

최 종
연구보고서

농업환경오염 복원기술 개발

Remediation of Polluted Agricultural
Environment

연구기관

고려대학교

농림부

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “농업환경오염 복원기술 개발” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2003년 10월 24일

주관연구기관명 : 고려대학교
총괄연구책임자 : 김정규
연구원 : 임수길, 옥용식, 김대연, 이수진, 이한나, 이옥민
협동연구기관명 : 강원대학교
협동연구책임자 : 양재의
연구원 : 이수재, 김종성, 박창진, 김정호, 이선형, 임병일, 이숙현, 유경렬, 송환규
협동연구기관명 : 충남대학교
협동연구책임자 : 정덕영
연구원 : 심호영, 오택근, 이경민, 조일식
협동연구기관명 : 농업기반공사
협동연구책임자 : 정형재
연구원 : 이광식, 이기철, 송성호, 배광욱, 이주영, 임재량
참여기업 : (주)바투환경기술
연구원 : 이종규, 이태우
위탁연구기관 : 건국대학교
위탁연구책임자 : 황순진
연구원 : 김호섭, 최광현, 박정환
위탁연구기관 : 서울대학교
위탁연구책임자 : 이강근
연구원 : 김용철, 전성천, 고낙열, 황현대

요 약 문

I. 제 목

농업환경오염 복원기술 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

농업환경 오염의 경우 기존의 공학적 접근 방식만으로는 현장에서 경제성과 실효성의 조화를 이루기 어렵다. 이에 본 연구팀은 농업환경오염 복원기술 개발 과제의 접근 전략에 따라서 오염물질의 완전한 제거보다는 토양과 수질의 환경 질 회복과 생태적 기능의 회복을 우선적인 목표로 하였으며, 경제·환경·기술 및 현실 적용성이라는 면에서 부합할 수 있는 친환경적 기술의 확보를 가시적 목표로 설정하였다. 또한 기존의 복원기술의 단점을 보완하고자 생물학적·물리적·화학적 기법을 병합한 복합기술의 개발을 시도하였다.

III. 연구개발 내용 및 범위

이러한 전략적인 접근을 바탕으로 하였을 때에 토양, 지하수 및 지표수가 갖는 특성이 큰 차이를 부합한다는 점을 고려하지 않을 수 없으며, 농업환경의 특성에 부합되는 기술이라는 것이 단일 기술로 목표를 달성하기는 어렵기 때문에 생물, 물리 및 화학적 기술이 연계된 복합기술을 개발하도록 전술적 방향을 마련하였다. 농업환경오염 복원기술 개발을 위한 연구팀은 크게 토양과 수질분야로 구성하고, 토양분야에는 생물학적 처리, 화학적 처리, 물리학적 처리 기술의 개발을 담당하는 연구팀을 배치하도록 하였으며, 수질분야에는 지표수 및 지하수에 대한 물리화학적 처리와 생물학적 처리팀과 지하 및 지표수의 오염영향 추적 및 평가를 위한 연구팀을 두어서 접근하였다.

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

1. 연구개발결과

본 연구 과제를 수행한 결과 확립한 생물학적·화학적·물리적 방법에 의한 오염 농경지의 복원 기술 및 오염 지하수와 지표수의 복원 기술은 다음과 같다.

생물학적 방법에 의한 오염토양의 복원에서는 고농도의 중금속으로 오염된 광산지역과 저농도의 중금속으로 오염된 인근 농경지를 대상으로 연구를 수행하였으며 고농도 중금속 오염 토양의 경우 국내에서 자생하는 정화식물 중 중금속에 대한 내성과 축적능이 우수한 쑥(*Artemisia princeps* var *Orientalis*)을 대상으로 토양 개량제인 황과 부산물 비료를 적량 투여하여 식재하는 경우 재배 전후 오염 토양의 농도가 상당량 저하되었으며 토양의 안정화를 이룰 수 있었다. 또한, 초본류의 투입이 성공함으로써 광산지역의 식피 조성이 원활해졌으며 주변 농경지로의 오염원의 이동·확산을 방지할 수 있었다.

오염 농경지의 경우 화학적인 방법으로 산화·환원반응을 이용하는 ZVI(Zero Valent Iron)을 투여함으로써 토양내 중금속을 불용화하여 작물의 중금속 유효도를 감소하였다. 특히 벼 재배지역의 경우 화학적 불용화와 월동식물을 이용한 Phytoremediation 기법을 병용함으로써 단기적으로는 벼의 중금속 축적을 억제하였으며 장기적으로는 토양의 중금속을 저감시킬 수 있는 복합기술을 개발하였다.

또한 물리적 방법에 의한 오염 토양의 복원에서는 토양 파쇄기법을 도입함으로써 중금속과 농약 등 유기오염물질로 오염된 토양의 물리성을 개량함으로써 오염원을 효과적으로 제거할 수 있었다.

지하수 오염의 복원분야에서는 광촉매 기술을 도입하여 오염원을 분해·제거하기 위한 최적의 운전 조건을 도출하였으며 농업 분야에 적용가능한 경제성을 마련하였다. 특히 농업용 저수지의 경우 국내에서 자생하는 토착성 패류를 이용하여 수질을 개선하는 기술을 개발하였으며 현장 규모에서도 그 효과를 입증하여 최적 운전조건을 도출하였다.

또한 지하수의 오염경로 파악에 환경 동위원소 기술을 적용하여 지하수 연령과 오염유입률을 분석하였으며 현장 추적자 시험과 수치모델링 기법을 도입하여 현장 조건에 적용함으로써 수질 모니터링 시스템을 구축하였다.

2. 활용에 대한 건의

오염 토양의 복원을 위하여 선별된 국내 자생 식물종은 토양 정화 식물종으

로 품종을 등록함으로써 농경지 오염의 친환경 및 농업적 복원기술을 확립할 수 있으며 현장적용 기술을 산업체에 이전함으로써 기술지도와 기술 보급을 통해 기술의 산업화와 처리 공정의 간결화를 추구할 수 있다.

오염 토양의 화학적 복원기술에서는 철을 함유한 부산물을 재활용하여 저농도로 오염된 농경지를 안정화함으로써 경제성과 실효성을 마련하였다.

토양심토파쇄를 이용한 물리적 복원 기술에서는 심토파쇄기와 이를 이용한 최적의 운전조건을 도출하였으므로 농가에 보급·활용할 수 있을 것으로 사료된다.

광촉매 산화기술은 참여기업을 통해 산업화함으로써 오염 농업용수의 복원사업에 활용하도록 할 것이며 ORC 기법의 경우 현장에서 도출된 운적 인자 등을 산업 재산권화함으로써 오염 토양 및 지하수의 복원 사업에 활용할 것이다.

환경 동위원소 기법의 경우 지하수 오염경로 추적을 위한 국내 기반 기술의 확보에 그 의의가 있으며 지하수와 오염물질에 대한 정보를 제공하게 하였다.

SUMMARY

The experimental results of this project, the remediation of polluted agricultural environment, are as follows :

We selected endermic plants, *Artemisia princeps* var *Orientalis*, as phytoremediator. Lab and field-scale experiments were conducted for heavy metals contaminated mining soils and polluted agricultural lands. Enhanced phytoremediation protocol was established using sulfur and organic by-product fertilizers as soil amendments. The appropriate planting methods using rooting mat was also developed. The experiments showed phytoremediation could be used successfully for the contaminated soils. It also prevented the transport and diffusion of pollutants from the mining soils to the nearby agricultural lands.

In the field of chemical remediation, ZVI was the most effective treatment to stabilize the contaminated soils and waters. Especially innovative technique using phytoremediation and ZVI-system was developed for the cadmium contaminated paddy soils. This technique was successful for preventing the transport of Cd from soils to crop plants such as rice.

In the field of physical remediation pneumatic fracturing was adopted for the contaminated paddy soils. Engineering parameters for pneumatic fracturing was optimized in this experiment.

Research of UV-TiO₂ photocatalytic oxidation process for the contaminated agricultural water was also performed and as an alternative technology for groundwater contamination remediation ORC(MgO₂) was performed. The study of theoretical overview and actual field study on the method to identify groundwater contaminant sources and contamination pathway in rural area by using isotopic method, *in situ* tracer test method and numerical modeling was also done successfully.

목 차

제 1 장	연구개발과제의 개요-----	21
제 1 절	연구개발의 목적 및 필요성-----	21
1.	기술적 측면-----	23
가.	생물학적 방법에 의한 오염토양복원-----	24
나.	화학적 방법에 의한 오염토양복원-----	26
다.	물리적 방법에 의한 오염토양복원-----	27
라.	지하수 복원기술-----	27
마.	지표수 복원-----	28
2.	경제·산업적 측면-----	29
3.	사회·문화적 측면-----	32
제 2 장	국내외 기술개발 현황-----	34
제 1 절	국내·외 관련기술의 현황과 문제점-----	34
1.	생물학적 방법에 의한 오염토양 복원-----	34
2.	화학적 방법에 의한 오염토양 복원-----	37
3.	물리적 방법에 의한 오염토양 복원-----	38
4.	오염 지하수 복원-----	41
5.	오염 지표수 복원-----	41
가.	국내·외 동향 및 수준 - 생물학적 수질개선 기술-----	41
나.	국내·외 동향 및 수준 - 물리·화학적 수질개선기술-----	44
제 2 절	앞으로 전망-----	45
1.	생물학적 방법에 의한 오염토양복원-----	45
2.	물리·화학적 방법에 의한 오염토양복원-----	46
3.	오염 지하수의 복원-----	46
4.	오염 지표수의 복원-----	47
제 3 장	연구개발수행 내용 및 결과-----	48

제 1 절 식물을 이용한 중금속 오염 토양의 정화 방법-----	48
1. Phytoremediation의 정의와 개념-----	48
가. 식물을 이용한 정화방법의 종류-----	50
2. 중금속 오염 토양 정화 식물종의 탐색-----	54
가. 중금속 중별 분류-----	55
3. 적용 및 현황-----	57
가. Hyperaccumulator와 중금속 정화의 적용-----	57
3. 향후 연구 방향-----	61
4. 참고문헌-----	62
5. 황 투여에 의한 쑥(<i>Artemisia princeps</i>)의 카드뮴 흡수 강화-----	64
가. 재료 및 방법-----	64
나. 결과 및 고찰-----	65
다. 인용문헌-----	70
6. 토양 개량제 처리에 따른 토양과 식물체의 중금속 함량 변화-----	71
가. 재료 및 방법-----	72
나. 결과 및 고찰-----	74
다. 인용문헌-----	76
7. 광산토양에서 퇴비와 황투여가 쑥의 중금속흡수에 미치는 영향:현장적용(1)-	77
가. 재료 및 방법-----	77
나. 실험 방법-----	77
다. 결과 및 고찰-----	79
8. 쑥의 근권 내 유기산이 중금속의 이동성에 미치는 영향-----	84
가. 재료 및 방법-----	85
나. 결과 및 고찰-----	86
9. 광산토양에서 퇴비와 황투여가 쑥의 중금속의 흡수에 미치는 영향 - 현장 적-	89
용(2)-----	89
가. 재료 및 방법-----	90
나. 결과 및 고찰-----	91
10. 중금속 오염 광산 토양의 개량제 처리 및 식피 조성을 위한 식재 방법에 관	

한 연구-----	93
가. 서론-----	93
나. 재료 및 방법-----	93
다. 연구 결과-----	95
11. Gramineae 및 Leguminosae 근권토양에서 PAHs의 생분해 특성에 관한 연구 -----	98
가. 서설-----	98
나. 재료 및 방법-----	99
다. 결과 및 고찰-----	99
라. 적요-----	101
마. 인용 문헌-----	101
12. 근권과 비근권에서의 anthracene와 fluorancene의 분해-----	102
가. 서설-----	102
나. 재료 및 방법-----	102
다. 결과 및 고찰-----	104
라. 참고문헌-----	107
13. 개보리 (<i>Elymus sibiricus</i>)를 이용한 Cd 오염토양의 phytoextraction과 phytostabilization 비교 연구-----	108
가. 연구배경-----	108
나. 재료 및 방법-----	110
다. 결과 및 고찰-----	115
라. 참고문헌-----	126
제 2 절 오염 농경지의 화학적 복원기술 개발-----	128
1. 중금속으로 오염된 토양과 물의 화학적 복원기술 개발-----	128
가. Zero-Valent Iron(ZVI)의 물리·화학적 특성-----	128
나. ZVI를 이용한 Cr[VI]의 환원-----	128
다. ZVI를 이용한 As의 불용화-----	128
라. 화학적 처리제를 이용한 Cd의 불용화-----	129
2. 잔류 농약(유기염소계농약:Metolachlor)으로 오염된 물 및 토양의 화학적 복원	

기술 개발-----	129
가. ZVI을 이용한 Metolachlor의 탈염소화-----	129
나. 유기산을 이용한 토양 잔류의 인산 가용화-----	129
3. 연구 방법-----	130
가. 중금속으로 오염된 토양과 물의 화학적 복원기술 개발-----	130
나. 잔류 농약(유기 염소계 농약:Metolachlor)으로 오염된 물 및 토양의 화학적 복원기술 개발-----	144
4. 연구 결과-----	152
가. 중금속으로 오염된 토양과 물의 화학적 복원기술 개발-----	152
나. 잔류 농약(유기 염소계 농약:Metolachlor)으로 오염된 물 및 토양의 화학적 복원기술 개발-----	276
4. 참고문헌-----	345
제 3 절 물리적 복원기술 개발-----	353
1. 연구개발 목표와 내용-----	353
가. 연구개발 기술의 요인평가 및 이론적 배경-----	353
2. 연구 목표와 개발이론 기초 조사-----	360
3. 연구내용-----	368
가. 가압압력별 토양물리성 변화 특성-결리간격, 길이-----	368
나. 토양 내 압력전달 특성-----	370
다. 용액 추출 실험-----	371
4. 실험결과-----	373
가. 토양의 압력전달 변화-----	374
나. 입경(Particle size)에 따른 압력전달 변화-----	374
다. 압력별 유속변이 특성-토주의 길이에 따른 용출 속도와 EC 변화-----	376
라. 토양 내 결리 생성 특성-----	378
5. 결론-----	379
6. 참고문헌-----	381
제 4 절 지하수 오염 복원기술 개발-----	385
1. 광촉매 산화기술-----	385

가. 연구배경-----	385
나. 이론-----	386
다. 연구 방법-----	394
라. 경제성 평가-----	406
2. ORC 기술-----	406
가. 개요-----	406
나. 연구내용 및 결과-----	407
3. 참고문헌-----	418
제 5 절 패류를 이용한 농업용 저수지의 수질개선 기법개발-----	423
1. 생물학적 복원의 배경-----	423
가. 생태공학적 자연정화방법-----	423
나. 수질개선을 위한 생태공학적 방법들-----	425
2. 패류를 이용한 수질개선기법 연구-----	431
가. 연구의 필요성 및 목적-----	431
나. 사례연구-----	432
다. 국내 담수산패류의 형태학적 특징과 서식환경-----	439
라. 토착성 후보종 패류선정 연구-----	444
마. 토착성패류(참재첩)의 수질개선효과 연구-----	450
바. 조개(참재첩)의 섭식율에 영향을 미치는 인자들에 관한 연구-----	459
사. 현장 적용 연구-----	465
3. 결론 및 제안-----	485
가. 담수산 조개의 국내 분포현황-----	485
나. 국내 담수산 조개의 여과율 비교-----	485
다. 생물학적 수질개선에 이용가능한 후보 담수산 조개종-----	486
라. 섭식율에 영향을 주는 요인-----	486
마. 현장 적용을 통한 담수산 조개의 수질개선효과 검토-----	487
바. 농업용수수질기준에 의거한 패류의 수질개선능력의 평가-----	489
사. 조개를 이용한 수질개선기법의 현장적용에 대한 종합적 제언-----	490
4. 참고문헌-----	494

제 6 절	환경동위원소 기법을 이용한 지하수 오염경로 분석기술 개발	504
1.	안정동위원소기법의 적용성 검토	504
가.	산소와 수소 동위원소의 이용 연혁	504
나.	우리나라 강우의 산소·수소동위원소 특성	504
다.	안정동위원소를 이용한 지하수의 함양과정 평가방법	505
라.	환경동위원소를 이용한 지하수의 오염경로의 추적	506
2.	대상지역 지하수의 동위원소 분석	507
가.	연구지역의 지형과 관정의 분포	507
나.	연구지역의 지하수의 동위원소 분석	508
3.	동위원소 분석을 통한 지하수 연령 및 오염유입률 분석	511
가.	동위원소 분석자료의 관정조건에 의한 영향성 검토	511
나.	동위원소 값의 변화경향 분석	514
다.	동위원소 분석을 통한 지하수 연령 및 오염유입 평가	516
4.	동위원소 분석을 통한 오염경로 분석기술 확립	519
가.	지하수 유동형태에 대한 분석	519
나.	동위원소 분석값을 통한 오염경로 분석	521
제 7 절	현장추적자시험을 이용한 농촌지역 지하수오염경로 추적기술 개발	526
1.	현장 추적자시험의 적용성 검토	526
가.	현장추적자시험의 이용 연혁	526
나.	추적자 선택	526
다.	추적자 시험의 종류	527
라.	추적자의 종류	529
마.	추적자시험의 해석 방법	530
2.	현장 추적자시험의 연구지역	531
3.	현장추적자 시험을 통한 농촌지역 지하수 오염추적기술 확립	532
가.	단공 주입-양수 시험 (Single well Injection-withdrawl test)	532
나.	단공 표류-양수 시험 (Single well drift-pumpback test)	533
다.	점희석 시험 (Point-dilution test)	537
라.	수렴흐름 추적자 시험 (convergent flow tracer test)	538

마. 현장 추적자시험을 통한 지하수 오염 추적-----	539
제 8 절 수치모델링기법을 이용한 지하수 수질변동 및 오염영향구간 설정--	540
1. 지하수 수치모델링 기법의 적용성 검토-----	540
가. 지하수 모델-----	540
나. 지하수 수치 모델-----	540
다. MODFLOW-----	540
라. MODPATH-----	541
마. MT3D (A Modular 3-Dimensional Transport Model)-----	541
바. RT3D (Reactive Transport in 3-Dimensions)-----	542
2. 지하수 오염 모델의 구성-----	542
가. 개념 모델 (Conceptual model)-----	542
나. 수학 모델 (Mathematical model)-----	542
다. 수치 모델 (numerical model)-----	542
3. 모의 결과-----	545
가. 지하수 유동해석-----	545
나. 비점오염원(non-point source)에 의한 지하수 오염-----	547
다. 점오염원(point source)에 의한 지하수 오염-----	549
3. 참고 문헌-----	550
제 4 장 목표 달성도 및 관련분야에의 기여도-----	553
제 1 절 오염 토양의 생물학적 복원기술-----	553
제 2 절 오염 토양의 화학적 복원기술-----	554
제 3 절 오염 토양의 물리적 복원기술-----	555
제 4 절 오염 농업용수 및 지표수의 복원-----	555
가. 광촉매 산화기술-----	555
나. ORC 기술-----	556
다. 환경 동위원소 기법을 이용한 지하수 오염경로 분석기술 개발-----	556
라. 현장추적자시험을 이용한 농촌지역 지하수 오염 경로 추적기술 개발-----	556
마. 수치 모델링 기법을 통한 지하수 수질 변동 및 오염영향 구간 설정-----	557
제 5 장 연구개발 결과의 활용계획-----	558

제 1 절 오염 토양의 생물학적 복원기술-----	558
제 2 절 오염 토양의 화학적 복원기술-----	558
제 3 절 오염 토양의 물리적 복원기술-----	558
제 4 절 오염 농업용수 및 지표수의 복원-----	559
가. 광촉매 산화기술-----	559
나. ORC 기술-----	559
다. 환경동위원소 기법-----	559
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보-----	561
제 1 절 오염 토양의 생물학적 복원기술-----	561
가. 식물을 이용한 정화방법의 종류-----	561
1) 식물을 이용한 오염물질의 제거 방법 : Phytodecontamination-----	561
가) Phytoextraction-----	561
나) Phytovolatilization-----	562
다) Phytodegradation-----	562
라) Rhizofiltration-----	562
마) 식물을 이용한 토양 안정화 작용 : Phytostabilization-----	563
(1) 부식화 (Humification)-----	563
(2) 목질화 (Lignification)-----	563
(3) 불가역적 흡착 (Irreversible binding : aging)-----	563
제 2 절 오염 토양의 화학적 복원기술-----	564
가. ZVI 복원기술의 연구동향-----	564
제 3 절 오염 토양의 물리적 복원기술-----	565
가. 공기 파쇄 (Pneumatic Fracturing)-----	565
제 4 절 오염 농업용수 및 지표수의 복원-----	566
가. Push- Pull Test-----	566
나. Partitioning Interwell Tracer Test (PITT)-----	566
제 7 장 참고문헌-----	568

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구개발의 목적 및 필요성

최근 들어 국내에서는 각종 폐수와 폐기물이 토양환경에 유입되어 토양을 오염시키고 있는 실정이다. 중금속 및 유해 화합물이 토양에 유입·집적되면 천연함유량(Natural Abundance)을 초과하여 토양의 기능이 저하될 뿐 아니라, 토양에서 생산되는 생체 중에 오염물질이 축적되어 인체에 악영향을 미친다. 따라서 오염토양의 복원기술 개발은 토양 환경의 보호 뿐 아니라 인체건강의 측면에서 속히 이뤄져야 할 과제이다.

토양은 각종 오염물질의 최종적 수용체가 되며 고·액·기상으로 구성된 복합체이다. 오염물질이 유입될 경우 물리·화학·생물적 반응에 의해 오염물질의 반응·이동·생물유효성(독성: Bioavailability/Biotoxicity)·동태(Fate) 등이 다양해지며, 따라서 오염토양 복원기술은 생물학적·물리적·화학적 기술로 구분되어 개발하는 것이 바람직하며, 이들 기술 사이에는 상호관련성이 있어야 한다.

농경지에서의 주된 오염원은 염류·중금속·농약 등. 염류 특히 인산의 집적에 따른 독성 및 영양소의 불균형, 중금속에 의한 독성, 농약에 의한 미생물 및 작물에 대한 피해 및 지하수의 2차적인 오염이 주로 문제시되고 있는 실정이다.

인산의 집적은 우리나라의 경우 특히 시설재배지 토양에서 흔히 나타나는 현상으로 수천 ppm의 수준에 도달하는 경우가 많고, 토양용액중의 수용성 인산의 농도가 수십 ppm에 도달하는 경우가 보고되고 있는 실정이므로, 이에 의한 과잉현상 및 영양소의 불균형 문제를 초래할 수 있게 되므로 이를 개량할 수 있는 기술 개발이 절실히 필요하다.

인산의 과다 집적은 비료의 시용에 따른 현상이므로 인산의 농도를 천연 비옥도 수준으로 낮추는 것은 불가능할 뿐 아니라 경제적인 손실에 해당된다. 따라서 인산이 과다 집적되어 독성 또는 영양소의 불균형 현상을 초래할 경우 이를 고정화 시켜 작물이나 미생물이 서서히 이용할 수 있게 하거나, 또는 인산을 가용화시켜서 잔류된 인산을 작물이 이용할 수 있게 하여 인산비료의 시용감소에 따른 경제적 효과 및 주변 수계의 오염 등 2차적인 환경문제를 최소화 할 수 있는 복원기술이 필요한 실정이다.

휴폐광된 광산지역이나 제련소 등의 산업시설 인근의 농경지와 이곳에서 재배되는 농작물 중에서 중금속이 고농도로 검출되어 인체건강에 위해를 줄 수 있는 경우가 보고되고 있는 실정이다.

농약의 경우도 시설하우스 등에서 집약적 생산성을 위한 과다 사용 결과로 집적되고 있어 이들에 의한 생태계 및 지하수의 오염이 우려되고 있어, 이들 물질이 과다 집적된 토양의 복원기술 개발도 절실히 요구된다.

기존 기술을 농경지 토양에 적용할 수는 있겠으나, 비용이 과다할 뿐 아니라 적용기술이 현실적이지 못함을 직시할 수 있다. 즉, 기존의 기술들은 토양을 살아있는 생태계로 보지 않는 경우가 대부분으로 오염물질의 농도를 저감시키는 데 그 초점을 두고 있다.

표 1. Bioremediation 기법 적용지역에 따른 특성

	농경지	공장·산업지역
오염의 문제성과 특성	식량생산에 관한 농업문제 작토층오염(작물생육장애, 생물농축) 생태계의 파괴	생활터전에 관한 문제 표토오염(입자상오염물질발생)과 지하수(음용수)의 오염이 문제
오염원의 종류	중금속, 농약, 염류, 유류, 기타 할로젠·비할로젠 유기화합물	중금속, 유류, 방사성폐기물, 유해폐기물, 기타 할로젠·비할로젠 유기화합물
오염농도	저농도	고농도
오염분포	광범위 분포	밀집된 분포
처리량	(상대적으로) 많은 처리량	(상대적으로) 적은 처리량
오염기준 특성	낮은 우려기준과 대책기준	농경지와 비교하여 항목별로 5~60배정도 높은 우려기준과 대책기준
오염물질 처리상의 특성	처리 목적 농도 낮음 처리효율을 높이기 위해 여러 기법을 함께 적용할 필요	처리 목적 농도 상대적으로 높음
기타 사항	처리공간, 처리기간, 처리비용 작토층의 침식방지와 보존대책 필요 낮은 地價에 맞는 저렴한 처리기술	처리공간, 처리기간, 처리비용 높은 地價에 상응한 고비용 처리기술도 가능

오염된 농경지 토양의 복원은 공장이나 산업시설의 토양복원과 원리와 현실 적용 면에서 차이를 가지고 있다. 오염된 토양, 특히 산업시설, 공장부지 토양의 복원은 오염물질의 농도 저감에 초점을 맞춰 시행되어 온 실정이어서, 각종 기법을 도입하여 오염물질을 물리·화학·생물적으로 낮추는데 주력해 왔다. 이러한 기술의 도입은 오염물질의 농도를 낮출 수는 있으나 처리 후 토양의 기능이 상실되어 농업적인 견지에서 볼 때 실용적이지 못한 결과를 초래(표 1 참조)하기도 한다.

농경지 토양의 복원은 오염물질을 100% 제거하거나 농도를 자연함유량 수준으로 낮추기가 현실적으로 불가능하고, 화학물질 등을 이용하여 오염물질을 낮추는데 주력하여 토양이 갖고 있는 고유의 화학적, 생물학적 기능이 상실되어 작물의 성장이나 미생물 생태계에 악영향을 줄 경우 복원은 큰 의미를 가질 수 없다. 농경지 토양에서의 복원은 우선 “생산물의 안전성을 확보하면서”, “살아 숨쉬는 흙으로서의 기능을 살려내는 데까지”를 목표로 하는 기술이어야 하며, 경제성과 현실성, 기술 적용의 용이성을 고려하여야 하고, 오염물질을 완전히 제거하지 않더라도 복원에 의해 토양환경의 질을 회복할 수 있으며, 토양이 작물과 미생물에 보여줄 수 있는 화학적, 생물학적 기능을 회복할 수 있어야 한다고 본다. 따라서 경제성, 환경, 실용성, 기술의 용이성 등을 고려한 복원기술의 개발이 필요하다.

1. 기술적 측면

농업토양이나 수환경의 복원은 Bioremediation이라는 단어에 함축되어 있는 것과 같이, 생물의 배지(Media)로서의 토양의 기능을 복원시키는 것이 되어야 한다.

일반적으로 농경지는 공장이나 산업용지보다 오염의 농도가 낮으며 오염원이 광범위하게 분포하고 있고, 처리 대상이 되는 토양 양이 많다는 특징을 가진다(표 1). 또한 농경지에 대한 토양환경기준도 공장·산업용지 보다는 5~60 배 이상 낮은 농도이며, 식량을 생산하는 농경지의 특성상 처리해야 하는 한계농도가 낮다. 따라서 오염된 농경지와 농업용수의 복원은 한 가지의 특정 기술을 적용해서는 소기의 목적을 달성하기 어렵고 여러 가지 기법을 병합하여 적용해야만 목표 달성이 가능하다. 오염농경지에 대한 복원 기술의 개발에서는 작토층의 침식방지와 보존대책이 마련되어야 하며, 처리대상 토양이 많고 공업·산업지역보다 낮은 지가(地價)에 비추어 처리비용이 저렴한 기술이어야 한다는 점도 고려되어야 한다.

이러한 분석을 바탕으로, 오염된 농경지와 농업용수의 복원을 목표로 하는 본 과제에서는 연구제안서에서 제시하고 있는 생물·화학·물리적 방법 중에서도

농업에 적용가능하며 실제 적용 후 실현 가능성이 높은 몇 가지 기술들을 직접 현장 투입하는 시점을 앞당겨 실시함으로써, 기술의 적용 및 개발확률을 높이고자 하였다. 아울러, 기술간 연계처리를 연구추진 중·후반기에 적극적으로 모색하고자 하였다.

토양과 수체에서의 처리기법은 서로 상이하므로 연구의 추진도 토양과 수체(지하수, 지표수)로 구분하여 접근하였고, 토양 내에서는 생물·화학·물리적 처리를 별도 추진하여 연계시키는 것이 바람직하다고 판단하여 연구를 실시하였다. 농경지에 적용 가능한 기술들은 도출하여 1차년도 연구팀을 구성하여 연구를 진행시키고, 이 중에서 실적용 가능성인 높은 과제들에 집중하여 2, 3차년도 연구로 진행되도록 하였다.

Phytoremediation 기법, oxidative catalyst를 이용한 오염물질의 동화 기법, 토양환경 중에서 흔히 일어나는 soil reaction, redox, immobilization, ligand exchange, complexation, structure deformation 등의 반응을 이용한 오염물질의 정화기술, hydraulic fracturing, electrokinetic, soil floatation 방법의 결합에 의한 새로운 농업토양 적용기술, 광반응을 이용한 농업용수 오염도 저감기술, 부착조류, 조개 등을 이용한 생물학적 농업용수 처리기술 등이 이러한 목적과 특성에 부합되는 후보 기술들이라고 판단하였다. 각 기술들의 기술적 측면에 대한 필요성은 다음과 같다.

가. 생물학적 방법에 의한 오염토양복원

생물학적 오염토양 복원 기술의 개발에서는 현장에서의 적용가능성과 경제성 및 국내 연구경험 등을 고려하여 phytoremediation과 oxidative catalysts 이용 기술을 중점으로 접근하고자 하였다.

Phytoremediation 기술이 가지는 장점들은(표 2) 태양에너지에 의하여 가동되는 청정기술, 환경교란을 최소화시키는 수동적이며 현장성이 높은 기술, 환경적인 친밀감이 있어서 대중이 좋아하는 기술, 비용 경제적 기술이라는 점을 들 수 있다. 또한 자연정화기법(Natural Attenuation) 보다는 빠른 기술이며, 부차적인 오염물질을 생산하지 않는 점도 좋은 점이다. 이 기술이 관심을 끌게 된 주요한 요인은 바로 기존의 공법들에 비하여 기술적·경제적 이점이 크기 때문(Flatman & Lanza, 1999)이다.

적용은 근권으로 한정되므로 처리 토양의 깊이가 얕아질 수밖에 없고, 고농도의 유해물질에는 식물이 해를 받아 처리에 한계가 생기며, 다소 느린 처리 속도, 식물체 내에 축적된 오염물질이 곤충이나 새에 먹혀 먹이사슬에 인입될 가

표 2 Advantages and Limitations of Phytoremediation

Advantages of Phytoremediation	Limitations of Phytoremediation
<i>in situ</i>	Limited to shallow soils, streams, and groundwater
Passive	High concentrations of hazardous materials can be toxic to plants
Solar driven	Mass transfer limitations associated with other biotreatments
Wide range of applicability	Low efficiency to recover
Costs 10% to 20% of mechanical treatments	Slower than mechanical treatments
Transfer is faster than natural attenuation	Only effective for moderately hydrophobic contaminants
High public acceptance	Toxicity and bioavailability of degradation products is not known
Fewer air and water emissions	Contaminants may be mobilized into the groundwater
Reduces greenhouse gas emissions (No electric pumps/motors; CO ₂ sink)	The plants, which has less volume than original of contaminated soil, do not exist.
Generate less secondary wastes	Potential for contaminants to enter food chain through animal consumption
Soils remain in place and are usable following treatment	Unfamiliar to many regulators

능성이 있으며, 아직까지 행정관청에서는 생소한 기술이라는 점은 한계점이다.

그러나 지금까지 개발된 토양오염복원 기술들이 아주 많은 경비를 소모하면서도 친환경적인 결과를 얻어내는 데에 효과적이지 못했기 때문에 외국에서도 이 기술로 방향이 선회되고 있는 점에 비추어 우리 실정에 알맞은 기술이라고 판단하였다.

Oxidative catalyst를 이용한 오염물질의 유기물화 기법은 토양환경 내에서 일어나는 부식화(Humification)의 과정을 이용한 기법으로서 가장 자연적인 방법의 하나이다. 이러한 기술은 종래의 생물학적 환경기술처리의 현장 적용의 어려움, 비경제성, 생물체의 회수 곤란 등의 단점들을 보완할 수 있고 저온, 낮은 pH, 저산소농도 등의 극한 환경에서도 적용 가능한 점 등의 장점이 있다.

자연계에 방출된 각종 위해성 화학물질들의 무독화에 관여하는 여러 가지 기작 중 oxidative catalyst의 coupling반응을 이용하는 것으로 이러한 catalyst를 많이 함유하고 있는 식물과 미생물의 선발을 통하여 이들 생물체들의 무독화 및 분해 기능 등을 강화시켜 오염현장에 적용 가능한 생물복원 기술을 확립하고자 하였다.

나. 화학적 방법에 의한 오염토양복원

토양환경에서 일어나는 화학적 반응 원리를 이용하면, 오염물질의 이동·동태·생물유효성 등을 조절 가능. 외부로부터의 화학물질이나 기술, 에너지의 투입을 최소화할 수 있고, 비용이 저렴할 뿐 아니라 쉽게 적용할 수 있는 기법이므

로 농경지 토양에서의 기능 복원에 적합할 수 있다고 판단된다. 예를 들면, 과다 집적된 인산의 경우 고정화기법으로 인산의 독성 및 영양소 불균형 문제를 최소화하거나, ligand exchange 원리를 이용하여 인산의 가용화에 따른 인산의 유효도 증가와 인산비료의 절감을 초래하는 관리방안의 기틀을 제공하거나. 또한 토양환경에서 일어나는 산화/환원반응의 원리와 soil reaction(pH)의 원리를 이용하여 독성을 보여줄 수 있는 중금속을 무독화 시키거나 농약을 탈 할로겐화 또는 분해를 촉진시켜 토양의 기능을 회복시키는 것 등이 있다.

현재 개발되어 사용되고 있는 토양복원기술은 공장이나 산업시설에 적용할 수 있는 기법들로서, 오염물질의 농도를 저감시키는데 초점이 맞춰있을 뿐 아니라 비용이 많이 들고, 외부 투입 에너지에 크게 의존하게 되므로 농경지 토양에 적용하는 데는 현실성이 희박하며, 토양기능이 상실되기 쉽다.

본 연구의 목적은 토양에서 자연적으로 일어나는 간단한 화학반응의 원리를 이용하여 오염물질의 농도를 낮추거나, 고정화 또는 가용화 시켜서, 토양기능을 회복할 수 있는 화학적 복원기술을 개발하는 것으로, 개발되는 기술은 경제적이고, 현장 적용이 가능하며, 외부 에너지의 투입이 적고, 지하수 및 주변 수계 환경에의 2차적 영향이 적어야 한다.

본 연구과제에서는 인산, 중금속, 농약에 주로 초점을 맞춰 화학적 복원기술을 개발할 계획이었다. soil reaction(pH), redox, immobilization, ligand exchange, complexation, compound structure deformation 등이 적용되는 원리이다. 이러한 원리들은 토양환경에서 흔히 일어나는 화학적 반응으로서 이를 활용하면 농경지 토양에 적합한 복원기술로서 개발 가능하다고 판단하였다.

다. 물리적 방법에 의한 오염토양복원

일반적으로 토양에 유입된 오염물질은 불용화·침전·수용성 상태로 존재하여 수분의 이동 특성에 따라 오염범위가 수평·수직으로 확산 됨. 농약을 제외한 대부분의 오염물질은 전하나 극성을 띠고 있으며, 농경지의 특성 상 지속된 점토 용탈, 투입된 유기물 등 때문에 일반적인 토양복원의 기술 적용 시 효과가 반감된다. 뿐 아니라 우리 농경지에서는 중금속과 염류를 동시에 제거할 수 있는 복합기술이 저렴한 비용, 2차 오염 가능성 배제, 토양생태계 보전 등의 요구를 충족시켜야 한다.

따라서 농경지 토양에 적용할 수 있는 물리적 복원기술은 매우 한정적이다. 현재 적용되고 있는 물리적 오염토양복원 기술은 in-situ 기술로 pneumatic fracturing, hydraulic fracturing, soil flushing, soil vapor extraction(in-situ), ex-situ는 excavation, retrieval and off-site disposal, high/low temperature thermal desorption, soil washing 등이다. 그러나 대부

분은 미국 등 선진국에서 개발되어 극히 제한된 지역에서만 사용한 결과가 보고 되어 있어 국내의 오염된 토양에 직접 적용하기에는 무리가 따르는 것으로 판단 된다. 그러므로 우리의 농경지 토양 현실에 적합한 우리의 기술이 개발되어야 한다.

라. 지하수 복원기술

농촌지역의 지하수 오염은 일반인들의 생각보다는 심각하게 진행되고 있다. 농업생산성만 강조한 나머지 필요 이상의 비료·농약·유기비료의 사용으로 농경지 지하수의 오염을 유발한다. 특히 환경의식이 매우 미약한 상황과 환경기초시설이 거의 전무한 상태에서 집약적인 축산업과 문화생활의 발달로 증가된 생활오수와 쓰레기는 유기물과 미생물에 의한 토양 및 지하수의 오염을 심각하게 가속시킨다. 더 이상의 지하수 오염은 총체적인 수자원의 양과 질에 심각한 영향을 미칠 수 있는 수준에 이르렀고 이에 대한 대책이 시급히 요청된다.

농촌지역의 지하수 오염경로를 구명하고 오염된 지하수의 적절한 관리 및 처리대책과 지하수 오염원을 고정화하는 기술을 개발하여 농업용수의 수질을 개선하고자 하였다. 농촌지역 지하수의 주 오염물질은 유기물, 영양염류 및 미생물이다. 산업지대의 지하수 오염물질과는 차별화되는 농촌지역의 지하수 오염특징으로 이에 상응하는 기술 개발이 필요하였다.

마. 지표수 복원

최근 농경지 유역에서의 생산 활동 증대에 따라 주변하천과 폐쇄성 정체수역인 농업용 저수지에 오염물질이 증가하여 수질이 악화되는 경향을 보인다. 강우기간 중에는 유역에 퇴적되어 있던 많은 양의 오염물질이 저수지로 씻겨 들어오게 되며, 이들은 저수지의 부영양화 즉, 조류의 번성(수화현상), 물고기의 폐사 등의 문제를 일으킨다. '98년 농업용수 수질측정망 중에서 저수지 수질을 분석한 결과 환경정책기본법의 호소수질 환경기준 IV등급(농업용수 해당)을 초과하는 저수지 시설은 47개소로 30.3%를 차지하고 있어 저수지를 비롯한 농업용수의 수질개선이 필요하다.

농업용수에 대한 수질복원기술은 많이 연구되고 있지만 아직 초기단계로, 수질처리효율이나 수질처리기간이 체계화되어 있지 못하여 실제 적용에는 어려움이 많은 실정이다. 특히 일반적으로 농업용수원의 수질은 도시하수와는 달리 오염 농도가 상대적으로 낮고 대용량이며, 수질오염원의 대부분은 유역에서 발생하는 비점오염원이 차지하고 있다. 이러한 오염원을 차단하기 위해서는 부착조류(algae)에 의한 영양물질의 흡수·인공습지에 의한 침전·흡수·여과·저류지에 의한 침전 등이 효과적인 방법이라 판단된다. 저수지의 조류번성을 제어할 수 있는 방

법으로는 전술한 수질개선기법 외에도 생물학적 조절(biomanipulation) 방법이 선택적이며 경제성이 있는 대안이라고 판단된다.

자연생태계의 자정작용을 이용하여 비점오염원을 관리하는 생태공학적 방법들이 최근 국내에서 시도되고 있는 것은 다행스러운 일이며, 이에 대한 기초 연구가 필요하지만, 국내의 하수처리나 비점오염원의 관리상태 등의 여건을 고려하면 호소 내의 수질의 개선을 통한 생태계복원은 아직 더 많은 노력을 필요로 한다. 생태공학의 기본이론을 응용하는 생물조절방법은 농업용저수지나 호수수질 개선을 위한 단안이 될 수는 없지만 지난 20여 년간의 외국의 경험으로 볼 때 큰 가능성을 시사하며, 국내의 실정에 맞는 기술 개발이 요구된다.

최근까지 우리나라의 수환경은 각종 저류시설의 축조로 흐르던 물이 가두어진 물로 변화해 감에 따라 정체수역의 부영양화가 수질관리의 가장 어려운 문제로 대두되고 있으며, 그 원인이 대부분 비점오염원에 기인하고 있어 전통적인 기계적 처리의 한계가 드러나고 있다. 자연정화능력을 이용한 수처리기술은 이에 대한 실질적인 대안이 될 수 있다.

2. 경제산업적 측면

산업발달과 함께 위해성 화합물의 종류가 계속적으로 증가하는 현실에서 이들을 그대로 방치할 경우 인류의 생존조차도 위협하는 상황이 머지않아 닥치리라는 것은 누구도 부인할 수 없다. 이러한 현실에서 위해성 화합물의 환경중 배출과 오염된 환경의 복원에 관련된 연구는 경제 산업적인 측면에서도 중요한 관심사이다.

위해성 화학물질의 상당수가 산업현장에서 배출되고 있기 때문에 이들의 환경중 동태파악과 무해화는 기업의 이익을 떠나서 인류의 복지를 위하여서 모든 국가와 기업에서 관심을 가지고 연구하여야 할 문제이다.

최근 미국에서는 Phytotech 등의 많은 회사가 설립되어 본격적으로 오염된 환경을 복원시키는 활동을 하고 있으며 국내에서도 토양환경보전법이 제정된 후 선도기술개발사업, Star 프로젝트 등을 통하여 대학, 연구소 그리고 사기업체에서 오염된 환경을 복원시키는 방법들에 대한 연구가 수행되고 있다.

그러나 본 연구과제가 시작되기 전까지 단위기술과 위해성 평가 등에 대해서는 외국의 상용화기술의 이해와 국내에서 적용 가능한 유류 오염부지, 불량매립지, 휴폐금속광산, 비행장주변 등의 복원을 위한 부분적인 pilot 연구가 진행되고 있는 실정이었다.

주요 선진국의 오염현황 조사와 대처방법을 보면 미국이 1994년 말 1320개 지역을 국가 우선순위 목록에 등재하여 885개 지역이 복원대상지역으로 미국 EPA가 결정하여 정화시키고 있다. EPA외에도 국방성, 에너지성, 주정부

등이 주관이 되어 지역적으로 복원사업을 시행하고 있어서 이와 관련된 연구 및 현장사업이 활발하다. 최근에는 염화화합물 용제, 농약 및 PCBs 등과 같은 난분해성 물질의 정화에 대한 생물복원의 연구도 폭 넓게 시도되고 있으며, 염소용제 (DCE, TCE), BTEX 및 PCBs 등과 같은 난분해성 화합물의 생물복원이 일부 성공적으로 이루어 졌다는 실험보고가 나왔다. 네덜란드에서는 토양정화법(Soil Cleanup Act), 독일에서는 연방토양오염방지법 등을 제정하여 오염된 환경을 복원시키는 일에 국가와 산업체가 가담하여 활발히 사업을 추진하고 있기 때문에 우리나라에서도 산업 수요적인 측면에서는 문제가 없을 것으로 생각된다.

환경을 복원시키는 사업은 장기적인 안목에서 국가가 주도하여 사업을 진행시켜야 하지만 오염자 부담원칙을 적용한다면 환경복원에 대한 산업체의 수요는 엄청나게 증가할 것으로 생각한다.

Phytoremediation 분야의 기술개발과 현장적용에 있어서 미국은 독보적인 위치를 확보하고 있다. 미국에서는 160곳 이상의 지점에서 현장적용. 캐나다와 유럽에서는 현장수준에서의 프로젝트가 운용되고 있고, 유럽의 경우 표에 나타낸 이외에도 스웨덴에서의 하수와 매립장 침출수 처리, 스위스의 zinc landfill의 처리, 영국의 Ni, Cd, Zn 오염토양 처리 등이 있다. 또 이 분야 연구자들의 정보공유를 위하여 COST(European Cooperation in the Field of Scientific and Technical Research)에 Phytoremediation Action을 가동시키고 있는데, 18개국의 95명의 과학자들로 구성되어 1998년부터 2003년까지 운영되고 있다.

미국에서의 phytoremediation 시장은 1998년에 1,650만~2,950만 US\$이던 것이 1999년에는 배로 증가한 3천만~4,900만 US\$이 되었다. 급격한 시장의 확대는 새로 설립된 회사들이 시장에 진입한 결과이며 2001년까지는 매년 50% 이상, 2001년부터 2005년까지는 매년 30%씩 증가될 것으로 예상 (Glass, 1999)된 바 있다. 앞으로도 지하수에서의 유기오염물질 정화부분이 강세를 지속할 것이며, 지하수와 폐수를 대상으로 질소나 인과 같은 비금속 무기화합물의 정화분야가 관심을 끌 것이다.

1999년도 세계 시장분석을 보면 미국이 압도적으로 크고 다음으로 유럽, 캐나다, 기타 나라의 순이다. 유럽에서는 중금속 정화가 많은 부분을 차지하지만 전체 시장규모로 보면 석유계 탄화수소에 한정되어 있다. 이외에 일본, 호주 등에서 시장화 움직임이 있다.

Phytoremediation 분야의 세계시장은 1999년 현재 4000만 달러의 규모로 2005년까지 지속적으로 50%이상의 연간 증가율을 가질 것으로 분석되고 있어서, 시장선점의 효과를 얻기 위해서는 시급히 연구개발에 착수해야 할 것으로 평가된다.

우리나라 용수수요의 약 53%는 농업용수이다. 농업용수의 수질은 농산

물 품질과 깊은 관계가 있다. 농업용수 중 지하수가 차지하는 비중이 상당히 높으며 또한 농업용수의 상당부분을 담당하는 소하천은 용출된 지하수로 구성되므로 지하수질을 개선하여 농업생산성과 품질향상에 기여하여 농업지역의 경제 활성화를 도모할 수 있다.

농업용수에 부유물질 함량이 높은 경우 농업용수의 취수에 지장을 주며 관개 시 규산 등의 무기질 미립자에 의해 토양의 통기성과 투수성이 불량해져 작물 뿌리 신장 저해, 작도층의 이상환원으로 근부병 유발, 작물생육 저해 등이 나타난다. DO가 낮은 용수를 관개하면 토양으로의 산소보급이 부족, 뿌리의 산소호흡 저해, 토양의 환원화가 촉진되어 H₂S 및 기타 유해물질이 생성됨으로써 수도생육 장애를 유발하기도 한다. BOD가 높을 경우 토양이 환원되어 농작물 뿌리 생육억제, 양분흡수 저해, 뿌리부패, 작물생육장애를 일으킨다. 벼에 대한 질소과잉 피해는 과번무, 도복, 등숙불량, 이병을 증가 등으로 알려져 있어 양질의 식량을 안정적으로 공급하기 위해서는 농업용수의 수질개선이 필요하다.

오염원이 산재한 상류 농축산지의 농업용 저수지나 하구 담수호의 부영양화, 농경배수에 의한 하류의 수질오염은 수질관리의 실질적인 문제점으로 대두되고, 처리가 현안이 되고 있고 각종 농업용수 개발에 대한 논란이 해소되지 않고 있다. 그러나 소규모 오염원이 널리 산재한 지역의 농업용수나 농지배수에 대한 기계적 고도처리는 기술적·경제적으로 적용성이 떨어진다. 반면에, 생물을 포함한 생태계의 자연정화능력을 극대화한 생태공학적 기술은 기계적 처리에 비해 무시할 수 있는 수준(수십~수백분의 일)의 비용편익적으로 우위에 있어 적용성과 실용성이 높다. 따라서 개발된 실용화 기술은 국내의 수환경 개선에 기여할 수 있을 뿐만 아니라 기술에 의한 경제성도 기대 된다.

3. 사회·문화적 측면

환경보호는 인류가 해결하여야 할 최대의 과제이다. 1999년 현재 세계 인구는 급기야 60억을 돌파. 지구의 환경용량은 고정된 상태에서 늘어나는 인구를 감당해야하는 산업 활동은 더욱 활발해질 것이다. 결국 인간에게 유익함을 제공해주기 위하여 많은 화학물질들이 합성되어야 하며 이들은 목적을 다한 후에는 여러 경로로 환경에 유입되어 환경오염 문제를 야기시킨다.

유기합성 화학물질들은 정도의 차이는 있으나 독성을 가지고 있는 화합물들이 많아서 적절하게 처리하지 않고 환경 중으로 배출시킬 때 생태계에 커다란 영향을 줄 수 있다.

1962년 R. Carson의 'Silent Spring', 1996년 Theo Colborn의 'Our Stolen Future'에서 위해성 화학물질들 특히 내분비계 장애물질(일명 환경호르몬)이 얼마나 우리 생태계를 위협하고 있는지 잘 지적하고 있으며 현실적으로 이

러한 물질의 피해를 받고 있다는 것도 우리가 알고 있다.

특히 최근 내분비계 장애물질에 대한 위해성 문제가 본격적으로 대두되면서 이들에 의한 환경오염의 가속화 및 광역화 현상은 더 이상의 방치할 수 없는 상태로서 환경 중으로의 배출을 억제하거나 배출된 것을 무독화 시키고자 하는 remediation에 대하여 많은 관심을 가지게 된다.

수입농축산물의 dioxin 검출로 인하여 우리나라 사회에서도 오염물질의 위해성에 대하여 인식을 달리하고 있으며, 이들로 인한 오염 환경은 반드시 복원하여야 한다는 생각이 높아져 환경의 질에 대하여 많은 투자가 이루어지도록 사회여건이 형성되었다고 할 수 있다.

