediments as a function of temperature and reacting atmosphere Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 52 : 115-135
- Rienks Johan(1998) Comparison of results for chemical and thermal treatment of contaminated dredged sediment Water Science Technology 37 6-7 : 355-362
- Roeters Peter B.,(1998) Large scale treatment of contaminated sediment in the Netherlands, the feasibility study 37 6-7 : 291-298
- Steffes Guus C., (1998)Monitoring of environmental effects and process performance during

biological treatment of sediment from the petroleum harbor in Amsterdam Water
Science and Technology 37 6-7 : 395-402

USEPA Engineering forum issue paper(1997) : 540/F-95/031 PB95-963315

USEPA Selectig Remediation Techniques For Contaminated Sediment (1993) :
EPA-823-C81

경남 고성 지역 황토 현탁액의 표면 화학적 특성 2001.12

고철환외 8명 공저, 해양 생물학, 서울대학교출판부, p123-142, 2004

김성재, 적조 생물의 구제황토에 의한 적조생물의 응집제거 Korean Fish Soc. 33(5), 455-462

김인규, 황토의 일반적 특성 및 산화철 함량 억제학회지(2000),제 30권 제 3호

김정배, 연안양식장 퇴적물을 이용한 비료화 가능성 연구 한국환경과학학회지 제 10권(제4호)
p 275-280, 2001

김학균, 국내외 적조피해 방제 대책 기술연구동향. 제 1회 적조와 황토에 관한 국가간 심포지
움 p11-27,2000

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

김학균외 4명, 해양환경정보총람, 국립수산과학원, 2000) p 315

대동그린산업, 2001, 적조 미생물 제거방법 10-1999-0049282

디엔텍, 2004, 용존산소증가,영양원제거 및 저질개선 효과를 갖는 녹조 및 적조 제거제 및 이
를 이용한 녹조 및 적조 제거방법 10-2003-0020232

류영호, 2003.4, 적조퇴치물질, 10-2003-0026176

박남중, 2003, 해양의 토양 및 적조를 개선할 수 있는 황토 조성물 10-2003-0020600

양한춘, 2002, 연안바다의 저질토 및 수질 개선제 10-2002-0035715

윤종섭, 황토살포에 의한 적조생물 제거 대한환경공학회 25. 3. p 358-363. 2003

윤종섭. 황토 살포에 의한 적조생물 제거 KSEE 25. 3. 2002.12.31

이성득, 1999, 적조 녹조 현상방제를 위한 환원소성한 황토의 제조방법 10-1998-0018068

준설 퇴적물 재활용을 위한 위해성 평가 및 지침서 작성 연구(최종보고서), 한국해양연구원,
2003.10.

최명부, 2004, 숯과 황토를 이용한 바다 적조 제거 10-2002-0047954

황진연, 우리나라 황토(풍화토)의 구성광물 및 화학성분, 한국광물학회지 제 13권 제 3호(2000)

황철호, 1998, 소성미세분말 황토의 공중 살포에 의한 적조방제 방법 및 장치 1998-021603

주 의

1. 이 보고서는 해양수산부에서 시행한 수산특정연구개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 해양수산부에서 시행한 수산특정연구개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안됩니다.