선조로부터 물려받은 환경을 우리가 잘 보전하여 우리의 후손들에게 더 살기 좋은 환경으로 물려주기 위하여서는 새로운 물질의 개발 못지않게 사용된 물질의 처리와 그 영향에 대한 연구가 필수적으로 이루어져야 할 것이다.

토양오염은 지표수 및 지하수의 수질에도 악영향을 미치게 되는 등 주변 환경에 2차 오염을 유발시키게 되며, 특히 농약이 흡착된 토양입자가 수계로 유입되어 하천의 바닥에 침전될 경우 수중 생태계의 파괴 등과 같은 부작용이 발생된다. 또한 지하수의 오염은 최근 지하수의 오염이 급증함에 따라 농약이 인체에 직접적으로 흡수될 가능성도 배제할 수 없게 되므로, 이러한 2차 오염 가능성을 사전에 차단함으로써 국민 건강에 이바지할 수 있다.

오염농경지의 복원에 우리나라 뿐 아니라 외국에서도 현재까지 개발된 고비용 복원기술을 농경지 토양에 적용하려는 농민은 없을 것이다. 특수한 장비의 필요성·경제성·적용기술의 복잡성·현실성 결여 등으로 인해 이러한 기술을 농경지에 적용시키기는 것은 불가능. 우리나라 토양환경보전법은 책임법이 아니라 규제법이므로 오염된 농경지를 스스로 복원하기 위해서 위에서 언급한 기술을 도입하려는 기관이나 농민은 없을 것이다. 적용기술이 저렴하거나 현장 적용이 쉽고 현실성이 있는 화학적 복원기술을 개발하여 토양환경의 기능회복과 비옥도 및 토양관리를 할 수 있다면 이는 농경지에서도 널리 활용될 수 있을 뿐 아니라 정책적으로도 활용될 수 있을 것이다.

급격한 산업화에 따른 공장폐수의 방류, 축산농가의 증가, 화학비료 사용의 증가 등에 따른 농업용수의 오염이 심각한 상태이며, 반면 주민들의 생활수준 향상과 문화, 정서적 욕구의 증가로 친수환경에 대한 요구가 크게 일어나고 있어 농업용수 수질복원의 필요성이 크다.

종래의 기계적 고도처리는 오염물질을 다른 형태로 이전하는 것에 불과한 반면에, 자연정화능력을 이용한 방법은 2차 오염을 유발하지 않으며 생태계 내 물질순환 고리의 안정성을 유지시킨다는 점에서 근본적인 차이가 있다. 혐오시설로 여겨지는 기계적 처리시설에 비해 자연정화시스템은 오히려 자연계의

생물상을 풍부하게 하고 심미안적인 안정을 제공함으로써 사회적 측면에서도 유익하다. 또한 물질을 쓰고 버린 것을 모아서 다시 버리는 일방향 개념인 기계적 처리의 환경문화로부터, 버린 것을 자원으로 이용하여 생물상을 발달시키고 수거된 생물을 다시 자원으로 환원시키는 재순환의 환경문화로 전환해야 할 것이다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 국내외 관련기술의 현황과 문제점

1970년대 초 Love Canal 사건이 사회적인 문제로 대두됨에 따라 Superfund가 생기면서 오염된 환경의 복원에 대하여 관심이 증가되었다. 오염된 곳을 복원시키는 기술로 전통적으로 사용하는 소각, 고형화 또는 안정화 등이 57%정도나 차지하였고 토양증기추출, 열탈착, 생물학적처리, 토양세정 등의 비교적 신기술이라 할 수 있는 것이 43%정도를 점유한다.

이러한 복원기술을 농경지 토양에 적용하기는 매우 제한적인 실정이다. 일부 기술은 비용이 너무 많이 소요되고, 한정된 면적에만 적용가능 하므로 농경지 토양복원에는 적용하기가 현실적으로 불가능하다. 특정 산업시설과 같은 일부 한정된 오염물질에만 적용 가능하므로 농경지 토양 적용에는 한계가 있다.

우리나라의 경우 외국에서 개발된 기술의 도입을 위한 평가 및 적용단계에 있으나 경제성, 기술성을 고려할 때 이를 농경지 토양 복원을 위해 도입, 실용화시키는 것은 불가능 하다.

1. 생물학적 방법에 의한 오염토양 복원

Phytoremediation (botanical-bioremediation, green-remediation)은 토양으로부터 유해한 오염물질을 제거·안정화·무독화 하는데 식물을 이용하는 기술의 총칭이다. 저렴한 처리비용과 정화과정에서의 환경 교란을 최소화 할 수 있다는 이점이 있다. 식물학적 오염토양복원기술은 1980년대와 1990년대 초반에 관심이 고조된 분야이다.

외국의 경우 1990년대에 들어서면서 각각의 오염물질에 대해 정화기능을 가지고 있는 식물체의 선발과 정화능의 극대화방안, 오염현장에의 적용 평가 등에 대해서 활발히 연구되고 있는 반면에, 국내에서는 일부 연구자들에 의해 중금속 축적 식물 또는 내성 식물을 탐색하는 수준에 머무르고 있는 실정이었다.

친환경적인 정화기술이 필요하고, 외래종의 국내 적용은 기후, 생태, 토양 등 식물생육 조건의 차이로 어려운 점들이 발생할 가능성과 우리 생태계의 교란 우려가 높기 때문에 우리나라에서도 이 분야의 연구가 요구된다(김정규, 1994, 1998, 1999).

본 연구팀은 1994년부터 국내에서 중금속 오염지역을 대상으로 내성식물 선발작업을 지속적으로 실시해오고 있으며, 일부 보완조사를 곁들여 국내 중금속 오염 농경지의 정화에 적합한 식물종 बैं크를 구축할 수 있을 것이다.

일부 식물종에 대해서는 체내 황대사와 연계된 phytochelatin이 관여하는 중금속 축적기작을 밝혀, 그를 바탕으로 중금속의 흡수 축적이나, 토양 내에서의 고정화작업도 병행 처리할 수 있을 것으로 기대된다. 한편, 흡수 축적된 식물종의 후처리에 대해서는 소각후 농축과 목본내 축적으로 방향을 잡고 접근 중에 있다.

Oxidative catalyst를 이용한 xenobiotics의 처리와 관련된 연구는 1983년에 Klibanov 등에 의하여 석탄연소 후의 폐수에 함유된 폐놀을 중합하여 제거시킨 연구를 효시로, 초기에는 주로 중합되거나 다른 co-substrate와 결합되는 메커니즘과 결합 후 생성된 2차 생성물들의 안정성에 대한 연구가 많았다.

현재 발표되고 있는 연구논문들은 이러한 효소들과는 중립적인 유기 화합물질도 부식의 성분과 결합된다는 사실과 또한 활성이 있는 물질들은 그들끼리 중합되는데 이러한 반응산물들은 더 이상 독성을 나타내지 않는다는 사실이 발표되면서 오염물질들을 부식의 구성성분과 결합시키거나 또는 그들끼리 중합시킴으로써 독성물질을 무독화 시킬 수 있다는 내용들이다.

이 분야에 대한 연구는 크게 미생물 유래의 효소를 이용하거나 식물체에 함유된 효소를 직접 이용하거나 또는 무기촉매인 birnessite를 이용하여 xenobiotics의 중합반응이나 다른 co-substrate와의 결합에 관한 연구들이 주를 이룬다.

그러나 아직까지 미생물을 이용하여 처리하는 분야는 이 효소들을 지속적으로 안정적으로 사용하기 위해서는 효소를 효율적으로 고정화시키는 방법이 제시되지 못하고 있는 실정이다. 또한 오염물질이 독성을 나타내는 경우에는 미생물의 활성이 저해되기 때문에 미생물을 직접적으로 이용하는 데는 문제가 있는 것으로 나타났다.

이러한 반응을 촉매하는 효소가 많이 함유된 식물체를 선발하여 이 효소를 서서히 방출시켜 지속적으로 처리효율을 높이고, 선발 식물을 쉽게 구할 수 있기 때문에 대규모 처리도 가능하고 사용 후에는 토양에 다시 환원시켜 비료화시킬 수 있다. 미국에서는 식물체를 이용한 xenobiotics의 처리에 양고추냉이(horseradish)를 이용하여 처리 효율을 높이는 연구가 Klibanov, Bollag 등에 의하여 수행된 바 있으며 이러한 효소들에 의하여 무독화된 반응산물의 구조도 본 연구진 등에 의하여 밝혀진 바 있다.

아직 국내에서는 이 분야에 대한 연구가 단편적으로 식물체를 이용한 보고는 있었으나 종합적으로 식물체를 선발하고 대상되는 화합물들에 대한 효율은 검토된 바 없고 그 반응산물과 기작에 대한 연구도 거의 수행된 바가 없다.

미생물을 이용한 biodegradation분야는 Travin과 Buswell (1934)이 분자상의 산소가 없는 상태에 벤젠핵이 미생물의 공격을 받아 분해될 수 있다는

보고를 시작으로 방향족 화합물의 미생물 분해에 많은 관심을 가지게 되었다. 그러나 실험실적 연구에서는 상당한 효과를 나타내는 미생물들이 현장적용에는 대부분 효과가 낮은 것으로 나타난다. 환경 중에서 미생물의 작용에 의한 난분해성 xenobiotics의 무기화가 느린 이유는 미생물들이 이들을 에너지원 혹은 탄소원으로 이용할 수 있도록 신속 적응하지 못하거나, 오염 환경 내에 이들을 이용할 수 있는 미생물이 적기 때문이다. 그래서 자연 생태계에서는 이러한 난분해성 xenobiotics를 미생물의 복합집단이 서로 공생하면서 콘소시엄을 형성하여 분해하고 탄소원 및 에너지원으로 이용하는 경우가 대부분이다. 즉, 하나의 미생물에 의해 생산된 xenobiotics의 부분 분해산물은 다른 미생물의 성장을 위한 기질로 제공된다. 이와 같이 여러 미생물의 상호작용에 의해 xenobiotics의 완전한 무기화가 이루어진다. 미생물의 복합집단에서는 어떤 종의 미생물의 생분해에 의해 생성된 부분 분해산물의 독성은 다른 종의 미생물이 이것을 무독화 시킨다. 그래서 독성물질에 대한 저항성은 미생물의 복합집단이 단일종의 미생물보다 더 강한 것으로 알려져 있으며 실제 생태환경에서도 단일 미생물보다 복합 미생물 집단이 난분해성 xenobiotics를 더 효과적으로 분해하는 것으로 알려졌다.

미생물에 의한 난분해성 xenobiotics의 생분해는 다양한 조건 즉, 혐기적 조건 혹은 호기적 조건, 단일 미생물 혹은 복합 미생물 집단 등에서 일어나고 있기 때문에 xenobiotics의 생물복원은 그렇게 쉽게 접근할 수 있는 문제는 아니다.

2. 화학적 방법에 의한 오염토양 복원

토양에서 일어나는 화학적 반응 원리를 이용한 토양의 복원기술 개발은 없는 실정이다. 화학적 반응이 토양환경에 보여주는 긍정적, 부정적 영향에 관해서는 학술적으로 많이 보고되고 있으나 이를 종합적으로 오염된 농경지 토양의 복원기술로 정립되어 현장에 적용된 예는 없는 실정이다.

복원기술들은 주로 토양에 있는 무기, 유기 화합물질의 농도 저감에 목표를 두고 있고, 처리 후 토양의 기능변화는 고려하고 있지 않으므로, 이 기술들은 산업지역의 토양에 적용가능하나 농경지 토양에는 부적절하다.

우리나라의 경우 시설재배지 토양에 인산비료의 집약적 시용에 따른 인산의 과다 축적이 문제이다. 인산은 음하전 임에도 토양에 강하게 흡착·고정된다. 인산의 농도가 너무 높을 경우 작물에 독성을 보여주거나 식물영양소의 불균형을 초래한다(Barber, 1995). 인산은 낮은 pH에서 Fe, Al과 반응하여 불용성의 화합물로 변하고 높은 pH에서 Ca과 반응하여 불용성의 화합물로 고정된다(PPI, 1992). 인산은 pH와 다른 금속이온의 농도에 따라 특이한 pH-stability diagram을 가진다(Lindsay, 1979; Khasawneh, 1986). 이런 원리에 근거하여

토양 중 인산집적의 상태가 포화여부를 판단할 수 있고, pH, Ca, Al, Fe 농도를 조절하여 집적된 인산의 유효도 및 불용화를 통하여 시설하우스 토양에서 인산의 문제를 해결하여 토양의 기능을 회복하는 것도 농경지 토양의 화학적 복원기술에 해당한다.

토양에 집적된 인산은 점토광물, 유기물, Al-, Fe-화합물 등에 강하게 흡착·고정된다. 이 경우 인산의 유효도는 저하되어 집적된 인산의 농도는 높더라도 작물수량은 인산비료의 시용에 반응한다(Barber, 1995; Khasawneh 등, 1986; Yang and Jacobsen, 1990). 인산이 표면에 강하게 흡착될 경우 Ligand exchange에 의해 치환 가능하다. 이런 ligand에 근권에서 토양미생물이나 뿌리에 의해 분비되는 유기산을 이용한다(Fox and Comeford, 1990; Fox 등, 1990; Khasawneh 등, 1986). Ligand exchange 반응은 토양에서 일어나는 자연적인 화학반응이다. 토양에 인산의 농도가 높으나 강하게 흡착 고정되어 인산의 유효도가 낮을 경우 분자량이 적은 citrate, oxalate, formate, acetate 등 유기산이나 EDTA 등의 chelator를 처리하여 인산을 가용화시키면 유효도를 증가시키고, 인산비료의 시용량을 줄일 수 있다. 이러한 원리를 종합적으로 응용하여, 집적된 인산의 문제를 해결하여 토양의 기능을 회복시키려는 기술 개발은 없는 실정이다.

토양에서 산화환원 반응은 널리 일어나는 현상이다. 자신이 전자를 주고 산화될 경우 다른 물질은 전자를 받아 환원되거나 분자구조의 변형(예, 탈하로겐화)을 초래하여 분해를 촉진한다. 산화환원 반응을 촉매 할 수 있는 대표적인 금속이 Fe, Mn 등이다. 최근 선진 외국에서는 Zero-valent Iron (ZVI)을 처리하여 Fe이 산화될 때 다른 오염물질, 즉 중금속과 농약을 환원시켜 복원하는 기술의 개발시작 단계에 있다(Gaber 등, 1999; Fendorf 등, 1999; Blowes 등, 1999; Hunt 등 1999).

As, Cr, Hg 등의 중금속, 제초제, 살충제 등이 해당된다. 또한 휴믹산, 풀브산 등과 같은 유기물과 중금속을 complexation 시켜 중금속의 독성을 저하시키는 연구가 보고되고 있는 실정이다(양 등, 1992, 1993). 이러한 반응은 토양에서 일어나는 기본적인 화학반응으로 이를 농경지 토양의 복원기술에 적용할 경우 비용이 저렴하며, 적용기술이 용이하고, 농경지로부터 오염물질을 완전 제거하는 것은 아니나 오염물질을 변형시켜 독성을 저하시키고, 오염물질의 이동성을 저하시켜 이로 인한 악영향을 줄이고 토양의 기능을 복원할 수 있으므로, 이 반응을 농경지 토양의 복원기술 개발에 적용할 수 있다고 판단된다.

이렇게 토양에서 일어나는 기본적인 화학반응의 원리를 이용하여 오염된 토양을 복원하는 기술개발은 기술적·경제적·학술적·실용적인 측면에서 절실히 필요한 실정이며, 이러한 기술개발의 부가가치성은 매우 높다.

3. 물리적 방법에 의한 오염토양 복원

오염토양 복원기술 선택에 고려할 점은 아래와 같다. 또한, 본 과제가 고려해야 될 문제점 중의 하나는 일반염류-중금속-농약 등 다중오염원성상별로 단일 또는 복합적 형태의 요소기술이 적용되어야 한다는 점이다.

구 분	내 용
일반사항	위해 규모(오염물질의 전이 특성) 처리전후의 토지 사용 용도, 오염물질의 종류, 분포 복원 공정의 적합성, 효율성, 및 안정성 경제성(비용, 시간, 제거효율)
환경영향성	2차 오염유발 가능성, 처리후 잔류 물질의 종류 및 양 처리후 생태 복원의 가능성, 주변생활환경과의 상관성

공 정	장 점	단 점
세척/ 추출	신속, 이동성 및 In-situ 가능 다량의 중금속 처리 용출 가능 물질의 고도 처리 용매추출시 슬러지 발생 없음	On-site 의 경우 굴토, 대공극 토양에서만 가능 미세공극 토양처리시 슬러지 발생 용출가능 물질에 적용-오염세척액의 처리시설 필요 In-situ 경우 토양내 용매 잔류-정화효율 검증 필요
고형화 고정화	중금 속의 결정화	오염물 잔존 최종생성물 자체가 폐기물임-장기 안정성 보장의 어려움
진공 흡입	경제적 In-situ 공정 기술숙성도 높음 VOC 물질에 대한 고효율 처 리	비휘발성 물질 및 무기물질의 잔류 통기성 양호한 토양에 적용가함 오염물질의 잔류

이러한 관점에서 적용 가능한 몇 가지 주요정화기술의 장단점은 아래 표에서 보여주는 바와 같은데, 각각의 기술은 장단점을 가지고 있을 뿐만 아니라 단순 물리적 복원 기술로 보기는 어렵다. 따라서 본 연구는 오염성상별로 처리가 가능하거나 또는 병행-연속 시스템의 체계를 갖추어야 한다.

기술 적용 시 고려인자로는 입경 분포(토성), 토양물리성, 수분함유량, 오염물질의 종류 및 농도, 유기물 함량, 양이온 치환 능력, pH와 완충력 등이다. 일반적으로 in-situ 복원기술은 투수성이 낮은 경우 경제성이 떨어진다. 따라서 이러한 요인들을 고려할 때 Soil flushing과 같은 기존의 in-situ 기법들은 농업 토양의 상대적 낮은 투수성과 높은 점토함량과 유기물 함량 때문에 오염물질을 제거하는데 비효과적이다.

수압파쇄(Hydraulic Fracturing : HF)는 in-situ 공정의 효율을 증가시키기 위해 적용된다. 기존 추출공정에서 증기는 주로 저항이 낮은 쪽으로 흐르기 때문에 통기성이 높은 토양에 적절하다. 그러나 통기성이 낮은 토양의 오염물질은 지속적이다. HF는 통기성이 낮거나 압밀된 토양에 균열을 증가시키기 위해 오염된 불투수 대수층에 관정을 설치한 후 관정의 일정 구간마다 미세한 구멍을 뚫어, 이 구멍으로 일정 압력의 수분을 주입한다. 이로 발생된 새로운 균열은 토양입자에 흡착된 오염물질과 추출 물질 사이의 접촉을 원활하게 하여 in-situ 공정의 효과를 증가시키고 추출효과를 향상시킨다. 1993년 Tinker AFB의 U.S. Department of Defense(DEO)가 silts, clays로 이루어진 토양의 한 실험지역에서 HF기법이 평균 제거율의 15배까지 효율을 높였으며 불포화 지역에서는 fracturing 이전보다 5-30배 향상된 통기성 얻은 바 있다.

동전기(electrokinetic) 오염토양 복원기술은 in-situ 기법으로, 토양 및 지하수내에 공급되는 전류에 의하여 유발되는 전기삼투, 전기이온이동 등의 현상을 이용하여 토양 및 지하수내의 오염물질을 이동·추출시키는 기술로서 경제적·효율적으로 토양으로부터 오염물을 분리시키는 기술이다. 최근 선진 외국에서는 pilot 및 full-scale 규모의 적용이 시도되고 있으나 국내에서는 이에 대한 연구 및 적용 실적이 미미한 실정이다.

토양으로부터의 오염물질 제거는 수용액과 접촉시켜 수행하는 것이 일

반적이다. 따라서 flotation, water classification과 같은 고-액분리(solid/liquid separation)공정을 적용하는 것이 유리하다. 그런데 개발된 복원기술 중 중금속에 오염된 토양의 처리 기술은 Soil washing, chemical extraction, bioremediation 등 몇 가지에 불과한 실정이다. 이러한 복원 기술 중 Soil washing법은 다양한 종류의 물질에 대한 오염된 토양과 다양한 종류의 토양에 적용 가능하다. 이러한 Soil washing 기법은 현재 농업이 해결해야 될 현안중의 하나인 염류장해개선에 이용되는 Leaching Requirement가 변형된 복원기술로 분류할 수 있으며, 차이점은 관개수질을 대상처리물질에 따라 치환성이온을 첨가한 것이다. 일반적 Soil Flotation 공정은 다음 2가지 개념이 기초. ①오염물질을 토양입자로부터 liberation 및 dissolution시켜서 세척액 중으로 이동시키며 ②입자분리 기술을 이용하여 오염물질을 농축시킴으로써 오염된 물질의 부피를 감소시킨다.

본 연구의 목적은 염류-중금속-농약 등이 복합적으로 오염되거나 또는 단일 오염원을 가지고 있는 오염토양에 대한 물리적인 오염토양 정화기법을 조합한 수리파쇄(Hydraulic Fracturing:HF)-변형용탈요구도(Modified Leaching Requirement : MLR)-Soil Flotation -동전기 기법(Electrokinetic:EK)이 복합된 기술의 개발로 염류-중금속-농약 등이 복합적으로 오염되거나 또는 단일 오염원을 가지고 있는 오염토양에 대한 현장 적용성을 검토하고, 정화효율 제고에 필요한 최적 조건을 도출하고자 한다. 본 정화기술은 중금속 오염 농토에도 동시 또는 선택적으로 적용할 수 있을 뿐만 아니라, 투수성이 매우 낮은 식양토에도 효율적으로 적용할 수 있는 기술적 이점이 있다.

4. 오염 지하수 복원

우리나라의 지하수 오염문제는 비교적 최근에 문제되기 시작하여 오염된 지하수를 처리하거나 지하수를 오염으로부터 방지하기 위한 심도 있는 연구나 현장적용기술의 개발은 상대적으로 낙후되어 있다. 오염된 지하수의 처리에 관한 연구도 주로 산업분야에서 발생하는 오염물질을 대상으로 연구되거나 기술 개발되고 있기 때문에 농업활동이나 농촌의 주거생활에 기인하는 지하수의 오염 경로의 구명과 오염된 지하수의 처리방법과 지하수 오염원의 고정화에 관한 연구는 매우 미약하다. 그러나 최중대 등(1999a,b)의 연구에 의하면 농촌 소하천의 수질은 지하수 수질과 매우 밀접하게 연관되어 있으며 북한강 수계 충적평야지에서 지하수의 수질은 토지이용과 상관관계가 높은 것으로 밝혀지고 있다. 따라서 농업지역의 지하수를 효율적으로 관리하지 못하면 농업용수의 수질확보와 더 나아가서는 대도시 상수원의 수질확보에도 어려움이 많을 것으로 예상된다. 농업지역의 지하수 오염에 관한 연구는 국외는 물론 국내의 지하수 연구 분야에서도

매우 낙후되어 있으므로 농업용수의 수질개선과 지하수 오염방지를 위해서는 이 분야의 기술개발이 시급히 요청되고 있다.

5. 오염 지표수 복원

가. 국내의 동향 및 수준 - 생물학적 수질개선 기술

1) 부착조류

부착생물군집의 수질정화에 관한 연구로서 부영양 하천에서의 생물막내 조류의 비율과 성장량 측정(Aizaki, 1980), 부착매질을 설치한 순환수로에서의 하천수 유기물 제거(Tachibana et al., 1988; Okada et al., 1984)가 보고된 바 있다. 국내의 부착조류에 관한 연구는 하천수의 유기오염이나 영양상태 판정(Choi and Chung, 1990; 김 등, 1992; 최와 정, 1995; 이와 김, 1996)이 주를 이루어 왔다. 그 외의 부착조류의 현존량 및 대사회전률(turnover rate) 측정(김, 1975), 인공매질에 따른 부착조류의 부착능(조, 1994), 하천내 부착조류의 이입 속도 및 기질특이성 조사(정 등, 1996), 하상 부착조류의 일차생산성(신과 조, 1998)이 조사된 바 있으며, 부착조류와 식물플랑크톤 및 박테리아의 증식속도와 인흡수능 및 경쟁이 비교 고찰된 바 있다(황과 공, 1999). 국내외에서 인공수로 시스템을 이용한 영양물질 제거에 관한 연구사례는 거의 찾아보기 어렵다.

최근 공과 천(1999)은 유기오염 및 부영양화 제어를 위한 생태공학적인 오염하천 정화기술의 하나로서 사상성 부착조류(Filamentous periphyton, FP)의 적용성 및 이용가능성을 Pilot 시스템과 현장수로에서 검토한 바 있다. 그 결과 FP에 의한 평균 용존산소 증가율은 $7.7 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-2}\text{hr}^{-1}$ 였으며, 물질제거율은 BOD_5 가 $4.4 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-2}\text{hr}^{-1}$, 총질소는 $1.7 \text{ g N m}^{-2}\text{hr}^{-1}$, 총인과 인산염인은 각각 $278, 85 \text{ mg P m}^{-2}\text{hr}^{-1}$ 로 나타나 용존산소 공급, 유기물질 제거, 영양염류 제거에 모두 탁월한 능력을 가진 것으로 나타났다.

그러나 이상의 실험결과는 아직 소규모 실험에 국한되어 있어 실용화를 위해서는 다양한 현장조건에서의 연구가 필요하며 농업용 수로의 경우 용수로와 배수로의 통배수능을 유지하는 조건에서의 적절한 처리조건의 모색과 조체의 수확 및 재이용 기술이 필요하다.

2) 조개에 의한 생물조절

조개류는 여과능력이 강하고 다양한 크기의 먹이를 거의 무차별적으로 섭식하는 습성을 가지고 있으며(Heath et al. 1995, Hwang 1996), 이러한 생물학적 여과능력을 수질개선에 이용하고자하는 노력이 최근 유럽에서 시도되고 있다. Reeder 등(1989)은 얼룩말조개의 filter 능력을 계산하여 독일의 두 호수에서 얼룩말 조개의 현 생체량으로 한 달에 최소한 한 두 번은 호수 전체의 물을

filter할 수 있음을 보고하였으며, 생물학적 조절프로그램에 조개의 이용을 시도하였다. Smit 등 (1993)은 네덜란드의 댐을 막아 만든 담수호(Lake Volkerakmeer)에서 수질관리를 위한 방법으로 호수의 유입부에 네트를 설치하여 얼룩말조개들이 쉽게 부착하여 서식할 수 있는 공간을 마련함으로써 이들 조개를 “생물 filter”로 이용하고자 시도하였다. 초기 연구의 결과는 네트에 부착하여 서식하는 조개들이 호수내의 부영양화를 효과적으로 조절하는 가능성을 보였으며 (Reeder, et al., 1989), 부영양화 조절효과의 정도는 네트에 부착하는 조개의 수에 의존하는 것으로 나타났다(Reeder and Vaate, 1992).

이러한 결과들은 얼룩말조개가 호소의 조류와 부유물질을 제거하는 생물학적 filter로서 부영양화를 개선하는데 기여할 수 있다는 가능성을 시사한다. 그러나 지금까지 대부분의 연구가 실험실 또는 소규모 국지적인 범위에서 이루어진 결과이며 전체 호수에 적용한 사례는 거의 없어, pilot 실험을 통한 호수전체에 대한 적용의 연구가 크게 필요하다.

국내에서는 조개류의 filtering 능력에 대한 연구나 이를 이용한 수질개선이나 부영양화의 제어에 관한 연구사례는 전무하다. 단지 1970-80년대에 담수산 패각류의 분포와 기초적인 생식 또는 생활사에 대한 분류학적 연구가 전부이다. 그 중 1980년대 초부터 약 10 여 년에 걸쳐 의암호를 비롯한 담수환경에서의 패각류에 관한 연구가 이루어 졌으며, 이와 관련하여 조사된 종류로는 민물담치(*Limnoperma lucustris*), 재첩(*Corbicula fluminea*), 칼조개(*Lanceolaria acrorhyncha*), 말조개(*Unio douglasiae*), 펄조개(*Anodonta woodiana*)를 포함하는 총 7종이다(Kwon 1981, Kwon and Choi 1982, 산업기지개발공사 1982, 권 1984, 권과 박 1985, 권 등 1987). 이외에 한강에서 석패과에 속하는 *Lamprotula* 2종(김 1969)과 한강산 패류의 분포와 현존량(Yoo 1970)에 관한 연구들이 보고되었다.

조개류를 이용할 경우 우선적으로 우리나라 토착종을 개발하고 수질개선에 적용해야 한다. 유럽이나 북미의 경우에는 이미 얼룩말 조개를 비롯하여 다양한 담수산 및 해산의 패각류에 대하여 그들의 filtering 능력을 비롯한 여러 가지 생태학적 기초연구 자료를 보유하고 있기 때문에, 이를 응용할 수 있는 학문적 기반이 마련되어 있다. 그러나 우리나라에서는 조개류의 분류와 생리학적인 일부연구를 제외하고는 생태학적 연구가 전무하여, 몇 가지 국내산 조개류의 여과능력에 대하여 외국의 사례를 통한 검증이 필요하다.

본 연구에서는 조개에 의한 생물조절 효과를 평가할 것이나, 우선적으로 고려될 종은 민물담치(*Limnoperma lucustris*)와 재첩 (*Corbicula fluminea*)이다. 특히 이 중에서 팔당호 등지에서 서식하고 있는 민물담치는 책임연구자가 연구경험이 있는 얼룩말조개(외래종)와 근연종이며 그와 비슷한 생태를 가지고 있다

(최 등 1982). 재첩은 미국 Florida의 여러 호소에서 다수 발견되고 있으며, 이들이 많이 서식하는 환경에서 수질개선효과 관찰되고 있다(Havens 1999: personal comm.). 이 종은 국내에도 분포하며 식용하고 있다. 따라서 본 연구에서는 이 두 가지 조개 중에서 한 종류를 선정하여 실험할 계획이다.

나. 국내의 동향 및 수준 - 물리·화학적 수질개선기술

저류지의 여과, 침전기능을 이용한 물리·화학적 수질개선 기술의 경우, 국내에서는 농어촌진흥공사에서 저수지 유입부를 깊게 준설된 부분과 저수지 중앙부와 수질을 분석한 결과 유입부의 깊게 준설된 부분의 수질농도가 높은 것을 확인하여 저류지가 수질개선에 크게 기여할 수 있음을 밝힌바 있다. 그러나 저류지의 수질처리효율에 대한 정량적분석과 처리기작에 대한 분석이 결여되어 침전에 의한 농업용수 수질공법으로 일반화하지 못한 실정이다.

국외에서는 저류지가 도시유역의 강우 유출수의 처리대책으로 주로 이용되고 있으며, 저류지가 수질개선에도 기여하는 지에 대한 연구도 일부 시행되었으나, 아직까지 수질개선을 위한 저류지의 설계인자를 일반화하지 못한 상태이다.

인공습지에 의한 수질개선은 유럽과 북미지역을 중심으로 일반 오수처리에는 15년 전부터 활발하게 적용하고 있으나, 비점원오염을 위한 수질개선 시설로써는 연구 및 적용이 미흡한 실정이다. 국내에서도 인공습지에 관한 연구는 하수처리용으로 약 5년 전부터 수행하여 일부 적용한 사례는 있으나, 농업용수 수질오염의 대부분을 차지하는 비점원오염에 관해서는 연구가 제대로 시작하고 있지 못한 실정이다. 따라서 수질개선에 잠재력이 큰 인공습지를 이용한 농업용수 수질복원에 관한 본격적인 연구가 요구된다.

제 2 절 앞으로 전망

1. 생물학적 방법에 의한 오염토양복원

Phytoremediation은 아직 초기연구 단계라 많은 장점에도 불구하고 오염토양 복원기법으로서의 인식은 미약한 실정이다. 무기오염물질을 대상으로 하는 phytoextraction, phytosequestration 분야에서 해결되어야 할 과제들은 다음으로 요약될 수 있다. 대부분의 고농도 금속축적 식물들은 아주 제한된 종으로 국한된 지역에 서식하며 광합동으로 멸종 위기에 있으므로 종의 수집, 효율적 재배, 대규모 생산으로 증식능력을 강화해야 한다. 수집된 여러 가지 식물의 토양 중금속 농도, 토양 이화학적 특성, 식물의 생리적인 상태에 따른 금속 축적능

의 변화, 금속의 흡수·수송·축적 특성에 대한 이해 등 금속의 축적과 고농도축적(hyperaccumulation)에 대한 생리학적, 생화학적 이해, 금속축적에 대한 생물학적 그리고 진화적인 특성에 대한 이해가 요구된다. 아울러, 현재로서는 오염된 토양의 부피보다 큰 부피의 식물생산량을 보이는 식물종이 없기 때문에 이 또한 해결되어야 할 점이고, 고농도로 집적된 식물체의 생체생산량을 늘릴 수 있는 시비, 관수 등의 농경적인 방법의 개발, 기계적인 수확기술의 개발이 필요하다. 한편 토양 중으로부터 식물로의 오염물질의 수송이 용이하도록 토양 내에서의 오염물질의 유효화방법이 강구되고 있기는 하지만, 지하수로의 오염이나 오염의 확산에 대비하지 않으면 안 된다. 마지막으로 수확된 축적식물의 처리방안이 해결이 되어야 한다. 식물체에 의한 토양 복원효과 평가를 위한 시료채취 및 분석방법도 더 다듬어져야 한다. 근권토양으로 할 것인지 bulk soil로 할 것인지 등이 그것이고, 식물체 조직에서의 분석한계농도의 개선이나 미생물의 특성을 규정하는 방법은 많은 개선의 여지를 남겨놓고 있다. 현장에서 적용하기 위한 비료나 개량제, 관수, 신품종의 식물 등에 대한 연구분야도 넓게 열려 있는 분야이다.

종합하여 phytoremediation에 대하여 요약한다면, phytoremediation은 최신의 비용경제적이고 실용적 가치가 있는 기술이다. 그러나, phytoremediation 기술이 얼마만큼 효율적으로 토양을 정화시키는 가 또는 어떻게 하면 더 낮은 적용효과를 가지는 가라는 문제를 해결하기 위해서는 더 많은 적용 결과들이 필요하며, 식물-효소-화학물질 시스템을 이해하기 위한 연구들이 필요하다. 이러한 점들은 국내외 모두에 해당되는 것으로 빨리 연구에 착수하는 것이 절대적으로 필요하다.

자연적으로 일어나는 현상들 중 oxidative coupling반응을 이용하는 기법이기에 때문에 쉽게 활용할 수 있을 것으로 생각된다.

환경 중으로 배출된 유기화학물질들은 최종적으로는 토양에 집적하게 되며 특히 농약성분들은 살포된 양의 70%이상이 토양에 집적하는 것으로 알려져 있다. 그러나 토양에 집적된 이러한 위해성화학물질들은 상당량이 빠르게 소실되거나 무독화되게 되는데 이러한 자연적인 복원에 가장 크게 관여하는 것이 토양의 유기물과 미생물이라 할 수 있다. 따라서 본 연구에서 제시되는 복원 기술은 오염물질을 자연적인 방법으로 무독화 시키는 방법이기 때문에 생태계의 흐름을 파괴하지 않는 환경친화적인 방법으로 손쉽게 활용할 수 있을 것으로 생각된다.

Oxidative catalyst를 함유하고 있는 식물은 우리나라에서도 쉽게 발견할 수 있어서 식물체를 처리하는 기법만 확립된다면 자원을 공급하는 데는 문제가 없을 것으로 판단된다. 또한 미생물 콘소시움의 형태도 이 분야의 기술이 상당한 수준으로 발전하고 있기 때문에 처리제를 개발하는 데는 문제가 없을 것

같다.

생물학적 처리시스템은 물리적 처리의 대규모 공사 및 인위적인 첨가제 등으로 인하여 환경의 정상적인 생태계 흐름이 파괴되고 화학적인 처리의 오염 물질자체만 처리하는 기법에 비하여 환경 순화적인 기법이기에 앞으로의 이용전망은 상당히 넓다고 하겠다.

2. 물리·화학적 방법에 의한 오염토양복원

본 연구에서 사용하는 기법은 투수성이 낮은 농경지 토양에 in-situ로 적용할 수 있는 거의 유일한 물리적인 정화기법이라고 판단되므로, 오염 농토 뿐만 아니라 유류오염 갯벌, 방사능 핵종 제거 등과 같은 여타 분야에도 지속적으로 확대 적용될 수 있을 것으로 사료된다.

3. 오염 지하수의 복원

청정 수자원의 확보는 21세기 문명 산업국가의 가장 큰 선결과제로 부상할 것으로 확실시되고 있다. 적절한 농업용수 수질의 확보는 양질의 식량생산 및 농촌지역의 문화생활에 필수적이므로 청정수질에 대한 시민의 욕구는 점점 더 커질 것이다. 따라서 청정 식량생산뿐만 아니라 농촌의 생활환경 개선을 위하여 지하수 수질보전에 관한 연구개발이 지속적으로 이루어질 전망이다.

4. 오염 지표수의 복원

국민들의 환경에 관심이 높아지면서 환경기초시설에 많은 투자를 하고 있으나, 이 부분은 대부분 점오염원에 관한 대책이며, 악화된 농업용수를 근본적으로 보전·복원하려면 농업용수 오염원 중에 상당부분을 차지하는 비점오염원의 처리를 위한 기술개발이 이루어져야 한다. 이러한 측면에서 저류지에 의한 침전 작용과 인공습지에 의한 흡착·여과·흡수작용이 효과적인 방법이라 판단된다.

또한, 농업용수와 농지배수의 영양물질 제거를 위한 부착조류 시스템은 현실성과 경제성에서 적용성이 매우 높아 효율적이다. 유기물과 영양염이 모두 고농도인 오염하천의 경우 유기물 제거를 위한 생물막과 영양염 제거를 위한 부착조류 시스템을 연결한 복합시스템도 고안할 수 있을 것이다. 이러한 자연계의 생물 이용기술은 기후적 제약, 수확물의 처리와 같은 제반 문제점이 따르고 있으나, 적절한 조건에 적용될 경우 물리화학적 처리의 제한점을 보완함은 물론 균형적인 자연의 순환 고리를 지속시킬 수 있다.

생태공학을 이용한 농업용수 수질복원 기술은 크게 정체수역의 경우 대형수생식물을 이용한 습지시스템 개발, 하천 및 농업용수로의 경우 부착조류 생물접촉수로 시스템이 연구되고, 양적 측면에 활용될 수 있는 기술로 어패류를 이

용한 생물조절(biomanipulation)이 연구될 계획이다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 식물을 이용한 중금속 오염 토양의 정화 방법

1. Phytoremediation의 정의와 개념

일반적으로 ‘phytoremediation’이란 말은 그리스어의 접두사 phyto(plant)가 라틴어 어근 remedium(to correct or remove an evil)과 합쳐져서 생성된 말이다. 현재 쓰이고 있는 ‘phytoremediation’은 ‘식물을 사용하고 그와 관계되는 생물상, 토양을 교정하고 환경오염물질을 제거하는 농업적 기술’을 말한다(Cunningham and Berti, 1993; Raskin et al. 1994). Phytoremediation은 기질의 오염물질을 제거하는 방법(extract, degrade, volatilization 등)과 토양 내의 오염물질을 안정화시켜 더 이상의 오염을 방지하는 작업(stabilization, sequester, solidify, precipitate 등)으로 구분할 수 있다. 이러한 phytoremediation 기술은 토지 개량, 유기오염물질의 제거, 수질 오염, 토양 화학, 식물 생리학, 그리고 농업적 살충제 등을 연구하는 학문의 힘을 입어 발전하게 되었다.

기존의 물리, 화학적인 토양 정화 기술이 막대한 자금과 노동력을 필요로 하기 때문에 오염토양을 경제적으로 정화시킬 수 있는 기술 개발을 위한 여러 가지 시도들이 전개되어 오고 있다. 이러한 모색들 중의 하나인 식물을 이용한 오염 토양 복원 방법, phytoremediation은 토양으로부터 유해한 오염 물질을 제거, 안정화, 무독화 시키는 데에 식물을 이용하는 것이며 green remediation, botanical remediation 이라고도 한다. 이 방법은 저렴한 비용과 환경 교란을 최소화 할 수 있다는 이점을 갖고 있어 연구해 볼 가치가 있으며, 현재 미국 등의 선진국을 중심으로 그 연구와 더불어 현장에의 적용이 다양하게 이루어지고 있다. 또한 경제적으로 그 이용가치가 뛰어나 현재 여러 방면에서 phytoremediation 연구가 이루어지고 그 성과를 이루고 있다.

다른 기술과 비교한 phytoremediation의 장점

오염된 토양을 정화하기 위한 방법은 다음과 같은 몇 가지 기준을 만족시켜야만 한다.

- (1) 상대적으로 처리비용이 저렴해야 한다.
- (2) 넓은 범위의 토양에 대해서 적용될 수 있어야 한다.

- (3) 비교적 부동성인 오염물질을 처리할 수 있어야 한다.
- (4) 이러한 문제들을 처리할 수 있으면서 경제적으로도 월등하게 뛰어난 결과를 보여야 한다.
- (5) 규제 법규를 만족시키는 방법이어야 한다.

지금까지 토양 오염은 대부분 공학적 기술에 의해 정화하여 왔다. 이러한 기술의 특성은 정화하고자 하는 토양의 부피, 오염물질의 이화학적 성질, 그리고 정화하고자 하는 토양이나 슬러지(sludge)의 종류에 따라 달라진다. 정화에 드는 비용은 정화 시스템에 따라 매우 크게 달라진다. 현장(in situ)에서 할 수 있는 방법 중 물을 이용한 방법(water flushing, “pump and treat”)과 증기를 이용한 방법이 1m³ 당 US\$10~100 정도로 그 중 가장 값싼 방법으로 알려져 있다. 그 외에 매립식 처리와 저온 증기 처리 방법이 1m³ 당 US\$60~300, 특별한 재료를 사용하는 매립식 처리와 고온 증기 처리 방법이 1m³ 당 US\$70~200정도 소요된다. 또한 오염된 토양을 소각하여 오염물질을 제거하는 방법 역시 1m³당 US\$100 정도가 소요된다. 여기에 방사능으로 오염된 토양과 같은 특이적인 오염은 1m³ 당 최소한 US\$1,000~3,000 정도를 필요로 할 수도 있다. 그러나 일반적으로 가장 비용이 저렴하다고 알려진 수 처리 및 증기 처리방법은 그 처리에 드는 시간이 매우 길고 비용을 계속적으로 투자해야한다는 단점이 있다(Cunningham et al. 1995). 불행히도 이러한 방법으로는 토양 내에서의 오염물질이 매우 느리게 제거된다. 그런 면에서 현장이 아닌 곳(ex situ)에서의 정화 방법은 빠르게 그 효과를 볼 수는 있으나 일반적으로 네 배 정도의 비용이 더 드는 것으로 알려져 있다(Cunningham et al. 1996).

식물을 이용한 오염 토양의 정화 및 복원은 정화목표에 도달하기까지 많은 시간이 소요된다는 점과 오염의 정도가 심각한 지점에서는 적용에 한계가 있다는 사실 등의 이유로 토양 정화 방법으로는 광범위하게 사용되고 있지 않다. 하지만 다음과 같은 장점을 가지고 있어 관심이 점차 증폭되고 있다(김 등, 1999).

저렴한 비용은 식물을 이용한 토양정화 방법의 가장 큰 장점이라고 할 수 있다. 농업적 기술을 이용한 정화 방법은 앞에서 언급한 다른 기술적 정화 방법들에 비해서 비용이 훨씬 저렴하다. 현재 수행되고 있는 연구에 따르면 다른 생물학적 정화 기술들에 비해서도 식물을 이용한 정화 방법은 비용 면에서 월등하다고 할 수 있다. 같은 오염 토양의 경우에도 미생물학적 처리를 하였을 경우 1 ha (15cm 깊이) 당 US\$20,000~60,000가 든다고 가정했을 때, 식물을 이용한 정화 방법(phytoremediation)을 적용하면 같은 범위에서 US\$2,500~\$15,000의 비용이면 처리가 가능하다.

다른 생물학적 정화 방법과 비교하여 식물은 또 다른 부차적인 이익을

준다. 식물을 이용한 정화 방법에서는 오염 물질을 체내에 축적시키는 등의 자연적인 능력을 이용하면서 식물 자체가 자연적으로 순환하는 식물 생리적인 이론을 응용하여 이용한다. 대부분의 경우 이러한 현상에 대해 반발을 하는 사람은 없으며 이에 더해 식물은 시각적인 직접효과를 내어 토양을 생물학적으로 해로운 물질에 대해서 안전하다는 인상을 심어줄 수 있다. 다른 기술적인 토양 정화 방법이나 생물학적인 방법에 비해서 심미적(審美的)이라고도 할 수 있다.

오염된 토양의 식물학적 정화방법은 다른 방법들에 비하여 빠르게 확산되고 있다. (1) 무기오염물질에 의해 오염된 토양은 단순하게 유기오염물질에 의해 오염된 토양에 비해 대안 방법이 별로 없고, (2) 거의 예외 없이 무기오염물질은 변치 않는다는 점이 이 기술의 확산 원인이다. 아직은 토양 오염의 식물을 이용한 정화 방법(phytoremediation)에 대해 많은 것이 알려져 있지 않지만 다른 방법에 비해서 안정적이고 비용이 매우 적게 든다는 장점을 갖고 있어 현장 정화에 이 방법이 많이 응용되는 추세이고 그렇게 될 것이다(Cunningham et al. 1996).

가. 식물을 이용한 정화방법의 종류

1) 식물을 이용한 오염물질의 제거 방법 : Phytodecontamination

식물을 이용한 오염물질의 제거방법은 식물을 이용한 토양 정화방법(phytoremediation)의 하위단계로 식물의 작용 및 그에 관련된 미생물, 그리고 농업적 토양 기술에 의하여 토양 내 오염물질의 농도가 적절한 수준으로 유지되는 현상을 말한다. 일단 오염된 물질이 식물체 내부로 들어오면 식물체를 수거(harvesting)하여 토양 내의 오염물질을 제거하는 방법이다. 오염물질을 함유한 식물체는 수거하여 소각한다. 토양 내에 불균질하게 산재해 있는 오염물질은 생체 이용율을 가지고 있어 지하수로 유입될 가능성이 있으나 수거하여 한곳에 모인 오염물은 산재하여 있는 오염물보다는 덜 위협적인 존재이다. Phytodecontamination에 관련된 세부 기술에는 phytoextraction, phytovolatilization, phytodegradation, rhizofiltration 등이 있으며 그에 대한 세부적인 설명은 다음과 같다.

가) Phytoextraction

체내에 고농도의 중금속을 함유할 수 있는 식물체나 그 탄화물은 유해 폐기물로 분리하거나 광석을 추출하는 방법(phytomining)으로 재활용 할 수 있다. 여기에서 phytoextraction의 목표는 식물체에 목적하는 금속을 고농도로 축적시킴으로써 식물체를 생물광석(生物鑛石, 'bio-ores')으로 만들어 제련 재료로써 재활용하는 것이다. 즉 중금속 축적종인 식물이 뿌리조직을 통하여 토양으로부터 금속

을 흡수하고 지상부로 수송하여 조직에 축적하게 한 후 조직을 수확·제거·정화하도록 하는 기술이다. 먹이사슬의 최하층 단위인 식물은 먹이사슬을 통하여 인간과 동물의 조직에 중금속이 축적될 수 있기 때문에 중금속을 체내에 축적하는 식물의 능력은 오랫동안 해로운 특성으로 간주되어 왔다. 그렇기 때문에 환경 정화에 관하여 금속 축적 식물의 가치가 인식되기 시작한 것은 비교적 최근의 일이다. Phytoextraction은 여러 가지 다른 요인들에 의하여 변화될 수 있으며 이를 효과적으로 적용하기 위해서는 체내에 고농도로 중금속을 축적한다는 요인 이외에도 생체 생산량이 많아야 한다는 요인이 있다.

나) Phytovolatilization

오염된 토양을 제거하는 미생물은 그 수가 제한적이거나 적절한 생화학적 활성을 가진 분해 반응이 알려져 있지 않다. 여기에 식물은 이러한 기능에 도움을 준다고 알려져 있다. 식물은 근권이나 세균상을 자극하여 미생물이 오염된 토양을 복원하는데 도움을 주거나 유도물질을 분비하여 미생물의 활성에 도움을 주는 역할을 한다. Phytovolatilization은 토양 표면에서 일어나는 것 뿐 아니라 식물의 줄기나 뿌리에서도 일어난다. Phytovolatilization은 유기화합물로 오염된 토양에서 직접적으로 유기화합물을 제거하는 데에 이용 할 수 있다. 기본적인 개념은 식물과 토양 미생물을 이용하여 유기 오염물질을 식물체 내부로 흡수시킨 후 이를 탄소화합물로서 식물체 내에서 이용한 후 이용하고 난 후 분해된 탄소 화합물을 CO₂나 메탄의 형태로 대기 중으로 배출시키는 것이다. 이런 방법으로 오염물질을 식물체가 직접 이용하고 그 잔여물은 비 오염물질로 배출하는 것이 바로 phytovolatilization이라고 할 수 있다.

다) Phytodegradation

근권(根圈)은 뿌리와 토양의 계면에서 미생물의 활성이 높은 영역이다. 근원에서 강화된 미생물의 활성에 의해 특정한 오염물질, 특히 유리오염물질의 분해가 가능하다고 여겨진다. 유기오염물질의 정화에 식물을 이용하는 정화 방법에는 크게 네 가지 메커니즘이 관련되어 있다.

- (1) 오염물질을 직접적으로 흡수하고 축적하여 식물체 내에서 대사에 이용되는 것,
- (2) 식물체의 잎을 통하여 휘발성 유기 탄소 화합물을 증산시키는 것,
- (3) 뿌리 삼출물의 분비로 인한 근원에서의 미생물의 활성 증가와 토양 중에서 생화학적인 변성,
- (4) 근권 미생물에 의한 무기화 등이 그것이다.

식물은 깊은 토양까지 산소를 공급할 수 있고, 증산에 의해서 지하수 층

을 낮추며, 대기 중으로부터 산소를 토양으로 유입시켜 식물의 뿌리가 토양을 관통해감에 따라 토양의 수분 전도도를 증가시킨다. 이러한 과정들은 심토에서의 산소량을 증가시켜 호기적 분해과정을 촉진시킨다. 또한 식물은 식물 대사 활성 과정 중에 오염 물질을 분해 할 수 있다.

라) Rhizofiltration

Rhizofiltration은 토양 용액과 폐수 속에 함유되어 있는 금속을 여과하는데 식물의 뿌리와 그 주변 환경을 이용하는 정화 방법이다. 오염된 액체 중에 포함된 금속들은 뿌리에 의한 흡수, 축적 및 삼출물질(滲出物質)에 의한 침전 등에 의하여 근권에서 여과된다. 육상식물이 수생식물보다 뿌리 시스템이 섬유상으로 그물망처럼 발달되어 있고 뿌리의 길이 생장이 우수하며 뿌리의 표면적이 크기 때문에 육상식물을 rhizofiltration에 이용하는 것이 효과적이다. 이 기술은 특히 저농도의 금속을 함유하는 대량의 폐수를 처리할 때 비용 측면에서 효율적인 방법이다. 현재 폐수 및 오염된 수질의 처리와 정화를 수생식물로 하려는 노력이 활발하게 진행중이며 많은 성과를 보고 있다.

마) 식물을 이용한 토양 안정화 작용 : Phytostabilization

Phytostabilization은 금속의 토양 중에서의 이동성과 생물학적 유효도를 제한하는데 식물을 활용하는 것이다. 뿌리와 토양의 계면에서 화학물질을 부동성 오염물질로 변환시키거나 pH를 높임으로써 추가적인 안정화를 이룰 수 있다. 안정화 방법은 여러 가지 금속 특히 Pb, Cr, Hg 등에 적용 가능한 것으로 알려져 있는데 유해 원소로 알려져 있는 Cr^{6+} 의 경우 식물의 근권에서 불용성이 Cr^{3+} 로 환원될 수 있다고 알려져 있으며 그 기구가 확실하게 알려지지 않지만 Pb와 Zn으로 오염된 토양에서 서식하는 화분과 식물인 *Agrostis capillaris*는 토양의 Pb와 무기인산을 이용하여 불용성인 *pyromorphite*를 형성하는 것으로 알려져 있다. 이 방법들은 오염물질의 생물학적 이용가능성을 감소시킬 뿐 아니라 다른 현상으로 이동할 가능성을 감소시킨다. 일반적으로 여기에 속하는 작용들은 자연적으로 발생하지만 측정하는 것은 매우 어렵다. 이 방법을 이용하여 토양을 안정화시키고 정화하는 것은 특정 금속(Pb, Cr 등)에 효과적이다. 그렇기 때문에 특히 무기화합물 오염 토양을 안정화시키는데 이 방법이 실제적으로 이용되고 있다. Phytostabilization에 관련된 세부 기술에는 humification, lignification, irreversible binding 등이 있으며 그에 대한 자세한 설명은 다음과 같다.

(1) 부식화 (Humification)

오염물질과 토양 부식을 혼합하여 오염물질의 생물학적 유효도

(bioavailability)를 낮추는 방법이다. 부식화됨에 따라 토양 내에 존재하는 생물학적으로 이용 가능한 유해물질을 토양 부식 내에 강하게 결합시켜 이용가능하지 않은 형태로 만드는 과정이다.

(2) 목질화 (Lignification)

독성물질을 식물 세포벽에 가두어 세포벽 구성물질로 만들어버리는 방법이다.

(3) 비가역적 흡착 (Irreversible binding : aging)

물질을 토양에 흡착시킴으로 식물이 이용하는 것을 완전히 불가능하게 만드는 방법이다. 비록 오염물질이 그대로 토양 내에 존재한다는 점에서 대중에게 혐오감을 불러일으킬 수도 있으나 일단 흡착된 물질은 거의 생물이 이용할 수 없고 지하수로의 유입도 거의 불가능하다고 보므로 인체에는 해를 미치지 않고 안전한 공법이라고 할 수 있다.

2. 중금속 오염 토양 정화 식물종의 탐색

중금속은 먹이 사슬을 따라 농작물과 생태계에 유해한 영향을 미치게 되며 일단 오염되면 자연계의 자정능력으로는 복구가 거의 불가능하며 인위적인 복구를 위해서는 화학물질의 첨가, 운영비 및 유지비가 많이 들어가는 실정이다. 그러나 오염토양 조건 하에서 몇몇의 식물들은 불필요한 성장을 저해하는 독성 이온들의 흡수를 억제하거나 또는 다량으로 흡수하여도 원활한 체내 활성을 유지하며 성장하는 내성이 강한 식물들이 있다. 독성 금속이온의 흡수를 저해하여 강한 오염지역에서도 생육이 일어나는 식물을 내금속성 식물(metal-tolerant plants)이라고 하며 어떤 원소를 건물(dry tissue)의 1,000 mg/g 이상 저장하는 모든 종류의 식물을 ‘metal hyperaccumulating plants (hyprtaccumulator)’라고 한다. 하지만 금속마다 지각에서의 함량이 다르므로 지구상에 흔히 존재하는 금속 중은 그 농축의 기준이 높아지고 흔하지 않는 금속은 그 농축의 기준이 낮아진다. (즉, Ni는 1,000 $\mu\text{g/g}$, Zn은 10,000 $\mu\text{g/g}$ (1%), Au와 같은 금속은 지구상에 풍부한 금속이 아니므로 1 ng/g도 매우 많은 양이라고 결정한다.) Hyperaccumulator는 상대적으로 많은 양의 금속을 축적할 수 있기 때문에 오염 정화식물로도 쓰인다. 이렇게 오염된 토양에서 자라는 식물들은 균형적인 신진대사가 일어나 다량의 유해원소를 흡수하는 정도가 커 환경 친화적인 생물복원법(bioremediation)으로서의 가능성을 제시하고 있다.

가. 중금속 종별 분류

토양 오염 정화에 적합하게 이용되는 식물은 생장이 빨라야 하고 생체 중이 커야 한다. 정화에 이용되는 식물의 예를 들면, 정화에 이용된 후 수확되

있을 때 건물 당 최소한 1~3%의 금속을 체내에 축적하고 있어야만 적합한 식물이라고 할 수 있다. 금속 혹은 중금속을 체내에 축적하는 식물은 축적하는 중금속의 종류에 따라 크게 세 군으로 나눌 수 있다. (1) Cu/Co, (2) Zn/Cd, (3) Ni 축적 종으로 나눈다. 이는 특정한 metal-binding peptide와 단백질의 존재 여부에 따라 분류한 것이다(Mejáre, M., Bülow, L., 2001).

표 5 Specific hyperaccumulators

원소	종 (species)	농도	생체중
Cadmium	<i>Thlaspi caerulescens</i>	3000 (1)	4
Cobalt	<i>Haumaniastrum robertii</i>	10,200 (1)	4
Copper	<i>Haumaniastrum katangense</i>	8356 (1)	5
Lead	<i>Thlaspi rotundifolium</i> subsp.	8200 (5)	4
Manganese	<i>Macadamia neurophylla</i>	55,000 (400)	30
Nickel	<i>Alyssum bertolonii</i>	13400 (2)	9
	<i>Berkhenya coddii</i>	1700 (2)	18
Selenium	<i>Astragalus pattersoni</i>	6000 (1)	5
Thallium	<i>Iberis intermedi</i>	3070 (1)	8
Uranium	<i>Atriplex confertifolia</i>	100 (0.5)	10
Zinc	<i>Thlaspi calaminare</i>	10,000 (100)	4

·Concentrations are mean highest elemental values ($\mu\text{g/g}$ dry matter); values in parentheses are equivalents for non-accumukator plants. Biomass is t/ha/yr

현재까지는 식물이 중금속을 흡수하는 메커니즘이나 이를 축적하는 메커니즘, 또는 어떻게 이에 내성을 가지게 되었는가 등이 정확하게 밝혀지지 않았으며 연구 단계에 있으나 여러 분야에서 활발한 연구가 진행되고 있다. 또한 여러 가지 밝혀지지 않은 축적종을 찾아내는 연구 및 존재하는 축적종의 바이오매

스를 늘리고자 유전자변형 등의 연구도 이루어지고 있다.

1) Cu, Co 축적종

Cu와 Co는 비슷한 지역에서 생산되므로 비슷하게 취급한다. 대부분 식물에서 Cu는 10 $\mu\text{g/g}$, Co는 1 $\mu\text{g/g}$ 정도에 머무른다. Co는 식물에 있어서 필수원소가 아니므로 식물의 생장억제는 Cu 농도보다 Co 농도에 더 의존하게 된다. Cd와 Cu는 식물에 의해 매우 빠르게 흡수되는 금속종이다. 따라서 식물의 피해는 Cu가 너무 빠르게 식물에 흡수되기 때문에 일어나는 경우가 대부분이다. Cu의 흡수가 빠른 식물에는 *H. capitata*, *P. longiflora*, *N. tabacum*이 있으며 이들의 잔뿌리에 의해 Cu의 흡수가 이루어진다(Nedelkoska and Doran, 2000). 또 다른 실험에 의하면 *Aeollanthus biformifolius*가 Cu 축적종으로는 가장 뛰어나며 13,500 $\mu\text{g/g}$ 까지 축적 가능하다. *Silene cobalticola*는 대표적인 Cu 내성식물로 알려져 있다. Cu 흡수의 또 다른 특징은 처리 농도가 높아질수록 지하부의 흡수량은 증가하여도 지상부의 축적량에 변화가 없는 특이한 메커니즘을 보인다는 것이다. 흡수된 Cu가 뿌리에서 이온 간의 킬레이트화에 의해 지상부로 수송이 억제된 것이라고 예상하고 있으나 아직은 정확한 결과를 얻지 못하고 있다(강 등, 1998). Co 축적종으로는 *Haumaniastrum robertii*와 *H. katangense*가 월등하다고 알려져 있다.

2) Zn, Cd 축적종

Zn은 식물체에 의해서 매우 잘 흡수되는 금속이며 식물체는 이를 흡수하여 줄기에 저장한다. 또한 식물 필수원소로도 작용하며 탄수화물 대사와 단백질 합성에 관여한다. *Viola calaminaria*와 *Thlaspi calaminare*가 대표적인 축적종이다. 10,000 $\mu\text{g/g}$ 정도가 축적종으로써 권장할만한 축적량이다.

Cd의 흡수는 토양 pH와 농도에 크게 영향을 받으며 흡수된 Cd는 뿌리와 잎의 세포질에 저장되며 지상부로 수송된 Cd는 과실이나 종자보다는 잎에 축적되는 양이 많다. 콩과식물은 Cd에 의해 큰 생육장해를 보인다. 우리나라 자생잡초 중에서 강한 내성을 가진 것으로는 개구리자리, 고려엉겅퀴, 바랭이, 돼지풀(*Ambrosia trifida*), 단풍잎 돼지풀(*Ambrosia artemisifolia*) 등이 있다. 이 중 돼지풀과 단풍잎 돼지풀의 Cd 흡수에 대해서는 우리나라에서 자세하게 연구된 바 있다. 연구에 따르면 200 ppm까지는 생육이 왕성하게 나타났으며 토양에서의 Cd 흡수도 왕성하게 일어난다고 한다(강 등, 1998). 또 다른 Cd 흡수 식물로는 *T. caerulea*와 *N. tabacum*가 있다(Nedelkoska and Doran, 2000).

Cd의 경우에는 식물체 내의 특수한 단백질인 phytochelatin이 식물체 내에 고농도로 Cd를 흡수하고 이를 이행하는 데에 어떠한 역할을 한다는 것이 밝혀졌다. 또한 토양 내에 S의 함량이 풍부할 때에 토양 내의 Cd가 더욱 더 활발

하게 식물체내로 유입되며 phytochelatin의 작용으로 식물체는 고농도의 Cd에도 해를 입지 않은 상태로 계속 Cd를 흡수 할 수 있음이 밝혀졌다(Kim et al., 2001).

3) Ni 축적종

식물이 Ni을 흡수하는 데에는 기질 내에 포함되어 있는 흡수 가능한 ammonium acetate가 자연적으로 그리고 인공적으로 얼마나 존재하는가에 크게 좌우된다. Ni을 0.1 ~ 1% 함유하고 있는 포트 내에서 식물을 기르면 식물의 금속 함유량은 건물중 당 최고 1%까지 증가하는 것을 볼 수 있다. Ni을 가장 크게 흡수하는 것으로 밝혀진 대표적인 식물은 남아프리카의 야생 식물인 *Berkhenya coddii*이다. 1 ha에 *B. coddii*를 식재하면 168 kg의 Ni를 제거할 수 있다. 이 식물은 바이오매스가 다른 식물에 비해 월등하고 파종에서 수확까지의 단계가 매우 쉽고 생장이 빠르다. 그리고 다시 파종하지 않고 연중 내내 중금속의 흡수가 가능하며 경우에 따라서는 월동도 가능하다. 종자의 채취가 쉽고 해충 피해에 강하다 (Brooks et al. 1998). 또 다른 Ni 축적종은 *Alyssum* 종이다. *Alyssum*은 1%정도의 Ni를 체내에 축적한다. *Geissois pruinosa*, *Homalium guillaini*, *Hybanthus austrocaledonicus* 등의 식물이 있으나 이들은 모두 열대지방이 원산인 식물이므로 지역에 따라 알맞은 식물을 선정해야 할 필요가 있다. 전 세계적으로 가장 널리 퍼져있는 Ni 축적종이 바로 말냉이속(*Thlaspi*)의 식물종이다.

3. 적용 및 현황

가. Hyperaccumulator와 중금속 정화의 적용

현재 보고된 대부분의 축적종은 금속이 다량 함유된 토양에 서식하는 토착종들이다. 이는 금속 스트레스에 대한 생태·생리적인 적응의 결과로 금속에 대한 저항성이 획득된 것임을 암시하는 것이다. 금속을 고농도로 함유하고 있는 토양에서 발견되는 축적종의 경우 특정한 광산과 밀접한 관련이 있기 때문에 내금속식물(metallophyte)은 지표식물(指標植物, indicator plant)로서 광물을 탐사하는데 이용되기도 하였다. 일부 연구자들에 의해 기존에 파악된 중금속 축적종을 현장에 적용하기 위한 연구들 또한 수행되고 있다. 중금속 축적 식물을 이용한 실험 사례들을 표 2에 종합하였다.

표 6 중금속 축적 식물을 이용한 특징적인 실험 사례

Heavy Metal	Plants	Methods	Results	Ref
Zn, Cd	<i>Thalaspia caerulecens</i> <i>Silene vulgaris</i>	Pilot experiment (Sludge treated soil)	2000 ~ 40000mg/kg in <i>Thalaspia caerulecens</i>	Brown et al.
Zn, Cd	<i>Thalaspia caerulecens</i> <i>Bladder campion</i>	Pilot experiment (polluted soil)	18455mg/kg Zn, 1020mg/kg Cd in <i>Thalaspia caerulecens</i> higher than <i>Bladder campion</i> (indicator)	Brown et al.
Zn, Cd	<i>Thalaspia caerulecens</i>	Nutrient solution	33600mg/kg Zn, 1140mg/kg Cd	Brown et al.
Pb	<i>Zea mays</i>	Chelating-agent added	6000mg/kg Pb enhanced accumulation	Huang et al.
Pb, Cd	<i>Brassica juncea</i>	Chelating-agent added	2800mg/kg Cd, 5000mg/kg Pb enhanced accumulation	Blaylock et al.
Ni, Co, Cu	<i>Alyssum troodii</i>	Peat/pumice mix. pot experiment	8000 ~ 10000mg/kg Ni, 2325mg/kg Co, 40 ~ 80mg/kg Cu accumulated	Homer et al.
B, Se	<i>Brassica juncea</i> , <i>Festuca arundinacea</i> , <i>Brassica napus</i> , <i>Hibiscus cannibinus</i>	Field experiment	684mg/kg B in <i>Hibiscus cannibinus</i> 1mg/kg Se in <i>Brassica juncea</i> in soil depth 0 ~ 60cm B and Se was reduced 52m 48% repectively	Banuelos et al.
Pb	<i>Brassica</i> family	Pot experiment	<i>Brassica juncea</i> showed a strong ability to accumulate Pb, Cr ⁶⁺ , Cd, Ni	Nanda et al.
B, Se	<i>Brassica juncea</i> , <i>Festuca arundinacea</i> , <i>Brassica napus</i>	Field experiment	Extractable B and Se was reduced 32% and 24%	Banuelos et al.

1) Phytodegradation의 적용

중금속은 분해되지 않는 물질이기 때문에 phytodegradation 처리로 거의 분해하지 못한다. 따라서 이 방법은 주로 유기오염물질에 적용되는 방법이다. 식물은 미생물들에게 서식지를 제공하고 식물 뿌리를 통한 근권으로의 산소 공급

으로 근권에서 멀리 떨어진 토양에서는 일어나지 않는 호기적 분해가 근권에서 일어나도록 한다. 호기적 분해가 왕성하면 할수록 유기물의 분해 또는 무기화가 빠르게 진행될 수 있다. 미생물은 뿌리로부터 멀리 떨어진 토양에서보다는 근권 토양에서 풍부하게 존재한다. 일반적으로 건조 토양 1g에 세균이 5백만 마리, 방선균이 90만 마리, 곰팡이가 2천 마리 존재한다. 근권에 서식하는 세균의 4~10%는 식물 뿌리의 표면에 존재한다(Shimp et al. 1993; Foth, 1990).

표 2는 phytodegradation을 이용한 최근의 토양 정화 사례들이다. 이중 몇 가지는 파일럿 실험이거나 온실 실험 결과이지만 대부분은 실제 적용 사례들이다. 대상 오염물질은 아트라진으로부터 TNT까지 다양하며 사용되는 식물종도 여러 가지이다.

2) Rhizofiltration의 적용

폐수의 정화를 위해 식물을 활용하는 방안은 비교적 오랜 역사를 가지고 있다. 수중식물은 건조, 분해, 연소가 어려운 반면 육상 식물은 표면적이 크고 긴 섬유상으로 발달된 뿌리 체계를 가지고 있어 건조 등의 중금속 흡수 후 처리 과정이 용이한 이점을 가지고 있다. 육상 식물의 뿌리가 용액으로부터 중금속을 흡수하거나 침전시키는 능력을 가지고 있다는 연구 결과도 다수 발표된 바 있다. Rhizofiltration은 phytoextraction과는 달리 식물체의 수확이라는 어려움이 없기 때문에 수계 중금속 오염 정화를 위해서 식물체를 활용하고자 할 때는 지상부로의 중금속의 이행력이 문제가 되지 않을 뿐 아니라 오히려 지상부로의 이행력이 낮은 식물이 바람직할 수도 있다. 그것은 중금속을 흡수한 오염 식물을 처리하는데 있어서 문제가 될 수 있기 때문이다. 이러한 점들을 고려해 볼 때 살아있는 식물을 중금속의 정화를 위해서 사용하고자 할 때는 체내에서 이동성이 낮은 금속 즉, Pb와 같은 금속의 정화에 적용하는 것이 바람직하다고 볼 수 있다.

3) Phytostabilization의 적용

Chaney 등(1997)은 토착종인 내금속성 식물을 충분한 영양분 공급 등으로 효과적으로 경작할 수 있다면 오염 토양 위에 식물을 활착시켜 오염원의 확산을 차단할 수 있을 것이라고 제기한 바 있다. 그는 여기에 이용될 수 있는 식물로는 산성의 Pb, Zn 폐기물에 *Agrostis tenuis* 알칼리성 Pb, Zn 폐기물에 *Festuca rubra*, 그리고 Cu 폐기물에는 *Agrostis tenuis*가 이용 가능할 것이라고 하였다. 이론적으로 phytostabilizing 식물은 고농도의 금속에 대한 내성을 가져야 하고 토양에서 흡착, 침전, 복합체 형성, 금속의 산화수의 감소 등에 의해서 금속을 부동화시킬 수 있어야 한다.

4) Phytoremediation의 한계

식물을 이용한 토양 복원 방법은 전천후로 적용 가능하거나 완벽한 시스템은 아니다. 이 방법은 많은 긍정적인 방향을 제시하나 한계점 역시 존재한다. 모든 오염물질이나 오염된 토양에 식물을 이용한 복원 방법에 적용할 수 있는 것은 아니다. 생물학적 유효도의 정도, 오염물질이 침출되는 정도, 오염지의 불균일성, 오염 물질의 복잡성 등이 여러 가지 면에서 영향을 미친다. Phytoremediation의 가장 심각한 한계점은 대부분의 식물의 뿌리가 짧아 근권이 오염물질이 존재하는 곳까지 깊이 다다를 수 없다는 것이다. 상대적으로 운동성이 큰 오염물질과 다년생식물의 관계를 연구하는 연구자들은 10 m 이상의 깊이 에 존재하는 오염물질은 기술적인 다른 방법(즉, 증산에 의한 수분기울기를 이용) 과 함께 phytoremediation을 적용해야 한다고 주장한다.

표 7 오염 지역에 대한 식물학적 정화기술 적용 사례

Location	Application	Contaminants	Results	Ref.
Amana, IA	비점오염원 조절, 포플러	NO ₃ ⁻ , 아트라진, alachlor, 토양침식	NO ₃ ⁻ , 0.1 ~ 20% 아트라진이 제거됨	Shimp et al.
Amana, IA	포플라, 옥수수, 김의털에 대한 도시고형폐기물 퇴비의 토양처리	BEHP, B(a)P, PCB, chlordane	소규모 Pilot 연구, 유기물질이 고정됨	Hau et al.
Beaverton, OR	교배종 포플라에 의한 도시형 매립장의 마무리	유기물질, 금속원소, BOD	성공적인 매립장 마무리	Maison et al.
Slovenia	교배종 포플라에 의한 매립장 종료 마무리	유기물질, 금속원소, BOD	2년간 재배중	Licht et al.
Iowa City, IA	포플라에 의한 매립장 침출수 저감	염소계용매, 금속원소, BOD, NH ₃	실내실험에서 포플라는 1200mg/L에서도 생육함	Kull et al.
Prince Georgia's County, MD	포플라 트랜치에 의한 하수 슬러지 처리	슬러지의 질소 처리	6년 식재재배, 슬러지를 170톤/acre 처리	Gousin et al.
Corvallis, OR	러시안 올리브콩, 물푸레나무, 포플라의 수경재배 시스템에 의한 유기 오염물질 처리	Nitrobenzene 등	실험실(<i>Ex situ</i>)에서는 거의 완벽하게 흡수함	McFarlane et al.
New Mexico	Datura sp.와 Lycoperscion sp.에 의한 오염토양정화	Trinitrotoluene(TNT)	기초적으로 완전한 처리	Bedell et al.
Oak Ridge, TN	소나무, goldenrod(미역취속 식물), bahia grass에 의한 유기물질오염토양 정화	Trichloroethylene 등	생물학적 무기화 촉진	Foth et al.
Salt Lake City, UT	개밀(wheatgrass)에 의한 오염토양정화	Pentachlorophenol, Phenanthrene	실험실 수준에서의 무기화 촉진	Ferro et al.
New Jersey, IL	포플라를 이용한 얇은 지하수 처리	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	plume 크기 감소	Gatliff et al.
McMinnville, OR	14acre의 포플라 숲에 매립장 침출수 관수	NH ₃ . 염	폐수처리장에서 처리하는 대신 토양처리	Madison et al.
Childersburg, AL	parrot feather의 재배	TNT	pilot 수준에서의 분해촉진	

Phytoremediation에 이용되는 식물 대부분의 근권이 1~2m 사이에 존재하기 때문이다. 모든 식물의 뿌리는 호흡을 하기 위해 산소를 필요로 한다. 하지만 토양의 구조와 토양 수분의 구성 또는 미생물의 호흡률이 높으면 뿌리는 이를 헤치고 스스로 호흡하기 힘들다. 이런 경우에는 뿌리에 산소 공급이 잘 되지 않아 뿌리는 호흡을 하지 못 하고 스트레스를 받게 되어 제대로 성장하지 못한다. 따라서 물질이 식물에 독성이 되는 정도의 농도로 존재하면 이에 저항종을 이용하거나 이 독성정도를 낮추기 위한 전처리가 필요하다. 탈현장형(ex situ) 방법은 상대적으로 빠르다. 반면 오염 현장을 직접 복원하는 데는 매우 긴 시간이 필요하며 때에 따라서는 몇 년이라는 시간이 필요할 수도 있다. 따라서 시간이 한계 또는 제한요소라면 식물을 이용한 토양 복원 방법은 경쟁력을 잃게 된다. 이러한 기술적인 측면뿐만 아니라 중금속 흡착에 이용되는 식물종이 별로 많지 않다는 점도 문제점으로 대두되고 있다. 현재 발견되고 있는 식물종의 대부분이 지피식물 및 초본으로 단위당 바이오매스가 크지 않아 획기적인 효과는 기대하고 있지 못하는 실정이다.

3. 향후 연구 방향

Phytoremediation은 아직 초기 연구 단계에 있기 때문에 이 방법이 가지

는 많은 장점에도 불구하고 오염 토양의 정화기법으로서의 인식은 미약한 실정이라고 할 수 있다. 따라서 phytoremediation이 성공적으로 수행되기 위해서는 여러 과제들이 해결되어야 한다. 대부분의 고농도 금속축적 식물들은 아주 제한된 종으로 국한된 지역에 서식되고 있으며 광업활동에 의해서 멸종의 위기에 처하고 있다. 종의 수집과 효율적인 재배 그리고 대규모의 생산이 가능하도록 생식능력을 강화해야 한다. 수집된 식물종의 토양의 중금속 농도와 이화학적 특성, 식물의 생리적인 상태에 따른 금속 축적능의 변화, 금속의 흡수·수송·축적 특성에 대한 이해 등 금속의 축적과 hyperaccumulation에 대한 생리·생화학적 이해, 금속 축적에 대한 생물학적·진화적인 특성에 대한 이해가 요구된다. 또한 생체 생산량을 늘릴 수 있는 시비·관수 등의 농경적 방법이 모색되어야 하고 기계적인 수확이 가능할 수 있도록 해야 하며 수확된 축적 식물의 처리방안이 해결되어야 한다.

이에 첫째로, 오염지 토양에서 살아남았거나 이러한 환경에서 우점종으로 자라는 식물종을 더 개발할 필요가 있다. 특히 현재 많이 연구되고 있는 잡초류나 지피식물 및 초본류 이외에도 이런 환경에 적응할 수 있는 수목류, 특히 단위당 바이오매스가 높은 관목 또는 교목류를 개발해낼 필요도 있다. 둘째, 수확된 축적식물의 이용 방법을 개발해야 한다. 이에 대한 예로는 phytomining이라는 방법이 있다. 이는 hyperaccumulation mechanism에 의해 중금속을 축적한 식물을 수확하여 이 식물 내에 존재하는 금속을 제련(製鍊)하여 이를 재활용하는 방법이다. 이러한 방법은 현재 연구단계에 있으며 앞으로 실제적으로도 이용될 전망이다. 마지막으로 논란의 소지가 다분하지만, 이 분야의 많은 연구자들이 제한하고 있는 유전자변형 식물체의 개발이다. 생명공학적인 방법으로 분해를 더 용이하게 하는 유전자나 축적능을 획기적으로 개선하는 유전자를 발견하고 그러한 형질을 갖춘 식물을 개발하는 것이다. 생리·생태적 안전성에 대한 확보가 관건이 되는 이 분야는 많은 이견에도 불구하고 적극적으로 탐색되고 있는 실정이다.

4. 참고문헌

- 강병화, 심상인, 이상각 (1996). 환경오염 진단 지표식물로서 잡초종의 활용에 관한 연구. 한국환경농학회지. 15(1) : 46-69.
- 강병화, 심상인, 이상각, 김광호, 정일민 (1998). 중금속 오염에 대한 phyto-remediation용 야생식물 연구. 한국환경농학회지. 17(4) : 312-318.
- 강병화, 심상인, 이상각, 김광호, 정일민 (1998). 돼지풀, 단풍잎돼지풀, 소리쟁이를 이용한 중금속오염토양의 식물복원법(phytoremediation)에 관한 연구. 한국잡초학회지. 18(3) : 262-267.
- 김정규, 이상환 (1997). 오염토양의 식물학적 정화기술. 자연자원연구. 5, 43-63.

- 김정규, 임수길, 이상환, 이창호, 정창윤 (1999). 휴. 폐광지역 오염토양의 phyto-remediation을 위한 식물자원 검색. 한국환경농학회지. 18(1) : 28-34.
- 이종팔, 박노관, 김복진 (1994). 아연광산 인근 토양중의 중금속 함량이 옥수수 생육에 미치는 영향. 한국환경농학회지. 13(2) : 241-250.
- Alexander, M. (1999). Biodegradation and bioremediation. Academic Press, San Diego, CA.
- Baker, A.J.M., D.E. Salt, R.C. Prince, I. Raskin, I.J. Pickering (1999). Zinc ligands in the metal hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* as determined using X-ray absorption spectroscopy. *Environmental Science and Technology*, 33 : 713-717.
- Brooks, R.R., Chambers, A.F., Nicks, L.J., Robinson, B.H. (1998). Phytomining. *Perspectives*. 3(9) : 359-362.
- Cunningham, S.D., W.R. Berti, and J. W. Huang. (1995). Agronomic Remediation of contaminated soils. *Trends in Biological Sciences*. 13(9) : 393-397.
- Cunningham, S. D., Anderson, T. A. Schwab, A. P., and Hsu. F.. (1996). Phytoremediation of soils contaminated with organic compounds. *Advances in Agronomy*. 56 : 55-114.
- Garbisu, C., Alkorta, I. (2001). Phytoextraction : a cost-effective plant-based technology for the removal of metals from the environment. *Bioresource Technology*. 77 : 229-236.
- Kärenlampi, S., Schat, H., Vangronsveld, J., Verkleij, J.A.C., van der Lelie, D. (2000). Genetic engineering in the improvement of plants for phyto-remediation of metal polluted soils. *Environmental Pollution*. 107 : 225-231.
- Khan, A.G., Kuek, C., Chaudhry, T.M., Khoo, C.S., Hayes, W.J. (2000). Role of plants, mycorrhizae and phytochelators in heavy metal contaminated land remediation. *Chemosphere*. 41 : 197-207.
- Mejára, M., Bülow, L. (2001). Metal-binding proteins and peptides in bio-remediation and phytoremediation of heavy metals. *Trends in Biotechnology*. 13(2) : 67-73.
- Nedelkoska, T.V., Doran, P.M. (2000). Characteristics of heavy metal uptake by plant species with potential for phytoremediation and phytomining. *Minerals Engineering*. 13(5) : 549-561.
- Raskin, I., Ensley, B. (2000). *Phytoremediation of Toxic Metals. Using Plants to Clean Up the Environment*. Wiley & Sons, Inc., NY.
- Tordoff, G.M., Baker, A.J.M., Willis, A.J. (2000). Current approaches to the revegetation and reclamation of metalliferous mine wastes. *Chemosphere*. 41 :

5. 황 투여에 의한 쑥(*Artemisia princeps*)의 카드뮴 흡수 강화

중금속에 내성을 갖는 식물의 경우 배제·축적·격리 메커니즘을 가진다. 격리(sequestration)는 여러 대사산물들이 금속과 복합체를 형성하여 액포에 고농도의 중금속을 저장함으로써 중금속의 독성을 억제시키는 기작이며 histidine, glutathione, citrate, phytochelatin 등이 관여한다. (γ -Glu-Cys) $_n$ -Gly [$n=2 \sim 11$]의 기본 구조를 가지는 phytochelatin 중의 Cys의 -SH가 중금속과 킬레이트를 형성한다. 특히 phytochelatin은 다른 중금속보다 Cd에 대한 친화력이 높다. Phytochelatin과 이의 기질로 작용하는 글루타치온(γ -Glu-Cys-Gly), 시스테인은 황 대사과정에서 형성되는 물질들로서 황은 뿌리에서 SO_4^{2-} 형태로 흡수된다. 황산이온이 체내에 흡수되면 황 함유 아미노산인 시스테인이 합성되고, 이로부터 글루타치온이 합성되며 식물이 중금속에 노출될 경우 글루타치온은 phytochelatin synthase에 의해 phytochelatin이 된다. 따라서 시스테인, 글루타치온, phytochelatin과 같은 황 함유 물질들의 수준은 체내 황 농도에 의해 결정된다.

우리나라 전역에 고루 분포하고 있으며 중금속 흡수능이 우수한 것으로 평가된 쑥을 대상으로 고농도로 황을 처리할 경우 황의 저장 형태인 글루타치온의 양이 증가되고 이 때 중금속에 노출되면 phytochelatin이 증가되어 중금속이 더 많이 흡수되는지를 확인하고자 황 처리 농도에 따른 시스테인, γ -글루타미 시스테인과 phytochelatin의 전구물질인 글루타치온의 함량과 식물체의 생육, 체내 Cd과 황 함량에 대한 상관관계를 조사하였다.

가. 재료 및 방법

1) 공시식물 및 공시양액

쑥(*Artemisia princeps*)을 채취하여 rhizome을 2~3cm 크기로 잘라 영양번식시킨 후 배양한 유묘를 사용하였으며, Epstein(1972) 양액의 변형된 1/2 strength를 기준으로 사용하였다.

2) 중금속과 황처리(단기처리)

황 농도에 따른 티올 화합물(시스테인, γ -글루타미 시스테인, 글루타치온)의 농도 변화를 조사하기 위하여, Epstein(1972) 양액으로 7일간 사경재배하고 양액 중 SO_4^{2-} 를 제거하여 7일 간 배양한 후 실험에 들어갔다. Cd은 $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ 를 이용하여 0, 50, 100 μM 로 처리하였다. 황 농도는 $MgSO_4$ 를 이용 0, 0.5, 1.0, 2.0 mM로 처리하였다.

3) 중금속과 황처리(장기처리)

황 농도에 따른 식물의 생육과 식물의 Cd 흡수 변화를 조사하기 위하여 황을 0, 0.5, 1.0, 2.0mM로 처리하였다. Cd의 경우에는 $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ 를 사용하여 0, 5, 50, 100 μ M로 처리하였다. 엽면적은 엽면적 측정기(LI-3000A ; LICOR)로 측정하였으며, 엽록소는 Arnon(1949)의 방법에 따라 측정하였다. 중금속(Cd), 황(S) 및 무기성분(P, K, Fe, Zn, Mn, Cu)은 우선 식물체를 HNO_3-HClO_4 법으로 습식 분해한 후 ICP(GBC Integra XL)를 이용하여 측정하였고, 티올화합물은 Liquid Chromatography를 RF-530 fluorescent detector, 두 개의 Shimadzu LC-10AS pump, C-R 6A integrator(Tokyo, Japan)로 구성하여 이용하였다. Column은 RP-C18 column(4.6 \times 250mm, 5 μ m corn size, Hypersil)을 사용하였다. Solvent flow rate는 1 ml/min이며 column 온도는 35 $^{\circ}$ C로 유지하여 측정하였다.

나. 결과 및 고찰

황 0, 0.5, 1.0, 2.0 mM과 Cd 100 μ M을 처리하여 시간에 따른 5 %(w/v) 5-sulfosalicylic acid로 추출한 acid-soluble thiol group(ASTs)의 수준 변화는 지상부의 경우 그림 9에서와 같다. 황 농도가 증가할수록 글루타치온(GSH)농도가 증가함을 확인할 수 있었는데, 이는 Kok등(1986)이 Na_2SO_4 50mM을 처리하여 글루타치온의 수준 변화를 조사한 결과 Na_2SO_4 무처리 경우 0.2 μ mol(10 leaf discs)-1이었으며 Na_2SO_4 50mM처리에서는 0.64 μ mol(10 leafdiscs)-1로 3배정도 글루타치온이 높게 평가됨을 보고한 결과와 일치하였다.

황 처리농도에 따른 시스테인 함량은 Cd처리에 관계없이 일정하게 나타났는데, 이는 Meuwly 등(1992)이 *Zea mays* L. 유묘에서 얻은 결과와 일치한다. 10 일째 시스테인 함량은 1, 4, 7일보다 높게 평가되었고, 황 1 mM과 2 mM의 경우 처리 후 10일이 7일보다 2~5배정도 높게 평가되었다. 이는 황 처리농도가 증가할수록 그루타치온과 같이 시스테인 함량도 증가하는 것으로 판단된다.

γ -EC의 경우 황 농도에 따른 각각의 경향성은 달랐으나 황 처리가 황 무처리 보다 높게 평가되었다. 황의 투여수준이 높아지면서 초기에는 글루타밀시스테인이나 글루타치온의 합성이 많아지고, 시스테인의 농도는 낮게 나타난 결과는 초기에 Cd에 대한 내성증강을 위하여 시스테인 \rightarrow 글루타밀시스테인 \rightarrow 글루타치온 \rightarrow 피토킬라틴으로 이어지는 대사과정이 활발하게 작동하였음을 암시하는 것이다. 즉, 황의 투여로 식물체 내의 피토킬라틴 합성이 많아지면서 중간 단계에서의 이들 티올 화합물이 줄어들다가, 많아진 피토킬라틴의 양으로 내성이 획득되면서 이후에 피토킬라틴의 원료물질인 티올화합물의 농도가 올라간 것으로 보인다.

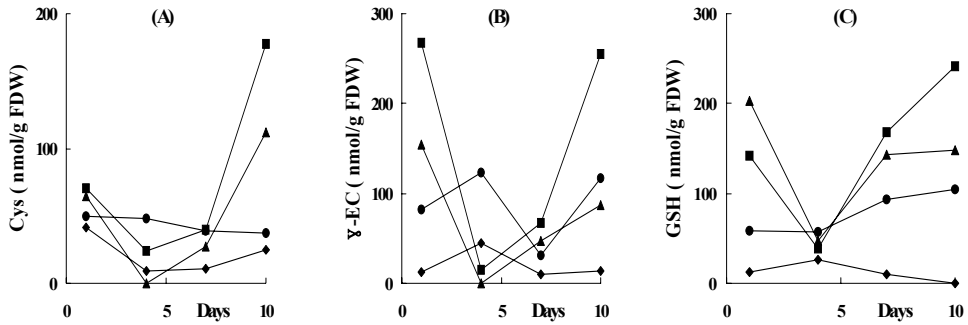


Fig. 9. Change of Thiol group concentration in shoots of *Artemisia princeps* according to days to Cd 100 μ M ; (A) cysteine (B) γ -glutamylcysteine (C) glutathione (FDW; Freeze Dry Weight) ; ◆ S 0, ● S 0.5, ▲ S 1, ■ S 2mM

Cd 0, 5, 50, 100 μ M과 황 0, 0.5, 1, 2mM을 처리한 후 42일에 수거하여 썩의 성장량과 무기성분, Cd-S의 상관 관계를 조사하였다. 시간에 따른 썩의 성장량은 표 9와 같다. Cd과 황을 처리한 후 42일에서의 엽록소 함량은 표 10과 같다. 총엽록소I 함량은 Cd 5, 50, 100 μ M 에서 S 0.5 \approx S 1 > S 0 \approx S 2의 순으로 나타났다. Cd 무처리에서는 황 1mM 처리구가 4,488.66 μ g/ml로 가장 높은 함량을 보였고 다른 황 처리구에서는 3,064.65 ~ 3,228.13 μ g/ml로 차이가 없었다.

Table 8. Growth rate of *Artemisia princeps* after 42days to Cd and S treatments.

Treatment		Shoot length	Total fresh weight	Root fresh weight
Cd	S			
μM	mM	cm	g	
0	0	19.80 Y	11.10 X	4.28 X
	0.5	26.40 X	11.76 X	3.16 Y
	1	22.90 XY	9.89 Y	2.61 Y
	2	22.23 XY	9.17 Y	3.00 Y
5	0	21.33 x	9.48 xy	3.35 xy
	0.5	22.27 x	12.98 x	4.04 x
	1	19.45 x	8.51 y	2.98 xy
	2	18.50 x	5.67 y	1.80 y
50	0	16.03 A	8.03 A	3.24 A
	0.5	21.03 A	6.60 A	3.00 A
	1	17.07 A	7.32 A	2.37 A
	2	17.05 A	7.51 A	2.24 A
100	0	16.63 a	6.76 a	2.76 a
	0.5	21.20 a	8.17 a	3.42 a
	1	18.00 a	5.84 a	2.19 a
	2	16.63 a	6.47 a	2.28 a

Duncan's Multiple Range Test between S concentrations according to Cd concentration(p=0.05; Gomez, 1984)

Cd 처리 농도에 따른 총 chlorophyll 함량은 Cd 농도가 증가할수록 감소하였다. Cd 처리농도에 따른 총 chlorophyll 함량은 황 무처리는 55%정도 감소하였으며 황 0.5mM은 40%, 황 1mM은 50%, 황 2mM은 60%정도로 감소하였다. 생장량과 같이 황 농도 증가가 식물 성장하는데 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다.

따라서 McLaughlin 등(1998)이 Swiss card(*Beta vulgaris* L. cv. Fordhook Giant)를 이용하여 Cd 흡수에 대한 SO_4^{2-} 의 영향을 조사하였는데 SO_4^{2-} 농도 증가에 대해 식물 성장은 영향을 받지 않는다고 보고한 결과와 일치하였다.

이런 결과들은 황이 필수원소이기 때문에 생육에 필요한 최소량을 넘어가면 실험에 처리된 농도범위에서는 생장량이나 엽록소의 함량에 큰 차이를 나타내는 것은 아니라는 의미이며, 피토킨라틴의 합성을 위하여 더 필요한 황의 공급이 처리된 황에 의하여 충족되고 있음을 나타내는 것이다.

표 9 The contents of chlorophyll a, b, and total after 42days to Cd and S treatment.

Treatment		Chlorophyll a	Chlorophyll b	Total chlorophyll
Cd	S			
μ M	mM	μ g/mL		
0	0	2160.41	910.25	3069.89
	0.5	2258.32	970.64	3228.13
	1	3118.62	1371.19	4488.66
	2	2174.36	891.07	3064.65
5	0	1752.35	755.94	2507.66
	0.5	2383.41	1031.24	3413.78
	1	2602.81	1093.40	3695.27
	2	2074.25	790.33	2863.86
50	0	1282.72	601.73	1820.12
	0.5	1808.71	950.17	2758.88
	1	2014.08	862.55	2875.90
	2	1024.28	776.26	1800.01
10	0	912.63	455.54	1368.17
0	0.5	1364.18	617.69	1981.36
	1	1690.08	683.36	2372.84
	2	817.71	358.19	1175.60

Cd 무처리를 제외한 Cd 5, 50, 100 μM 에서의 체내 Cd와 황 함량에 대한 상관 관계를 평가하였는데, 그림 10과 그림 11에서와 같다. 지상부의 경우 R^2 값이 Cd 5 μM 에서는 0.5161, Cd 50 μM 은 0.4594, Cd 100 μM 은 0.6145로 5% 유의수준에서 상관 관계가 있는 것으로 나타났다. 지하부에서도 Cd 5 μM 은 0.4106이었고 Cd 50 μM 은 0.5824, Cd 100 μM 은 0.6961로 5% 유의수준에 상관관계가 있는 것으로 나타나 체내 황 함량이 증가될수록 체내 Cd 함량도 증가되는 것으로 판단된다.

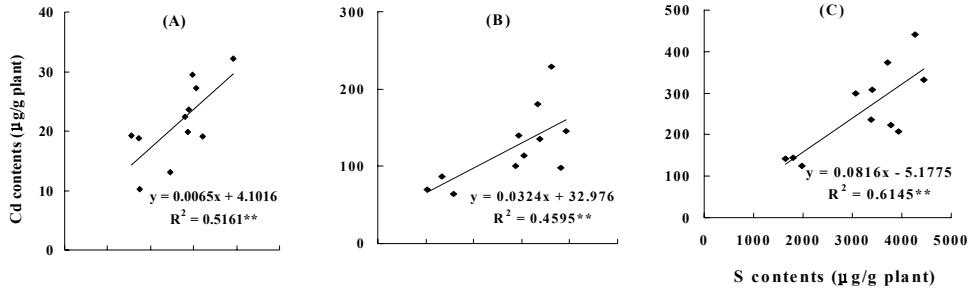


Fig. 10. Simple linear correlation between S and Cd contents in shoots of *Artemisia princeps* of 42days after S and Cd treatment ; A) Cd 5 B) Cd 50 C) Cd 100 μ M

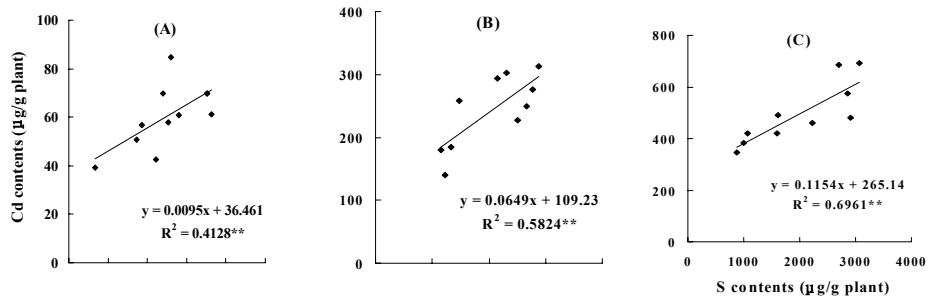


Fig. 11. Simple linear correlation between S and Cd contents in roots of *Artemisia princeps* of 42days after S and Cd treatment ; A) Cd 5 B) Cd 50 C) Cd 100 μ M

본 실험 결과로 황 처리농도가 증가할수록 글루타치온 함량이 증가되고 식물이 Cd에 노출될 경우 피토킬라틴의 합성이 증가되어 더 많은 Cd를 체내 흡수한 것으로 판단되며, 이와 아울러 McLaughlin등(1998)이 언급한 것처럼 식물이

Cd²⁺ 이온뿐만 아니라 CdSO₄ 형태로도 흡수하여 체내 황 함량이 증가할수록 Cd 함량도 증가한 것으로 판단된다. 같은 수준의 Cd 처리에서 황의 처리수준 차이에 따른 썩의 성장량은 유의적인 차이가 없었다. 그러나, 황의 처리수준이 높아질수록 체내 황 농도는 증가하였고, 체내 황 농도와 Cd 함량은 5% 유의수준의 정 상관을 보였다($R^2 = 0.4106 \sim 0.6961$). 따라서, 황의 투여가 식물체 내로의 Cd 흡수량을 증가시켰지만, 증가된 Cd에 상응하는 해작용은 발현되지 않았음을 의미한다. 또, Cd의 식물체 내 축적에도 불구하고 성장량이나 엽록소 함량에서 큰 차이가 나타나지 않은 점으로 미루어보면, 피토킬라틴에 의한 Cd의 킬레이트화와 축적이 주요한 메커니즘으로 작용하였다고 판단된다.

다. 인용문헌

1. Adams, C.A. and Rinne, R.W. 1969. Influence of age and sulfur metabolism on ATP sulfurylase activity in the soybean and a survey of selected species. *Plant Physiol.* 44;1241-1246
2. Alscher, R.G. 1989. Biosynthesis and antioxidant function of glutathione in plants. *Physiol. Plantarum.* 77;457-464
3. Bennetzen, J.L. and Adams T.L. 1984. Selection and characterization of cadmium-resistant suspension cultures of the wild tomato *Lycopersicon peruvianum*. *Plant Cell Rep.* 3;258-261
4. Brunold, C. and Schiff, J.A. 1976. Studies of sulfate utilization by algae. *Plant Physiol.* 57;430-436
5. Cieslinski, G., Neilsen, G.H. and Hogue, E.J. 1996. Effect of soil cadmium application and pH on growth and cadmium accumulation in roots, leaves and fruit of strawberry plants (*Fragaria×ananassa* Duch). *Plant and Soil.* 180;267-276
6. Cram, J. 1983. Characterization of sulfate transport across plasmalemma and topoplast of carrot root cells. *Plant Physiol.* 72;204-211
7. Datko, A.H., Mudd, S.H., Giovanelli, J. and Macnicol, P.K. 1978. Sulfur-containing compounds in *Lemna perpusilla* 6746 grown of a range of sulfate concentrations. *Plant Physiol.* 62;629-635
8. Grill, E., Winnacker, E.L. and Zenk, M.H. 1985. Phytochelatins: The principal heavy metal complexing peptides of higher plants. *Science.* 230;674-676
9. Grill, E., Gekeler, W., Winnacker, E.L. and Zenk, M.H. 1986. Homophytochelatins are heavy-metal-binding peptides of homo-GSH containing Fabales. *FEBS Lett.* 205;47-50
10. Harmens, H., Den Hartog, P.R., Ten bookum W.M. and Verkleij J.A.C. 1993.

- Increased zinc tolerance in *Silene Vulgaris*(moench)garcke is not due to increased production of phytochelatins. *Plant Physiol.* 103:1305-1309
11. Hart, J.W. and Filner, P. 1969. Regulation of sulfate uptake by amine acids in culture tobacco cells. *Plant Physiol.* 44;1253-1259
12. Howden, R., Goldsbrough, P.B., Anderson, C.R. and Cobett, C.S. 1995. Cadmium-sensitive, *cad1* mutants of *Arabidopsis thaliana* are phytochelatin deficient. *Plant Physiol.* 107;1059-1066.

6. 토양 개량제 처리에 따른 토양과 식물체의 중금속 함량 변화

휴폐광산 등 중금속으로 오염된 토양은 일반적으로 고농도로 존재하는 중금속뿐만 아니라 유기물 함량이 낮고, 질소와 인의 유효도가 매우 떨어지는 등의 이화학적 특성과 높은 용적 밀도를 가진 토양의 물리적 특성으로 인해 양수분 보유능이 매우 낮은 실정이다. 따라서 중금속에 대한 내성이 있다고 평가된 식물의 경우도 이러한 제한인자들로 인해 실제 오염토양에 투입했을 때 초기 활착과 생육에 실패할 가능성이 있다. *Phytoremediation*이 성공적으로 수행되기 위해서는 내성식물의 선발과 정화능의 극대화를 꾀할 수 있는 방안에 대한 연구가 필수적이다.

또한 중금속으로 오염된 토양의 기능을 복원하기 위한 한 방법으로 중금속 자체의 농도를 저감시키는 방법도 있지만, 중금속의 생물유효도를 낮추어 먹이사슬로의 인입속도를 늦추거나, 다른 지역으로의 확산을 방지하는 것도 좋은 방법이 된다. 이런 관점에서 목본류의 줄기 조직에 중금속을 고정시키거나, 식피를 조성하여 오염토양의 확산 또는 유실을 방지하는 것도 좋은 대책이 될 수 있다. 그런데 식생의 천이과정에 부합하려면 목본식물의 도입이전에 허부식생의 조성이 불가피하다. 따라서 위에서 언급한 오염지역 토양의 특성에 잘 적응할 수 있는 초본류의 선발과 식피조성은 *phytoremediation* 공법에 있어서 중요한 첫 단계가 될 수 있다. 이 실험에서는 아연으로 오염된 광산 토양에 하수 슬러지와 부숙 퇴비의 시용량을 달리 하여 중금속 흡수능이 뛰어난 것으로 알려진 쑥과 잔디의 중금속 흡수능을 파악하여 오염 토양의 개척종(*pioneer species*)으로서의 활착 가능성과 생육에 미치는 영향을 평가하고자 하였다.

가. 재료 및 방법

1) 혼합 전 광산 토양, 하수 슬러지, 돈분 퇴비의 이화학적

개량제를 혼합하기 전의 광산토양과 개량제의 화학적 성분은 다음의 표 6과 같다. 토양은 일반적인 광산토양들과 마찬가지로 낮은 유기물 함량과 질소

수준을 보였고, 아연광산 지대였기 때문에 높은 아연, 카드뮴 함량을 가지고 있었다.

2) 재배식물

광산지역의 토착식물 중 우점종은 표 7에 나타난 바와 같다. 썩은 우점종의 하나로 생육하고 있어서 이 지역의 토양정화에 사용할 수 있는 가능성이 높은 식물로 판단되었다.

표 10. Chemical properties of mine spoil, sludge and manure

	pH ^a	OM ^b (%)	NO ₃ ⁻ -N ^c (%)	NH ₄ ⁺ -N ^c (%)	Zn ^d	Cd ^d	Cu ^d	수분함량 (%)
mine spoil	7.9	1.47	18.67	65.33	6780.20	7.35	93.25	
sludge	6.4	30.54	217.56	274.22	561.92	5.58	296.05	296.63
manure	5.4	53.48	1861.24	139.81	679.44	1.30	322.00	75.39

^a1:5 H₂O, ^b Tyurin, ^c Kjeldahl distillation, ^d 0.1N HCl extraction

표 11 Endermic plants and ecotype characteristics in abandoned mining area

species	family	life-cycle	plant height
<i>Artemisia princeps</i>	Compositae	perennial	6-10cm
<i>Zoysia japonica</i>	Poaceae	perennial	10-20cm

3) Mixing and Aging

하수 슬러지 100g, 200g, 300g / 토양 1kg, 부숙 퇴비 50g, 100g, 150g / 토양 1kg을 각각 시용하였으며, 29일간 포장 용수량 상태를 유지하며 aging하였다. 혼합 토양의 이화학적성은 다음의 표 8과 같다.

4) 재배 실험

실험에 사용된 썩과 잔디는 지하경(rhizome)을 채취하여 깨끗이 세척된 모래에서 발아시킨 후 2주 째에 aging된 아연광산토양에 이식하였으며, pot당 1주씩 식재하여 약 60일간 재배하면서 식물의 생육상태와 중금속 흡수정도를 조사하였다.

표 12 Chemical properties of mixed Soils after aging 30 days

	OM	TN	C/N	K ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺
	(%)			(cmolc/kg)			
M50g	4.6	0.216	12.35	0.414	3.103	1.992	0.039
M100g	4.2	0.198	12.20	0.396	2.988	1.717	0.029
M150g	5.7	0.263	12.56	0.451	4.970	3.533	0.061
S100g	3.6	0.145	14.47	0.535	3.074	4.642	0.027
S200g	3.8	0.173	12.88	0.491	4.769	2.974	0.037
S300g	3.5	0.273	7.36	0.319	6.033	2.999	0.047

* M : pig manure, S: municipal sewage sludge, 시용량(g) / kg

5) 식물체 분석

수확한 식물은 80℃에서 24시간 건조 후 분쇄하여 Ternary solution(HNO₃:H₂SO₄: HClO₄=10:1:4)으로 습식 분해하고, AAS(Atomic Absorbtion spectrophotometer)로 정량하였다.

6) 토양 중금속의 형태별 분획정량

토양 중 중금속의 형태별 함량은 Chang 등(1984)이 오니 처리 토양에 사용한 방법으로 정량하였다(표 9 참조). 풍건 토양 2 g을 50 ml 폴리에틸렌 원심분리관에 넣고, 각각의 침출액을 가하여 진탕 후, 원심분리 하여 상정액을 분리하였다. 침출액 중 중금속의 농도는 원자흡광분광도계로 정량하였으며, 침출된 중금속의 양은 다음 식(Sposito등, 1982)에 의하여 구하였다.

표 13 Sequential Extraction Procedure

Extractant	Conc. of extractant	shaking time(hour)	geochemical form
KNO ₃	0.5M	16	exchangeable
NaOH	0.5M	16	organically bound
Na ₂ -EDTA	0.5M	6	oxide/carbonate
HNO ₃	4M	16 ^a	sulfide/residual

a: not on shaking(80℃).

$$\text{침출액 중 중금속의 함량(mg)} = C \times 25g - C' \times M$$

여기서, C는 침출액 중의 중금속의 농도(mg/kg), C'는 선행 침출 과정의 침출액 중 중금속의 농도(mg/kg), M은 토양 중에 남아있는 선행 침출액의 잔류량(g)이다.

나. 결과 및 고찰

아연광산토양에서 정화식물의 초기 생육조건을 개선하기 위해 개량제로서 도시하수 슬러지와 퇴비를 시용한 후 썩과 잔디를 재배한 결과 개량제를 처리하지 않은 토양에서는 썩과 잔디가 1주일 내에 전부 중금속 독성으로 고사한 반면 퇴비 50 g을 처리한 시용구와 슬러지 100 g을 처리한 시용구에서 80%의 활착율을 보인 것을 제외하고는 전 처리구에서 초기생육이 양호하게 이루어졌고 성장량에 있어서도 슬러지 처리에 있어서 시용량의 증가에 따라 건중량이 증가한 것으로 나타나 개량제의 효과를 확인할 수 있었다(Fig. 12).

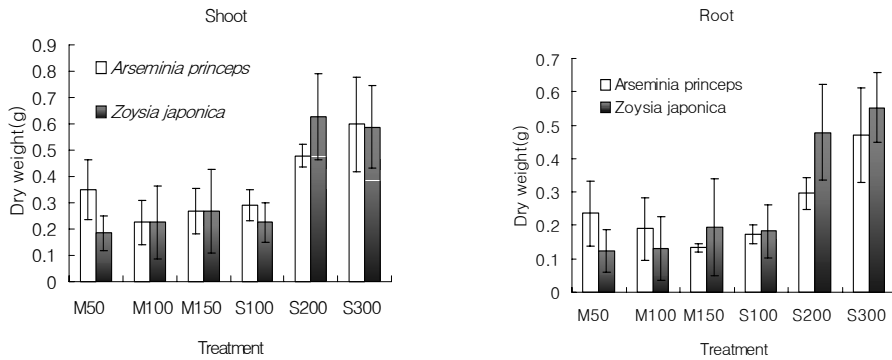


Fig. 12. Dry weight of 2 months old *Artemisia princeps* and *Zoysia japonica* grown in amendment treated soil.

썩과 잔디의 중금속 흡수에 있어 슬러지와 퇴비의 영향은 다소 상이하

게 나타났는데 Cd의 경우는 지하부에 있어서 퇴비, 슬러지의 시용량의 증가에 따라 썩과 잔디의 체내 농도가 증가하는 경향을 보였으나 퇴비와 슬러지 중의 유기물의 특성 차이에 따라 흡수량은 다소 상이한 것으로 보여진다.

체내 중금속 함량으로 볼 때 썩과 잔디는 중금속 흡수에 있어 대별된 반응 양태를 보였는데 썩의 경우 지상부로의 수송이 상대적으로 높은 반면 잔디의 경우 지하부에 주로 축적하는 양상을 보였다. Cd의 경우 지상부 중 가장 농도가 높았던 처리구는 슬러지 300g 처리구 였는데, 63.44mg/kg을 함유하고 있었고, 지하부에서는 잔디가 슬러지 300g 처리구에서 251mg/kg을 함유하고 있었다.

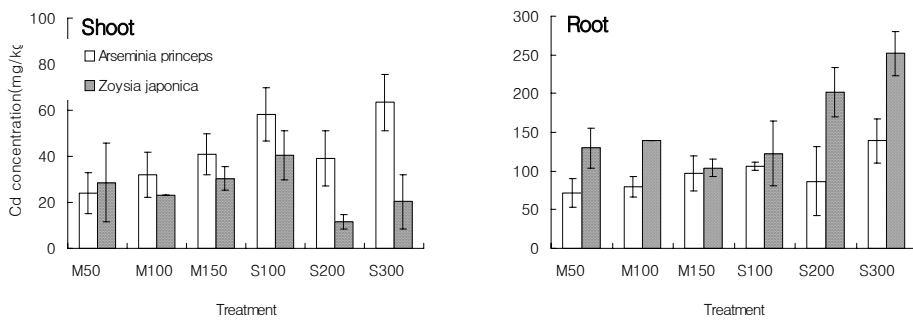


Fig. 13. Cd concentration of *Artemisia princeps* and *Zoysia japonica* grown in amendment treated soil.

연쇄추출에 의한 중금속 함량은 대체적으로 무처리구에서 보다 감소하는 경향을 나타내지만, Cd의 경우 NaOH추출에 의한 유기물 결합태의 양은 증가한 것으로 나타났다(표 15, 16). 이는 식물체의 중금속 함량에서 나타나는 바와 같이 Cd는 지하부에서 모두 60~200 mg/kg을 보였다. Cd의 경우, 부산물 비료와 슬러지의 유기물의 특성으로 인한 다른 결합태에서의 이행으로 보여진다.

Cd은 유기물과의 착물 형성에 의해 유효도가 감소한 것으로 나타났으며, 유기물의 시용이 식물의 생육을 위한 토양의 수분보유능력의 향상뿐 아니라 중금속의 생물유효도 감소에 의한 독성의 저감에도 기여하는 것으로 볼 수 있다. 이러한 결론은 추후 연구에 중요한 방향을 제시한 것으로 판단될 수 있고 이러

한 점에 근거한 현장 적용실험이 진행 중에 있다.

표 14 Geochemical fraction of Cd in non-planted soil

Cd	mg/kg			
	KNO3	NaOH	Na-EDTA	HNO3
0	3.729	2.827	9.130	163.983
M50	3.778	3.590	7.835	153.368
M100	3.479	3.247	8.519	159.430
M150	3.453	3.798	8.318	165.322
S100	3.198	3.030	8.078	195.633
S200	3.274	3.095	8.192	184.885
S300	3.907	3.525	6.956	-

표 15 Geochemical fraction of Cd cultivated in amendment-treated soil

Cd	KNO3		NaOH		Na-EDTA		HNO3	
	<i>Artemisia</i>	<i>Zoysia</i>	<i>Artemisia</i>	<i>Zoysia</i>	<i>Artemisia</i>	<i>Zoysia</i>	<i>Artemisia</i>	<i>Zoysia</i>
	<i>pinceps</i>	<i>japonica</i>	<i>pinceps</i>	<i>japonica</i>	<i>pinceps</i>	<i>japonica</i>	<i>pinceps</i>	<i>japonica</i>
0	0.42	0.42	0.64	0.64	73.44	73.44	155.42	155.42
M50	0.45	0.49	1.59	1.54	63.08	56.95	144.21	160.26
M10	0.23	0.28	0.91	0.76	65.43	59.57	144.29	145.60
0	0.41	0.29	1.98	2.17	50.01	55.43	145.34	124.58
S100	0.17	0.32	1.13	1.00	61.34	61.35	141.41	156.25
S200	0.23	0.46	1.20	0.88	54.84	63.17	135.87	145.46
S300	0.46	0.40	1.57	1.09	64.85	56.60	149.39	152.98

다. 인용문헌

1. Salt, D. E., R. D. Smith, and Raskin. 1998. Phytoremediation. *Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* 49: 643-668
2. Ingrid Walter, G. Cuevas, 1999. Chemical fractionation of heavy metals in s soil amended with repeated sewage sludge application. *The science of the Total environment* 226, 113-119
3. B. R. Sabey, R. L. Penclenton, and B. L. Webb, 1990. Effect of Municipal Sewage Application on Growth of Two Reclamation Shrub Species in Copper Mine Spoil. *J. Environ. Qual.* 19: 580-586.
4. A. C. Chang, A. L. Page, J. E. Warneke, and E. Grgurevic. 1984. Sequential Extraction of Soil Heavy Metals Following a Sludge Application. *J. Environ. Qual.* 13: 33-38.

7. 광산토양에서 퇴비와 황투여가 썩의 중금속흡수에 미치는 영향:현장적용(1)

국내에는 전국적으로 약 2,000여개의 휴·폐금속 광산이 산재되어 있으며, 대부분의 휴·폐금속 광산에서 광미, 광재, 갱도가 그대로 방치되고 있어 갱내수의 하천유입, 비산먼지, 광미유실 등으로 인하여 인근지역의 농토, 임야 및 생활환경이 오염될 가능성이 상존하고 있다. 경기도 광명시 가학동에 소재한 시흥광산은 1972년 도산, 이듬해 폐광된 후 20년 이상 방치되던 중 1994년 3월 광명시가 광미 유출 등으로 인한 ‘토양오염 및 수질오염에 따른 인근 농경지 오염’을 우려하여 광미 및 농경지 일대에 대해 대대적인 복원사업을 수행한 바 있다. 그러나 한강 환경관리청이 조사해 온 폐광지역 토양오염 자료를 현재까지 진행된 토양개량 사업의 효과가 현저하게 나타나고 있지 않은 실정이라, 자치단체인 광명시는 농경지로서의 이용보다는 대규모 생태공원단지 조성을 계획하고 있는 실정이다. 더욱이, 전국적으로 산재하는 광산지역의 경우 오염의 정도와 범위를 고려할 때 기존의 물리화학적 복원기술로는 경제성과 실효성의 조화가 어렵다.

이러한 점에서 앞에서의 연구결과를 현장 적용할 대상으로 가학광산을 선택하여 장기간 중금속으로 오염된 토양을 정화하는 기법으로 phytoremediation의 현장 적용 가능성을 모색하고자, 썩의 중금속 오염 복원효율을 평가하였으며, 개량제 및 보조제 처리에 따른 식물 정화기법의 효율성 증대방안을 탐색하였다.

가. 재료 및 방법

대상지역인 경기도 광명시 산 19번지 소재 가학광산 갱구 앞 0.4a 면적에 실험 포장을 선정하여, 2001년 6월5일, 2001년 8월 13일의 2회에 걸쳐 40점의 시료를 채취하여 풍건 후, 2 mm체를 통과하여 공시토양으로 사용하였고, 고려대학교 교내 실험포장에서 생육하는 썩의 유묘를 채취하여 번식시켜 공시식물로 사용하였다.

나. 실험 방법

1) Phytoremediation의 현장적용

가학 광산 갱구 앞에 위치한 지점에 플롯을 20개로 분할(가로 1m × 세로 1m) 설치하여 무처리, 화학비료 처리, 퇴비 처리 2수준, 복합처리, 황 처리 2수준의 처리구를 3반복 완전임의배치하였다. 처리 내용은 표 12와 같고, 처리 후, 2주간 aging하여 번식시킨 공시식물을 식재하였다.

표 16 Description of application

Treatmen t	Description
NT	Not treated
M1	Manure compost 10 ton ha ⁻¹ + Chemical fertilizer
M1+S30	Manure compost 10 ton ha ⁻¹ + Sulfur 0.3 ton ha ⁻¹ + Chemical fertilizer
M3	Manure compost 30 ton ha ⁻¹ + Chemical fertilizer
F	Chemical fertilizer
S30	Sulfur 0.3 ton ha ⁻¹ + Chemical fertilizer
S60	Sulfur 0.3 ton ha ⁻¹ + Chemical fertilizer

2) 토양 이화학성 분석 및 식물체 분석

토양의 이화학성 분석은 농업과학기술원 토양 및 식물체 분석법(2000)에 준하여 수행하였다. 토성은 비중계법으로, pH는 토양과 증류수를 1:5로 하여 진탕 후, 유리전극법으로, 유기물 함량은 Tyurin법으로, 양이온치환용량은 1N-초산암모늄(pH 7.0)법으로 추출하였고, 치환성 염기와 중금속은 각각 1N-초산암모늄(pH 7.0)과 0.1N HCl로 침출 후, 원자흡광광도계로 정량하였다. 식물체 내 중금속의 함량은 80℃에서 24시간 건조하여 습식분해(HNO₃-HClO₄)하여 원자흡광광도계로 정량하였다.

3) 중금속의 형태별 정량

토양 중금속의 식물체에 대한 유효도를 평가하기 위하여 토양에 추출제를 달리하여 토양 중 중금속의 형태별 함량을 정량하였으며, Chang et al(1984)의 방법에 따라 수행하였다(표 13).

$$\text{침출액 중 중금속의 함량(mg)} = C \times 25g - C' \times M$$

여기서, C는 침출액 중의 중금속의 농도(mg/kg), C'는 선행 침출 과정의 침출액 중 중금속의 농도(mg/kg), M은 토양 중 남아 있는 선행침출액의 잔류량(g)이다.

표 17 Sequential extraction scheme used in this study

Extractant	Conc. of extractant	shaking time(hour)	geochemical form
KNO ₃	0.5M	16	exchangeable
NaOH	0.5M	16	organically bound
Na ₂ -EDTA	0.5M	6	carbonate
HNO ₃	4M	16 [*] (80 °C)	sulfide/residual

* : not on shaking

다. 결과 및 고찰

1) 공시 토양의 이화학적성

표 14, 15는 공시 토양의 이화학적성을 나타낸다. 잠산성의 경우 활산성보다 감소하는 경향을 나타냈는데, 이는 식물체 분비 유기산의 영향이라 사료되며, CEC의 증가는 유기물의 시용에 기인하는 것으로 보인다. 표 16, 17은 0.1N HCl 추출 가용성 중금속 함량을 나타낸 것으로, 세 가지 중금속은 모두 토양 오염 대책기준, 우려기준을 모두 크게 상회하는 것으로 나타났으며, 식물체 재배 전, 후에 중금속 농도의 뚜렷한 감소를 볼 수 있었다.

표 18 Soil physicochemical properties before planting

Treatment	pH(H ₂ O)	pH(KCl)	OM	CEC	K	Ca	Mg
	1:5		g kg ⁻¹		cmolc kg ⁻¹		
NT	6.88	6.66	16.7	5.90	0.98	4.24	0.22
M1	6.95	6.95	17.6	5.28	0.96	4.62	0.18
M1+S30	7.22	6.94	16.7	5.83	1.06	4.78	0.22
M3	6.94	6.90	14.9	5.79	0.94	4.45	0.23
F	6.96	6.95	15.7	5.58	0.83	4.59	0.21
S30	7.21	6.77	17.6	6.35	1.12	4.65	0.36
S60	7.12	6.89	14.4	6.15	0.98	4.64	0.31

☿ 19 Soil physicochemical properties after planting

Treatment	pH _{H₂O} /pH _{KCl}		OM	K		Ca	Mg
	1:5		g kg ⁻¹	cmol _c kg ⁻¹			
NT	6.92	6.35	12.7	6.98	1.04	5.51	0.16
M1	7.24	6.83	18.3	6.91	1.19	5.60	0.19
M1+S30	7.01	6.69	21.2	7.54	1.16	6.62	0.17
M3	7.19	6.81	19.9	7.69	1.03	6.08	0.25
F	7.31	6.86	17.4	6.63	1.04	5.52	0.17
S30	7.05	6.59	14.7	6.96	1.09	6.14	0.19
S60	7.05	6.52	12.3	6.90	1.03	4.80	0.19

(NT : Not treated, M1 : Manure compost 10 ton ha⁻¹, M1+S30 : Manure compost 10 ton ha⁻¹ + Sulfur 0.3 ton ha⁻¹, M3 : Manure compost 30 ton ha⁻¹, F : Chemical fertilizer, S30 : Sulfur 0.3 ton ha⁻¹, S60 : Sulfur 0.6 ton ha⁻¹)

☿ 20 Before planting soil heavy metal concentrations

Treatment	Cd	Zn	Pb
		mg kg ⁻¹	
NT	56.92±10.22	7943.69±1022.72	903.31±292.54
M1	79.20±27.03	8972.66± 555.55	740.54±368.36
M1+S30	78.47± 7.75	7564.69±1409.45	1028.36± 43.23
M3	97.00±40.62	9885.05±2521.06	686.91±733.65
F	81.10±24.09	9448.57±2260.57	779.66±459.53
S30	65.14±11.85	6598.47± 981.01	1057.03±297.72
S60	71.57±27.20	6900.40±1882.58	967.59±621.65

표 21 After planting soil heavy metal concentrations

Treatment	Cd	Zn	Pb
	mg kg ⁻¹		
NT	41.64±13.12	7189.76±2479.31	1086.03±585.98
M1	60.82±16.37	7603.22± 951.69	780.18±605.14
M1+S30	72.95± 2.04	8434.13± 316.73	1131.54± 13.82
M3	75.65±16.18	8818.18±1064.63	938.32±534.38
F	79.25±24.04	9187.89±1668.20	934.46±475.32
S30	58.63±23.72	6933.26±1811.94	1186.23±302.15
S60	58.20±36.69	6466.65±3678.10	935.50±387.66

* 0.1N HCl extractable concentration

NT : Not treated, M1 : Manure compost 10 ton ha⁻¹, M1+S30 : Manure compost 10 ton ha⁻¹ + Sulfur 0.3 ton ha⁻¹, M3 : Manure compost 30 ton ha⁻¹, F : Chemical fertilizer, S30 : Sulfur 0.3 ton ha⁻¹, S60 : Sulfur 0.6 ton ha⁻¹

2) 토양 중 중금속의 형태별 정량

토양 내 중금속의 유효도 검증 및 재배와 처리에 따른 중금속 태의 변화를 보기 위하여 중금속을 형태별 정량하였다(Fig. 14 ~ 22). Cd의 무처리와 퇴비 처리의 재배 전, 후 형태별 정량(Fig. 14)에서는 총량이 감소하였고, 그 중 탄산염, 산화물태 함량 감소가 뚜렷하였다. 반면, 유기물 결합태의 함량은 증가한 것으로 나타났다. 황처리구(Fig. 15)에서는 치환태의 함량이 증가한 반면, 탄산염, 산화물태의 함량은 감소하였다. 복합처리의 경우 형태별 비율은 탄산염, 산화물태 > 황화물, 잔류태 > 치환태 > 유기물 고정태의 순이었다.

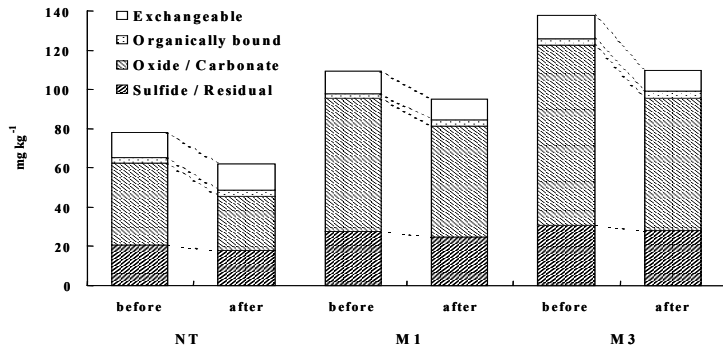


그림 15 Effects of manure compost treatment through Cd fractionation.

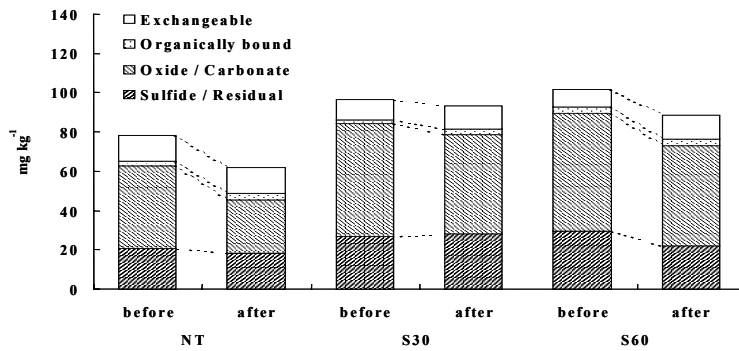


그림 16 Effects of sulfur treatment through Cd fractionation.

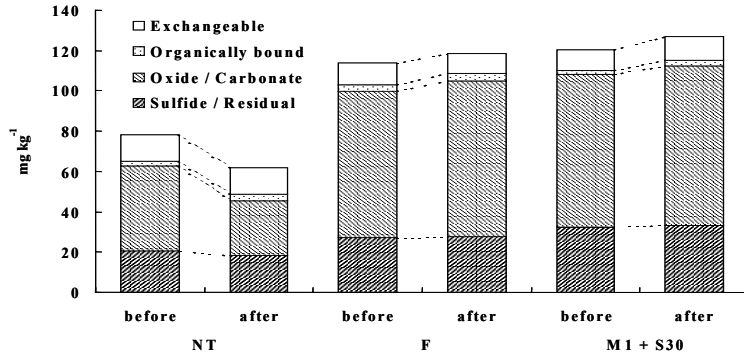


그림 17 Effects of chemical fertilizer only & complex treatment through Cd fractionation.

Zn의 무처리와 퇴비처리의 형태별 정량(Fig. 17)에서는 총량은 감소하였고, 탄산염, 산화물태 함량이 감소하였다. 반면, 유기물 결합태의 함량은 증가했으나, 치환태의 함량은 감소한 것으로 나타났다. 황처리구(Fig. 18)에서도 총량의 감소가 뚜렷하였으며, 탄산염, 산화물태의 함량은 감소하였다. 복합처리의 경우, 재배 전, 후의 함량 차가 거의 없는 것으로 나타났다(Fig. 19).

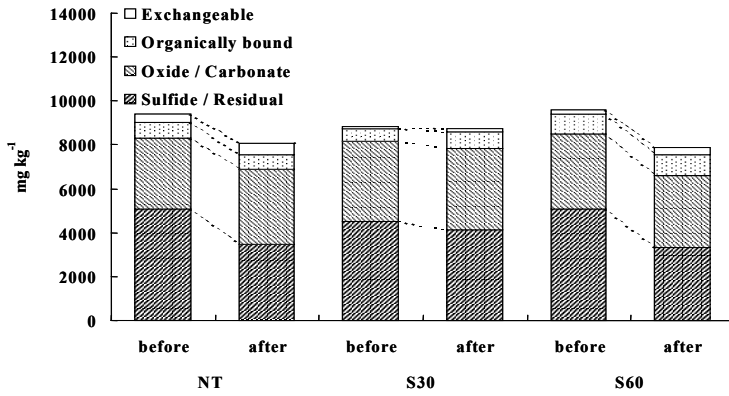


그림 18 Effects of sulfur treatment through Zn fractionation.

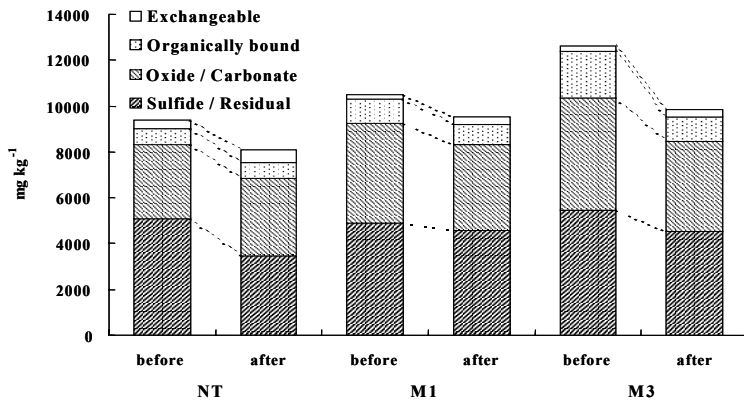


그림 19 Effects of manure compost treatment through Zn fractionation.

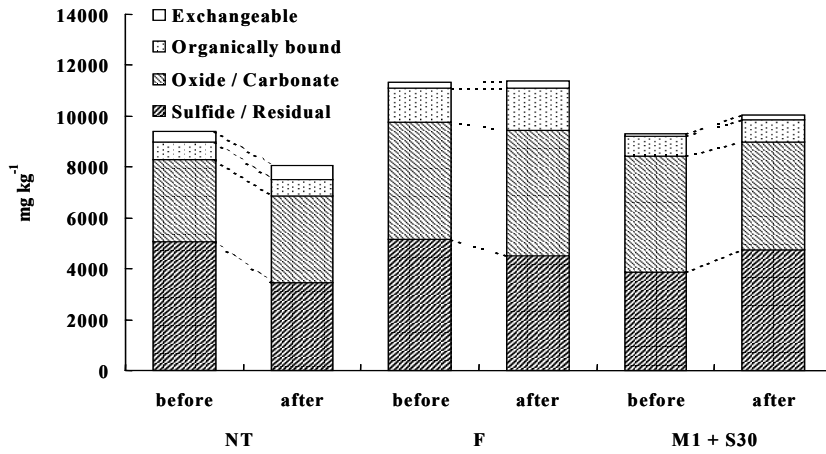


그림 20 Effects of chemical fertilizer only & complex treatment through Zn fractionation.

Pb의 무처리와 퇴비처리의 재배 전, 후 형태별 정량(Fig. 20)에서는 총량의 감소하였고, 치환태 함량은 증가한 반면, 탄산염, 산화물태, 유기물 고정태, 황화물, 잔류태의 함량은 고르게 감소하였다. 황처리구에서는 치환태의 함량이 증가한 반면, 탄산염, 산화물태, 유기물 결합태의 함량은 감소하였다. 복합처리구의 경우 형태별 함량간 차이는 거의 없는 것으로 나타났다.

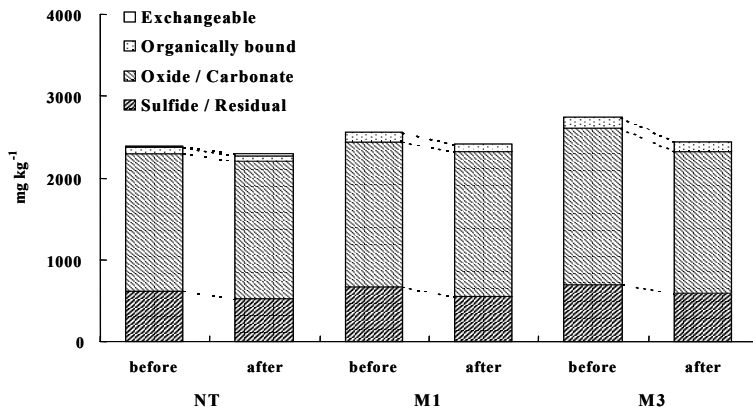


그림 21 Effects of manure compost treatment through Pb fractionation.

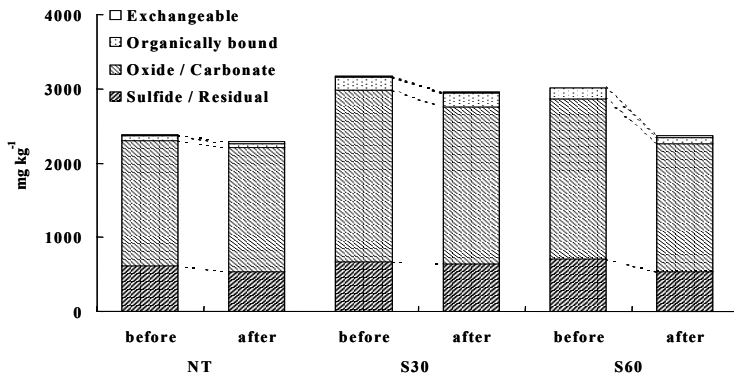


그림 22 Effects of sulfur treatment through Pb fractionation.

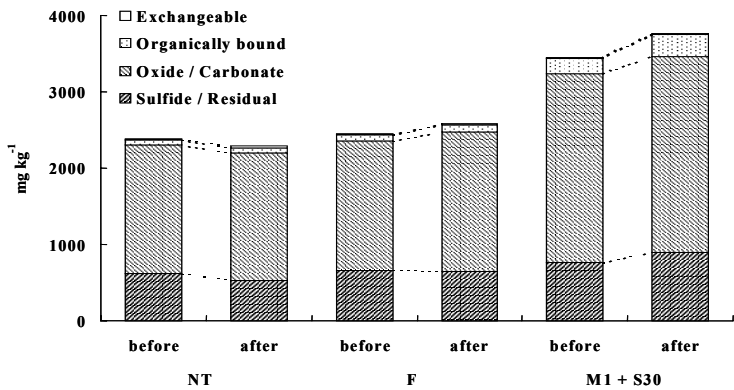


그림 23 Effects of chemical fertilizer only & complex treatment through Pb fractionation.

표 18에는 중금속별, 처리별 buffering capacity를 비교하여 보았는데, buffering capacity는 Q/I, 즉 총합량/치환태로 구하였다. 재배 전에 비해 대부분 재배 후의 buffering capacity가 감소하였다. 이러한 buffering capacity의 감소는 치환태 함량의 증가 효과보다는 축에 의해 중금속의 총량이 감소된 결과에 기인한 것으로 여겨진다.

8. 축의 근권 내 유기산이 중금속의 이동성에 미치는 영향

식물에 의한 중금속의 흡수는 식물 근권의 pH와 산화환원전위 그리고 토양용액 중 중금속농도에 크게 영향을 받는다. 특히, 식물으로부터 유래하는 뿌리삼출물은 다양한 종류의 유기산들로 구성되어 있어 뿌리삼출물과 금속이온과의

표 22 Comparison of buffering capacity*.

Treatment	Cd		Zn		Pb	
	Before	After	Before	After	Before	After
	mg kg ⁻¹					
NT	6.15	4.73	24.40	14.93	241.93	88.73
M1	9.55	8.90	46.99	28.76	366.56	346.83
M1+S30	11.42	10.57	82.00	57.61	293.04	362.90
M3	11.25	10.61	55.69	28.84	316.59	360.34
F	10.25	11.80	48.20	41.53	318.01	413.46
S30	9.49	7.80	86.97	51.44	269.28	227.06
S60	10.96	7.16	54.43	21.45	355.43	115.70

$$* \text{ Buffering capacity} = \frac{\text{Total concentration}}{\text{Exchangeable concentration}}$$

작화합물의 형성, 양분의 유효도, pH 및 산화환원전위 등 근권의 환경에 큰 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다. 특히, 저분자량의 뿌리삼출물이 Cu, Pb, Cd 등의 중금속을 가용화시켜 식물의 중금속 흡수 속도에 영향을 미친다고 보고한 바 있다.

따라서, 본 연구에서는 식물의 중금속 제거효율의 증대 방안을 모색하기 위하여 우리 나라 전역에 고루 분포하고, 중금속의 흡수능이 우수하다고 평가된 바 있는 쑥을 실험에 공시하여, Cd, Zn, Pb 등으로 오염된 폐아연광산토양을 대상으로 식물 근권 내 유기산과 유기산이 근권 내 중금속의 용해도에 미치는 영향을 파악하였다.

가. 재료 및 방법

쑥의 유묘를 번식시켜 공시식물로 사용하였고, 경기도 광명시 소재 아연 채광 폐광산 토양으로 Cd, Pb, Zn 등의 중금속 오염 정도가 심각한 토양을 대상으로 시험하였다. 중금속 농도의 차이가 상이한 두 지점(A, B)의 표토를 채취하여 유기산 침출 실험에 사용하였다.

쑥 재배 전·후의 광산 토양 중 중금속의 형태별 정량을 위해 쑥을 6주간 사경재배를 통해 번식시켜, 가학 광산 갭구 앞에 위치(B토양)한 지점에 가로 1m × 세로 1m 플롯을 설치하여 유묘를 식재하여 2개월 동안 재배하였고, 쑥의 식재 전, 후의 토양 중 Cd의 형태별 정량(Chang, 1984)을 수행하였다.

쑥의 근권 내 유기산의 검정을 위해 고려대학교 교내 실험 토장 내 군집하는 쑥을 대상으로 15 cm 깊이까지의 토양 중 식물체를 채취하여 뿌리에 약하게 붙어있는 토양을 부드럽게 털어 낸 후, 이것을 bulk soil 시료로 하였고, 토양

에 다소 강하게 붙어 있는 토양은 200ml 증류수에서 뿌리를 씻어내어, 이것을 근권 토양으로 하였다. bulk soil(fresh sample) 중 수용성 유기산은 증류수 100ml에서 추출하고, 근권 토양 중 유기산은 뿌리를 씻어낸 200ml 증류수 중의 토양으로 2시간 동안 진탕한 후, 24℃에서 15분 동안 5000rpm으로 원심분리하여 여과 후 냉장 보관하였다.

근권 토양에서 추출한 시료는 shimadzu LC-10AT module과 shimadzu SPD-10A UV-VIS detector, 그리고, 8% H+ rezex ion exclusion column을 사용하여 0.0025M H₂SO₄의 이동상과 0.5 ml/min의 유속으로 UV detector 210 nm에서 측정하였다.

공시 토양의 이화학적 분석은 농업과학기술원 토양 및 식물체 분석법(2000)에 준하여 수행하였다. 토성은 비중계법으로, pH는 토양과 증류수를 1:5로 하여 진탕 후, 유리전극법으로, 유기물 함량은 Tyurin법으로, 양이온치환용량은 1N-초산암모늄(pH 7.0)법으로 추출하였고, 치환성 염기와 중금속은 각각 1N-초산암모늄(pH 7.0)과 0.1N HCl로 침출 후, 원자흡광광도계로 정량하였다.

Oxalic acid의 농도와 pH 수준에 따른 중금속의 이동성을 알아보기 위해 증류수를 대조 실험으로 하여 1.0×10^{-1} , 1.0×10^{-2} , 1.0×10^{-3} M 수준의 oxalic acid 용액의 pH를 0.1N HCl, NaOH으로 2, 3, 4, 5, 6, 7로 조절하였다. 50ml 원심분리관에 위의 용액 25ml을 넣은 후, 토양 1g을 평량하여 24℃에서 24시간 동안 진탕한 후, 현탁액의 pH를 측정하였다. 다시 현탁액을 15분 동안 8,000 rpm으로 원심분리 후, 상정액을 취하여 원자흡광광도계로 정량하였다.

나. 결과 및 고찰

토양 내 중금속의 식물체에 대한 유효도 및 썩의 식재 전, 후 토양 중 중금속의 형태별 함량을 비교한 결과는 그림 23과 표 19와 같다.

유기물 고정태의 함량은 다소 증가한 반면, 탄산염·산화물태와 황화물·잔류태의 함량이 감소하였으며, 치환태 함량의 변화는 거의 없는 것으로 나타났다.

특히, 탄산염·산화물태의 함량은 42.2mg/kg에서 27.6mg/kg으로 크게 감소하는 것으로 나타났다.

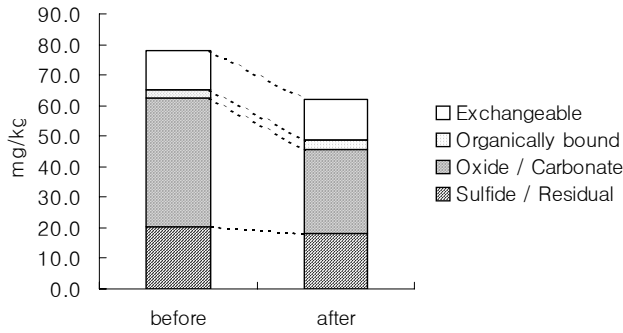


그림 24 Concentration of Cd I soil

표 23 Heavy metal fractionation in soil sample(B)

sample	Forms	Cd	Pb	Zn
Soil B	Exchangeable	14.246±0.62	8.569±1.075	419.462±39.187
	Organically bound	3.279±0.081	102.024±4.578	1954.309±124.64
	Oxide/carbonate	41.841±3.76	1273.263±85.2	6242.181±1404.3
	Sulfide/residual	24.526±0.93	590.961±43.90	5532.261±492.43
		8	36	77
		1	7	4

근권 토양 내 수용성 유기산의 HPLC분석에서 oxalic acid의 농도가 두드러지게 나타났으며, 다른 종류의 유기산은 농도가 매우 낮아 검출범위에 들지 않

았다. 그림 22에는 몇몇 유기산 표준 물질과 썩의 근권 토양 시료의 peak를 나타내었으며, 근권 토양과 bulk 토양 중의 oxalic acid의 함량은 각각 0.620, 0.145 mmol/kg으로 나타났다.

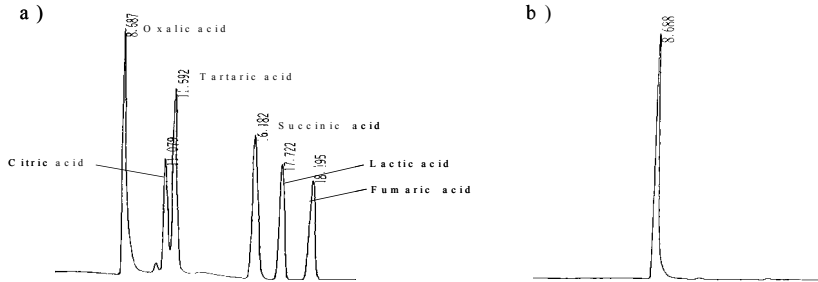


그림 25 Liquid chromatograms of standard solution(a) of organic acid(oxalic, tartaric, citric, succinic, lactic fumaric acid) and sample(b) of rhizosphere soil solution.

토양 중 고정되어 있는 형태의 중금속이 근권 내 리간드인 유기산과 안정한 착화합물을 형성함으로써 식물체로의 중금속의 흡수는 증진될 수 있다. 대상 침출제인 oxalic acid의 경우 oxalate와 결합하는 금속염 착화합물의 K_{sp} 값은 다른 유기산에 비해 상대적으로 낮아서 착화합물 형성 시 용해도가 비교적 낮은 편이다. 따라서, oxalic acid는 고농도의 Pb로 오염된 토양에서는 그 효율이 낮다고 평가되고 있다.

따라서, 침출제인 oxalic acid의 pH를 달리하여 공시 오염 토양의 Cd과 Pb의 용해도를 검정해 보고자 하였다. pH에 따른 Cd과 Pb의 용액 중 농도를 그림 25에 나타내었다. pH가 증가함에 따라 착화합물의 용해도는 감소하는 경향을 나타냈으나, oxalic acid 0.01, 0.001M 처리 시 pH 3이상에서 대부분 침전이 일어남을 알 수 있었다.

오염 토양에 썩을 식재하기 전, 후의 Cd의 형태별 함량 변화를 비교한 실험에서, 식물체 재배 전에 비해 탄산염, 산화물 결합태가 감소하고 치환태의

비율은 재체로 변화가 없는 것으로 미루어, oxalic acid가 킬레이트로 작용하여 탄산염, 산화물태 중금속과 리간드 교환이 이루어지면서 유효태로 전환되며, 이는 침전을 다량 형성하여 유효태 공급원(labile pool)이 되는 것으로 예측할 수 있었으며, 치환태 중금속이 그 역할을 하는 것으로, 전체적으로는 착화합물을 형성한 중금속은 비유효태(quantity)에서 토양 용액 중(intensity)으로 서서히 옮겨가는 것을 짐작할 수 있었다.

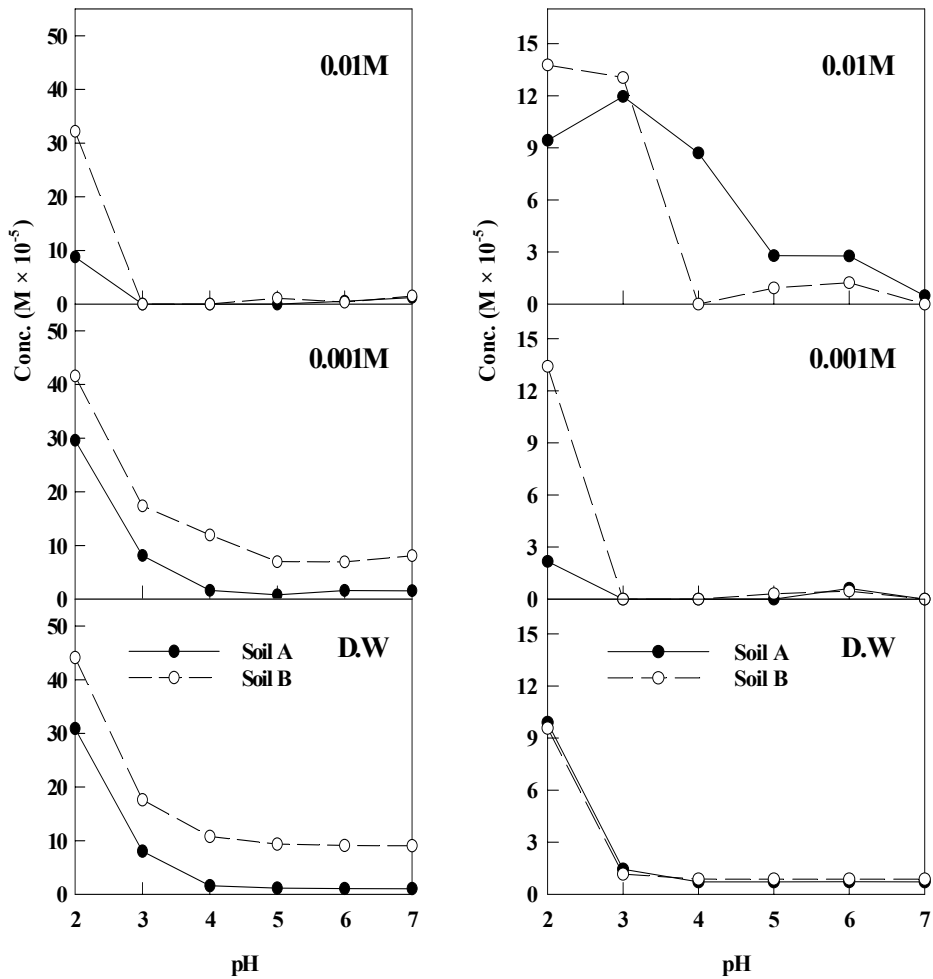


그림 25. Effect of pH on Pb(left), Cd(right) release from soils as influenced by D.W., 0.001, 0.01M oxalic acid

9. 광산토양에서 퇴비와 황투여가 썩의 중금속의 흡수에 미치는 영향 - 현장 적용 (2)

광산 토양은 고농도의 중금속, 낮은 유기물 함량 등의 이화학적 특성과 높은 용적 밀도를 가진 토양의 물리성 등으로 인해 양분과 수분의 보유능이 매우 낮은 것이 특징이다. 따라서, phytoremediation이 성공적으로 수행되기 위해서는 내성 식물 선발과 정화능의 극대화를 위한 방안에 대한 연구와 함께, 초기 활착률 증진방안도 강구되어야 한다. 본 연구에서는 장기간 중금속으로 오염된 토양을 정화하는 기법으로 식물을 이용한 복원기술의 하나인 phytoremediation의 현장 적용 가능성을 모색하고자 하였으며, 퇴비와 황의 투여와 썩의 중금속 흡수능과 활착능을 평가한 바 있는 1차년도 수행과제(현장 적용-1)를 통해 도출된 결과를 토대로 초기 활착률에 대한 연구에 초점을 맞추어 연구를 수행하고자 하였다.

가. 재료 및 방법

가학광산 갱구 앞 0.4a 면적에 실험 포장을 선정하여, 2001년 6월5일, 2001년 8월 13일의 2회에 걸쳐 40점의 시료를 채취하여 풍건 후, 2mm체를 통과하여 공시토양으로 사용하였고, 썩을 선정하여 고려대학교 교내 실험포장에서 생육하는 썩의 유묘를 채취하여 번식시켜 공시식물로 사용하였다. Phytoremediation의 현장적용을 위해 가학 광산 갱구 앞에 위치한 지점에 그림 26과 같이 플롯(3.6m×3.6m) 2개(플롯1, 2)를 설치하였고, 플롯1은 자갈을 제거하고 토성을 대체로 균일화하기 위하여 크레인을 이용하여 경운을 실시하였다. 기존의 처리구 중 화학비료 처리구를 제외하고 무처리(①), 황처리(8g m⁻²)(②)와 퇴비처리(150g m⁻²)(③)로 단일화하였으며, 처리 후, 2주간 aging하여 번식시킨 공시식물을 식재하였다. 플롯은 다시 9개로 분할(33cm×33cm)(①②③)하였으며, 종이 포트(Jiffy pot)를 이용한 초기 활착률 평가(④) 실험을 실시하였다.

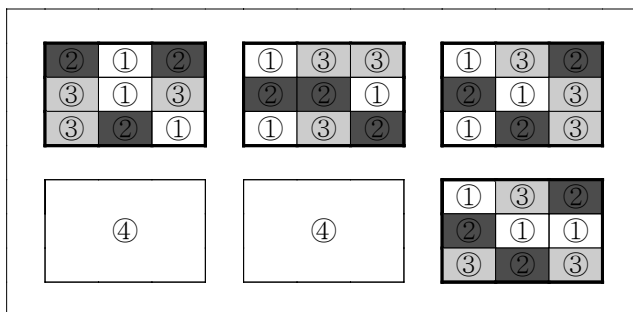


그림 26 Plot arrangement of application

토양의 이화학성 분석은 농업과학기술원 토양 및 식물체 분석법(2000)에 준하여 수행하였다. 토성은 비중계법으로, pH는 토양과 증류수를 1:5로 하여 진탕 후, 유리전극법으로, 유기물 함량은 Tyurin법으로, 양이온치환용량은 1N-초산 암모늄(pH 7.0)법으로 추출하였고, 치환성 염기와 중금속은 각각 1N-초산암모늄(pH 7.0)과 0.1N HCl로 침출 후, 원자흡광광도계로 정량하였다. 식물체 내 중금속의 함량은 80℃에서 24시간 건조하여 습식분해(HNO₃-HClO₄)하여 원자흡광광도계로 정량하였다.

토양 중금속의 식물체에 대한 유효도를 평가하기 위하여 토양에 추출제를 달리하여 토양 중 중금속의 형태별 함량을 정량하였으며, Chang et al(1984)의 방법에 따라 수행하였다(표 20).

$$\text{침출액 중 중금속의 함량(mg)} = C \times 25\text{g} - C' \times M$$

여기서, C는 침출액 중의 중금속의 농도(mg/kg), C'는 선행 침출 과정의 침출액 중 중금속의 농도(mg/kg), M은 토양 중 남아 있는 선행침출액의 잔류량(g)이다.

표 20 Sequential extraction scheme used in this study

Extractant	Conc. of extractant	shaking time(hour)	geochemical form
KNO ₃	0.5M	16	exchangeable
NaOH	0.5M	16	organically bound
Na ₂ -EDTA	0.5M	6	carbonate
HNO ₃	4M	16*(80℃)	sulfide/residual

* : not on shaking

나. 결과 및 고찰

2002년 3월 29일 Phytoremediation의 현장 적용을 플롯 배치를 통해 site 1

[경운○, 전체(360cm×360cm), plot(1 m²)×4], site 2[경운×, 전체(360cm×360cm), plot(1m²)×4], Jiffy 종이 포트 처리의 세 가지 처리구를 4반복으로 임의배치하였다. 처리구는 4월 11일 ①무처리 ②퇴비처리(918g/ton) ③황처리(490g/ton) 하였으며, 4월 10일 쭉(고대온실포장에서 채취) 유묘를 현장 이식하였고, 재식밀도는 9 개체/plot(1/3m × 1/3m), 개체간 간격 8cm로 하여 4월 15일~5월 24일 현재 토양 이화학성 분석과 증금속의 형태별 정량을 진행 중에 있다. 또한, 활착률 증진방안을 위한 연구로 Jiffy pot(4cm×4cm×5cm)를 활용 중에 있다. Figure 27, 28, 29에는 생육 상황 조사를 위한 현장 사진(5월 21일)을 나타내고 있다.



Figure 24. Comparison of plant growth between control and applications(manure and sulfur) in plowed soil



Figure 25. Comparison of plant growth between control and applications(manure and sulfur) in non-plowed soil



Figure 26. Conditions of plant growth transplanted to Jiffy pot

10. 중금속 오염 광산 토양의 개량제 처리 및 식피 조성을 위한 식재 방법에 관한 연구

가. 서론

유·무기물질로 오염된 토양을 정화하는데 있어 식물을 활용하는 정화방법을 phytoremediation이라 한다. 일반적인 범주로서, phytostabilization은 중금속에 대해 내성이 강한 식물을 이용하여 중금속의 용탈과 이동성을 저감시키고, 양분 유효도가 떨어지는 토양에 식피(vegetable cover) 조성을 가능케 하는 것이 목적이다. 국내에서도 최근 phytoremediation에 대한 관심이 고조되고 있으며, 몇몇 연구자들에 의해 야생식물 대한 연구가 수행되고는 있지만, 기간의 연구들의 대부분은 실내 실험을 통한 내성식물 탐색에 초점이 맞추어져 있었고, 현장적용에 대한 연구는 부족한 실정이다. 실제 휴·폐광산은 일반적으로 고농도로 존재하는 중금속뿐만 아니라 유기물 함량이 낮고, 질소와 인의 유효도가 매우 떨어지는 등의 이화학적 특성과 높은 용적 밀도를 가진 토양의 물리적 특성으로 인해 양·수분 보유능이 매우 낮은 실정이다. 따라서 중금속에 대한 내성이 있다고 평가된 식물의 경우도 이러한 제한인자들로 인해 실제 오염토양에 투입했을 때 초기 활착과 생육에 실패할 가능성이 있다. 따라서, Phytoremediation이 성공적으로 수행되기 위해서는 내성식물의 선발과 아울러, 뿌리의 안정적인 활착을 위한 식재 방법 및 개량제의 처리에 대한 연구가 필수적이라 하겠다.

나. 재료 및 방법

1) 실험 재료

대상지역 : 경기도 광명시 산 19번지 소재 가학광산

공시토양 : 대상지역인 가학광산 후면 갱내수 배출구 지역 앞 전체 360cm×360cm 크기 plot(1m² ea.)으로 실험 포장을 선정하여 공시토양으로 사용하였다.

공시식물 : 우리나라 전역에 고루 분포하며, 중금속 흡수능이 우수한 것으로 평가된 바 있는 쑥(*Artemisia princeps* var. *orientalis*)

개량제

2) 실험 방법

현장적용 플롯설치 : 가학 광산 갱내수 배출구 앞에 위치한 지점에 플롯을 전체 (360cm×360cm), plot(1m²)×9, plot(33cm×33cm)×9 의 81개로 분할 설치하여 무처리, 화학비료 처리, 퇴비 처리 2수준, 복합처리, 황 처리 2수준의 처리구 및 군집 식재 처리구를 임의배치 하였다. 처리구별 처리량은 각각 무처리, 퇴비처리(918g / ton), 황처리(490g / ton)으로 하였고, 재식밀도는 9개체/plot(1/3m × 1/3m), 개체간

간격은 8cm로 하였다. 싹의 식재 방법 별 처리구 및 처리수준은 Table 21과 같다.

Table 21. Description of treatment

Planting Methods	Treatment
Method 1	Non-treatment
	Compost manure(30 ton ha ⁻¹)
	Sulfur(3 ton ha ⁻¹)
Method 2	Non-treatment
Method 3	Compost manure(30 ton ha ⁻¹)

가) 토양 이화학성 분석

공시 토양의 이화학성 및 물리성은 농촌 진흥청 농업 기술 연구소의 토양분석법(1988)에 준하여 분석하였다. pH와 EC는 1(soil weight) : 5(H₂O volume)로 침출하여 유리 전극으로 측정하였으며, 유기물 함량은 Tyurin법으로, TKN은 황산 및 촉매 하에서 block digest로 분해하여 kjeldahl 증류한 후, 적정하였고, 유효인산은 Bray No.1 비색법으로 측정하였다. 양이온 치환 용량은 1N ammonium acetate(pH 7)로 치환 후 세척, 증류 및 적정하여 측정하였다. 토양 중금속의 식물체에 대한 유효도를 평가하기 위하여 토양에 추출제를 달리하여 토양 중 중금속의 형태별 함량을 정량하였다.

나) 식피 조성 면적 분석(Color analysis of vegetative covering area)

시간에 따른 식피 조성 면적을 분석하기 위하여 지상부 색상 분석용 소프트웨어(WinRhizo V200 pro)를 이용하여 식피 면적의 증가되는 양상을 파악하였다. 다음은 위의 소프트웨어로 식피 면적을 분석하는 그림이다.



Color analysis(WinRhizo V2000 pro):
project area, background area

다) 투수속도의 측정

표토 약 30cm를 경작하여 토양을 인위적으로 경작하였을 때와 그렇지 않았을 때의 식물 생육을 관찰하였다. 경작 유무에 따른 토양의 투수 속도는 tension-infiltrrometer를 이용하여 현장에서 측정하였으며, 아래의 Figure 27의 그림과 같다.

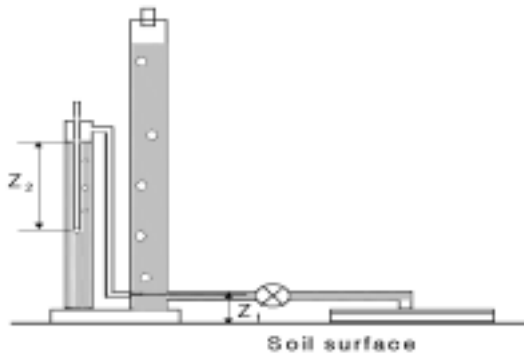


Figure 27. Landscape of Ploughing and cross-sectional view of tension-infiltrimeter

다. 연구 결과

1) 토양 이화학성

공시 토양의 이화학적 특성은 Table 22와 같았다. pH는 중성에 가까운 값을 나타냈다. 토양 오염 확산 방지를 위한 석회 시용이 예년에 다량으로 이루어진 곳으로 7이상의 pH를 보이는 곳도 존재하였다. 질소와 인의 경우로 다소 낮은 값을 보이고 있었다. 0.1N HCl으로 침출한 유효 중금속의 경우 대단히 높은 농도로 오염된 토양임을 알 수 있었다.

Table 22. Chemical properties of soil

pH (1:5 H ₂ O)	TKN (%)	Avil-P (ppm)	Avil-S (mg kg ⁻¹)	Exch. Cations		Avail. heavy metals		
				Ca ²⁺ cmol(+) kg ⁻¹	Cd	Zn	Cu	Pb
6.95	1.60	2.22	12.26	4.50	114.13	6783.2	548.65	229.73

Table 23은 토양의 물리적 특성을 나타내고 있으며, 경작한 토양과 그렇지 않은 토양의 경우 투수속도가 5배 가까이 차이가 났으며, 경작을 하지 않은 토양의 경우 식재한 식물체가 거의 고사한 것으로 나타나(Figure 28, 29), 경작처리를 한 토양을 대상으로만 식재 방법에 관한 연구를 진행하였다.

Table 23. Physical properties of soil

Site	Textural class	Grave	Supply	α	δK_{sat}	$\mu K(h)$
		l	tension			
		%	cm H ₂ O	cm ⁻¹	cm h ⁻¹	
Plowed soil	SL	58	-1.0 ~ -3.0	0.028	2.077	2.019
Unplowed soil	SL	66	-1.0 ~ -3.0	0.027	0.461	0.449

δ : Saturated hydraulic conductivity, μ : Unsaturated hydraulic conductivity



Figure 28. Comparison of plant growth between control and applications(manure and sulfur) in plowed soil



Figure 29. Comparison of plant growth between control and applications(manure and sulfur) in non-plowed soil

2) 식재 방법에 관한 연구

Table 24에 의하면 개체간 개별 식재에 의한 식재 방법에 의하면 생존율은 무처리구, 퇴비구, 황처리구가 각각 0.33, 0.75, 0.42를 보여 퇴비 처리구의 경우가 가장 높은 생존율을 보이는 것으로 나타나, 균집 식재의 경우 퇴비처리와 동시에 진행하였다.

Table 24. Survival ratio of *Artemisia princeps* var. *orientalis* after 10-days to S and manure treatment using planting method-1 in plowed soil

Treatment	Survival Ratio	Cd	Zn	Pb	Cu
Control	0.33	85.402	8460.708	378.278	1227.58
Manure	0.75	85.175	8573.576	451.263	1052.04
Sulfur	0.42	85.535	8692.664	369.281	1096.69

식재 방법에 따른 썩의 생존 기간은 Figure 30에 나타내었으며, 무처리, 퇴비처리, 황처리한 개별 식재(method 1)방법에 의하면 생존기간 단 15일에도 미치지 못하고 모두 고사하는 것으로 나타났다.

뿌리구조의 보호를 위한 종이 포트를 사용한 경우에도 20일 정도만에 고사하는 것으로 나타났으며, 퇴비 처리와 균락 식재를 통해 식재한 경우(method 3) 초기 활착에 성공하여 꾸준한 식피 면적의 증가가 이루어지는 것으로 나타났다. Figure 31의 식피 면적은 33cm×33cm의 플롯을 100으로 하여 토양 면적과 식피가 조성된 면적으로 나타내었으며, 식재 한달 후에도 꾸준한 식피 면적의 증가가 이루어지는 것으로 나타났다.

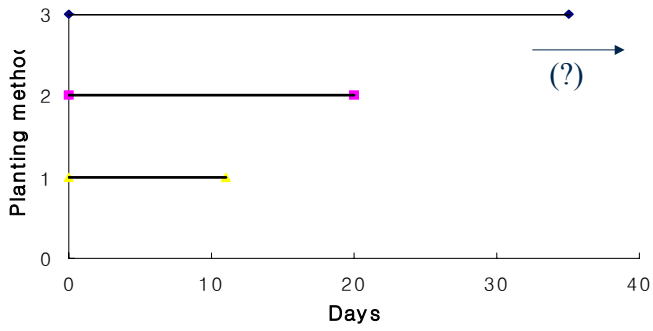


Figure 30. Survival span as planting methods

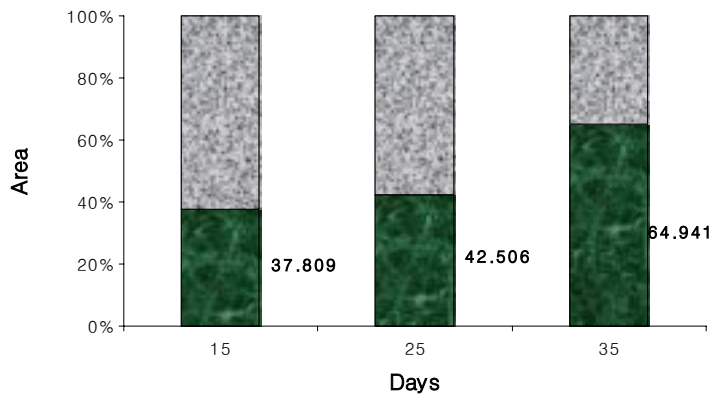


Figure 31. Vegetative covering rate

11. Gramineae 및 Leguminosae 근권토양에서 PAHs의 생분해특성에 관한 연구 가. 서설

최근 들어 근권에서의 유기 오염물질 생분해에 관한 몇가지 기작이 제안되고 있다. 이 중 한 가설에 의하면 미생물이 뿌리에서 분비하는 물질(root-released compounds)을 성장에 이용하여 근권에서 미생물의 성장을 촉진한다는 것이다. 이러한 미생물 군락의 활동도 변화는 xenobiotics의 생분해를 촉진하며 식물체에서 유래한 화합물들은 xenobiotics와 구조적 유사체(structural analogs)로 작용, 분해 미생물 군락의 수를 변화시킨다.

본 연구는 토양에 투입된 PAH(polyaromatic hydrocarbon)의 분해에 미치는 식물체의 영향을 평가하기 위하여 수행되었다. 온실실험을 통해 식생과 비식생토양에서 유기화합물의 분해 특성과 미생물 활동도, phenol 류와 같은 식물에서 분비되는 화합물의 영향을 살펴보았다. 대상 오염 물질로는 phenanthrene과 pyrene을 사용하였으며 재배 식물종은 화본과로는 밀(*Triticum aestivum*), 돌피(*Echinochloa crusgalli*), 개기장(들기장)(*Panicum bisulcatum*)을 사용하였으며 콩과식물로는 자귀풀(*Aeschynomene indica*), 황기(*Astragalus membranaceus*)를 사용하였다.

나. 재료 및 방법

PAHs stock 용액을 토양에 살포하여 최종 농도를 100mg/kg으로 조절하였다. 토양은 식물체를 투입하기 전 7일간 포장용수량의 60%를 유지하며 온실에서 평형기간을 두었다. 밀, 돌피, 개기장, 자귀풀, 황기 종자는 각각 젖은 모래에서 발아시켰으며, 묘목(seedling)은 출현 후 10-20일간 온실 pot에 이식하였다. PAHs 분석 시료는 acetone과 hexane을 1:1로 혼합한 추출제를 이용하여 USEPA SW-846 method 3540에 의해 준비하였다. 시료내 PAHs는 USEPA SW-846 method 8720B(GC/MS for semivolatle organics : capillary column techniques)에 따라 정량하였다. Dehydrogenase activity는 Tabatabai의 방법을 따랐으며 수용성 phenol 분석은 Box's method에 의해 수행하였다.

다. 결과 및 고찰

Table 25. Concentrations of phenanthrene, pyrene remaining in soil with different plant species as a function of time

Plant species	20d		40d		60d		80d	
	mg/kg							
	PHN	PYR	PHN	PYR	PHN	PYR	PHN	PYR
<i>Triticum aestivum</i>	5.83	86.38ba	1.60b	25.89b	0.77	21.66b	0.44d	15.94b
	b ^a		a	c	b	a		c
<i>Astragalus membranaceus</i>	4.57	72.56bc	1.02b	15.82c	0.74	13.94b	0.68c	7.65c
	b				b		d	
<i>Panicum bisulcatum</i>	7.55a	87.08a	1.14b	21.99c	0.85	26.93b	0.68c	7.65c
			a		b	a	d	
<i>Aeschynomene indica</i>	5.80	69.97c	1.56b	34.83b	0.82	39.29a	0.85b	21.88b
	b		a	c	b		c	
<i>Echinochloa crusgalli</i>	5.69	71.15c	1.86a	25.13b	0.56	24.55b	1.04b	18.56b
	b			c	b	a		
Non-rhizosphere	5.12	84.13ba	1.82b	51.49a	1.53	39.09a	1.41a	40.58a
	b	c	a		a			

* PHN, PYR : the abbreviation of phenanthrene and pyrene, respectively
a Mean separation in a column by DMRT at 5% level.

표 25에서 보듯 PAH의 분해 성향에는 뚜렷한 차이가 나타났다. Phenanthrene의 분해 속도는 pyrene에 비해 상대적으로 매우 빨랐다. 초기 20일 동안 phenanthrene의 농도는 10mg/kg이하로 감소하였으나 pyrene은 70mg/kg이상 토양내에 잔존하였다. Pyrene의 분해는 phenanthrene에 비해 식물체에 대하여 상대적으로 뚜렷한 반응을 나타내었으며, 황기(*Astragalus membranaceus*)의 경우 가장 큰 분해 효과를 보였다.

Table 26. Dehydrogenase activity in planted and unplanted soil treated with PAHs

Plant species	20d	40d	60d	80d
	μg of TPF / g soil			
Triticum aestivum	3.12 a	2.99 a	4.06 ba	5.32 a
Astragalus membranaceus	2.65 ba	2.14 a	2.53 b	4.00ba
Panicum bisulcatum	1.59 b	2.39 a	2.56 b	3.22 bc
Aeschynomene indica	2.02 b	3.25 a	3.93 ba	3.80 ba
Echinochloa crusgalli	1.81 b	2.97 a	5.33 a	4.95 ba
Non-rhizosphere	2.10 ba	1.68 a	2.29 b	1.80 c

Dehydrogenase activity의 경우 표 26에서 보듯, 돌피(*Echinochloa crusgalli*), 자귀풀(*Aeschynomene indica*)에서는 60일까지 증가하다가 80일에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 반면에 밀(*Triticum aestivum*), 개기장(들기장)(*Panicum bisulcatum*), 황기(*Astragalus membranaceus*)에서는 dehydrogenase의 activity가 대체적으로 꾸준히 증가하는 경향을 나타내었다. 돌피와 자귀풀의 경우 60일에서부터 정체기를 보였으며 밀, 개기장, 황기의 경우 80일에서 정체기에 이르렀으며, 이러한 성장 특성의 차이가 근권 형성(rhizosphere forming)과 활동도(activity)에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

Table 27. Water soluble phenol concentration in planted and unplanted soil

Plant species	20d		40d		60d		80d	
	vanilic acid / g soil							
	A	B	A	B	A	B	A	B
Triticum aestivum	4.37a	1.76a	4.15a	3.39a	4.27a	2.48b	5.24a	2.96c
Astragalus membranaceus	4.22a	1.65a	3.01b	1.50d	3.02b	2.23b	4.37b	3.60b
Panicum bisulcatum	4.01a	1.07b	3.23b	2.17c	3.33ba	2.93a	3.31c	2.86c
Aeschynomene indica	2.95bc	1.74a	4.42a	1.79d	3.96ba	2.26b	5.23a	3.13c
Echinochloa crusgalli	2.61c	1.04b	4.18a	2.97b	3.57ba	2.56b	5.42a	4.41a
Non-rhizosphere	3.33b		2.21c		1.92c		2.97c	

*A ; Total water soluble phenol B ; plant released phenol in non PAHs treatment

표27에서 보듯 water soluble phenol의 함량의 경우 큰 변화폭을 나타내었다. Phenol과 같이 식물에서 유래된 화합물로 PAH와 구조적인 유사성을 지니는 경우는 PAHs-degrading bacteria의 성장을 촉진할 수 있다. 황기(Astragalus membranaceus), 돌피(Echinochloa crusgalli)의 경우 80일 후 phenol의 농도가 증가하였음을 알 수 있다.

라. 적요

토양에서 phenanthrene의 분해 속도는 pyrene에 비해 상대적으로 높았다. 식물의 존재는 PAHs의 분해를 촉진하였으며, 3 rings PAH에 비해 4 rings PAH에서 더욱 뚜렷한 효과를 볼 수 있었다. 80일 후 재배토양에서는 80-90%의 pyrene이 분해되어 60%의 pyrene이 제거된 무재배 토양에 비해 분해 촉진의 효과가 있었다. 분해 속도는 황기(Astragalus membranaceus)에서 가장 뚜렷한 분해 효과를 보였다. 근권에서 PAHs의 분해 강화는 미생물의 개체수 증가와 식물에서 유래한 효소 및 화합물의 증가에 기인하는 것으로 사료된다.

마. 인용 문헌

1. Boyle, J.J., and J.R. Smith. 1995. J.Environ. Qual. 24:782-785
2. M. A. Tabatabai. 1994. Soil Enzymes. In Methods of Soil Analysis. Part 2, 5th ed SSAA. P 775-833
3. L.E. Lowe 1993. Water- soluble Phenolic materials. In M.R Carter (eds). Soil sampling and methods of analysis. Lewis publishers. P409-412
4. Donnelly, P.K., R.S. Hegde, and J.S. Fletcher. 1994. Chemosphere 28(5):981-988
5. Gianfreda. L., and J.M. Bollag. 1996. Influence of natural and anthropogenic factors on enzyme activity in soil. In G.Stotzky(eds). Soil biochemistry. P123-193

12. 근권과 비근권에서의 anthracene와 fluorancene의 분해

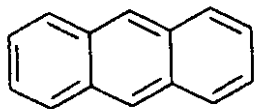
가. 서설

PAHs는 일련의 벤젠고리로 구성된 유기화합물로 일부는 돌연변이와 암을 유발한다. PAHs는 자연적 혹은 인위적 연소과정에서 흔하게 발생하는 물질이며, 특히 원유의 정제와 연소과정이 주 공급원이다. 토양내 유입된 PAHs는 휘발, 비가역적 흡착, 용탈, 식물체내 축적 혹은 생분해 등의 경로를 거치게 된다. 오염 토양의 복원에는 물리적, 화학적, 생물학적 기법 등 많은 방법이 있으나, 이러한 방식이 항상 효율적인 것은 아니며 비경제적이어서 효율적인 현장에서의 오염

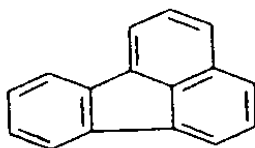
관리방법이 요구된다. 최근의 연구에 의하면 PAHs와 같은 독성이 강한 유기화합물의 경우 근권의 작용으로 표층토에서 발생한 상당량의 오염을 제어할 수 있음이 제안되고 있다. 유기화합물의 enhanced biodegradation에 관해 제시된 몇가지 기작은 다음과 같다. 이 중 대부분은 생분해가 식물의 뿌리로부터 유래되는 물질에 기인하는 것으로 사료된다. 또한 유기화합물의 소실에 식물에서 유래된 화합물과 효소가 관여하기도 한다. 따라서 근권내 유기화합물의 소실에 관해서는 보다 많은 연구가 요구되어 진다. 본 연구는 토양에 처리된 PAHs의 생분해에 미치는 식물의 영향을 파악하고자 수행되었다. 온실에서의 생분해 특성과 미생물 개체수의 영향, 뿌리에서 유래한 효소 및 페놀화합물이 PAHs의 소실에 관여하는 영향을 살펴보았다.

나. 재료 및 방법

Compounds



Anthracene



Fluoranthene

Soil

Table 28. Selected characteristics of the soil used in the study

Parameter	Value
pH	6.29
Organic matter(%)	1.97
Total N(%)	0.25
NH ₄ ⁺ -N(mg/kg)	22.8
NO ₃ ⁻ -N(mg/kg)	28.0
Av. P(mg/kg)	394
CEC (cmol(+)/kg)	15.2

1) 온실재배 실험

Anthracene과 flurancene의 처리는 acetone에 두 화합물을 4000mg/L 농도로 녹여, 25ml의 PAHs stock solution을 토양1kg에 살포하여 최종 농도를 100mg/kg로 되게 하였다. 처리한 토양(2kg)을 직경 20cm pots에 담고 포장용수량 상태로 7일간 평형시간을 가진 후 식물체를 이식하였는데, 밀(*Triticum aestivum*), 들피(*Echinochloa crusgalli*), 개기장(*Panicum bisulcatum*), 자귀풀(*Aeschynomene indica*), 황기(*Astragalus membranaceus*)는 과중하여 10일에서 20일정도 된 유묘를 사용하였다. 재배기간중 온실의 주간온도는 20-25℃ 정도, 그리고 야간온도는 15-20℃ 정도를 유지하였다. 토양과 식물체는 식물체 이식 후 20, 40, 60, 80일에 수확하여 PAHs의 분해정도를 조사하였다.

2) PAHs 분석

토양중 PAHs의 분석은 acetone:hexane(1:1)을 이용하여 추출하고 PAHs의

정량은 USEPA SW-846 method 8720B(GC/MS for semivolatle organics : capillary column techniques)에 따라 정량하였다.

3) Microbial numbers

Microbial population은 1g의 토양을 0.85%NaCl로 추출하고 단계적으로 희석하여 영양배지에 smearng한 후 plates를 28℃에서 5일간 incubation한 후 colony forming units(cfu)측정하였다.

다. 결과 및 고찰

Table 29. Biomass of shoots and roots of the different plant species.

Plant	Time(days)	Dry weight(g)		
		Root	Shoot	% of control*
<i>Triticum aestivum</i> 밀	20	0.13 c	0.26 d	49.92
	40	0.52 c	1.23 c	75.78
	60	2.32 b	2.76 b	100.74
	80	3.79 a	5.43 a	112.42
<i>Astragalus membranaceus</i> 황기	20	0.06 c	0.14 d	50.00
	40	0.24 bc	0.54 c	124.62
	60	0.48 b	1.30 b	100.91
	80	1.15 a	3.26 a	113.58
<i>Panicum bisulcatum</i> 개기장	20	0.02 b	0.18 b	30.72
	40	0.12 a	1.12 a	32.59
	60	0.08 ba	1.53 a	32.45
	80	0.15 a	1.51 a	36.14
<i>Aeschynomene indica</i> 자귀풀	20	0.15 b	0.44 d	127.87
	40	0.89 a	1.58 c	132.47
	60	1.11 a	2.76 a	89.56
	80	1.09 a	2.22 b	81.97
<i>Echinochloa crusgalli</i> 돌피	20	0.12 c	0.56 b	51.33
	40	0.38 b	2.19 a	74.52
	60	0.42 b	2.29 a	64.67
	80	0.63 a	2.00 a	80.69

* the percentage of total biomass of control plants

* Concentration for a given time period followed by the same letter are not significantly different ($P < 0.05$)

Table 30. Concentrations of anthracene remaining in soil with different plant species as a function of time.

Plant species	20	40	60	80
	mg/kg			
Wheat	5.06 c	5.70 a	0.62 b	0.22 bc
Astragal	5.13 c	4.69 b	1.57 a	0.21 c
Panicum bisulcatum	12.66 a	1.36 c	0.49 b	0.33 abc
Indian sesative joint vetch	8.02 b	1.70 c	0.57 b	0.45 a
Chicken panic grass	9.23 b	1.89 c	0.50 b	0.37 ab
Non-rhizosphere	7.78 b	0.92 c	1.12 ab	0.45 a

* Initial concentration in all cases was 100mg/kg

* Concentration for a given time period followed by the same letter are not significantly different ($P < 0.05$)

Table 31. Concentrations of fluoranthene remaining in soil with different plant species as a function of time

Plant species	20	40	60	80
	mg/kg			
Wheat	85.02 a	34.97 b	22.26 ab	15.84 b
Astragal	76.25 ab	21.46 c	13.17 b	6.41 c
Panicum bisulcatum	85.73 a	31.60 b	32.63 ab	22.06 b
Indian sesative joint vetch	70.86 b	36.91 b	39.07 a	23.37 b
Chicken panic grass	73.85 ab	35.66 b	35.31 ab	23.27 b
Non-rhizosphere	83.45 ab	48.10 a	44.96 a	41.48 a

* Initial concentration in all cases was 100mg/kg

*Concentration for a given time period followed by the same letter are not significantly different(P< 0.05)

Table 32. The colony forming units(cfu) in planted and unplanted soil treated with PAHs

Plant species	20	40	60	80
	cfu / g soil *10 ⁹			
Wheat	1.99 a	2.10 b	8.28 a	2.74 a
Astragal	1.66 a	5.33 a	7.16 ba	2.38 a
Panicum bisulcatum	1.13 a	1.74 b	1.85 c	2.41 a
Indian sesative joint vetch	2.24 a	1.64 b	3.65 bac	3.08 a
Chicken panic grass	1.96 a	2.85 ba	2.59 bc	1.87 a
Non-rhizosphere	1.40 a	1.70 b	1.74 c	1.09 a

* Value for a given time period followed by the same letter are not significantly different(P<0.05)

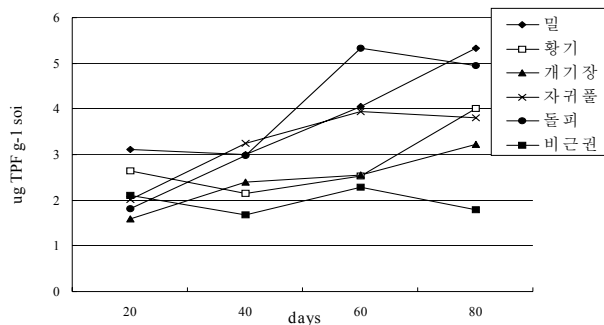


Fig 32. Dehydrogenase activities(reduction of TTC to TPF) from planted and unplanted soil

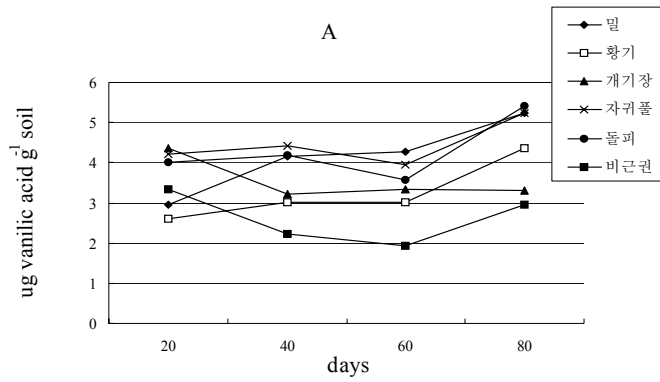


Fig 33. Water soluble phenol concentrations in soils. total water soluble phenol

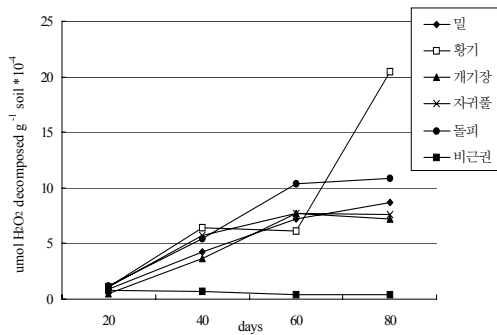


Fig 34. Peroxidase activities from planted and unplanted soil

토양에 처리된 PAHs의 분해에 미치는 식물 근권의 영향을 파악하기 위해 근권, 비근권 토양에서의 PAHs의 분해양태와 근권과 비근권에서 미생물의 수와 활성, 식물뿌리와 관계된 효소, 분비물이 PAHs의 분해에 미치는 영향을 관찰한 결과 PAHs의 분해속도는 벤젠고리가 3개인 anthracene이 고리가 4개인 fluorancene에 비해서 신속히 분해되었고 anthracene, fluorancene모두 식물이 식재된 근권에서가 비근권보다 분해속도가 빨랐다. PAHs의 분해에 미치는 식물의 영향은 fluorancene에서가 더욱 현저하였는데 80일이 경과된 이후 식물이 식재된 근권에서는 처리된 fluorancene의 80~90%가 소실된(dissipated) 반면 비근권에서는 60%정도만이 소실되었다. 식물중에 따라서도 PAHs의 분해에 미치는 영향이 다소 차이가 있었는데 잔류성이 보다 강한 fluorancene의 분해에 가장 신속히 이루어졌던 것은 콩과 식물인 황기(astragalus membranaceus)가 식재된 토양이었다. 근권에서 PAHs분해의 촉진은 미생물 수와 활성의 증가, 그리고 식물의 뿌리의 효소와 분비물의 영향이라 보여지는데 미생물 colony를 조사한 결과 40~60일 경에 최대수치에 도달하였고 이 시기가 근권과 비근권의 차도 현저하였고 미생물의 활성은 표현하는 지표인 dehydrogenase의 활성 역시 근권에서 높은 것으로 나타났으며 근권에서의 dehydrogenase의 활성은 식물의 생육단계에 밀접히 연관되어 있는 것으로 나타났다. Peroxidase의 활성은 근권과 비근권에서의 차이가 현저하였고 비근권에서는 거의 활성을 보이지 않아 peroxidase의 유래가 거의 전적으로 식물에 의한 것을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터 식물학적 정화(phytoremediation)가 PAHs와 같은 난분해성 물질로 오염된 토양 정화에 있어서 선택가능한 정화방법임을 확인할 수 있었다.

라. 참고문헌

1. Donnelly, P.K., R.S.Hedge, and J.S.Fletcher. 1994. Growth of PCB degrading bacteria on compounds from photosynthetic plants. Chemosphere 28(5):981-988
2. K.A. Reilley, M. K. Banks, and A. P. Schwab. 1996. Dissipation of

- Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Rhizosphere. J. Environ. Qual 25: 212-219
3. M. A. Tabatabai. 1994. Soil Enzymes. In Methods Soil Analysis. Part 2, 5th ed. SSSA. P775-833
4. L.E. Lowe. 1993. Water-soluble phenolics materials. In M. R Carter(eds). Soil sampling and methods of analysis. Lewis publishers. P409-412

13. 개보리 (*Elymus sibiricus*)를 이용한 Cd 오염토양의 phytoextraction과 phytostabilization 비교 연구

가. 연구배경

최근 환경부는 국내 농업에 이용되고 있는 토양에 대해서 우려 기준 카드뮴 농도와 대책 기준 카드뮴 농도를 발표하고 규제하고 있다. 논토양에 대하여 우려 기준 카드뮴 농도는 1.5 mg·kg⁻¹, 대책 기준 카드뮴 농도는 4.0 mg·kg⁻¹이다. 하지만 농업과학기술원에서 전국 논토양 1168 곳에서 채취하여 시행한 시험에 따르면 국내 논토양의 평균 카드뮴 농도가 1.0 mg·kg⁻¹ 정도 인 것으로 알려져 있다. (환경부, 2003; 김 등, 1997; 김 등, 2001; 정 등, 1998) 환경부와 농림부에서는 이러한 오염 농토양을 복원하기 위하여 여러 사업을 시행하고 있다.

Phytoremediation은 경제적으로 다른 토양 오염 처리방법에 비하여 우수하고 생태계에 안정적이라는 이유로 최근들어 각광받고 있는 토양 오염 처리 방법 중 한가지이다. 중금속 오염토양의 phytoremediation은 대략 두 가지 전략으로 오염원을 정화하고자 하는데, 이들 중 한 가지가 토양 내에 존재하는 중금속을 중금속 고축적 식물체를 투여하여 식물의 체내에 농축하여 제거하는 phytoextraction, 다른 한 가지가 여러 가지 토양 처리와 식물체에 의한 효과를 이용하여 토양 내의 중금속을 이동성이 없게 하거나 다른 생물체에 유입되지 않도록 안정화 또는 불용화시키는 phytostabilization이다. (Cunningham et al., 1995; Huang et al, 1997; Schwitzguébel, 2002)

1). Phytoextraction

Phytoextraction은 중금속 고농축종 (hyperaccumulator)를 이용하여 토양 내의 중금속을 흡수하고 제거하는 방법이다. 중금속 고축적종으로 알려진 식물은 특정한 중금속을 생체내 특히 지상부에 매우 높게 흡수하여 축적시킬 수 있는 종이다. 본 실험에서 문제삼고 있는 카드뮴의 경우에는 식물체 지상부 내에 100 µg·g⁻¹ 이상을 축적할 수 있는 종을 카드뮴 고축적종으로 규정하고 있다. (Blaylock and Huang, 2000; Brooks et al, 1998; Perronnet et al, 2003; Wong, 2003)

Zhao 등 (2001)은 식물체 생체량, 생체 축적 요인, 그리고 토양 무게와 관련하여 phytoremediation의 가능성을 다음과 같이 수치화 하였다.

식물에 의해 제거될 수 있는 토양의 중금속 (%) = (식물이 흡수한 중금속 농도 × 생체량) / (토양 중금속 농도 × 근권의 토양무게) × 100

따라서 phytoextraction을 효과적으로 하기 위해서는 식물체가 흡수할 수 있는 중금속 즉 토양 내 중금속의 bioavailability를 늘려주거나, 식물체의 생체량을 늘려주는 두 가지 방법이 있을 수 있다. 이에 연구자들은 식물체로 유입되는 중금속의 양을 늘리기 위하여 황이나 EDTA 등을 처리하는 방법을 고안하여 활용하고 있고, 고축적 종의 생체량을 늘이거나 흡수를 더 많이 할 수 있게 하기 위하여 분자생물학적인 방법을 적용하고 있다. (Ernst, 1998; Huang et al, 1997; Chen and Cutright, 2001; Cunningham and Ow, 1996)

2) Phytostabilization

이 복원 방법은 오염원을 다른 지역으로 이동하지 못하게 하거나 생물학적인 유효도를 떨어뜨리는 방법이다. 다시 말해, phytostabilization은 토양 개량제나 식물을 이용하여 토양 오염원의 효용을 떨어뜨리는 방법이다. 이 처리에 이용되는 토양 개량제는 오염원의 화학적 성질과 관련된 것이어야 하기도 하지만 때때로는 토양 기질과 상호작용을 하는 경우도 있다. 그러므로 phytostabilization 방법은 토양 내에 존재하는 오염원을 제거하는 것이 아니라 환경 친화적인 방법으로 이 오염원의 유효도를 떨어뜨려 다른 계로 유입되는 것을 막는 방법이다. (Cunningham et al., 1996; Cunningham and Ow, 1996; Berti and Cunningham, 2000)

Berti와 Cunningham (2000)은 Phytostabilization에서 이용되는 토양 개량제의 조건을 다음과 같이 정리하였다. (1) 저렴해야 한다. (2) 다루기 쉬워야 한다. (3) 처리자가 다루기에도 안전해야 한다. (4) 재 식재하는 식물체와 양립할 수 있고 그에 독성이 없어야 한다. (5) 쉽게 구입할 수 있고 쉽게 생산할 수 있어야 한다. (6) 또 다른 지역에 환경오염을 일으키지 않아야 한다. Pb 오염 토양에는 인산 물질, As, Cd, Cu, 그리고 Pb 오염 토양에는 수화 Fe 산화물, As, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, 그리고 Zn 오염 토양에는 무기 점토 광물을 투여하는 것이 권장되고 있다. 또한 심근성 식물을 토양에 투여하여 심각한 오염을 일으키는 Cr6+를 환경적으로 안정한 Cr3+로 환원시킬 수 있다는 결과도 보고되고 있다. (Chaney et al., 1997) 본 연구는 phytoextraction의 가장 큰 부분을 차지하고 있는 이러한 두 방법, phytoextraction과 phytostabilization을 서로 비교하고 phytoextraction과 phytostabilization을 한 뒤 토양 내의 카드뮴이 어떠한 형태로 바뀌는지, 그리고 식물의 투여가 어떠한 영향을 미치는지를 알아보기 위하여 시행되었다. 또한 phytostabilization을 할 때에 유기물이 카드뮴 형태변화에 어떠한 영향을 미치는

지도 아울러 알아보고자 실험을 시행하였다.

나. 재료 및 방법

1) Hyperaccumulator 종의 선별

가) 재료

(1) 공시식물

‘고려대학교 종자은행’에서 분양 받은 일곱 종의 자생 잡초종(개보리, 팽이밥, 김의털, 돌마타리, 말냉이, 배초향, 서울제비꽃; *Elymus sibiricus*, *Oxalis corniculata*, *Festuca rubra*, *Patrinia rupestris*, *Thlaspi arvense*, *Agastache rugosa*, and *Viola seoulensis* respectively)을 공시식물로 사용하였다. 공시식물의 선별은 선행 연구자들의 논문과 식물도감을 참고하였으며 종자를 분양 받은 후 원예용 인공 상토에 흩어뿌리기를 하여 파종하였다. 실험에 사용될 수 있을 만큼 공시식물의 크기가 커졌을 무렵 상토에서 조심스럽게 분리하여 뿌리의 모든 불순물을 제거하고 포트에 이식하였다.

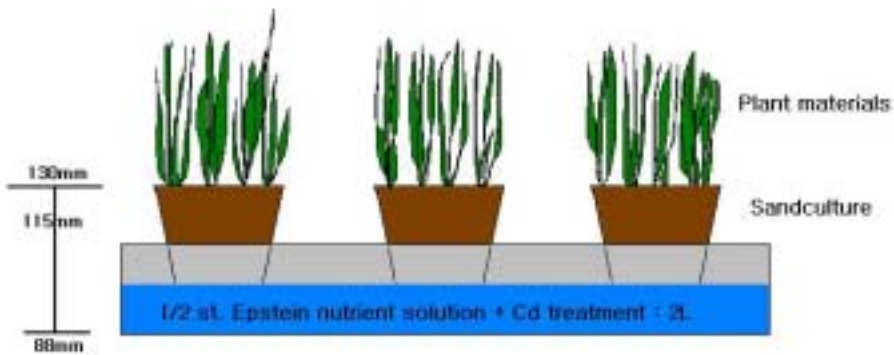


Fig. 35 Culture system

(2) 공시 양액

재배는 Epstein 양액을 변형하여 저면관수 방법으로 하였으며 양액 농도를 1/2로 변형하여 투여하였다. 공시 양액의 pH는 pH 6.0±0.2로 고정하였고 이 양액의 EC는 522µS였다. 미리 제작한 사경 재배 시스템에 양액을 2L씩 일주일에 두 번씩 갈아주었다.

Table 33. Epstein Nutrient Solution (1972)

Macronutrients		Micronutrients	
Compound	Concentration (mM)	Compound	Concentration (µM)
KNO ₃	3.0	H ₃ BO ₃	25.0
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	2.0	MnCl ₂ ·4H ₂ O	2.0
NH ₄ H ₂ PO ₄	1.0	ZnCl ₂	2.0
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.5	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.1
KCl	2.0	H ₂ MoO ₄	0.35
		FeCl ₃	20.0

(3) 카드뮴 처리

양액이 담겨 있는 재배 시스템에 Cd(NO₃)₂·4H₂O로 제조한 카드뮴 용액을 각 처리에 맞게 함께 섞어주었다. 각 실험구 별 카드뮴 처리 농도는 각각 0, 5, 25, 50 mg·kg⁻¹로 하였다.

나) 공시식물의 재배와 실험

(1) 재배 조건

재배실의 환경 조건은 다음과 같다. 광도는 130~140 µmol m⁻²S⁻¹로 조절하였으며 광주기는 각각 명조건 14시간, 암조건 10시간으로 하였다. 낮 시간의 온도는 26±2℃, 밤 시간의 온도는 22±2℃로 유지하였고 그때의 상대습도는 50~

60%였다. 사경 재배 시스템에 식물체를 이식하고 난 다음, 1/4 농도 Epstein 양액에서 2주간의 순화 과정을 거친 뒤 앞서 언급한 카드뮴 용액을 처리하였다. 공시 식물은 40일 간 재배한 뒤 수거하였다.

2) Phytoextraction

가) 재료

(1) 공시식물

선행 연구에서 선별된 자생 잡초종인 개보리(*Elymus sibiricus*)의 종자를 분양 받아 105공 플러그트레이에 파종하였다. 발아되고 30일 후, 실험에 투입될 수 있을 만큼 성장하였을 때, 플러그묘 그대로 뽑아 실험을 위해 특별 제작한 과일릿 규모의 아크릴 상자에 이식하였다. 이 실험에서는 한 처리 당 100개체의 공시식물을 투입하였다.

(2) 공시토양

실험 토양은 카드뮴으로 오염되지 않은 토양과 오염된 토양 두 가지로 나누어 선별하였다. 카드뮴으로 오염되지 않은 토양은 본교 실습장이 있는 덕소의 논토양이고, 카드뮴으로 오염된 토양은 현장 실험지인 경기도 광명시 가학동 소재 논토양이다. 각 토양을 풍건시킨 뒤 4.0 mm 체로 걸러 체를 통과한 토양만을 실험에 사용하였다.

(3) 재배

본 실험을 위하여 500×500×300mm (가로×세로×높이) 규모의 특수한 아크릴 상자를 제작하였다. 이 상자는 60 kg의 토양을 지탱할 수 있도록 제작하였으며 물빠짐을 위하여 아래에 지름 5 mm의 구멍을 100개 뚫었다.

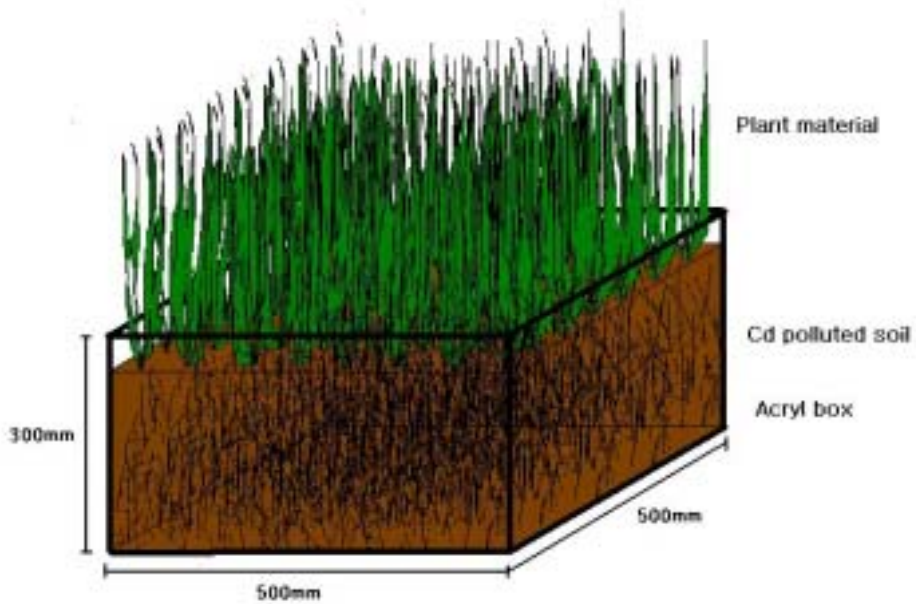


Fig. 36 Description of acryl box

(4) 재배와 실험

공시식물을 식재한 후, 90일간 재배를 하였으며 45일에 한번씩 공시식물과 공시토양을 수거하였다. 공시식물과 공시토양을 수거할 때에는 식물체는 뿌리를 상하지 않도록 조심스럽게 물에 씻어 수거하였고, 공시토양은 근권토양

(rhizosphere soil)과 주변토양(bulk soil)으로 나누어 수거하였다.

(5) 분석

(가) 식물체 분석

식물체는 수거하여 흐르는 물에 깨끗이 씻은 후, 생장량을 측정하고 80°C 오븐에 넣어 24시간 건조한 후 건중량을 측정하였다. 식물체 카드뮴 농도는 0.5g 시료를 각각 뿌리와 줄기로 나누어 H₂SO₄-H₂O₂로 Kjeldahl 분해관에서 분해하였다.

(나) 토양 분석

토양 분석은 농업과학기술원(NIAST)에서 발간한 토양분석법과 SSSA에서 발간한 토양분석법을 참고하여 공시시험법에 맞추어 분석하였다. 활산성과 잠산성은 각각 H₂O 1:5법과 0.1N KCl 1:5법으로 측정하였고 EC는 H₂O 1:5법으로 1시간 교반하여 거른 다음 측정하였다. 토성은 피펫법으로 측정하여 미국농무성법에 대비하여 구하였고 유기물과 전질소는 각각 0.5 mm 체로 거른 토양을 이용하여 유기물은 Tyurin법, 전질소는 Kjeldahl법으로 측정하였다. 유효인산은 Bray No. 1법으로 측정하였고, CEC는 pH를 7로 맞춘 0.1N 암모늄 아세테이트 용액으로 용탈하여 적정하여 측정하였다. 치환성 양이온과 유효 카드뮴 농도는 각각 pH를 7로 맞춘 0.1N 암모늄 아세테이드와 0.1N HCl 용액으로 침출하여 AAS로 측정하였다. 카드뮴의 형태별 농도는 Tessier 등이 고안한 연쇄추출법을 응용하였다. 이 연쇄추출법에서는 토양을 2.0g으로 하였고 자세한 설명은 표34와 35에 나타내었다.

Table 34. Modified Tessier's sequential successive extraction

Extractant	Concentration	Amount	Shaking	Geochemical form
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.1M	10ml	2h ^a	Exchangeable
NaOAc (pH 5)	1M	25ml	5h ^a	Carbonate
NH ₂ OH·HCl (pH 2)	0.1M	25ml	0.5h ^a	Manganese Oxide
Na ₄ P ₂ O ₇	0.1M	25ml	Overnight ^a	Organic Matter
NH ₂ OH·HCl + HCl	0.25M + 0.25M	25ml	0.5h (50°C) ^a	Amorphous Fe Oxide
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O + H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O + Ascorbic acid (pH3)	0.2M + 0.2M + 0.1M	25ml	0.5h (boiling) ^b	Crystalline Fe Oxide

aShaking at 180 cycles/min

bNot shaken

Table 35. Residual form

Extractant	Amount	Temperature	Dissolution
HNO ₃	10ml	80 ~ 90°C	Overnight
HCl	10ml	100°C	Dryness
HClO ₄	4ml	205°C	Until fume

다) Phytostabilization

(3) 실험 고안

Phytoextraction 실험이 끝나 식물체를 수거하고 토양을 수거하는 동시에 phytostabilization 실험구에서는 90일간 phytoextraction 실험에서와 같게 공시식물을 재배한 뒤 한 처리구에서는 지상부를 제거하고 지하부만을 잘 섞어주었고, 다른 처리구에서는 지상부와 지하부를 모두 섞어주었다. 이렇게 섞어준 뒤 30일에 한 번씩 각 처리구의 토양을 수거하여 함께 투여한 식물체 유기물이 분해됨에 따라 토양 내의 유효 카드뮴의 양이 어떻게 변화하는지를 알아보았다. 또한, Tessier 등의 연쇄추출법을 변형한 연쇄추출법을 이용하여 유기물 분해에 따라 카드뮴의 형태가 어떻게 변화하는지도 관찰하였다.

라. 결과 및 고찰

1) 카드뮴 고농도 축적종(hyperaccumulator) 선별

카드뮴 고농도 축적종을 선별하는 데에는 몇 가지 제약이 따른다. 먼저 Brook 등(1998)이 언급한 바에 의하면 카드뮴 고농도 축적종의 조건은 첫째로, 지상부 카드뮴 축적 농도가 $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 이상이 되어야 하고, 둘째로는 그 lifecycle에 해를 미치지 않아야 하며, 마지막으로 충분히 그 생체량이 커야한다. 본 실험에서 사용한 일곱 가지 자생 잡초종 중에서 이 조건을 모두 충족시키는 식물은 개보리(*Elymus sibiricus*)였다. 개보리는 $50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 처리구에서 지상부 카드뮴 축적 농도가 $112.35 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 로 카드뮴 고농도 축적종의 첫 번째 조건을 만족했으며, 40 일간의 생장이 일곱 종 중 월등하였다. 문헌상 카드뮴 흡수가 탁월한 것으로 알려진 카드뮴 고축적종인 말냉이는 생장이 좋지 않아 더 큰 규모의 토양 실험을 했을 때에 크게 효과가 없을 것으로 예측하고 선정에서 제외하였다. 따라서 개보리를 이후 실험의 공시식물로 선정하였다.

Table 36. Cd uptake of plant materials

Cd treatment	<i>Thlaspi arvense</i>	<i>Agastache rugosa</i>	<i>Viola seoulensis</i>	<i>Patrinia rupestris</i>	<i>Oxalis corniculata</i>	<i>Festuca rubra</i>	<i>Elymus sibiricus</i>
	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$						
5	61.07	60.40	62.02	60.87	59.71	58.22	72.96
25	229.94	60.40	63.76	59.13	60.29	57.65	96.37
50	89.69	64.97	71.86	63.18	59.13	80.48	112.35

2) Phytoextraction

가) 토양의 이화학성

두 가지 실험 토양의 물리화학적인 성질은 다음과 같다. 피펫법으로 측정하여 미농무성법으로 분류한 토성은 각각 카드뮴 오염 논 토양이 양토, 비오염 논 토양이 사양토였다. H₂O 1:5법으로 측정한 활산성은 각각 pH 7.66과 pH 7.40으로 평균적인 우리나라 논 토양의 활산성이 5.5정도인 데에 비하여 높은 수치를 나타내고 있다. 이는 카드뮴의 활성을 저해시키기 위하여 농민들이 석회시비를 했기 때문인 것으로 예상하고 있다. KCl 1:5법으로 침출하여 측정한 잠산성의 경우 오염된 논 토양이 pH 7.04, 비오염 논 토양이 6.64를 기록하여 이 두 토양의 ΔpH는 각각 -0.62와 -0.76이 된다. 두 토양의 EC는 각각 오염된 논 토양이 0.46 dS/m, 비오염 논 토양이 0.30 dS/m로 염에 의한 피해는 없을 것으로 예상할 수 있다. 그 외 자세한 수치는 표 3-2에서 언급하고 있고, 주목할만한 점은 0.1N HCl로 추출한 유효 카드뮴 함량인데 오염된 논 토양이 4.82 mg·kg⁻¹을 기록하고 있고 비오염 논 토양도 0.23 mg·kg⁻¹로 측정이 되지 않은 것은 아니나 정부에서 규제하는 토양 내 유효 카드뮴 함량 1.0 mg·kg⁻¹ 보다는 훨씬 미치지 못하는 수치로 안전한 논 토양임을 알 수 있다. 이렇게 일반적인 논 토양이 카드뮴과 같은 독성 이온 수치를 어느 정도 보이는 것은 비료나 농약 등에서 섞여 나오는 것으로 예측하고 있다.

Table 37. Physico-chemical properties of the soil material

Soil Materials	Texture	pH _{H2O}	pH _{KC} ₁	ΔpH	EC (dS/m)	OM ^a (%)	CEC (cmol _c kg ⁻¹)	P ₂ O ₅ (mg kg ⁻¹)	TKN (%)	Cd (mg kg ⁻¹) ^b
Cd polluted soil	Loam	7.66	7.04	-0.62	0.46	1.10	11.30	100.53	0.13	4.82
Unpolluted soil	Sandy Loam	7.40	6.64	-0.76	0.30	1.46	16.40	234.09	0.34	0.23

^aorganic matter

^b0.1N HCl extracted

나) 식물체 흡수량

재배를 시작한지 45일, 90일에 걸쳐 각각 두 번씩 식물체를 수거하였다. 오염되지 않은 논 토양에서 동시에 재배를 한 결과, 생장량을 비교해보았을 때, 재배 전의 생장량이 지상부 길이 평균 38.25cm, 지하부 길이 평균 29.12cm, 지상부 생중량 1.43g, 지하부 생중량 1.45g, 지상부 건중량 0.27g, 지하부 건중량 0.11g 이었다. 지상부의 생장량만을 비교해보면 카드뮴 오염토양에서 phytoextraction 한 공시식물의 길이, 생중량, 건중량 면에서 모두 동일 기간동안 오염되지 않은 논 토양에서 재배한 공시식물보다 월등한 값을 나타내었음을 볼 수 있다. 45일간 재배한 식물체 시료만을 두고 비교해봤을 때, 카드뮴으로 오염된 토양에서 phytoextraction 한 공시식물과 오염되지 않은 논 토양에서 재배한 공시식물의 생장량을 각각 비교해보면 지상부 생장량이 각각 62.83cm, 40.83cm; 지하부 생장량이 각각 34.93cm, 35.75cm 였으며, 지상부 생중량이 각각 5.65g, 3.14g; 지하부 생중량이 각각 4.20g, 6.50g 이었고, 마지막으로 지상부 건중량이 각각 0.92g, 0.66g; 지하부 건중량이 각각 0.39g, 0.53g이었다. 이러한 결과로 볼 때, 공시 식물체는 카드뮴에 의한 생리적 스트레스는 거의 받지 않은 것으로 보인다. 하지만 지하부의 생중량과 건중량 결과에서는 오염되지 않은 토양에서 재배한 공시식물의 그것이 우세하다는 것을 볼 수 있다.

Table 38. Growth Rate of *Elymus sibiricus* after cultivation

Treatment	Shoot Length	Root Length	Leaf	Shoot f.w. ^a	Root f.w.	Shoot d.w. ^b	Root d.w.
	cm			ea.	g		
Begining of the cultivation	38.25 ±2.07	29.12 ±8.07	11	1.43±0.38	1.45±2.32	0.27±0.07	0.11±0.03
Phytoextraction for 45 days	62.83 ±6.33	34.93 ±7.49	16	5.65±1.67	4.20±2.58	0.92±0.28	0.39±0.15
Phytoextraction for 90 days	64.85 ±6.31	49.75 ±12.89	14	6.04±1.54	5.54±5.56	1.77±0.41	0.80±0.81
Cultured in unpolluted soil for 45 days	40.83 ±2.70	35.73 ±10.33	14	3.14±0.36	6.50±1.26	0.66±0.09	0.53±0.08
Cultured in unpolluted soil for 90 days	39.88 ±2.86	39.94 ±7.59	16	3.79±1.49	6.96±6.75	1.20±0.37	1.12±0.92

^afresh weight

^bdry weight

Phytoextraction을 45일 90일 한 후 공시식물의 카드뮴 함량은 다음 그림 37과 같다. 지상부에서의 카드뮴 함량은 45일과 90일에서 각각 32.61 mg·kg⁻¹과 28.42 mg·kg⁻¹이었으며 지하부에서의 카드뮴 함량은 45일과 90일에서 각각 70.96 mg·kg⁻¹과 65.19 mg·kg⁻¹이었다. 하지만 이는 앞선 실험에서 수경재배 했을 때의 카드뮴 함량에 훨씬 못 미치는 값으로 카드뮴 고농도 축적종의 조건에도 못 미치는 수준이다. 이에 대한 의견으로 첫째로는, 수경재배 시에는 카드뮴의 형태가 자유 카드뮴 이온(free Cd ion)인 Cd²⁺ 형태였으나 토양 내에서는 카드뮴이 훨씬

다양한 형태로 존재하기 때문이며, 둘째로는, 토양 내에서는 식물체가 흡수 할 수 있는 유효한 카드뮴의 양이 수경재배 시 처리했던 자유 카드뮴 이온 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 을 훨씬 밑도는 수준이기 때문일 것으로 예측하고 있다.

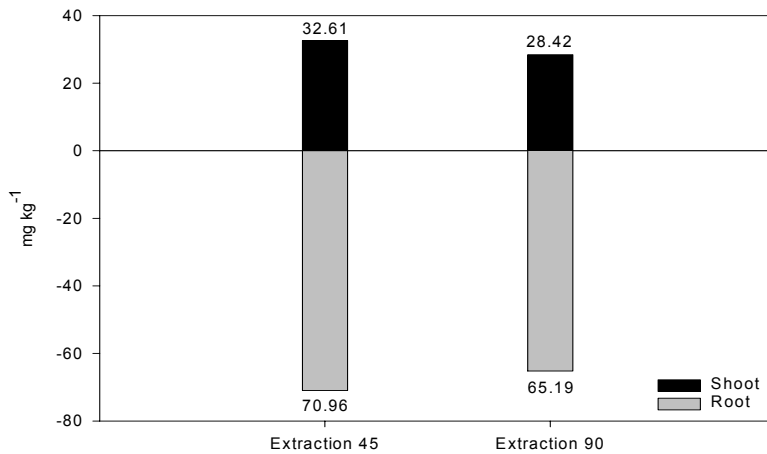


Fig. 37 Cd uptake of *Elymus sibiricus* in 45 days of extraction and 90 days of extraction

* The numerals of root are expressed in negative number for the convenience.

** Extraction 45 stands for culturing *Elymus sibiricus* for 45 days for phytoextraction.

다) Phytoextraction 처리 후의 토양 카드뮴 특성 변화

오염된 토양에 phytoextraction 처리를 한 뒤 토양 내의 유효 카드뮴 함량은 다음과 같다. 0.1N HCl로 추출한 유효 카드뮴 함량은 phytoextraction을 시킨 후, 처리 전 평균 $4.82 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 에서 45일 후에는 $6.11\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 90일 후에는 $6.09 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 로 더 증가한 것으로 보인다. 하지만 이와 같은 결과는 선행 연구자들의 보고에서도 나타난 바 있으며 phytoremediation, 특히 phytoextraction 처리를 했을 때에 유효태나 치환태 카드뮴은 증가하는 것을 볼 수 있다.

Table 39. 0.1N HCl extractable Cd in soils

Cd polluted soil before phytoextraction	Phytoextraction for 45 days	Phytoextraction for 90 days
4.82 ± 0.54^a	6.11 ± 0.23	6.09 ± 0.30

^a $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

토양 내에 존재하는 카드뮴을 형태별로 나누어 볼 수 있는 Tessier 등 (1979)이 고안한 sequential extraction 방법으로 카드뮴 형태별 함량을 알아보았다. 이 방법에 의하면 토양 내 카드뮴의 치환태, 탄산염태, 산화망간형태, 유기태, 산화철태(무정형, 결정형), 잔여태 이렇게 7가지 형태로 총 카드뮴 함량을 나누어 각 형태별 함량을 알 수 있다. 이 실험 결과에 의하면 토양 내의 치환태, 탄산염태 카드뮴은 감소하는 경향을 보이며, 산화태인 산화망간태, 산화철태 카드뮴은 증가하는 것을 볼 수 있다.

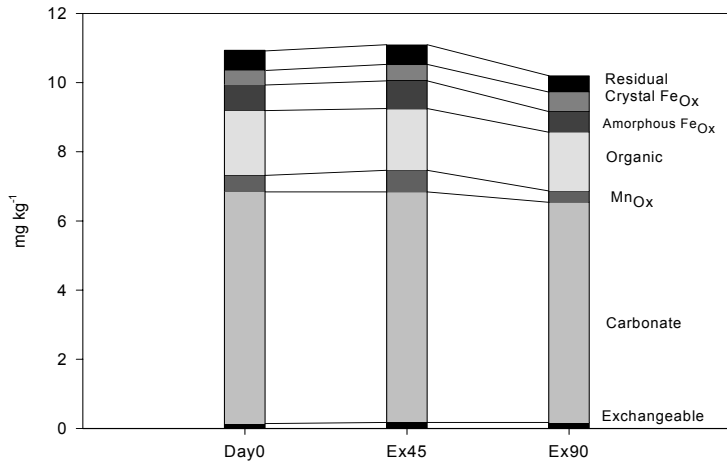


Fig. 38 Sequential extraction of soils after phytoextraction

Table 40. Sequential extraction of the experimental soils

	Exchangeable	Carbonate	MnOx	Organic	Amorphous FeOx	Crystal FeOx	Residual	Total
Day0 ^a	0.1384	6.7123	0.4759	1.8710	0.7499	0.4168	0.5687	10.9331
Ex45 ^b	0.1762	6.6706	0.6314	1.7589	0.8271	0.4548	0.5665	11.0857
Ex90	0.1691	6.3780	0.3242	1.7016	0.5974	0.5626	0.4577	10.1906

^aPolluted soil before phytoextraction

^bPhytoextraction for 45 days

이에, phytoextraction 효과를 높이기 위해서는, 공시식물인 개보리 (*Elymus sibiricus*)에 대해서 식물체에 카드뮴 흡수량을 늘이기 위하여 황 처리나 EDTA 처리와 같은 화학적인 부가 처리를 하여 식물체 내로 카드뮴이 더 잘 이행되도록 하는 방법을 좀 더 연구해 볼 가치가 있는 것으로 보인다.

다) Phytostabilization

본 실험은 phytoextraction 처리를 한 후 그 처리 식물체를 수거하지 않고 토양에 섞어버리면 토양 내 유기물질의 역할을 할 수 있어 이것이 오히려 phytostabilization 효과를 낼 수 있을 것이라는 생각에 착안하여 이루어졌다. 또한 본 실험을 통하여 토양 내의 유기물이 카드뮴의 안정화와 치환성에 어떠한 영향을 미치는지를 예측할 수 있었다.

Phytoextraction이 끝난 공시식물과 토양을 각각 지상부와 지하부 모두를 섞은 실험구와 지하부만을 섞은 토양으로 나누어 30일, 60일, 90일에 한번씩 채취하여 분석한 결과는 다음과 같다. 0.1N HCl로 추출하여 토양 내의 유효 카드뮴 함량을 측정된 결과, 유효 카드뮴 함량은 크게 변화가 없거나 조금 줄어든 것을 볼 수 있다. 이는 phytoextraction 실험에서 0.1N HCl 추출 유효 카드뮴 함량이 phytoextraction을 한 뒤 더 늘어난 것에 비하면 phytostabilization을 통하여 유효 카

드름이 어느 정도 안정화 될 수 있다는 가능성을 의미한다.

Table 41. 0.1N HCl extractable Cd in phytostabilized soils

Day0	Phytostabilization Shoots+ Roots for 30 days	Phytostabilization Shoots+ Roots for 60 days	Phytostabilization Shoots+ Roots for 90 days
4.82±0.54 ^a	5.42±0.63	4.61±0.54	4.76±0.31
	Phytostabilization Roots for 30 days	Phytostabilization Roots for 30 days	Phytostabilization Roots for 30 days
	4.86±0.95	4.60±0.67	4.99±0.25

^amg·kg⁻¹

이와 함께 Tessier 등(1979)의 방법으로 연쇄추출을 하여 토양 내의 카드뮴을 형태별로 관찰해 보았다. 이 실험을 통한 자료에서 주목할 만한 점은 토양 내 탄산염태 카드뮴과 유기태 카드뮴 그리고 잔여태 카드뮴이다. 지상부와 지하부 모두를 섞어 안정화시킨 실험구인 St30S, St60S, St90S를 그림 3-3에서 보면 모두 유기태, 잔여태가 늘어났다는 것을 볼 수 있다. 반면, 탄산염태는 안정화 기간이 늘어감에 따라 계속적으로 감소한다. 이를 수치로 보면, 탄산염태 카드뮴 함량은 처리 전, 6.7123 mg·kg⁻¹에서 30일, 60일 90일 안정화시켰을 때에 각각 6.2392, 6.2270, 5.8621 mg·kg⁻¹로 감소했다. 반면 유기태 카드뮴은 안정화 전에는 1.8710 mg·kg⁻¹에서 phytostabilization 30일, 60일, 90일 후 각각 2.0547, 2.1599, 2.2848 mg·kg⁻¹으로 증가했음을 볼 수 있다. 또한 잔여태 카드뮴 함량 역시 안정화 전 토양에서는 0.5688 mg·kg⁻¹이었으나, phytostabilization 30일, 60일, 90일 후에는 각각 0.6013, 1.0482, 1.1612 mg·kg⁻¹로 증가했음을 볼 수 있다. 이러한 결과로 인하여 생체 유효한 카드뮴의 형태가 불용한 형태로 전환되었다고 예상할 수

있다.

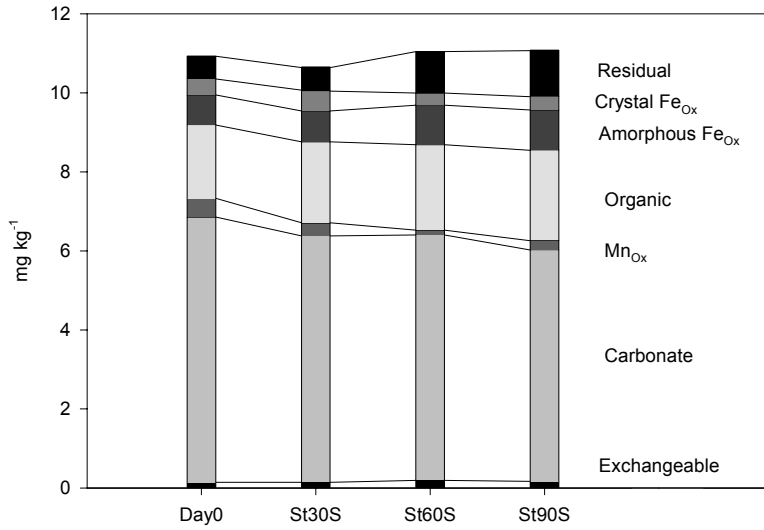


Fig. 39 Cd sequential extraction of phytostabilization soils blended with both soots and roots

*Day0 stands for the abandoned mining soil before cultivation

**St30S stands for the phytostabilization soil blended with shoots and roots and stabilized for 30 days

또한 phytoextraction 한 식물체의 지상부를 제거하고 지하부 부분만을 섞

어 안정화시킨 처리구에서의 결과를 살펴보면, 이 처리구 역시 앞서 설명한 지상부와 함께 섞어 안정화시킨 처리구와 비슷한 결과를 볼 수 있다.

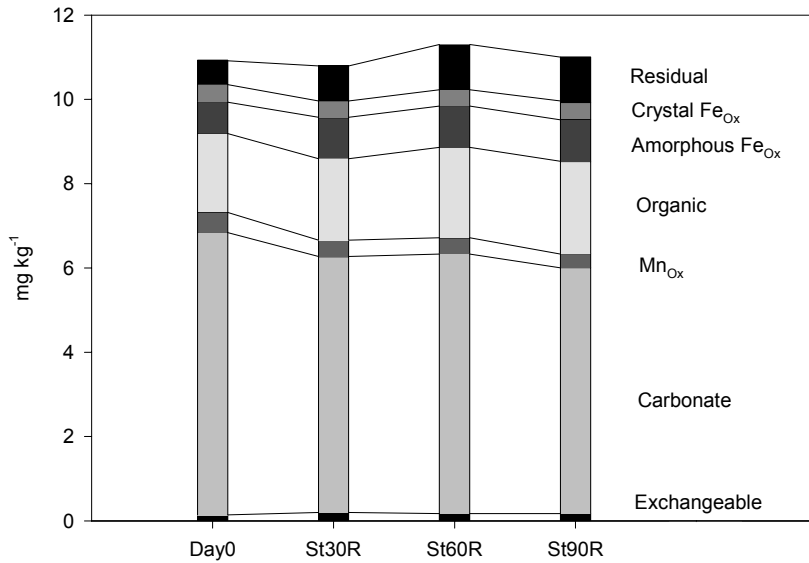


Fig. 40 Cd sequential extraction of phytostabilization soils blended with roots only

*Day0 stands for the abandoned mining soil before cultivation

****St30R stands for the phytostabilization soil blended with roots and stabilized for 30 days**

이러한 결과는 1985년 Albasel과 Cottenie가 행한 실험에서 피트, 석회, 그리고 킬레이트 처리를 하였을 때에 석회와 피트를 동시에 처리한 처리구에서 식물체에 흡수된 카드뮴 함량이 다른 처리구에 비하여 낮았던 것과 비슷한 결과라고 할 수 있다. 이들에 의하면 유기물만을 처리한 처리구보다 석회를 먼저 처리하여 토양의 pH를 중성 이상으로 높인 후, 유기물 처리를 한 경우가 그들을 각각 처리한 것보다 훨씬 큰 효과를 보인다고 한다.

토양에 처리한 식물체의 잔사 유기물이 토양에서 어떻게 작용하는지 그 유기물의 형태를 알아보기 위하여 Tyurin법에 의한 총탄소 함량과 무기태 탄소의 함량을 비교해보았다. SSSA 토양 분석법에 의하면 Tyurin법에 의해 구할 수 있는 탄소의 함량은 총탄소 함량이며 이 양에서 무기태 탄소의 함량을 뺀 값이 유기태 탄소의 함량이라고 규정하고 있다. 또한 무기태 탄소의 함량은 곧 탄산염태 탄소의 함량과 동일하므로 본 실험에서 사용한 Tessier 등의 연쇄추출 방법에서 나누어 놓은 토양내 탄산염태 카드뮴 함량의 변화를 설명해줄 수 있을 것으로 본다. 그림 3-5와 3-6에 의하면 phytostabilization을 시작한 시점에는 토양에 식물체 잔사를 투입했으므로 총탄소의 함량이 크게 증가하였다. 그러나 유기물이 투입되고 난 뒤 90일이 지나도 그 함량의 변화는 없다. 하지만 총무기탄소의 함량을 관찰해보면 무기탄소인 탄산염 탄소의 함량은 시간이 지남에 따라 계속적으로 감소하는 것을 볼 수 있다. 그러므로 총탄소의 함량에서 무기탄소의 함량이 줄어들지만 총 탄소의 함량은 거의 변함이 없다는 것은 다시 말해, 유기탄소의 함량이 계속적으로 증가한다는 말과 같다. 이는 연쇄추출의 결과에서도 볼 수 있는 토양 내의 탄산염태 카드뮴 함량이 안정화 기간이 길어짐에 따라 감소하는 것과 연관성이 있다.

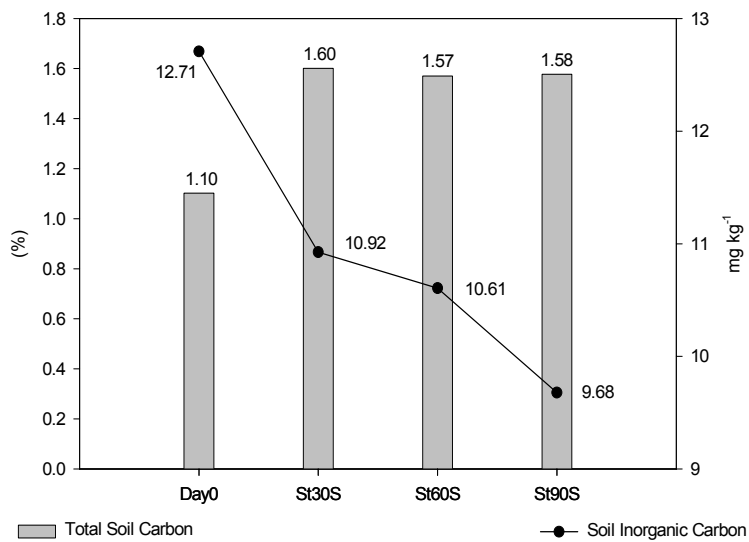


Fig. 41 Change of total soil carbon and soil inorganic carbon during phytostabilization

* Day0 stands for the abandoned mining soil before cultivation

** St30S stands for the phytostabilization soil blended with shoots and roots and stabilized for 30 days

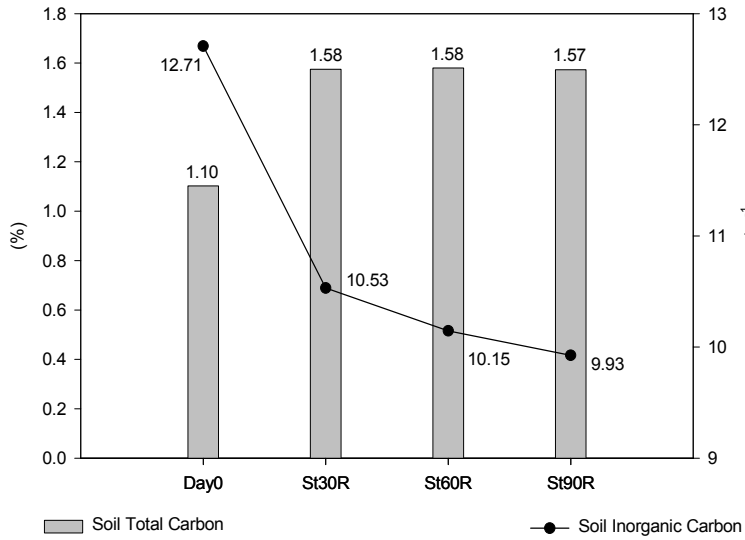


Fig. 42 Change of total soil carbon and soil inorganic carbon during phytostabilization

* Day0 stands for the abandoned mining soil before cultivation

** St30R stands for the phytostabilization soil blended with roots and stabilized for 30 days

결과적으로, 토양 내에 유기물 함량이 증가함에 따라 유효한 카드뮴의 형태는 유효하지 않은 카드뮴의 형태로 변형될 수 있고, phytostabilization의 효과

를 볼 수 있는 것으로 알 수 있다. 하지만 이는 안정화가 되고 난 뒤 그 토양에 다시 식물을 식재하여 그 식물이 얼마나 카드뮴을 흡수할 수 있는지를 살펴보아야 더욱 더 확실하게 설명할 수 있는 부분이다. 또한 본 실험에서 설정한 phytoextraction 후, extraction에 사용된 식물체를 다시 그대로 토양에 투여한 점에 대해서는 지상부를 수거하지 않고 모두 토양에 섞어버린 실험구와 지상부만을 수거하여 지하부를 섞은 실험구 둘 간에 큰 차이가 없는 것으로 보아, 경제적인 측면에서는 수거를 하지 않고 그대로 phytostabilization 처리를 해도 무방한 것으로 생각할 수 있다.

라. 참고문헌

서성진 외, 2002, 토양학, 4정. 향문사.

Albasel, N., Cottenie, A. 1985. Heavy Metals Uptake from Contaminated Soils as Affected by Peat, Lime, and Chelates. Soil Science Society of America Journal. 49:386~390.

Berti, W. R., Cunningham, S. D. (Ed. I. Raskin and B. D. Ensley) 2000. Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean Up the Environment - Phytostabilization of Metals. John Wiley & Sons. Inc. pp.71~88.

Blaylock, M. J., Huang, J. W. (Ed. I. Raskin and B. D. Ensley) 2000. Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean Up the Environment - Phytoextraction of Metals. John Wiley & Sons. Inc. pp.53~70.

Brooks, R. R., Chambers, M. F., Nicks, L. J., Robinson, B. H. 1998. Phytomining. Trends in Plant Science. 3(9):359~362.

Chaney, R. L., Malik, M., Li, Y. M., Brown, S. L., Brewer, E. P., Angle, J. S., Baker, A. J. M. 1997. Phytoremediation of soil metals. Current Opinion in Biotechnology. 8:279~284.

Chen, H., Cutright, T. 2001. EDTA and HEDTA effects on Cd, Cr, and Ni uptake by *Helianthus annuus*. Chemosphere. 45:21~28.

Cunningham, S. D., Anderson, T. A., Schuwab, A. P., Hsu, F. C. 1996. Phytoremediation of soils contaminated with organic pollutants. Advanced Agronomy. pp.55~114.

Cunningham, S. D., Berti, W. R., Huang, J. W. 1995. Phytoremediation of contaminated soils. Trends In Biotechnology. 13:393~397.

Cunningham, S. D., Ow, D. W. 1996. Promises and Prospects of Phyto-remediation. Plant Physiology. 110:715~719.

Ernst, Wilfried H. O. 1998. Sulfur metabolism in higher plant: potential for

- phytoremediations. *Biodegradation*. 9:311~318.
- Huang, J. W., Chen, J., Berti, W. R., Cunningham, S. D. 1997. Phytoremediation of Lead-Contaminated soils: Role of Synthetic Chelates in Lead Phytoextraction. *Environmental Science & Technology*. 31:800~805.
- Jung, G. B., Kim, K. S., Kim, W. I., 1998. Fluctuation of heavy metals in the agricultural fields. National Institute of Agricultural Science and Technology. (Published in Korean)
- Kim, K. S. 1997. A survey on rice fields near mining sites. National Institute of Agricultural Science and Technology. (Published in Korean)
- Kim, W. I., Kim, M. K., Yoon, S. K., Jeong, K. B., Park, K. L. 2001. Effects of Cadmium Concentration in Soils on Growth and Cadmium Uptake of Vegetable. *Korean Journal of Environmental Agriculture*. 20(3):175~179. (Published in Korean)
- Ministry of Environment. 2003. A close investigation of soil pollution around abandoned mining areas. Ministry of Environment. (Published in Korean)
- Perronnet, K., Schwartz, C., Morel, J. L. 2003. Distribution of cadmium and zinc in the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* grown on multicontaminated soil. *Plant and Soil*. 249:19~25.
- Schwitzguébel, Jean-Paul. 2002. Hype or Hope: The Potential of Phytoremediation as an Emerging Green Technology. *Federal Facilities Environmental Journal*. Spring 2002:109~125.
- Wong, M. H. 2003. Ecological restoration of mine degraded soils, with emphasis on metal contaminated soils. *Chemosphere*. 50:775~780.
- Zhao, F. J., Lombi, E., McGrath, S. P. 2003. Assessing the potential for zinc and cadmium phytoremediation with the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*. *Plant and Soil*. 249:37~43.

제 2 절 오염 농경지의 화학적 복원기술 개발

1. 중금속으로 오염된 토양과 물의 화학적 복원기술 개발

가. Zero-Valent Iron(ZVI)의 물리·화학적 특성

나. ZVI를 이용한 Cr[VI]의 환원

1) 수용액

- ZVI의 종류에 따른 Cr[VI]의 환원력 비교
- ZVI에 의한 Cr[VI] 환원 Kinetics
- ZVI의 Cr[VI] 환원 Capacity
- ZVI에 의한 Cr[VI] 환원 기작 구명
- ZVI의 Column 충전량에 따른 ZVI의 Capacity
- 유속에 따른 ZVI의 Capacity
- ZVI에 의한 Cr[VI] 환원 기술의 효율성 평가

2) 토양

- Cr[VI]의 환원에 미치는 영향요인 조사
- Cr[VI]의 환원에 따른 pH 및 총 Cr의 변화
- ZVI에 의한 Cr[VI] 환원 기술의 효율성 평가

다. ZVI를 이용한 As의 불용화

1) 수용액

- ZVI에 의한 As 불용화 Kinetics
- ZVI에 의한 As 불용화 흡착량
- ZVI에 의한 As 불용화 반응 기작 구명
- ZVI에 의한 As 불용화 기술의 효율성 평가

2) 광미

- As의 불용화에 미치는 영향요인 조사 및 Kinetics

라. 화학적 처리제를 이용한 Cd의 불용화

1) 수용액

- 화학적 처리제의 종류에 따른 Cd의 불용화율 비교

2) 토양

- 화학적 처리제의 종류에 따른 Cd의 불용화율 비교
- 처리 후 토양 용액 중 Cd의 존재형태
- 처리 후 Cd의 흡·탈착 특성
- 현장 실험(가학광산)

2. 잔류 농약(유기염소계농약:Metolachlor)으로 오염된 물 및 토양의 화학적 복원 기술 개발

가. ZVI을 이용한 Metolachlor의 탈염소화

1) 수용액

- ZVI에 의한 수용액 중 Metolachlor의 탈염소화 반응
- ZVI에 의한 Metolachlor 탈염소화 반응 2차 산물의 검정

2) 토양

- ZVI을 이용한 토양 중 Metolachlor의 탈염소화
- ZVI에 의한 Metolachlor 탈염소화 기술의 효율 평가

나. 유기산을 이용한 토양 잔류의 인산 가용화

- 토양 분석
- 유기산 처리의 적용성 평가
- 인산 가용화를 위한 최적 유기산 농도 산출
- 유기산 처리가 작물 생육 및 토양환경에 미치는 영향

3. 연구 방법

가. 중금속으로 오염된 토양과 물의 화학적 복원기술 개발

1) Zero-Valent Iron(ZVI)의 물리·화학적 특성

가) ZVI의 Particle Size 분석

입도 분석장치는 Malvern Instrument사의 Mastersizer 2000을 사용하였으며, 이 분석기는 일정과장의 laser가 입자의 표면에 조사되면 나타나는 회절(diffraction), 굴절(refraction), 반사(reflection)의 동시 복합적 현상, 즉 MIE 산란을 이용한 laser 회절을 원리로 하여 입자들의 분포를 입자크기별로 수치화 하여 얻는 기기로서 산란강도는 입자크기에 비례하고 산란 각은 입자크기에 반비례한다. 이러한 원리를 이용하여 측정된 결과는 ZVI의 입자 분포 상태를 관찰하는데 매우 유용하다. ZVI의 particle density는 이상기체 상태방정식($PV=nRT$)에 근거하여 미리 구해진 시료용기(sample cell)내에서 분석가스인 고 순도 헬륨(He; 99%이상)가스를 주입할 때의 부피와 압력변화를 변수로 하여 최종적인 시료의 부피를 측정하여 밀도 값을 산출하는 Gas Pycnometer(Micromeritics Instrument Co.)를 사용하여 측정하였다. Bulk density는 일정한 부피의 core에 ZVI을 일정량 취하여 조사하였다.

나) ZVI의 화학성분 분석

ZVI의 화학성분 분석은 시료 1g을 밀폐된 용기 내에 취하여 분석 원소별로 HNO_3 , HCl , HF , $HClO_4$ 의 강산으로 분해하고, 분해 액을 Whatman No.42 여과지로 여과한 후 유도결합플라즈마(ICP ; Inductively Coupled Plasma spectrophotometer)를 사용하여 분석하였다.

다) Zero-Valent Iron(ZVI)을 이용한 Cr[VI]의 환원

1) 수용액(Batch 실험)

(가) ZVI의 종류에 따른 Cr[VI]의 환원력 비교 : Batch 실험

1mM의 Cr[VI] 수용액에 6종류의 ZVI를 각각 5%(w/v) 처리한 후 0, 3, 6, 9, 12, 24, 48시간 동안 반응시켰다. 반응용액에서 시간별로 Cr[VI]의 농도와 pH 및 산화환원전위(Oxidation Reduction Potential; ORP)의 변화를 측정하였다.

Cr[VI]의 농도분석은 Cr[VI]에 diphenyl carbazide를 작용시켜 생성하는 적자색의 착화합물의 흡광도를 ultraviolet/visible spectrophotometer(UV-240, Shimadzu Co., Japan)를 이용하여 510nm에서 측정하여 Cr[VI]을 정량하는 비색법(colorimetric method)을 사용하였다. 시간별 pH의 변화는 Corning pH meter(U.S.A.)를 사용하여 측정하였고, 산화환원전위(ORP)는 ASTM에서 규정한 표준방법(Method D 1498)에 따라 ferrous-ferric 표준용액을 가지고 보정(+475mV)하였으며(Light, 1972), 측정은 Orion model 920A(U.S.A.) 기기를 사용하여 측정하였다.

(나) ZVI에 의한 Cr[VI] 환원 kinetics

ZVI에 의한 Cr[VI]의 환원 반응에 영향을 주는 인자를 조사하기 위하여 초기 Cr[VI]의 농도 1mM과 5%(w/v)의 ZVI, 반응온도 25℃, 반응용액의 pH 3을 기본 조건으로 하여 진탕 속도 150 rpm에서 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180분 동안 반응시켰다. 먼저 반응용액의 pH 차이에 따른 Cr[VI]의 환원 kinetics를 알아보기 위하여 Cr[VI] 수용액의 pH를 0.01M HCl과 NaOH를 사용하여 pH 3, 5, 7로 조절한 후 반응을 진행시켰다. 동일한 농도의 Cr[VI] 수용액과 각기 다른 ZVI의 처리농도가 Cr[VI]의 환원 kinetics에 미치는 영향을 조사하기 위하여 ZVI의 농도를 1%, 3%, 5%로 처리한 후 반응을 진행시켰다. 또한 초기 Cr[VI]의 농도에 따른 Cr[VI]의 환원 반응속도를 알아보기 위하여 초기 Cr[VI]의 농도를 1mM, 3mM, 5mM로 변화시켜가며 반응을 진행시켰다. 반응온도에 따른 Cr[VI] 환원 반응속도의 변화를 15℃, 25℃, 35℃로 각각 다르게 처리한 후 측정하였다. 반응 후 용액은 0.45 μ m syringe filter로 여과하였으며, 반응 전의 Cr[VI] 용액과 반응 후 채취한 용액 중의 Cr[VI]의 농도를 비색법으로

측정하여 시간에 따른 농도의 변화를 알아보았다.

이렇게 얻은 결과를 기초로 하여 다음의 first order kinetic model을 이용하여 kinetic parameter인 kinetic order, rate constant, rate curve 등을 구하였다. 적용된 kinetic model은 first order kinetic model로 식은 다음과 같다 (Sparks, 1995).

▶ **First order Kinetic model**

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (1)$$

$$\ln(C/C_0) = -kt \quad (2)$$

[C]₀ : Initial Cr[VI] concentration (M)

[C] : Remaining Cr[VI] concentration (M) after time, t

t : reaction time (min)

k : rate constant

(다) ZVI의 Cr[VI] 환원 Capacity

ZVI에 의한 Cr[VI]의 환원시 pH와 온도에 따른 ZVI의 capacity를 비교하기 위하여 J와 PU, 두 가지 ZVI를 대상으로 농도에 따른 Cr[VI] 환원량의 변화를 조사하였다. Cr[VI] 수용액과 5%(w/v)의 ZVI를 처리한 후 반응용액의 pH와 온도를 각각 다르게 하여 6시간 동안 반응을 진행시켰다. 반응 후의 용액을 0.45 μ m syringe filter로 여과하여 남아있는 Cr[VI]의 농도를 비색법으로 정량하였다. Cr[VI]의 반응농도는 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7mM로 하였으며, 반응용액의 pH를 0.01M HCl과 NaOH를 사용하여 각각 pH 3, 5, 7로 조절한 후 pH에 따른 ZVI의 환원 capacity를 조사하였다. 반응온도를 각각 15 $^{\circ}$ C, 25 $^{\circ}$ C, 35 $^{\circ}$ C로 다르게 하여 온도에 따른 ZVI의 Cr[VI] 환원 capacity를 조사하였다. ZVI의 Cr[VI] 환원 capacity를 계산하기 위하여 다음 식(3)을 이용하여 q값을 구하였다(Holan et al., 1993).

$$q = V \times (C_i - C_e) / M \quad (3)$$

q : mass of reduced Cr[VI] per unit weight of ZVI (mmol/g)

V : volume of solution (L)

C_i : initial concentration of Cr[VI] (mmol/L)

C_e : equilibrium concentration of Cr[VI] (mmol/L)

M : weight of ZVI (g)

각각의 평형농도와 식(3)에서 얻은 q값의 함수 관계를 도시하여 Langmuir 흡착 등온곡선(sorption isotherm curve)과 식을 유도하여 최대 환원량(q_{max})을 산출하였다. 적용된 흡착 등온식은 식(4)과 같다(Sparks, 1995).

▶ Langmuir 흡착식

$$q = kC_e b / (1 + kC_e) \quad (4)$$

q : mass of reduced Cr[VI] per unit weight of ZVI (mmol/g)

C_e : equilibrium concentration of Cr[VI] (mmol/L)

b : maximum amount of Cr[VI] that can be reduced (mmol/g)

k : a constant related to the binding strength

(라) ZVI에 의한 Cr[VI] 환원 기작 구명

① ZVI의 반응 전후 표면특성 변화(SEM/EDS 분석)

ZVI의 반응 전과 후 표면특성 변화를 조사하기 위하여 SEM/EDS 분석을 하였다. SEM(Scanning Electron Microscope)은 전자빔을 광원으로 시료의 일정부위를 조사하여 이때 시료에서 나오는 여러 가지 신호(X선 및 장파장의 가시광선)를 검출하여 영상화시키는 장비이다. 일반적으로 광학 현미경과 달리 초점

심도가 있어 파탄면 및 굴곡 등 아주 복잡한 표면 구조를 직접 높은 배율로 관찰할 수 있다. EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)는 시료에서 방출되는 X선 및 장파장의 가시광선을 측정하는 검출기이다. SEM과 EDS를 이용하면 물질의 형태 및 구조, 성분을 고배율로 관찰하고 분석할 수 있다.

ZVI와 1mM의 Cr[VI] 수용액을 48시간 동안 반응시킨 후 ZVI를 건조시켜 SEM(model JSM-5410, JEOL Limited)을 이용하여 촬영하였으며, SEM을 바탕으로 EDS(model ISIS, Oxford Limited)를 사용하여 ZVI의 반응 전후의 표면특성 변화를 살펴보았다.

② ZVI의 반응 전후 결정구조 변화(XRD 분석)

각 ZVI의 결정구조는 분말 X-선 회절분석(Powder X-ray diffraction: XRD)을 통하여 확인하였으며, 이는 물질의 결정구조를 분석하는데 가장 널리 사용되는 방법이다. 어떤 각도 θ 로 입사된 X-선이 시료의 결정면에서 산란·회절되어 얻는 X-선 회절 패턴을 정하여 물질의 결정구조를 분석하는 방법이다.

ZVI와 1mM의 Cr[VI] 수용액을 48시간 동안 반응시킨 후 ZVI를 건조시켜 분말 X-선 회절분석(XRD)을 실시하여 반응 전후의 ZVI의 결정구조를 조사하였다. X-선 회절조건 및 기기 사양은 <표 1>과 같다.

Table 1. Descriptions of X-ray diffractometer.

Diffractometer	Rigaku goniometer
Counter	Scintillation counter
Target	Cu(K- α_1 , 1.54056Å)
Scan mode	$2\theta/\theta$
2θ scan range	$10^\circ \sim 60^\circ$
Scan step	0.7 sec/step
Generator	40kV, 30mA

③ 반응 전후의 Fe과 Cr의 산화상태 변화(XPS 분석)

XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)는 모든 원소가 독특한 결합에너지(binding energy)를 가지고 있다는 것을 이용하여, 시료의 표면에 특정 X-선(Al K α 또는 Mg K α) 및 전자빔을 입사하여 내부전자로부터 광전자(photoelectron)를 방출시켜 광전자의 에너지를 측정하는 것으로, 결합에너지(binding energy)는 초기의 방사에너지(irradiation energy)와 광전자(photoelectron)에너지와의 차로써 측정되어 알려진 원소들의 결합에너지를 비교함으로써(application software 이용) 시료 표면의 조성과 산화상태를 알 수 있는 장비이다.

ZVI에 의한 Cr[VI] 환원반응에서 반응 후의 ZVI와 Cr의 산화상태를 조사하기 위하여 ZVI와 1mM의 Cr[VI] 수용액을 48시간 동안 반응시키고 난 후 ZVI와 Cr[VI]의 침전물(solid solution)을 건조시켜 XPS 분석을 하였다(MT500, VG Microtech.).

(마) ZVI의 column 충전량에 따른 ZVI의 capacity

ZVI를 이용한 Cr[VI]의 환원반응에 영향을 미치는 인자들의 특성을 토대로 하여 지하수에서 현장적용 가능한 투수성 반응벽체 (PRB : Permeable Reactive Barrier) 시스템 구축을 위해 3.5cm \times 12.5cm(D \times H)인 Plexiglass Column을 사용하여 ZVI의 capacity를 조사하였다. Column 상·하 부분은 일반 지하수 대수층과 유사한 조건을 충족시키기 위해 각각 모래 85g으로 충전시켰으며, 그 가운데 ZVI를 각각 52, 104, 156g으로 충전하였다. 초순수 증류수로 조제된 1mM Cr[VI] 용액을 Column 아래 부분부터 Peristaltic Pump를 조작하여 104cm/day 속도로 통과 시켰다. 이때 Cr[VI] 농도(0.05mg/L)가 나타나기 시작한 부피를 측정하여 ZVI의 영속성(longevity)을 알아보았다. 유량은 1200ml/day 이고 적용된 식은 (5)이다.

시간별 pH의 변화는 pH는 Orion pH meter(model 920A, U.S.A.)를 사용하여 측정하였고, Fe 이온은 HNO₃ 2ml 처리 후 원자흡수분광광도계 (AAS : Atomic Absorption Spectrophotometer)로 측정하였다.

▶ Darcy's Law

$$q = Q/A = -K(dh/dl) \quad (5)$$

q : 유속 (104cm/day)

Q : 유량

A : 단면적 (11.5cm²)

K : 수리전도율

dh/dl : 수두경사

(바) 유속에 따른 ZVI의 capacity

ZVI를 이용한 Cr[VI]의 환원반응에 유속이 미치는 영향을 조사하기 위하여 ZVI 52g을 Column에 충전하고, 초순수 증류수로 조제된 1mM Cr[VI] 용액을 Column 아래 부분부터 Peristaltic Pump를 조작하여 52, 104, 208cm/day 속도로 통과 시켰다. 이때 Cr[VI] 농도(0.05mg/L)가 나타나기 시작한 부피를 측정하여 ZVI의 영속성(longevity)을 알아보았다.

(사) ZVI에 의한 Cr[VI] 환원 기술의 효율성 평가

ZVI에 의한 Cr[VI] 환원처리기술의 효율성 평가를 위해 발광성 미생물을 이용한 독성평가 시스템인 Microtox[®](Azur Environmental, U.S.A.)를 사용하여 생물검정을 수행하였다. Microtox[®] system은 유출수, sediments, leachate, soil, sludge, 지표수와 지하수의 독성평가에 있어서 그 시간이 빠르고 비용에 있어서도 효과적인 방법이며, 독성물질의 존재를 측정하기 위하여 널리 사용되어진다.

Effective Concentration(EC₅₀-15min)은 독성 화합물을 Microtox[®] system에 15분 동안 노출시켰을 때 생물발광이 50% 감소하는 화합물의 농도를 의미한다.

ZVI를 이용한 Cr[VI] 환원 처리기술에 의해 고독성의 Cr[VI]의 독성이 저감되었는지를 평가하기 위하여 각각의 ZVI와 1mM의 Cr[VI] 수용액을 48시간

동안 반응시키고 난 후 Whatman No.42 여과지로 여과시켜 발광성 미생물을 이용하여 독성(EC₅₀-15min)을 측정하였으며, 생물독성 유무를 기준으로 ZVI에 의한 Cr[VI] 환원 기술의 효율성을 평가하였다.

2) 토양

가) Cr[VI]의 환원에 미치는 영향요인 조사 (pot 실험)

1) ZVI 처리량에 따른 효과

ZVI에 의한 Cr[VI]의 환원반응에 영향을 주는 인자를 조사하기 위하여 일정농도의 Cr[VI]을 처리한 토양(100g 토양 / pot)에 ZVI를 각각 1%, 3%, 5%(wt/wt)로 처리한 후 0, 5, 10, 20, 30일 반응을 진행시켰다. 빛, 온도, 수분, 유기물 함량은 자연상태로 방치하였고, 반응 토양에서 시간별로 Cr[VI]의 농도를 측정하였다. Cr[VI] 농도 분석을 위해 시료 10g을 100ml plastic bottle에 취하고 0.1N HCl 50ml를 가해 1:5비율로 하여 30℃에서 1시간 진탕시킨 후 Whatman NO. 42 여과지로 여과하여 전처리 하였다. 여액의 Cr[VI]에 diphenyl carbazide를 작용시켜 생성하는 적자색의 착화합물의 흡광도를 ultraviolet/visible spectrophotometer(UV-240, Shimadzu Co., Japan)를 이용하여 510nm에서 측정하여 Cr[VI]을 정량하는 비색법(colorimetric method)을 사용하였다.

나) 유기물 함량에 따른 효과

ZVI에 의한 Cr[VI]의 환원 반응에 유기물 함량이 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위하여 일정농도의 Cr[VI]을 처리한 토양에 유기물을 각각 1.07, 1.75% (wt/wt) 처리한 후 0, 5, 10, 20, 30일 반응시켰다. ZVI 처리량은 5%(wt/wt)로 동일하게 처리하고 빛, 온도, 수분은 자연상태로 방치한 후, 반응 토양에서 시간별로 Cr[VI]의 농도와 유기물 농도 변화를 측정하였다.

다) 수분 함량에 따른 효과

ZVI에 의한 Cr[VI]의 환원 반응에 영향을 주는 인자를 조사하기 위하여

일정농도의 Cr[VI]을 처리한 토양에 수분을 각각 15, 30%(w/w) 처리한 후 0, 5, 10, 20, 30일 반응시켰다. 수분은 주 2회씩 보정 하였으며 ZVI 처리량은 5%(wt/wt)로 동일하게 처리하고 빛, 온도, 유기물 함량은 자연상태로 방치한 후 반응 토양에서 시간별로 Cr[VI]의 농도와 유기물 농도 변화를 측정하였다.

라) 각 처리간의 조합에 의한 효과

ZVI에 의한 Cr[VI]의 환원 반응에 영향을 주는 인자를 조사하기 위하여 일정농도의 Cr[VI]을 처리한 토양에 ZVI 5%(wt/wt), 유기물 1.75%(wt/wt), 수분 30%(wt/wt)을 혼합하여 동시에 처리한 후 0, 5, 10, 20, 40일 반응시켰다. 빛, 온도는 자연상태로 방치한 후 반응 토양에서 시간별로 Cr[VI]의 농도를 측정하였다.

마) Cr[VI]의 환원에 따른 pH 및 Total Cr의 변화

(1) Cr[VI]의 환원에 따른 pH 변화

ZVI에 의한 Cr[VI]의 환원 반응 원리에서 Fe^0 가 산화되면서 OH^- 를 생성함으로써 pH를 상승시킨다. 따라서 pH 변화를 통하여 Cr[VI] 환원반응이 ZVI의 산화반응으로 인해 일어났음을 간접적으로 확인하기 위해 수분 30% (wt/wt), 유기물 1.75%(wt/wt), 수분과 유기물을 혼합하여 0, 5, 10, 20, 40일 동안 반응시킨 후 반응 토양에서 시간별로 Cr[VI]의 농도와 pH를 측정하였다.

(2) Cr[VI]의 환원에 따른 total Cr의 변화

ZVI에 의한 Cr[VI]의 환원 시 total Cr의 농도변화를 알아 조사하기 위하여 수분 30%(wt/wt), 유기물 1.75%(wt/wt), 수분과 유기물을 혼합하여 처리한 후 0, 5, 10, 20, 40일 동안 반응시켰다. 각각의 반응 토양에서 시간별로 Cr[VI]의 농도와 total Cr의 농도를 측정하였다.

바) ZVI에 의한 Cr[VI] 환원 기술의 효율성 평가

ZVI에 의해 Cr[VI]의 농도를 MCL(maximum concentration level) 농도 이하로 복원시킨 토양의 기능회복 평가를 위해 복원된 토양과 Cr[VI]으로 오염

된 토양에 파종 15일된 열갈이 상추(*Lactuca sativa* L.)를 각각 이식하고 5일 후 생육상태를 조사해 보았다. 재배는 growth chamber에서 습도 60, 온도 22℃ 상태로 재배하였다.

나. Zero-Valent Iron(ZVI)을 이용한 As의 불용화

1. 수용액(Batch 실험)

가. ZVI에 의한 As불용화 Kinetics

ZVI에 의한 As의 불용화 반응에 영향을 주는 인자를 조사하기 위하여 초기 As의 농도 2mg L^{-1} 과 2%(w/v)의 ZVI, 반응온도 25℃을 기본 조건으로 하여 진탕 속도 150rpm에서 1, 3, 6, 9, 12, 24, 48, 72, 96시간 동안 반응시켰다. 먼저 ZVI의 처리농도에 따른 As의 불용화 kinetics를 알아보기 위하여 ZVI의 농도를 1%, 2%, 3%로 처리 한 후 반응을 진행시켰다. 반응온도가 As 불용화 미치는 영향을 알아보기 위해 15, 25, 35℃로 각각 다르게 처리한 후 측정하였다. 또한 초기 As의 농도가 불용화에 미치는 영향을 알아보기 위하여 초기 As의 농도를 1, 2, 3mg L^{-1} 로 변화시켜 반응을 진행시켰으며, pH가 As의 불용화에 미치는 영향을 알아보기 위하여 0.001M HCl과 NaOH를 사용하여 pH 3, 5, 7, 9로 조절 한 후 반응을 진행시켰다. 반응 후 용액은 $0.45\mu\text{m}$ syringe filter로 여과하였으며, 반응 전의 As 용액과 반응 후 채취한 용액 중의 As농도를 GFA-6500으로 측정하여 시간에 따른 농도의 변화를 알아 본 후 kinetic parameter인 kinetic order, rate constant, rate curve 등을 구하였다. 적용된 kinetic model은 first order kinetic model로 식(1, 2)와 같다.

나. ZVI에 의한 As 흡착량

ZVI에 의한 As의 불용화시 pH와 온도에 따른 ZVI의 흡착량을 비교하기 위하여 As의 농도변화에 따른 흡착되는 양의 변화를 조사하였다. As 수용액과 2%(w/v)의 ZVI를 처리한 후 반응용액의 pH와 온도를 각각 다르게 하여 5일

동안 반응을 진행시켰다. 반응 후의 용액을 0.45 μ m syringe filter로 여과한 후 남아있는 As를 GFA-6500으로 정량하였다. 초기 As의 반응농도는 2, 5, 10, 15, 20, 50, 100, 200, 300 mg L⁻¹로 하였으며, 반응용액의 pH를 0.001M HCl 과 NaOH를 사용하여 각각 pH 3, 5, 7, 9로 조절한 후 pH에 따른 ZVI 흡착되는 양을 조사하였으며, 반응온도를 각각 15, 25, 35 $^{\circ}$ C로 다르게 하여 온도에 따른 ZVI의 흡착되는 As양을 조사하였다. ZVI의 흡착되는 As 양을 계산하기 위하여 식(3)을 이용하여 q값을 구하였다.

각각의 평형농도와 식에서 얻은 q값의 함수 관계를 도식화하여 Langmuir 흡착 등온곡선(sorption isotherm curve)을 이용하여 최대 흡착량 (q_{max})을 산출하였다. 적용된 흡착 등온식은 식(4)와 같다.

다. ZVI에 의한 As 불용화 반응 기작 구명

1) ZVI의 반응 전후 표면특성 변화(SEM/EDS 분석)

ZVI의 반응 전과 반응 후 표면특성 변화를 조사하기 위하여 SEM/EDS 분석을 하였다. SEM(Scanning Electron Microscope)은 시료표면에 가속전압의 전자선을 시료위에 주사시키고, 시료와의 상호작용에 의해 시료면에서 방출되는 2차 전자를 검출기로 검출하고 그것을 증폭하여 상 형성을 함으로써 고체시료의 미세조직, 형상 및 단면을 관찰 할 수 있는 장치이다. EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)는 시료에서 방출되는 X선 및 장파의 가시광선을 측정하는 검출기이다. SEM과 EDS를 이용하면 물질의 형태 및 구조, 성분을 고배율로 관찰하고 분석할 수 있다.

ZVI 10g 과 1000mg L⁻¹ As[III], As[V] 수용액을 5일 동안 반응시킨 후의 ZVI을 건조시킨 후 SEM(model JSM-5410, JEOL Limited)을 이용하여 촬영하였으며, SEM을 바탕으로 EDS(model ISIS, Oxford Limited)을 사용하여 ZVI의 반응 전후의 표면특성 변화를 살펴보았다.

2) ZVI의 반응 전후의 결정구조변화(XRD 분석)

ZVI의 결정구조는 분말 X-선 회절분석(Powder X-ray diffraction ;

XRD)을 통하여 확인하였으며, 이는 물질의 결정구조를 분석하는데 가장 널리 사용되는 방법으로 X-선이 시료의 결정면에서 산란·회절 되어 얻는 X-선 회절 패턴을 정하여 물질의 결정구조를 분석하는 방법이다.

ZVI 10g과 1000mg L⁻¹ As 수용액을 5일 동안 반응시킨 후의 ZVI을 건조시켜 분말 X-선 회절분석(XRD)을 실시하여 반응 전후의 ZVI의 결정구조를 조사하였다. X-선 회절조건 및 기기 사양은 <표 1>과 같다.

라. ZVI에 의한 As의 효율성 평가

ZVI(2%)에 의한 2mg L⁻¹ As(V)의 불용화 기술의 효율성을 평가하기 위해 5일 동안 반응시킨 용액을 No. 42로 여과하여 petri dish에 담고 상추 (*Lactuca sativa* L.)를 파종 한 후 Growth Chamber에서 10일 간 발아시켜 발아율을 비교 조사하였다. 이 때 식물 성장 조건은 온도 25℃, 광주기 16/8 hr 낮/밤, 광도 120μmol m⁻² s⁻¹, 상대습도 50 %이었다.

2. 광미

가. As의 불용화에 미치는 영향요인 조사 및 Kinetics

단독 및 혼합 처리에 따른 광미 중 As의 불용화를 비교하기 위해 광미에 처리제를 단독(5% ZVI, 20-25% 수분, 3ton/10a 유기물) 및 혼합(5% ZVI+ 20-25% 수분, 5% ZVI, 20-25% 수분, 3ton/10a 유기물)처리한 후 상온에서 5, 10, 15, 25일 동안 반응시킨 후 토양오염공정시험방법(1M HCl)을 이용하여 분석하였다.

▶ 화학적 처리제를 이용한 Cd의 불용화

1. 수용액

화학적 처리제의 의한 Cd의 불용화를 비교하기 위해 Cd용액은 CdCl₂·2H₂O로 1mM 조제하여 pH를 5.0으로 조절하였다. 처리조건은 Humus는 탄소

함량 기준으로 500, 1000, 2000, 3000 mg L⁻¹을 각각 10%(v/v) 처리하였으며, 유기물(O.M)은 0.2, 1, 2%(w/v) 처리하였다. CaCO₃와 ZVI는 각각 1, 3, 5%(w/v) 처리한 후 반응온도를 25℃, 진탕속도 150rpm에서 최대 48시간 동안 반응시켰다. 반응 후 용액은 0.45μm syringe filter로 여과하였으며, 반응 전의 Cd 용액과 반응 후 채취한 용액 중의 Cd농도를 ICP(Inductively Coupled Plasma Emission Spectrophotometer)를 이용하여 측정하였다.

2. 토양

가. 화학적 처리제 간의 Cd 불용화 비교 (Pot 실험)

토양 중 화학적 처리제 간의 Cd 불용화율을 비교하기 위해 토양(50mg L⁻¹)을 인위적으로 오염시킨 후, Humus는 탄소함량 기준으로 1000 mg L⁻¹을 10%(v/w), 유기물은 2%(w/w), CaCO₃와 ZVI는 3, 5%(w/w) 처리하였다. 반응 7일 후 포화 침출법에 의하여 처리된 토양을 감압 여과 후, 여액의 pH와 Cd농도를 측정하였다.

나. 화학적 처리제 간의 Cd 흡탈착 특성

1) 흡착 실험

화학적 처리제에 의한 Cd 불용화시 카드뮴 농도와 온도에 따른 흡착량의 변화를 조사하기 위하여 토양에 퇴비(3ton/10a), ZVI(3%(W/W)), 액상부식물질(10%(V/W)), 석회(300kg/10a) 비율로 처리하였다. 카드뮴 용액은 10, 30, 50 mg L⁻¹로 하였으며, 반응용액의 pH를 0.01M HCl과 NaOH를 이용하여 pH 6으로 조절 한 후 카드뮴 용액에 따른 화학적 처리제 간의 흡착량을 조사하였다. 또한 반응온도를 각각 15℃, 25℃, 35℃로 다르게 하여 온도에 따른 화학적 처리제 간의 흡착량을 조사하였다. 화학적 처리제 간의 흡착량을 계산하기 위하여 식(3)을 이용하여 q값을 구하였다.

각각의 평형농도와 식(3)에서 얻은 q값의 함수 관계를 도시하여 Langmuir 흡착 등온곡선식을 유도하여 최대 흡착량을 산출하였다. 적용된 흡착

등온식은 식(4)와 같다.

2) 탈착 실험

흡착 실험 토양을 사용하여 반응시간 2일, 진탕속도 150rpm을 기본조건으로 하여 반응온도를 각각 15℃, 25℃, 35℃로 다르게 하여 반응시킨 후 감압여과 후 여액을 측정하여 탈착량을 조사하였다.

다. 화학적 처리제를 통한 카드뮴의 존재형태 변화

화학적 처리제간의 카드뮴의 존재형태를 알아보기 위하여 카드뮴으로 오염된 토양(50mg kg^{-1})에 액상부식물질(Humus) 1000, 3000 mgL^{-1} , CaCO_3 10, 20 mmole, CaCO_3 10mmole+ Humus 1000 mgL^{-1} 를 처리한 후 연속추출법을 이용하여 토양용액 중 Cd의 존재형태를 adsorbed, exchangeable, organic, carbonate, residual/sulfide로 나누어 평가하였다.

라. 현장 실험(가학광산)

화학적 처리제에 의한 가학광산 주변 논 토양에서 카드뮴의 불용화를 통하여 식물체로의 흡수 이행을 저감시키기 위해 가학광산 주변 논토양(카드뮴: $4\sim 7\text{mg kg}^{-1}$)을 총 15구획(1구획: $4\text{m}\times 4\text{m}$)으로 나눠서 O.M(2kg m^{-2}), ZVI(3.72kgm^{-2}), Humus(12kgm^{-2}), Lime(0.44kgm^{-2})를 완전임의 배치법으로 단독 및 혼합처리 한 후 논토양 및 식물체(벼)내의 카드뮴 농도를 측정하였고, 효율성 평가를 위해 식물체의 생육조사를 하였다.

나. 잔류 농약(유기 염소계 농약:Metolachlor)으로 오염된 물 및 토양의 화학적 복원기술 개발

▶ ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화

1. 수용액(Batch 실험)

가. ZVI에 의한 수용액 중 Metolachlor의 탈염소화 반응

수용액 중 ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화 반응에 영향을 주는 인자를 조사하기 위해 각기 다른 2종류(PA, PU)의 ZVI 5%(w/v)를 200 mg L⁻¹ Metolachlor 25 mL에 처리한 후 반응온도 25 °C, 교반속도 120 rpm에서 0, 6, 12, 24, 48, 72, 96, 120 시간 동안 반응시킨 후 Metolachlor의 탈염소화 반응 kinetics을 조사하였다. ZVI의 처리농도가 Metolachlor의 탈염소화 반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 200 mg L⁻¹ Metolachlor에 1%, 5%(w/v)의 ZVI를 처리한 후 교반속도를 150 rpm으로 조절하고, 위와 동일한 조건에서 반응시켜 Metolachlor의 반응 kinetics을 조사하였다. 또한, 초기 Metolachlor의 농도와 반응온도가 Metolachlor의 탈염소화 반응에 미치는 영향을 조사하기 위하여 초기 Metolachlor의 농도를 200 mg L⁻¹과 1000 mg L⁻¹로 각기 다르게 처리하고, 반응온도를 15°C, 25°C, 35°C로 각기 다르게 변화시킨 후 5%(w/v) PA, PU를 처리하여 위와 동일한 조건에서 반응시켜 Metolachlor의 탈염소화 반응 kinetics을 조사하였다. 이렇게 얻은 결과를 식 (1과 2)의 kinetic model에 적용하여 rate constant 및 rate curve 등을 계산하였다.

수용액 중 Metolachlor의 잔류분석은 반응용액 25 ml를 0.45 μm syringe filter로 여과한 뒤 여과액을 Separatory funnel을 이용하여 n-Hexane 100 ml로 2회 추출하였다. 추출액은 Rotary vacuum evaporator를 사용하여 35 °C에서 감압·증류한 후 최종 5 ml n-Hexane에 용해한 뒤 GC-NPD(Hewlett packard 6890, USA)를 사용하여 시간에 따른 Metolachlor의 농도변화를 측정하였다.

GC의 분석조건은 Column은 두께가 0.25 μm, 길이는 30 m인 HP-5를 사용하였고, 주입기는 split방식으로 split ratio가 20 : 1이었으며, gas flow rate

은 carries gas인 N₂를 1.0 ml/min, H₂를 3.0 ml/min, Air(O₂)를 60 ml/min의 속도로 흘려주었다. Column Oven 온도는 210 °C, Injection port 온도는 230 °C, Detector port 온도는 250 °C로 설정하였다. 이와 같은 조건에서 Metolachlor를 분석한 결과 머무름 시간(retention time)이 7.3분으로 나타났으며, [그림 1]은 수용액 중 Metolachlor의 잔류분석방법을 간략히 도시한 것이다.

수용액 중 Metolachlor의 잔류분석

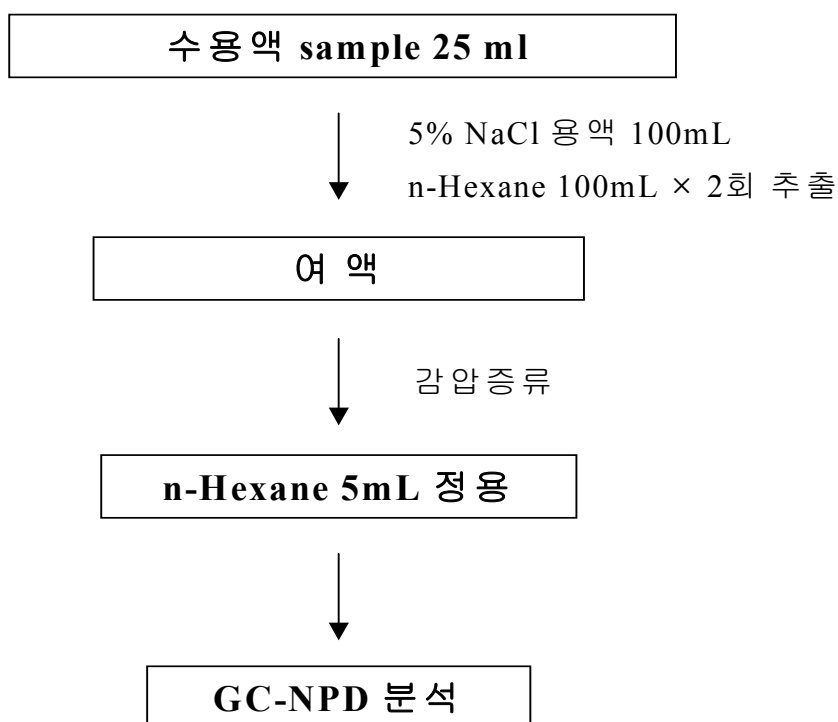


Figure 1. Schematic diagram of the metolachlor analysis in the Batch experiment

나. ZVI에 의한 Metolachlor 탈염소화 반응 2차 산물의 검정

ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화(Dechlorinated)반응에 의해 생성되어진 반응 2차 산물의 구조를 검정하기 위해 200 mg L⁻¹ Metolachlor 수용액에 5 % (w/v) PA, PU를 처리한 후 반응온도 25 °C, 교반속도 150 rpm에서 0, 6, 12, 24, 48, 72 시간 동안 반응시켰다. 먼저 시간별로 반응 전·후의 추출물을 TLC(Thin-Layer Chromatography)에서 전개용매(ethyl ether/*n*-hexane = 3/1)를 이용하여 spot을 확인하였으며, 확인된 각각의 spot을 Column Chromatography(22×400mm)를 이용하여 분리·정제한 후 GC/Mass Spectrometer (GC/EIMS)를 사용하여 구조검정을 실시하였다.

2. 토양

가. ZVI을 이용한 토양 중 Metolachlor의 탈염소화

1) 수분 처리에 따른 효과

토양 중 ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화 반응에 있어 수분처리가 어떠한 영향을 미치는지를 조사하기 위하여 인위적으로 토양에 Metolachlor를 오염시킨 뒤 1일간 안정화시켰다. 오염된 토양 100 g에 수용액 실험에서 반응이 유리하였던 5 % (w/w) PA를 동일하게 처리하고, 토양수분함량을 10 % (w/w)로 일정하게 유지시킨 후 토양에 수분함량을 30 % (w/w)로 증가시킨 처리구와 함께 온도 25°C, 상대습도 50 %인 Growth chamber에서 0, 3, 7, 12, 19, 27, 40일 동안 반응시켰다. 토양 수분은 주 3회씩 보정하였으며, 빛에 의한 광 분해를 방지하기 위하여 pot는 광을 차단한 조건에서 토양 중 Metolachlor의 잔류 농도의 변화를 측정하였다.

2) 유기물 처리에 따른 효과

토양 중 ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화 반응에 유기물 처리가 어떠한 영향을 미치는지를 확인하기 위하여 Metolachlor로 오염된 토양 100 g에 5 % (w/w) PA를 처리하고, 토양수분함량을 10 % (w/w)로 일정하게 유지시킨 다음

유기물을 각각 10 ton/ha, 30 ton/ha 함량으로 처리한 뒤 온도 25℃, 상대습도 50%인 Growth chamber에서 0, 3, 7, 12, 19, 27, 40일 동안 반응시켰다. 토양 수분은 주 3회씩 보정하였으며, 빛에 의한 광 분해를 방지하기 위하여 pot는 광을 차단한 조건에서 토양 중 Metolachlor의 잔류 농도의 변화를 측정하였다.

3) 수분 및 유기물 혼용처리에 따른 효과

토양 중 ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화 반응에 수분과 유기물의 혼용처리가 어떠한 미치는 영향을 미치는지 조사하기 위하여 Metolachlor로 오염된 토양 100 g에 5 %(w/w) PA를 동일하게 처리한 후 토양수분함량은 10 %로 동일하게 유지시켜준 상태에서 토양에 수분 30 %(w/w)와 유기물을 각각 10 ton/ha, 30 ton/ha 함량으로 처리한 뒤 0, 3, 7, 12, 19, 27, 40일 동안 온도 25℃, 상대습도가 50 %인 Growth chamber에서 반응시켰다. 토양 수분은 주 3회씩 보정하였으며, 빛에 의한 광 분해를 방지하기 위하여 pot는 광을 차단한 조건에서 토양 중 Metolachlor의 잔류 농도의 변화를 측정하였다.

토양 중 Metolachlor의 잔류분석은 토양시료 20 g을 정량 후 250 ml-erlenmeyer flask에 넣고, Acetone 100 ml와 물 40 ml를 가한 후 25 ℃ 150 rpm에서 1시간 진탕 추출하였다. 진탕 추출 후 추출액을 여과지(Whatman No. 42)가 깔려있는 흡인여과기(Buchner funnel)에 넣고 여과한 뒤 Rotary vacuum evaporator를 이용하여 35 ℃에서 감압-증류하여 Acetone을 유거하였다. Acetone을 유거한 후 잔류물은 Separatory funnel을 사용하여 n-Hexane 100 ml로 2회 추출한 후 Column Chromatography(22×400mm)를 사용하여 분리-정제한 뒤 35 ℃에서 감압-증류하여 최종 5 ml n-Hexane에 용해하였다. 시간에 따른 Metolachlor의 농도변화는 GC-NPD(Hewlett packard 6890, USA)를 사용하였으며, 분석조건은 수용액 실험과 동일한 조건으로 분석하였다. [그림 2]는 토양 중 Metolachlor의 잔류분석방법을 간략히 도시한 것이다.

토양 중 Metolachlor의 잔류분석

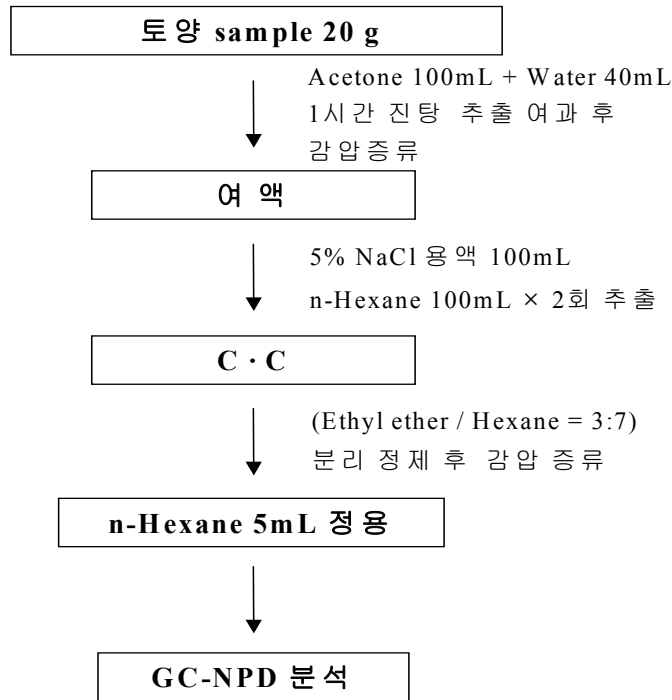


Figure 2. Schematic diagram of the metolachlor analysis in soil

나. ZVI에 의한 Metolachlor 탈염소화 기술의 효율성 평가

1) 토양 pH의 변화

ZVI의 산화·환원 반응의 원리에서 알 수 있듯이 ZVI(Fe^0)은 산화되면서 OH^- (hydroxyl ion)를 생성하기 때문에 반응 후 pH가 상승하게 된다. 그러므로, 반응 후 토양 중 pH의 변화를 측정함으로써 Metolachlor의 탈염소화 반응율을 간접적으로 확인할 수 있다. 각 처리구의 토양을 일정량 채취하여 ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화 반응에 따른 시간별 토양 중 pH의 변화를 측정하였다.

2) 토양 중 철 농도의 변화

ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화 반응에 있어 ZVI(Fe^0)의 산화반응은 물과 공기에 의해 Fe^{2+} 및 Fe^{3+} 로 산화된다. 따라서, ZVI의 산화반응에 따른 토양 중 철 이온의 농도와 Metolachlor의 탈염소화 반응율과의 관계를 조사하고, 산화반응에 따른 철 이온으로 인한 식물체의 독성 유·무를 평가하기 위해 사용된 ZVI+ 수분 30 % (w/w) 처리구의 토양을 일정량 채취하여 반응시간에 따른 토양 중 철 이온 농도의 변화를 ICP(Inductively Coupled Plasma spectrophotometer)를 사용하여 측정하였다.

3) 유식물(幼植物) 검정

ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화 기술의 효율성을 평가하기 위해 반응 40일 경과 후 Metolachlor의 잔류 농도가 검출되지 않은 수분 30 % (w/w)+ 유기물 30 ton/ha의 처리구 토양과 대조구 토양 및 공시토양을 각각 25 g씩 채취하여 petri dish에 평반한 뒤 상추(*Lactuca sativa* L.) 및 바랭이(*Gigitaría adscendens* Henr.)를 파종한 후 Growth Chamber에서 10일 간 성장시켜 생육 상태를 비교 조사하였다. 이 때 식물 성장 조건은 온도 25°C, 광주기 16/8 hr 낮/밤, 광도 $120\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, 상대습도 50 %이었다.

▶ 유기산을 이용한 토양 잔류 인산의 가용화

1. 토양 분석

공시 토양의 분석은 토양화학분석법(농촌진흥청, 1988)에 준하여 실시하였다. pH와 전기전도도는 토양 10 g에 증류수 50 ml를 1:5(w/v)의 비율로 하여 pH와 EC meter를 사용하여 측정하였다. 유기물 함량은 토양 1 g을 250 ml 삼각플라스크에 취하여 1M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 10 ml를 가하고, conc. H_2SO_4 20 ml를 넣

은 후 충분히 흔들어준 다음 10분간 방냉한 뒤 증류수 100 ml를 가하여 Whatman No. 2 여과지로 여과한 후 여액을 610 nm에서 자외선흡수분광분석기(UV)를 사용하여 흡광도를 측정하였다. 유효인산은 Bray No.1법을 사용하였으며, 발색 방법은 SnCl₂에 의한 몰리브덴청법을 사용하였다. 교환성 양이온은 토양 5 g을 100 ml 삼각플라스크에 넣고 1M-Ammonium acetate(pH 7.0) 용액 50 ml를 가한 다음 30분간 진탕한 뒤 Whatman No. 42로 여과한 후 여액을 이용하여 원자흡수분광분석기(AAS)를 이용하여 분석하였다.

2. 유기산 처리의 적용성 평가

공시토양 50 g에 유기산은 0.5M, EDTA는 0.3M 농도로 조제한 용액을 첨가하여 포화 반죽 후 반응온도 25 °C에서 2, 4, 6, 8, 10일간 반응시킨 후 감압 추출하였다. 유기산 처리 후 공시 토양에서 인산의 변화를 추정하기 위해 [그림 3]과 같은 방법으로 인산을 분획화 하여 유기산 처리 전과 비교하였다.

각각의 분획물은 분획화 단계별 추출액을 가한 다음 16시간 동안 진탕 후 원심분리하여 상등액을 분리하였으며, 분리한 상등액을 conc H₂SO₄로 분해하여 인산을 측정하였다. 상등액 분해 전을 Inorganic form으로, 분해 후를 Total-P로 보았으며, 분해 후에서 분해 전 인산의 양을 제외한 것을 Organic form 형태로 보았다. 분획화 단계별 인의 형태는 증류수 및 0.5M NaHCO₃ 분획물은 식물 유효태 인, 0.1M NaOH 분획물은 Fe-, Al-Oxide 결합물 형태의 인, 0.1M HCl 분획물은 Ca 결합물 형태의 인, conc H₂SO₄-H₂O₂ 분해한 분획물은 Residual 형태의 인산으로 보았다.

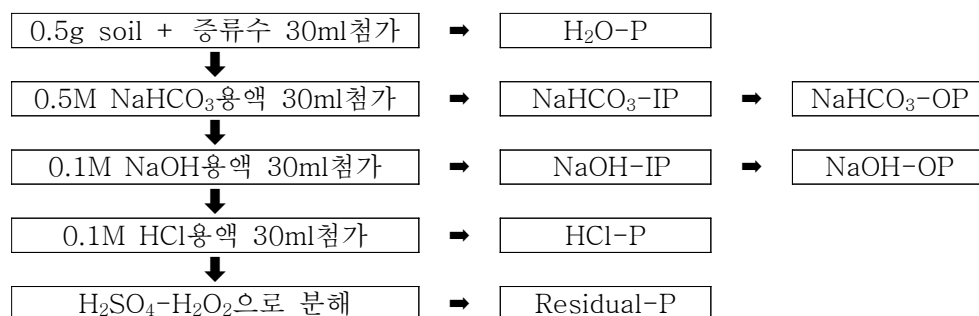


Figure 3. Flow chart of the fractionation of soil phosphate(Hedley et al.,

1982).

3. 인산 가용화를 위한 최적 유기산 농도 산출

공시 토양에 2종의 유기산 Citric acid 및 Oxalic acid를 각각 $0.001 \text{ mol kg}^{-1}$, $0.005 \text{ mol kg}^{-1}$, 0.01 mol kg^{-1} 의 3가지 농도로 처리하여 3, 6, 9, 12, 15일간 배양하였다. 이들 토양 200g에 증류수를 가하여 포화 반죽 후 감압 추출하여 유효태 인산의 함량 변화, 양이온의 함량 변화 및 중금속 함량을 측정하였다.

4. 유기산 처리가 작물 생육 및 토양 환경에 미치는 영향 평가

공시 토양에 5개의 처리구(무비구, 화학비료처리, 화학비료(N,K) + 유기산 처리, 유기산 단독 처리)를 두었으며, 공시 작물로는 시금치(*Spinacia oleracea* L.) 및 배추(*Brassica Compestris* L. ssp. *Pekinensis* Rupr.)를 정식하여 재배하였다. 생육상황(엽장, 엽폭, 엽수), 식물체 분석 및 토양 분석을 수행하여 유기산 처리가 작물 생육 및 토양 환경에 미치는 영향을 평가하였다.

4. 연구 결과

가. 중금속으로 오염된 토양과 물의 화학적 복원기술 개발

▶ Zero-Valent Iron(ZVI)의 물리·화학적 특성

1. ZVI의 물리적 특성

가. 입도 분석(Particle size analysis)

ZVI에 의한 오염물질의 환원반응에서 반응효율에 가장 크게 영향을 미치는 요소 중 하나는 ZVI의 이온화(ionization)이다. ZVI의 이온화에 영향을 주는 물리적 인자로는 비표면적과 입도 분포, 공극율 등 여러 가지가 있다. 정확한 입도 분포의 측정은 ZVI의 물리적 특성 파악 및 반응성의 차이를 비교할 수 있을 것이며, 현장 적용시 ZVI의 적정 처리량을 결정할 수 있을 것이다. 현재 사용되고 있는 입도 분석법에는 체분석, 영상분석법, 침강법, 광산란법 등이 있으며, 이 중에 분석시간의 효율성과 자동통계처리장치 등의 이점을 이유로 Laser 회절(diffraction)이론이 최근에 널리 사용되고 있다.

<표 2>와 [그림 4]는 본 시험에 사용된 ZVI의 입도 분석결과를 나타낸 것이다. 입도 분석은 span 값을 이용하여 나타내는데 span 값은 입도 분포의 폭을 의미하며, 다음의 식(6)에 의하여 계산된다. 즉 입자의 분포가 넓으면 크게 나타나고, 좁으면 수치가 작게 나타나므로 수치만 보고도 대략적인 입자의 분포 상태를 알 수 있다. 각 ZVI의 span 값이 1.31~1.78 범위였으며, $J = F > PU > S > PA > J1$ 순으로 나타났다. [그림 4]는 각 ZVI의 입도 분포곡선을 나타내는 것으로, span 값이 큰 J와 F, PU 등의 입자 분포는 다른 ZVI보다 넓게 나타나 span 값이 큰 ZVI일수록 입도 분포가 넓다는 것을 알 수 있다. 평균 입도(effective size)는 입도의 연속치를 단일치로 나타낸 값으로 일반적으로 $D(v, 0.5)$ 로 표기한다. 실험에 사용된 ZVI의 평균 입도는 85.55~196.46 μm 로 다양한 범위를 보였으며, J와 PU가 각각 196.46, 195.37 μm 로 가장 큰 것으로 나타났다. 균일도(uniformity)는 평균직경, $D(v, 0.5)$ 에 대한 절대편차를 측정된 것으로 0.41~0.55의 범위로 거의 비슷한 결과를 나타내었다(표 2).

$$\text{Span} = [D(v, 0.9) - D(v, 0.1)] / D(v, 0.5) \quad (6)$$

D(v, 0.1) : 측정된 시료의 부피가 10%일 때의 입자크기

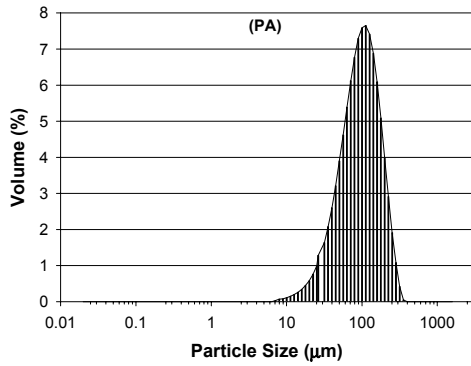
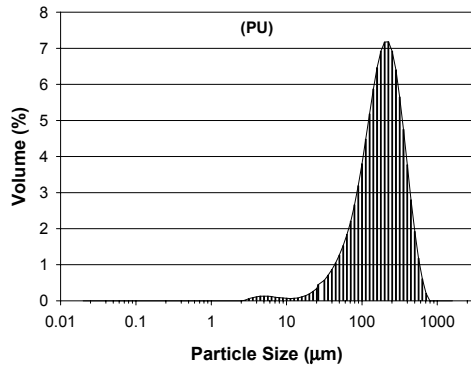
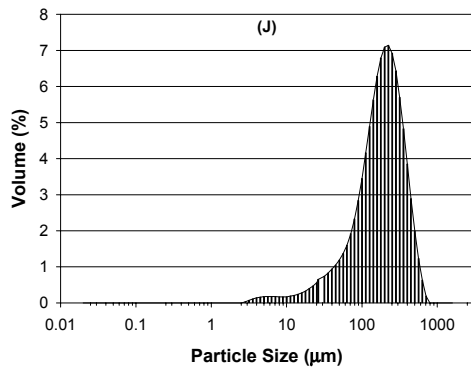
D(v, 0.5) : 측정된 시료의 부피가 50%일 때의 입자크기

D(v, 0.9) : 측정된 시료의 부피가 90%일 때의 입자크기

이러한 입도 분석의 결과는 ZVI를 이용한 투수성 반응벽체(PRB)에 의해 오염물질을 정화할 때 반응벽체 내 오염물질의 체류기간(residence time)과 이동속도(flow velocity)를 예측하는데 매우 중요하다. 또한 향후 Column실험이나 현장 적용시 처리공정에 중요한 물리적 기초자료로 활용할 수 있다.

Table 2. Particle size distributions of the ZVI used in this experiment.

Samples	D(v, 0.1)	D(v, 0.5)	D(v, 0.9)	Effective size μm	Span	Uniformity
J	57.31	196.46	407.71	196.46	1.78	0.55
PU	68.24	195.37	404.59	195.37	1.72	0.53
PA	41.78	101.92	201.88	101.92	1.57	0.49
F	35.72	87.92	192.58	87.92	1.78	0.55
S	36.29	85.55	181.575	85.55	1.69	0.53
J1	47.40	97.47	175.26	97.47	1.31	0.41



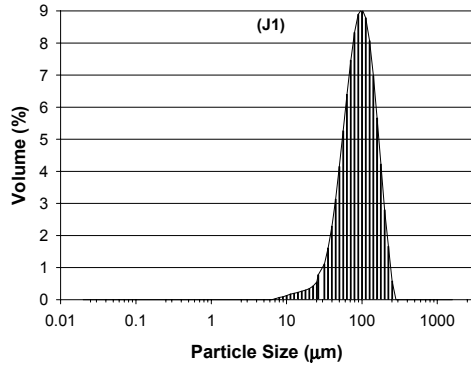
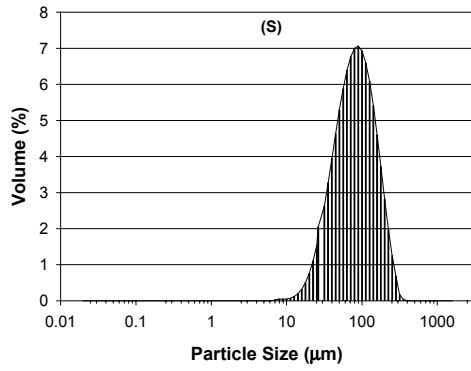
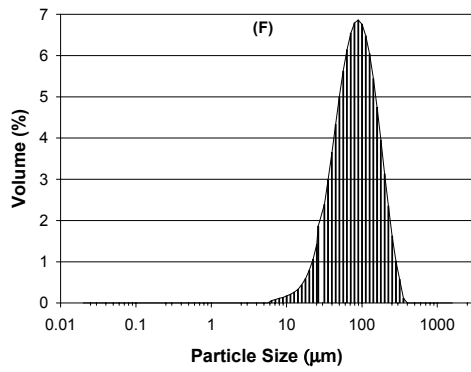


Figure 4. Particle size distribution curve of the experimental ZVIs.

나. ZVI의 밀도 및 표면적 분석

ZVI의 산화에 의한 오염물질의 환원은 표면현상이기 때문에 표면적의 측정이 중요하다. ZVI의 반응성은 ZVI 입자의 크기, 즉 표면적의 크기에 좌우되는 것으로 알려져 있다. 특히 유기 염소계 화합물의 처리 실험에서 ZVI의 반응성은 ZVI의 비표면적에 비례하는 결과를 보여주고 있다(Johnson et al., 1996). 따라서 현재 보다 높은 비표면적 분포를 가진 ZVI를 사용함에 따른 반응성 향상으로 처리효율을 높이는 연구가 많이 진행되고 있다. 최 등(1999b)은 기존의 연구에서 이용되어 온 상업용 ZVI의 비표면적($0.063\text{m}^2\text{g}^{-1}$)보다 월등히 큰 비표면적($31.4\text{m}^2\text{g}^{-1}$)을 가진 nm 크기의 ZVI를 난분해성 유해화합물질을 처리하는 실험에 적용하였는데, 매우 높은 처리 효율을 나타냈다고 보고하였다. 본 실험에 사용된 ZVI의 비표면적은 $0.055\sim 0.091\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 의 범위였으며, $F > S > PA > J1 > J > PU$ 순으로 나타났다. Bulk density는 $2.15\sim 3.43\text{gcm}^{-3}$ 의 범위를 나타내었으며, Particle density는 $7.07\sim 9.35\text{gcm}^{-3}$ 의 범위였다(표 3). Bulk density는 주어진 reactive cell에 채워지는 ZVI의 초기 양을 계산하는데 사용될 수 있으며, 또한 공극율을 계산할 수 있다.

Table 3. Selected physical characteristics of the experimental ZVIs.

Samples	Bulk density	Particle density	Porosity	Specific surface area
	----- gcm^{-3} -----	----- gcm^{-3} -----	%	--- m^2g^{-1} ---
J	2.15	7.07	69.6	0.065
PU	2.43	7.15	66.0	0.055
PA	2.51	8.00	68.6	0.078
F	2.78	9.35	70.3	0.091
S	3.43	8.62	60.2	0.089
J1	2.82	8.90	68.3	0.077

ZVI를 이용한 오염물질 정화기술을 현장 적용시 ZVI의 공극율(porosity)은 처리공정에 영향을 미치는 중요한 요소 중의 하나이다. 공극율은 투수성 반응벽

체(PRB)를 이용할 때 reactive cell을 통과하는 오염물질의 흐름속도(flow rate)를 예측하는데 요구되는 인자이다. 오염물질의 흐름속도(flow rate)는 PRB의 포획지역(capture zone)의 크기를 결정하는 요소가 된다(EPA, 1998). 공극율(porosity)은 다음 식(7)에 의해 구하였으며, <표 3>에 나타난 것처럼 각각의 ZVI 공극율은 60.2~70.3% 범위를 나타내었다.

$$\text{Porosity}(\%) = (1 - \text{bulk density}) / \text{particle density} \quad (7)$$

ZVI를 투수성 반응벽체(PRB)로 사용할 경우, 처리공정에서 ZVI의 물리적 특성은 오염물질의 이동속도와 체류기간(residence time) 및 PRB의 크기와 비용을 설정하는데 기초자료로 활용할 수 있다.

2. ZVI의 화학적 특성

입자들간의 반응성은 입자의 크기와 분포에서 뿐만 아니라 그 구성성분도 중요한 역할을 한다. 오염물질과 ZVI 사이에 일어나는 상호반응의 기작을 이해하기 위해서는 오염물질이나 ZVI의 화학성분을 파악하여야 한다. Powell 등(1995)은 순수한 ZVI 보다는 어느 정도의 불순물이 함유되고 부분적으로 산화된 ZVI인 경우에 최적의 효율을 낸다고 보고하였다.

<표 4>는 ZVI의 화학성분을 분석한 결과로 J와 PU를 제외한 PA, F, S, J1 모두 98%이상의 철 함량을 가지고 있었으며, 다른 중금속도 미량함유하고 있었다. 이렇게 ZVI의 화학성분이 다른 것은 상업용 ZVI를 제조할 때 사용된 원재료의 차이와 각기 다른 전처리에 의한 결과로 사료된다.

Table 4. Chemical characteristics of the experimental ZVIs.

	J	PU	PA	F	S	J1
Elements	----- wt % -----					
Al	0.0507	0.0212	0.1338	0.0016	0.0012	0.0246
Ca	0.0266	0.0101	0.0530	0.0052	0.0054	0.0143
Cu	0.0635	0.0711	0.3503	<	0.1040	<
Cd	0.0226	0.0216	0.0252	0.0263	0.0274	0.0244
Co	<	<	<	<	<	<
Fe	93.14	87.82	96.78	99.05	99.02	98.55
K	0.0142	0.0098	0.0298	0.0021	0.0017	0.0035
Li	0.0036	0.0036	0.0094	0.0035	0.0036	0.0037
Mg	0.0321	0.0113	0.0128	0.0003	0.0005	0.0672
Mn	0.2603	0.4671	0.5630	0.0036	0.1350	0.0571
Na	0.0635	0.0144	0.0864	0.0089	0.0068	0.0073
Ni	0.0421	0.0866	0.1147	0.0107	0.0766	0.0175
Pb	<	<	<	<	<	<
S	0.0634	0.0793	0.0380	0.0082	0.0139	0.0109
Sr	0.0022	0.0023	0.0023	0.0018	0.0018	0.0019
Zn	0.0224	0.0222	0.0261	0.0217	0.0245	0.0194
Total %	93.81	88.64	98.22	99.14	99.43	98.80

< : less than MDL

% wt : (wt/wt)

▶ Zero-Valent Iron(ZVI)을 이용한 Cr[VI]의 환원

1. 수용액(Batch 실험)

가. ZVI의 종류에 따른 Cr[VI]의 환원력 비교

1) 시간에 따른 Cr[VI]의 농도변화

ZVI의 종류에 따른 Cr[VI]의 환원력을 비교한 결과는 [그림 5]와 같다. J의 경우 반응 3시간만에 Cr[VI]의 농도가 100% 환원되었으며, PU의 경우 98% 이상이 환원되었다. PA와 F의 경우 반응 48시간 동안 각각 74%, 65% 정도 Cr[VI]의 농도가 환원되는 것으로 나타났다. S의 경우 48시간 동안 29% 정도 환원되었으며, J1의 경우 11% 정도 환원되었다. ZVI의 종류에 따른 Cr[VI]의 환원율은 J > PU > PA > F > S > J1 순으로 나타났다. 결과에서 보듯이 ZVI의 종류에 따라 Cr[VI]의 환원율이 차이가 나는 것은 ZVI의 물리화학적 특성이 다르고, 제조시 원재료의 성분, 불순물의 조성 및 함량 등의 차이로 인한 ZVI의 반응성이 다르기 때문인 것으로 사료된다.

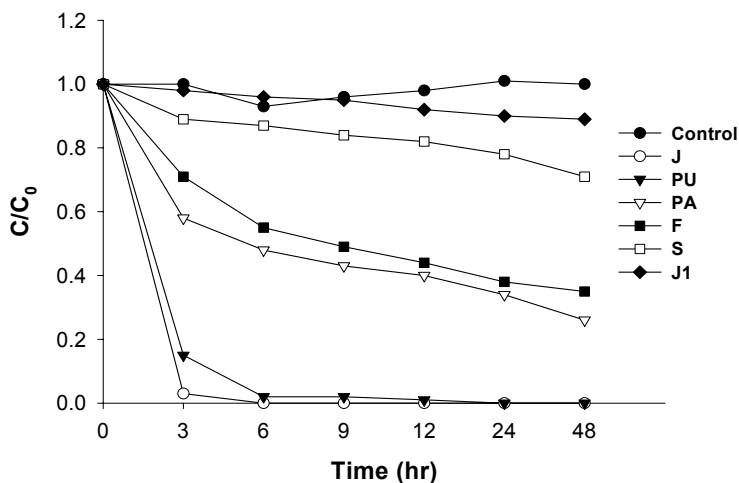


Figure 5. Reduction of Cr[VI] by different ZVI treatment.

2) ZVI에 의한 Cr[VI] 환원에 따른 pH의 변화

[그림 6]은 ZVI에 의한 Cr[VI] 환원반응에서 시간에 따른 pH의 변화를 보여주는 것이다. 반응 후 용액의 pH는 반응초기 3시간 동안 급격히 증가하였으며, 시간이 경과할수록 점차 안정화되었다. 이는 ZVI가 산화될 때 발생하는 OH⁻로 인하여 반응 후 용액의 pH가 상승한 것으로 판단된다. ZVI의 종류에 따른 pH의 변화는 PU > J > PA > F > S > J1 순으로 증가하는 것으로 나타났다. ZVI의 Cr[VI]의 환원율과 pH의 변화 관계를 살펴보면, ZVI의 종류에 따른 Cr[VI]의 환원율이 J > PU > PA > F > S > J1 순으로 나타나서 Cr[VI]의 환원율이 큰 ZVI일수록 대체적으로 pH의 변화 정도가 증가하였다. [그림 5와 6]에서 보듯이 환원율이 높은 J와 PU의 pH 변화정도가 다른 ZVI 보다 큰 것을 알 수 있다.

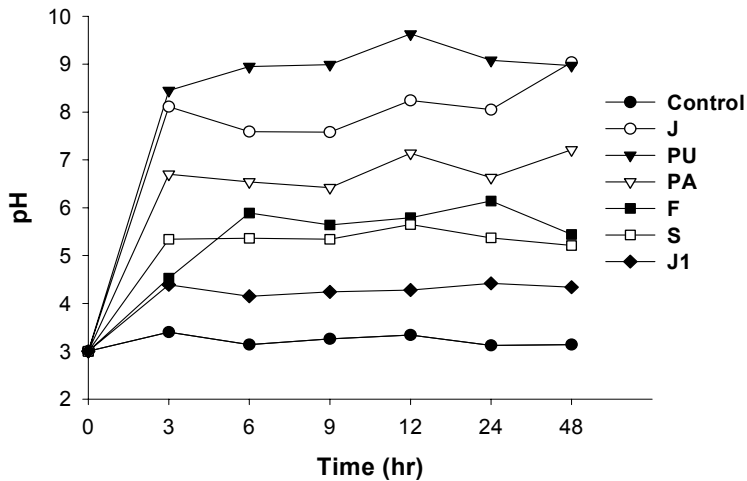


Figure 6. Changes of pH with time following ZVI treatment.

3) ZVI에 의한 Cr[VI] 환원에 따른 산화환원전위(Eh)의 변화

[그림 7]은 ZVI에 의한 Cr[VI] 환원반응으로 인한 시간에 따른 산화환원 전위(oxidation reduction potential; ORP)의 변화를 나타낸 것이다. Cr[VI]은

강한 산화제이므로 반응 전 산화환원전위(Eh)는 약 600mV 정도로 강 산화조건이 었지만, 반응 6시간 동안 pH와 반대로 급격히 감소하였으며, 시간이 경과할수록 점차 안정화되었다. ZVI의 종류에 따른 산화환원전위(Eh)의 변화정도는 pH의 변화와는 반대로 PU > J > PA > F > S > J1 순으로 감소하는 것으로 나타났다. ZVI에 의한 Cr[VI]의 환원율과 산화환원전위(Eh)의 변화 관계를 살펴보면, ZVI의 종류에 따른 Cr[VI]의 환원율이 J > PU > PA > F > S > J1 순으로 나타나서 Cr[VI]의 환원율이 큰 ZVI일수록 대체적으로 산화환원전위(Eh)의 감소하는 정도가 증가하였다. 환원율이 높은 J와 PU의 경우, Cr[VI]의 환원율이 높아서 산화환원전위(Eh)의 변화정도가 다른 ZVI보다 크게 감소한 것을 알 수 있다(그림 7).

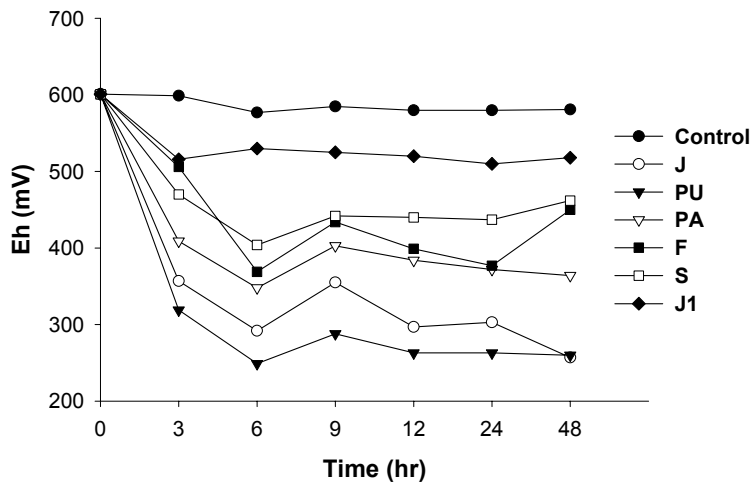


Figure 7. Changes of Eh with time following ZVI treatment.

나. ZVI에 의한 Cr[VI] 환원 Kinetics

1) pH의 영향

ZVI에 의한 Cr[VI] 환원반응의 효율을 결정하는 중요한 인자는 ZVI의 반응성이다. ZVI의 반응성은 여러 가지 환경조건에 따라 다르며, 또한 ZVI의 물리

화학적 특성 및 원재료의 성분 등의 여러 가지 요인에 따라 달라질 수 있다. Kinetic model은 오염물질이 특정 시간 후에 남아 있는 농도 및 일정 시간 후에 남게 될 농도를 규정할 수 있을 뿐 아니라 인간, 동물, 식물체 등으로 이동하기 전에 오염된 지역에서의 동태(fate)를 추정 가능하게 하기 때문에 오염물질의 복원기술 평가에 매우 중요한 도구로 활용될 수 있다(양 등, 1995).

일반적으로 ZVI를 비롯한 중금속의 반응은 pH와 시간적 요인에 크게 영향을 받는다. 따라서 본 연구에서는 반응용액의 pH가 ZVI에 의한 Cr[VI] 환원 kinetic에 미치는 영향을 알아보기 위하여 pH를 3, 5, 7로 조절하여 Cr[VI]의 농도변화를 조사하였다. [그림 8과 9]는 J와 PU의 pH에 따른 Cr[VI]의 농도변화를 나타낸 것이다. 반응용액의 pH가 3일 때 J의 경우 반응을 시작한 후 90분 내에 Cr[VI]의 100%가 환원되었으며, PU의 경우는 약 96% 이상 환원되는 것으로 나타났다. 반응용액의 pH가 5로 증가하였을 경우, J는 반응 180분 동안 Cr[VI]의 93%가 환원되었으며, PU의 경우는 약 74% 이상 환원되는 것으로 나타났다. 반응용액의 pH가 7일 때 J의 경우 반응 180분 동안 Cr[VI]의 79%가 환원되었으며, PU의 경우는 약 53% 이상 환원되는 것으로 나타났다. [그림 8과 9]에서 나타난 것처럼 ZVI에 의한 Cr[VI]의 환원율은 pH가 낮을수록 증가하였다. ZVI를 비롯한 중금속들은 pH가 낮을수록 용해도가 증가한다고 알려져 있다(Sparks, 1995). 따라서 pH가 낮을수록 ZVI의 산화반응이 증가되고, ZVI와 오염물질의 반응, 즉 ZVI의 산화에 의해 전자와 OH⁻가 많이 발생되어 Cr[VI]의 환원율이 증가하였다고 판단된다. Cr[VI]의 환원율은 J와 PU 모두 pH 변화에 크게 영향을 받았으며, J가 PU보다 효율이 더 좋은 것으로 나타났다.

오염물질의 화학반응속도는 반응에 참여하는 물질의 농도 및 온도, 시간과 같은 요인에 의해 영향을 받는다. 이러한 화학반응속도는 반응기작에 대한 본질적 확증을 제공하는데 중요하다. 따라서 ZVI와 Cr[VI]의 동역학적 상호작용을 충분히 이해하고 시간에 따른 Cr[VI]의 농도를 예측하기 위해서는 이들 반응의 kinetic을 파악해야한다. Kinetic model에는 Zero order, First order, Second order, Parabolic diffusion, Elovich, Power function model 등이 있다(Sparks, 1995). 반응속도식은 일반적으로 반응물 농도의 영향정도를 나타내는 반응차수와 그 비례상수인 반응속도상수를 구함으로써 얻어 질 수 있다. ZVI를 이용한 오염물의 환원반응의 경우 보통 ZVI를 대상 오염물질의 농도에 대하여 당량 이상으로 과잉 처리하여 반응속도식을 오염물질의 농도에 대한 함수로만 나타내는

것이 일반적이다(Ponder et al., 2000). 이때 반응차수는 오염물농도의 변화에 따른 반응속도의 변화곡선을 이용하여 얻어지는데, ZVI를 이용한 유기화합물의 환원분해의 경우 반응속도식은 대부분 오염물질의 농도에 대해 1차식으로 나타나는 것으로 알려져 있다. 따라서, 본 연구에서는 first order kinetic model 식 [(1)과 (2)]을 적용시켰으며, first order kinetic model은 시간의 변화에 따른 Cr[VI]의 농도 변화를 반응속도상수(k ; rate constant)로서 표현한 것이며, 식(2)의 양변에 로그를 취하여 직선식을 유도함으로써 산출할 수 있다. [그림 10와 11]은 pH에 따른 rate curve를 보여 주고 있다. 이 그림에서 직선의 기울기는 반응속도상수(k)를 나타내고 있다. J와 PU 모두에서 Cr[VI]의 환원반응속도는 pH가 낮을수록 증가함을 알 수 있고 그 기울기가 일차곡선에 가까운 것으로 미루어 ZVI에 의한 Cr[VI]의 환원반응에서 pH 변화에 따른 Cr[VI]의 농도변화가 1차 반응식으로 해석이 가능한 것으로 생각된다. 이는 ZVI를 이용한 다른 유기화합물의 분해실험결과에서 보여준 바와 일치하고 있어 일반적으로 ZVI에 의한 환원반응은 오염물질의 농도에 대해 1차 반응 특성을 나타내는 것으로 해석된다(Johnson et al., 1996).

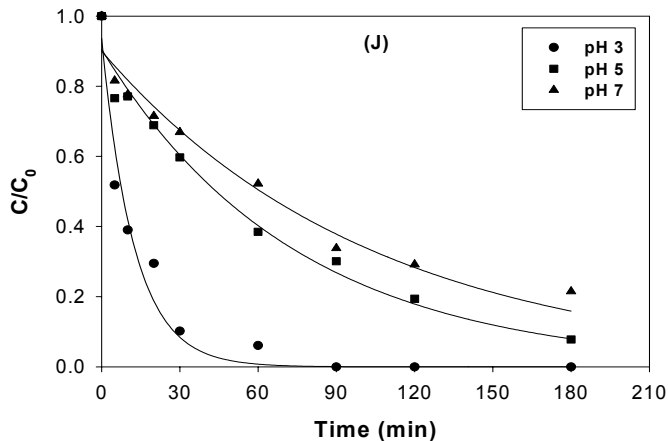


Figure 8. Effects of pH on Cr[VI] reduction by J ZVI with time.

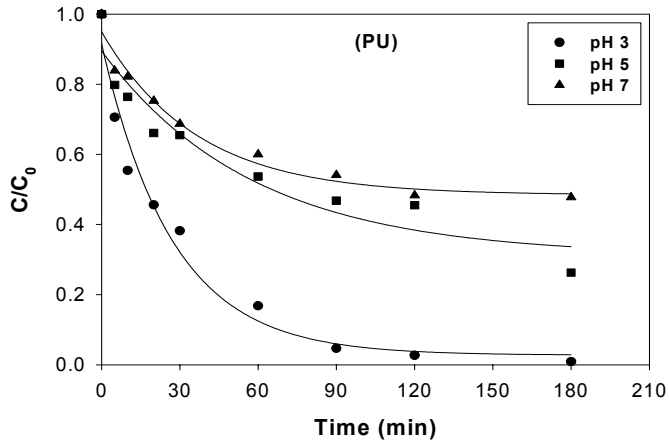


Figure 9. Effects of pH on Cr[VI] reduction by PU ZVI with time.

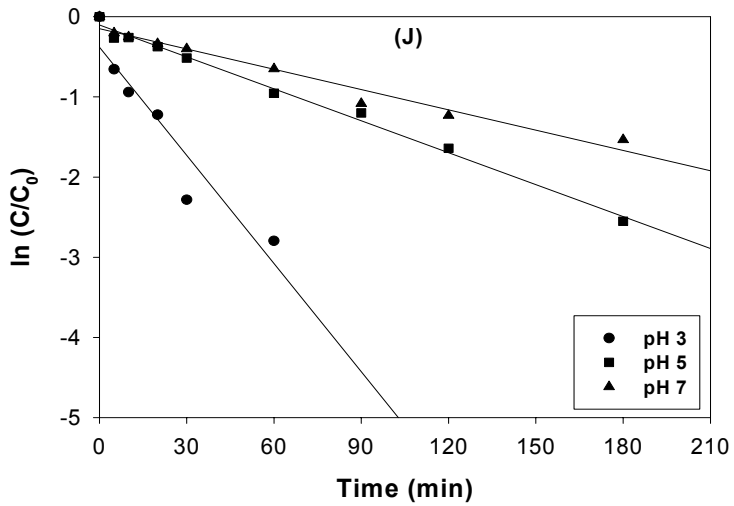


Figure 10. Rate curves of the first-order kinetics of Cr[VI] reduction by J ZVI at various pHs .

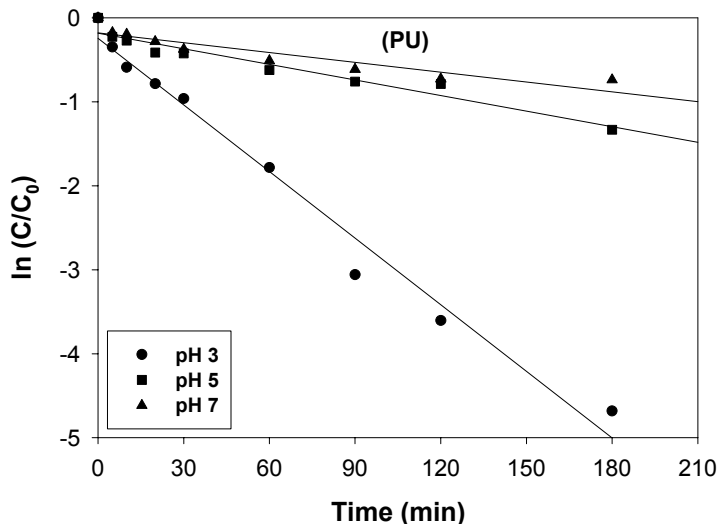


Figure 11. Rate curves of the first-order kinetics of Cr[VI] reduction by PU ZVI at various pHs .

J와 PU의 pH 변화에 따른 rate curve를 앞의 식[(1), (2)]을 이용하여 1차 함수로 나타냈을 때의 관계식은 <표 5>와 같았고, 이 식에서 기울기는 반응속도상수(k)를 나타낸다. <표 5>는 ZVI에 의한 Cr[VI] 환원반응 속도를 kinetic model에 적용하여 산출한 반응속도상수(k)와 유의상관관계(r^2)를 보여주고 있다. 반응속도상수(k)는 회귀방정식의 기울기의 절대값으로서 k 값이 클수록 반응속도가 빠름을 의미한다.

pH에 따른 반응속도상수(k)의 값은 J의 경우, pH 3에서 0.0450min^{-1} , pH 5일 때 0.0133min^{-1} , pH 7일 때 0.0084min^{-1} 로 감소였으며, PU의 경우도 각각 0.0260min^{-1} , 0.0062min^{-1} , 0.0039min^{-1} 로 감소하였다(표 5). 반응속도상수(k)는 J와 PU 모두 pH가 낮을수록 증가하여, 반응이 빠르게 일어남을 알 수 있다. pH에 따른 Cr[VI]의 환원속도는 PU보다 J가 더 빠른 것으로 나타나, 실제 현장 적용시 J가 더 유리할 것으로 판단된다.

Table 5. Linear regression of rate curve at various pHs.

ZVI [†]	pHs	Regression equation	r ²
J	pH 3	Y = -0.0450X - 0.3799	0.8992**
	pH 5	Y = -0.0133X - 0.1035	0.9926***
	pH 7	Y = -0.0084X - 0.1496	0.9660***
PU	pH 3	Y = -0.0264X - 0.2449	0.9814***
	pH 5	Y = -0.0062X - 0.1833	0.9402***
	pH 7	Y = -0.0039X - 0.1795	0.8470**

Y : ln (C/C₀)

X : time (min)

** : significant at P<0.01

*** : significant at P<0.001

† : ZVI concentration treated was 5% (w/v)

J와 PU의 경우 모두 pH 변화가 증가하면 반응속도상수(k)는 급격히 감소하여 반응이 느리게 진행된다는 것을 알 수 있다. 처리간의 반응속도상수(k)의 변화 정도를 비교하기 위하여 처리간 반응속도상수(k)의 변화 폭 기울기를 계산한 결과, pH 3에서 5로 증가할 때의 반응속도상수의 감소 폭(기울기=0.016)이 pH 5에서 7로 증가할 때의 반응속도상수의 감소 폭(기울기=0.002)보다 더 크게 나타났다. 결과에서 나타난 것처럼 pH가 3에서 5로 증가할 경우 반응속도상수(k)는 급격히 감소하였고, pH가 5에서 7로 증가할 때는 어느 정도의 감소는 있지만, 그 감소정도가 작은 것으로 나타났다. 이것은 ZVI의 산화반응과 관련된 것으로 사료된다. ZVI를 비롯한 대부분의 중금속의 용해도는 반응용액의 pH가 5와 7로 증가하면 급격히 감소하므로 ZVI의 산화 반응이 감소할 것이다. 또한, ZVI의 산화반응은 표면에서 일어나는 것으로 ZVI과 오염물질의 반응이 ZVI의 표면에서 발생하며 이에 의하여 생성되는 산화물 혹은 오염물질의 환원생성물이 ZVI 표면의 반응성이 있는 지역(reactive site)에 침전될 경우, ZVI이 반응성을 잃게 될 수 있다고 알려져 있다(EPA, 1998).

ZVI에 의한 유기화합물의 환원에서 가장 중요한 변수는 반응이 발생하는 ZVI의 표면적으로 알려져 있다(최 등, 1999b; EPA, 1998; Johnson et al., 1996). 앞서 구한 반응속도상수를 측정 1차 반응상수(k_{obs})라 부르며, 식(8)에 의하여 ZVI의 표면적에 대하여 표준화(normalize)한 반응속도상수를 특정 반응상수(k_{SA} ; specific reaction rate constant)라 한다(EPA, 1998; Johnson et al., 1996).

$$k_{obs} = k_{SA} \times a_s \times P_m = k_{SA} \times P_a \quad (8)$$

k_{obs} : observed first order rate constant (time^{-1})

k_{SA} : specific reaction rate constant ($\text{time}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ L}$)

a_s : the specific surface area of ZVI ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)

P_m : mass concentration of ZVI (g L^{-1} of solution)

P_a : the surface area concentration of ZVI ($\text{m}^2 \text{ L}^{-1}$ of solution)

측정 반응상수(k_{obs})는 반응조건의 영향뿐만 아니라 반응속도에 대한 용액 중 철의 비표면적 크기의 영향을 포함한 상수이다. 따라서, ZVI의 표면적에 대하여 반응속도상수를 표준화함으로써, 타 연구와의 비교가 가능하며, 실제 현장 적용시 환경조건에 따른 ZVI의 반응성 차이를 최소화하기 위해 비표면적이 큰 ZVI를 이용하여 반응속도를 높임과 동시에 ZVI의 처리량을 줄이고 그 처리조건에 맞는 적정처리량을 예측하여 보다 경제성 있는 처리공정을 설계할 수 있다.

<표 6>은 pH에 따른 측정 반응속도상수(k_{obs})를 ZVI의 표면적에 대하여 표준화한 특정 반응상수(k_{SA})를 나타낸 것이다. 본 실험에 사용한 ZVI의 비표면적은 J의 경우 $0.065 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이며, PU의 경우 $0.055 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이었다(표 4). 용액에 처리한 ZVI의 양이 5%(w/v)이므로, 용액 중 ZVI의 표면적의 농도(ρ_a)는 J와 PU가 각각 $3.25, 2.75 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$ 이다. 따라서 특정 반응상수(k_{SA})는 J의 경우 pH가 3, 5, 7로 증가할수록 각각 $0.0139, 0.0041, 0.0026 \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ L}$ 로 감소하였으며, PU의 경우도 각각 $0.0096, 0.0023, 0.0014 \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ L}$ 로 pH가 증가할수록 감소하였다(표 6).

또한, 특정 반응상수(k_{SA})를 이용하면 반응속도에 미치는 ZVI의 영향을 고

려하여 반응조건에 따른 ZVI의 반응성 차이와 실제 반응에 참여하는 ZVI의 효과를 효율적으로 설명할 수 있다. 측정 반응속도상수(k_{obs})로 J와 PU의 반응속도를 비교해 보면, J의 경우 pH 3에서 PU보다 약 1.7배 정도 반응속도가 빠른 것으로 나타났으나, ZVI의 표면적을 고려한 특정반응속도상수(k_{SA})로 비교하였을 경우, 약 1.4배 정도가 빠른 것으로 나타났다.

Table 6. Specific reaction rate constants(k_{SA}) derived from k_{obs} and ρ_a .

ZVI [†]	pHs	$k_{obs}(\text{min}^{-1})$	$\rho_a(\text{m}^2 \text{L}^{-1})$	$k_{SA}(\text{min}^{-1} \text{m}^{-2} \text{L})$
J	pH 3	0.0450	3.25	0.0139
	pH 5	0.0133	3.25	0.0041
	pH 7	0.0084	3.25	0.0026
PU	pH 3	0.0264	2.75	0.0096
	pH 5	0.0062	2.75	0.0023
	pH 7	0.0039	2.75	0.0014

† : ZVI concentration treated was 5% (w/v)

k_{obs} : observed first order rate constant (time^{-1})

k_{SA} : specific reaction rate constant ($\text{time}^{-1} \text{m}^{-2} \text{L}$)

ρ_a : the surface area concentration of ZVI ($\text{m}^2 \text{L}^{-1}$ of solution)

주어진 반응에서 한 특정한 오염물질에 대한 반감기(half-life; $t_{1/2}$)는 그 오염물의 농도가 반으로 감소하는데 소요되는 시간으로 반감기가 짧을수록 오염물질의 정화기술은 효율적인 것으로 평가할 수 있다. Kinetic model에서 구한 반응속도상수를 식(9)에 적용하여 ZVI에 의한 Cr[VI] 환원반응으로 인해 Cr[VI]의 농도가 1/2로 감소하는데 소요되는 시간, 즉 Cr[VI]의 환원 반감기($t_{1/2}$)를 계산할 수 있다. 본 연구에서는 first order kinetic model을 도입하여 Cr[VI]의 환원 반감기($t_{1/2}$)를 산출하여 pH 효과에 따른 반감기의 차이를 비교 평가하였다.

$$t_{1/2} = \ln 2/k = 0.693/k \quad (9)$$

<표 7>은 ZVI에 의한 Cr[VI] 환원반응에서 pH 변화에 따른 Cr[VI]의 환원 반감기($t_{1/2}$)를 비교한 것이다. J의 경우 pH가 3일 때 Cr[VI]의 환원 반감기($t_{1/2}$)는 15.4min으로 pH 5와 7일 때 보다 각각 3.5배, 5.6배 짧은 것으로 나타났다. PU의 경우도 pH가 3일 때 Cr[VI]의 환원 반감기($t_{1/2}$)는 26.7min으로 pH 5와 7일 때 보다 각각 4.3배, 6.4배 짧은 것으로 나타났다(표 7). 반응용액의 pH가 낮을수록 Cr[VI]의 반감기가 짧게 나타나, Cr[VI]의 환원 반응이 빠르게 일어남을 알 수 있었으며, J가 PU보다 Cr[VI] 환원반응에 더 효율적인 것으로 판단된다.

투수성 반응벽체(PRB)를 이용하여 오염물질의 농도를 최대허용기준(Maximum Contaminant Level; MCL)이하로 낮출 때 반감기를 알면 오염물질의 체류시간(residence time)은 쉽게 구할 수 있다. 이는 오염물질의 정화 목표농도까지 걸리는 시간을 산출할 수 있어 처리공정에 중요한 자료가 될 수 있을 것으로 사료된다.

Table 7. Changes in half-life at different pHs.

ZVI [†]	pHs	half-life [$t_{1/2}$] (min)
J	pH 3	15.4
	pH 5	53.3
	pH 7	86.6
PU	pH 3	26.7
	pH 5	115.5
	pH 7	173.0

†: ZVI concentration treated was 5% (w/v)

2) ZVI 처리농도의 영향

동일한 초기 Cr[VI]의 농도에 대하여 ZVI의 처리농도가 수용액 중 Cr[VI] 환원반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 ZVI의 농도를 1%, 3%,

5%(w/v)로 처리 한 후 Cr[VI]의 농도변화를 조사하였다. [그림 12와 13]은 ZVI의 처리농도에 따른 Cr[VI]의 농도변화를 나타낸 것이다. ZVI의 처리농도가 1%(w/v)일 때 J의 경우 반응 180분 동안 Cr[VI]의 99%가 환원되었으며, PU의 경우는 약 79% 이상 환원되는 것으로 나타났다. ZVI의 처리농도가 3%(w/v)로 증가하였을 경우, J는 반응을 시작한 후 120분내에 Cr[VI]의 100%가 환원되었으며, PU의 경우는 반응 180분 동안 Cr[VI]의 약 98% 이상 환원되는 것으로 나타났다. ZVI의 처리농도가 5%(w/v)일 때 J의 경우 반응을 시작한 후 90분내에 Cr[VI]의 100%가 환원되었으며, PU의 경우는 약 95% 이상 환원되는 것으로 나타났다. [그림 12와 13]에서 나타난 것처럼 ZVI의 처리농도가 증가할수록 ZVI에 의한 Cr[VI]의 환원율은 증가하였다.

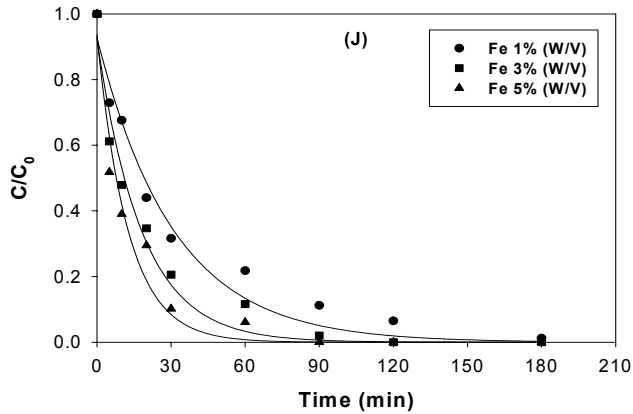


Figure 12. Effects of ZVI concentration on Cr[VI]reduction by J ZVI with time.

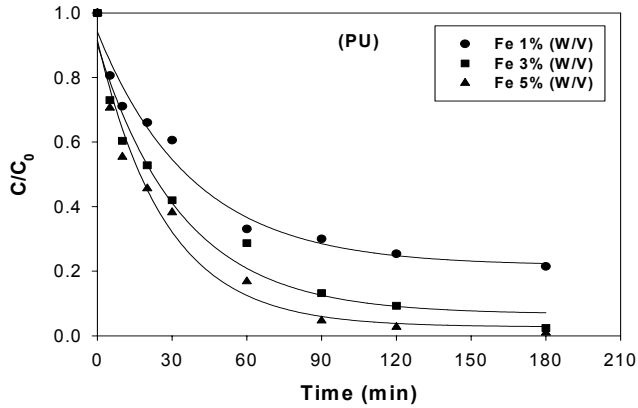


Figure 13. Effects of ZVI concentration on Cr[VI] reduction by PU ZVI with time.

이와 같은 결과는 ZVI를 이용한 TNT의 환원에서와 같이 첨가한 ZVI의 양이 증가함에 따라 반응속도는 빨라진다는 결과와 동일하게 나타났다(배, 2000). Cr[VI] 환원반응에서 ZVI의 처리농도에 영향을 받는다는 것은 ZVI의 처리농도가 증가할수록 ZVI의 산화반응이 증가되고, ZVI의 오염물질과의 반응에서 살펴본 것처럼 전자와 OH가 많이 발생되어 Cr[VI]의 환원율이 증가하였다고 판단된다. Cr[VI]의 환원율은 J와 PU 모두 ZVI의 처리농도에 크게 영향을 받았으며, J가 PU보다 효율이 더 좋은 것으로 나타났다.

[그림 14과 15]는 ZVI의 처리농도에 따른 rate curve를 보여 주고 있다. 이 그림에서 직선의 기울기는 반응속도상수(k)를 나타내고 있다. ZVI의 처리농도가 증가할수록 Cr[VI]의 환원 반응 속도는 증가하였고, 그 기울기가 일차곡선에 가까운 것으로 미루어 ZVI에 의한 Cr[VI]의 환원반응에서 ZVI의 처리농도에 따른 Cr[VI]의 농도변화는 1차 반응식으로 해석이 가능한 것으로 생각된다. 이는 ZVI를 이용한 TCE나 CCl_4 , NB(nitrobenzene) 등의 다른 유기화합물의 분해실험결과에서 보여준바와 일치하고 있어 일반적으로 ZVI에 의한 환원 반응은 오염물질의 농도에 대해 1차 반응 특성을 나타내는 것으로 해석된다(Johnson et al., 1996). ZVI의 처리농도에 따른 Cr[VI] 환원 반응속도의 변화를 first order kinetic model에 적용함으로써, ZVI에 의한 Cr[VI] 환원 반응을 효과적으로 예측할 수 있다.

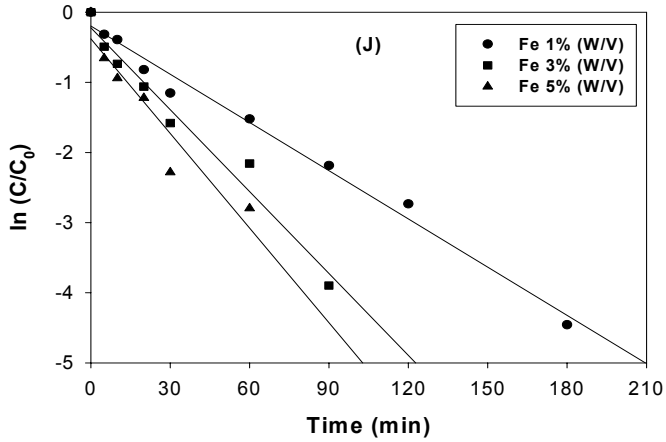


Figure 14. Rate curves of the first-order kinetics of Cr[VI] reduction by J ZVI at various ZVI concentrations.

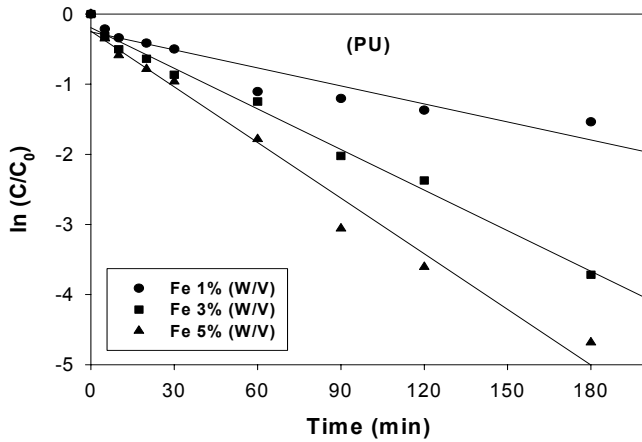


Figure 15. Rate curves of the first-order kinetics of Cr[VI] reduction by PU ZVI at various ZVI concentrations.

J와 PU의 rate curve를 앞의 식[(1)과 (2)]를 이용하여 1차 함수로 나타냈을 때의 관계식은 <표 8>과 같았고, 이 식에서 기울기는 반응속도상수(k)를 나타낸다. <표 8>은 ZVI에 의한 Cr[VI] 환원 반응속도를 first order kinetic

model에 적용하여 산출한 반응속도상수(k)와 유의상관관계(r^2)를 보여주고 있다. 반응속도상수(k)는 회귀방정식의 기울기의 절대값으로서 k 값이 클수록 반응속도가 빠름을 의미한다. ZVI 처리농도에 따른 반응속도상수(k)의 변화는 J의 경우, ZVI 처리농도가 1%, 3%, 5%로 증가할 때 반응속도상수는 각각 0.0229min^{-1} , 0.0389min^{-1} , 0.0450min^{-1} 로 증가하였으며, PU의 경우도 각각 0.0086min^{-1} , 0.0193min^{-1} , 0.0264min^{-1} 로 증가하였다(표 8). J와 PU 모두 ZVI 처리농도가 증가할수록 반응속도상수(k)는 증가하여 반응이 빠르게 일어남을 알 수 있다. Cr[VI]의 환원속도는 PU 보다 J가 더 빠른 것으로 나타났다. J와 PU의 경우 모두 ZVI의 처리농도가 증가하면 반응속도상수는 증가하여 반응이 빠르게 진행 된다는 것을 알 수 있다.

Table 8. Linear regression of rate curve at various ZVI concentrations.

ZVI	ZVI concentrations(w/v)	Regression equation	r^2
J	ZVI 1%	$Y = -0.0229X - 0.1978$	0.9870 ^{***}
	ZVI 3%	$Y = -0.0389X - 0.2219$	0.9706 ^{***}
	ZVI 5%	$Y = -0.0450X - 0.3799$	0.8992 ^{***}
PU	ZVI 1%	$Y = -0.0086X - 0.2531$	0.8846 ^{***}
	ZVI 3%	$Y = -0.0193X - 0.1944$	0.9908 ^{***}
	ZVI 5%	$Y = -0.0264X - 0.2449$	0.9814 ^{***}

Y : $\ln(C/C_0)$

X : time (min)

** : significant at $P < 0.01$

*** : significant at $P < 0.001$

처리농도간의 반응속도상수의 변화 정도를 비교하기 위하여 처리농도간 반응속도상수 증가폭의 기울기를 계산한 결과 J의 경우, 처리농도가 1%에서 3%로 증가할 때의 반응속도상수의 증가폭(기울기=0.008)이 3%에서 5%로 증가할 때의 반응속도상수의 증가폭(기울기=0.003)보다 더 크게 나타났다. PU의 경우, 처리농도가 1%에서 3%로 증가할 때의 반응속도상수의 증가폭(기울기=0.005)이 3%에서 5%로 증가할 때의 반응속도상수의 증가폭(기울기=0.003)보다 더 크게 나타났다. 반응속도상수(k_{obs})는 수용액 중 ZVI의 농도가 1%에서 3%로 증가함에

따라 어느 정도 증가하는 경향을 보여주다가 3%에서 5%로 증가하는 구간에서는 기울기가 작아져 직선으로 비례하는 1차 관계식은 보여주지 않음을 알 수 있다. 이것은 주어진 Cr[VI]의 농도에 대해 한계점 이상의 초과 ZVI의 비율은 실제 반응에 크게 영향을 미치지 않음을 나타낸다고 볼 수 있다. 위의 결과를 다시 정리하면 주어진 Cr[VI]의 농도에 대해 ZVI의 어느 일정 농도이하에서 반응속도상수 (k_{obs})는 반응에 참여하는 ZVI의 농도, 즉 처리농도에 대하여 비례관계에 있다. 주어진 Cr[VI]의 농도에 대하여 실제 반응에 참여하는 ZVI은 어느 적정 투입량 이상에서는 그 반응의 정도가 크게 차이가 나지 않으므로 실제 현장 적용시 ZVI의 투입량을 줄이고 그 처리조건에 맞는 적정 처리량을 찾음으로써 과도한 ZVI의 사용을 방지하여 보다 경제성 있는 처리 공정을 설계할 수 있을 것이다.

앞서 구한 측정 1차 반응상수를 식(8)에 적용하여 ZVI의 표면적에 대하여 표준화(normalize)한 특정 반응속도상수(k_{SA})를 <표 9>에 나타내었다. 본 실험에 사용한 ZVI의 비표면적은 J의 경우 $0.065\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 이며, PU의 경우 $0.055\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 이었으며, 용액에 처리한 ZVI의 농도가 각각 1%, 3%, 5%이므로, 용액 중 ZVI의 표면적의 농도(ρ_a)는 J의 경우 각각 $0.65, 1.95, 3.25\text{m}^2\text{L}^{-1}$ 였으며, PU는 각각 $0.55, 1.65, 2.75\text{m}^2\text{L}^{-1}$ 였다. Johnson 등(1996)은 측정 반응상수(k_{obs})를 표면적의 농도(ρ_a)에 대하여 회귀방정식을 유도할 때 기울기는 특정 반응상수(k_{SA})와 같다고 보고하였다. [그림 16과 17]은 표면적의 농도(P_a)에 대한 측정 반응상수(k_{obs})와의 상관관계를 나타낸 것이다. 측정 반응상수(k_{obs})는 ZVI의 처리농도가 증가함에 따라 증가하였으며, 측정 반응상수(k_{obs})와 표면적의 농도(P_a)와의 회귀분석 결과식은 다음과 같았다[식 (10), (11)].

$$J : k_{obs} = 0.0085 \times \text{표면적의 농도}(P_a), r^2 = 0.9373 \quad (10)$$

$$PU : k_{obs} = 0.0081 \times \text{표면적의 농도}(P_a), r^2 = 0.9865 \quad (11)$$

따라서 J와 PU의 표면적 증가에 따른 특정 반응속도상수(k_{SA})값은 회귀방정식의 기울기인 $0.0085, 0.0081\text{min}^{-1}\text{m}^{-2}\text{L}$ 였다.

Table 9. Specific reaction rate constants derived from the relationship between k_{obs} and P_a .

ZVI	ZVI concentration(w/v)	$k_{\text{obs}}(\text{min}^{-1})$	$P_a(\text{m}^2 \text{ L}^{-1})$	$k_{\text{SA}}(\text{min}^{-1}\text{m}^{-2}\text{L})$
J	ZVI 1%	0.0229	0.65	0.0085 ($r^2=0.9373$)
	ZVI 3%	0.0389	1.95	
	ZVI 5%	0.0450	3.25	
PU	ZVI 1%	0.0086	0.55	0.0081 ($r^2=0.9865$)
	ZVI 3%	0.0193	1.65	
	ZVI 5%	0.0264	2.75	

k_{obs} : observed first order rate constant (time^{-1})

k_{SA} : specific reaction rate constant ($\text{time}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ L}$)

ρ_a : the surface area concentration of ZVI ($\text{m}^2 \text{ L}^{-1}$ of solution)

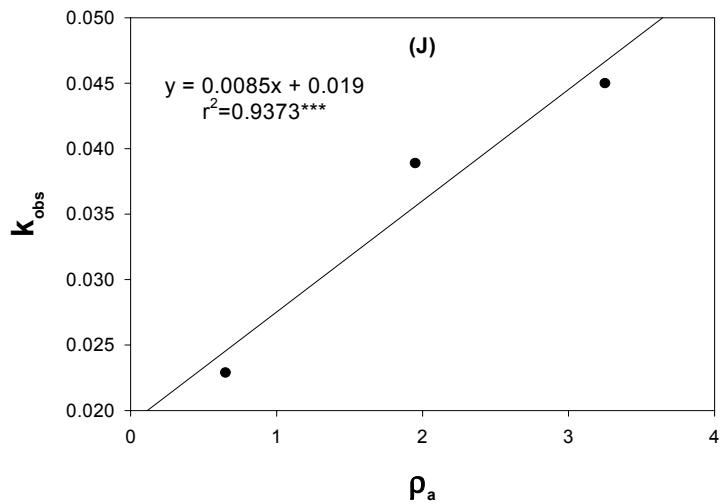


Figure 16. Relationship between observed rate constants (k_{obs}) and surface area concentration (P_a) at J ZVI treatment.

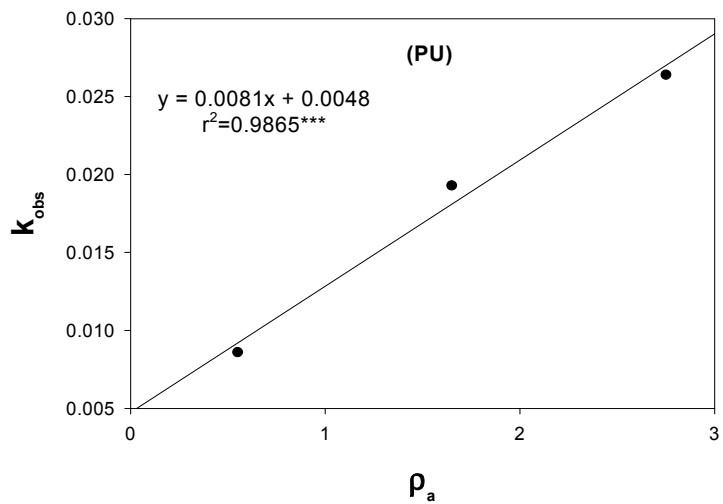


Figure 17. Relationship between observed rate constants (k_{obs}) and surface area concentration (P_a) at PU ZVI treatment.

<표 10>은 ZVI의 처리농도에 따른 환원되는 Cr[VI]의 반감기($t_{1/2}$)를 first order kinetics를 도입하여 식(21)에 적용한 것이다. J의 경우 ZVI을 5% 처리하였을 때 Cr[VI]의 환원 반감기($t_{1/2}$)는 15.4min으로 ZVI을 1%와 3% 처리하였을 때 보다 각각 1.95배, 1.16배 짧은 것으로 나타났다. PU의 경우도 ZVI을 5% 처리하였을 때 Cr[VI]의 환원 반감기($t_{1/2}$)는 26.7min으로 ZVI 1%와 3%일 때 보다 각각 2.88배, 1.37배 짧은 것으로 나타났다. ZVI의 처리농도가 증가할수록 Cr[VI]의 환원 반감기가 짧게 나타나, Cr[VI]의 환원 반응이 빠르다는 것을 알 수 있었으며, J가 PU보다 Cr[VI] 환원반응에 더 효율적인 것으로 판단된다.

Table 10. Changes in half-life at different ZVI concentration.

ZVI [†]	ZVI concentration(w/v)	half-life [$t_{1/2}$] (min)
J	ZVI 1%	30.1
	ZVI 3%	17.8
	ZVI 5%	15.4
PU	ZVI 1%	77.0
	ZVI 3%	36.5
	ZVI 5%	26.7

† : ZVI concentration treated was 5% (w/v)

3) 초기 Cr[VI]의 농도 영향

동일한 ZVI의 처리농도에 대하여 초기 Cr[VI]의 농도가 수용액 중 Cr[VI]의 환원반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 초기 Cr[VI]의 농도를 각각 1, 3, 5mM로 처리 한 후 시간에 따른 Cr[VI]의 농도변화를 조사하였다. [그림 18 과 19]는 초기 Cr[VI]의 농도 변화에 따른 시간별 Cr[VI]의 농도변화를 나타낸 것이다. 초기 Cr[VI]의 농도가 1mM일 때 J의 경우 반응을 시작한 후 90분내에 Cr[VI]의 100%가 환원되었으며, PU의 경우는 약 96% 이상 환원되는 것으로 나타났다. 초기 Cr[VI]의 농도가 3mM로 증가하였을 경우, J는 반응 180분 동안

Cr[VI]의 65%가 환원되었으며, PU의 경우는 약 52% 이상 환원되는 것으로 나타났다. 초기 Cr[VI]의 농도가 5mM로 증가하였을 때 J의 경우 반응 180분 동안 Cr[VI]의 40%가 환원되었으며, PU의 경우는 Cr[VI]의 약 29% 이상 환원되는 것으로 나타났다.

초기 Cr[VI]의 농도가 증가할수록 ZVI에 의한 Cr[VI]의 환원율은 감소하였다(그림 18과 19). 이런 결과는 ZVI의 capacity에 관한 문제로서 ZVI에 의해 환원될 수 있는 Cr[VI]의 양이 제한되기 때문에 일정농도 이상에서는 ZVI의 Cr[VI] 환원capacity를 초과하므로 반응이 완전히 이루어지지 않은 것으로 판단된다. Cr[VI]의 환원율은 J와 PU 모두 ZVI의 처리농도에 영향을 받았으며, J가 PU보다 환원효율이 더 좋은 것으로 나타났다.

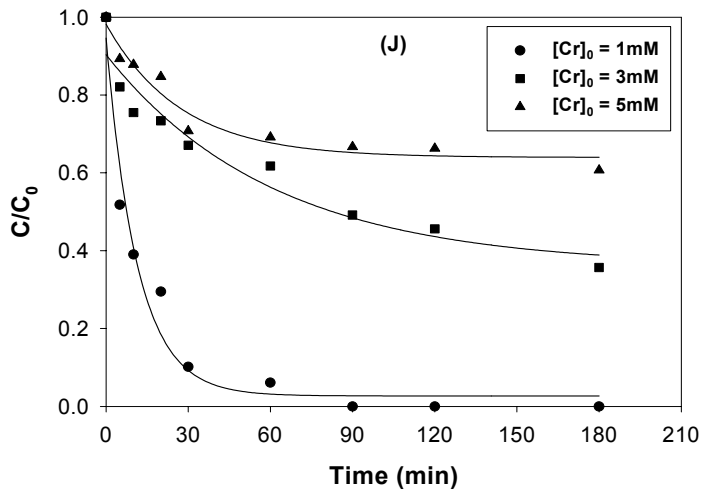


Figure 18. Effects of initial Cr[VI] concentration on Cr[VI] reduction by J ZVI with time.

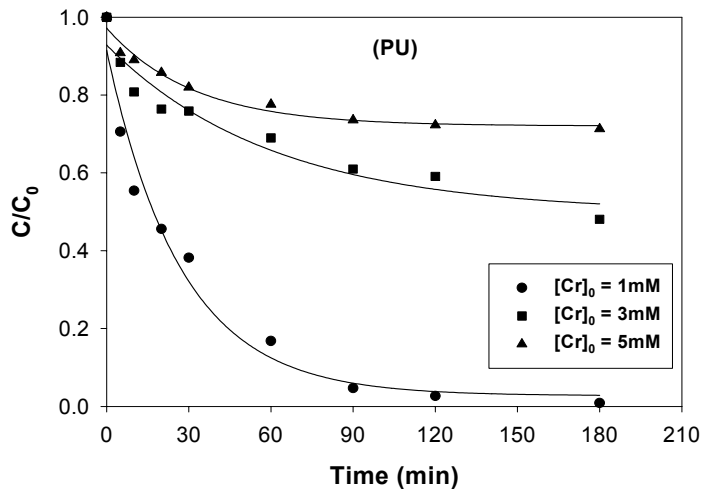


Figure 19. Effects of initial Cr[VI] concentration on Cr[VI] reduction by PU ZVI with time.

[그림 20과 21]은 초기 Cr[VI]의 농도에 따른 Cr[VI]의 농도변화를 first order kinetic model에 적용한 rate curve를 나타내고 있다. 이 그림에서 직선의 기울기는 반응속도상수(k)를 나타내고 있으며, 초기 Cr[VI]의 농도가 감소할수록 Cr[VI]의 환원반응속도는 증가함을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 Cr[VI]의 환원을 위한 ZVI의 capacity와 관련 있다. 왜냐하면, ZVI의 단위 g당 환원시킬 수 있는 Cr[VI]의 양은 제한되어 있기 때문이다. Cr[VI]의 농도가 어느 일정 농도 이하로 존재하면 ZVI에 의해 매우 빨리 환원될 수 있다고 판단된다. 따라서 현장 적용시 Cr[VI]의 농도에 맞는 ZVI의 적정 처리조건을 결정할 수 있어 경제성과 시간의 낭비를 방지할 수 있다.

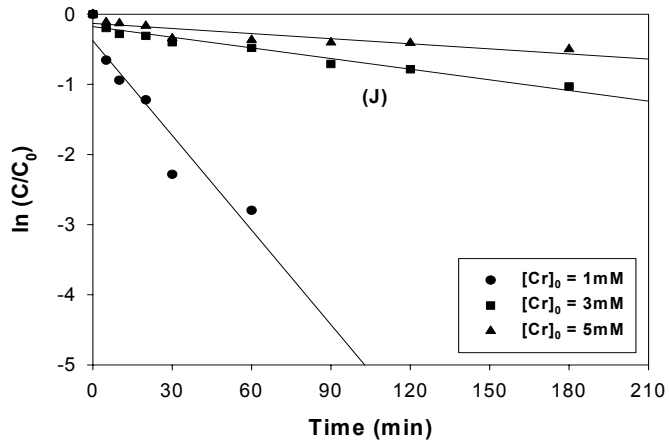


Figure 20. Rate curves of the first-order kinetics of Cr[VI] reduction by J ZVI at various initial Cr[VI] concentrations.

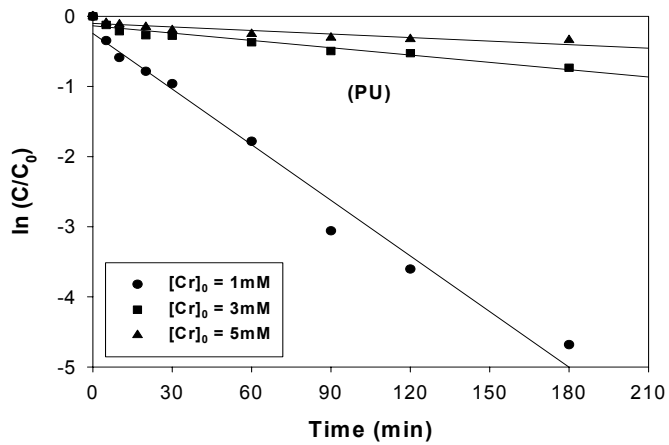


Figure 21. Rate curves of the first-order kinetics of Cr[VI] reduction by PU ZVI at various initial Cr[VI] concentrations.

초기 Cr[VI]의 농도에 따른 Cr[VI] 환원반응속도의 변화를 first order kinetic model에 적용함으로써, ZVI에 의한 Cr[VI] 환원 반응에 초기크롬의 농도가 미치는 영향을 효과적으로 예측할 수 있다.

<표 11>은 ZVI에 의한 Cr[VI] 환원 반응속도를 first order kinetic model에 적용하여 산출한 반응속도상수(k)와 유의상관관계(r^2)를 보여주고 있다. 초기 Cr[VI]의 농도가 1, 3, 5mM로 증가할 때 J의 반응속도상수(k)변화는 각각 0.045, 0.0051, 0.0024min⁻¹로 감소하였으며, PU의 경우도 각각 0.0264, 0.0035, 0.0017 min⁻¹로 감소하였다(표 11).

J와 PU 모두 초기크롬의 농도가 감소할수록 반응속도상수(k)는 증가하여 반응이 빠르게 일어남을 알 수 있다. Cr[VI]의 환원속도는 PU 보다 J가 더 빠른 것으로 나타났다.

Table 11. Linear regression of rate curve at various initial Cr[VI] concentrations.

ZVI [†]	Cr[VI] concentration	Regression equation	r ²
J	1mM	Y = -0.0051X - 0.1758	0.9404 ^{***}
	3mM	Y = -0.0035X - 0.1344	0.9229 ^{***}
	5mM	Y = -0.0084X - 0.1496	0.9660 ^{***}
PU	1mM	Y = -0.0264X - 0.2449	0.9814 ^{***}
	3mM	Y = -0.0062X - 0.1833	0.9402 ^{***}
	5mM	Y = -0.0039X - 0.1795	0.8470 ^{**}

Y : ln (C/C₀)

X : time (min)

** : significant at P<0.01

*** : significant at P<0.001

† : ZVI concentration treated was 5%(w/v)

처리농도간의 반응속도상수의 변화 정도를 비교하기 위하여 처리농도간 반응속도상수 증가폭의 기울기를 계산한 결과 J의 경우, 처리농도가 1mM에서 3mM로 증가할 때의 반응속도상수의 감소 폭(기울기=0.02)이 3mM에서 5mM로

증가할 때의 반응속도상수의 감소 폭(기율기=0.001)보다 더 크게 나타났다. PU의 경우, 처리농도가 1mM에서 3mM로 증가할 때의 반응속도상수의 감소 폭(기율기=0.01)이 3mM에서 5mM로 증가할 때의 반응속도상수의 감소 폭(기율기=0.0009)보다 더 크게 나타났다. 반응속도상수(k_{obs})는 수용액 중 초기크롬의 농도가 1mM에서 3mM로 증가함에 따라 급격히 감소하다가 3mM에서 5mM로 증가하는 구간에서는 기율기가 작아져 직선으로 비례하는 1차 관계식은 보여주지 않음을 알 수 있다. 이것은 주어진 ZVI의 농도가 어느 한계점 이상의 초과 Cr[VI]의 농도에는 실제 반응에 크게 영향을 주지 않음을 나타낸다고 볼 수 있다. 일정한 ZVI의 농도가 실제 반응에 영향을 줄 수 있는 Cr[VI]의 농도는 어느 적정량으로 한계가 있으므로 실제 현장 적용시 초기 Cr[VI]의 농도에 따라 ZVI의 적정 처리량과 처리 공정이 다르게 된다.

앞서 구한 측정 1차 반응상수(k_{obs})를 식(8)에 의하여 ZVI의 표면적에 대하여 표준화(normalize)한 특정 반응속도상수(specific reaction rate constant)를 <표 12>에 나타내었다. 본 실험에 사용한 ZVI의 비표면적은 J의 경우 $0.065\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 이며, PU의 경우 $0.055\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 이었다(표 3). 용액에 처리한 ZVI의 농도가 5%(w/v)이므로, 용액 중 ZVI의 표면적의 농도(ρ_a)는 J와 PU가 각각 3.25, 2.75 m^2L^{-1} 이다. 따라서 특정 반응 상수(k_{SA})는 J의 경우 초기 Cr[VI]의 농도가 1, 3, 5mM로 증가할수록 각각 0.0138, 0.0016, 0.0007 $\text{min}^{-1}\text{m}^{-2}\text{L}$ 로 감소하였으며, PU의 경우도 각각 0.0096, 0.0013, 0.0006 $\text{min}^{-1}\text{m}^{-2}\text{L}$ 로 초기 Cr[VI]의 농도가 증가할수록 감소하였다(표 12).

Table 12. Specific reaction rate constants derived from k_{obs} and ρ_a .

ZVI	Cr[VI]	$k_{obs}(\text{min}^{-1})$	$\rho_a(\text{m}^2\text{L}^{-1})$	$k_{SA}(\text{min}^{-1}\text{m}^{-2}\text{L})$
J	1mM	0.045	3.25	0.0138
	3mM	0.0051	3.25	0.0016
	5mM	0.0024	3.25	0.0007
PU	1mM	0.0264	2.75	0.0096
	3mM	0.0035	2.75	0.0013
	5mM	0.0017	2.75	0.0006

k_{obs} : observed first order rate constant (time^{-1})

k_{SA} : specific reaction rate constant ($\text{time}^{-1}\text{m}^{-2}\text{L}$)

ρ_a : the surface area concentration of ZVI (m^2L^{-1} of solution)

† : ZVI concentration treated was 5% (w/v)

<표 13>은 ZVI에 의한 Cr[VI] 환원반응에서 초기 Cr[VI]의 농도에 따른 Cr[VI]의 환원 반감기($t_{1/2}$)를 비교한 것이다. J의 경우 초기크롬의 농도를 1mM로 처리하였을 때 Cr[VI]의 환원 반감기($t_{1/2}$)는 15.4min으로 크롬의 농도를 3mM과 5mM로 처리하였을 때 보다 각각 9배, 22.5배 짧은 것으로 나타났다. PU의 경우도 크롬의 농도를 1mM 처리하였을 때 Cr[VI]의 환원 반감기($t_{1/2}$)는 26.7min으로 크롬의 농도가 3mM과 5mM일 때 보다 각각 6.49배, 12.98배 짧은 것으로 나타났다. 초기크롬의 농도가 감소할수록 Cr[VI]의 반감기가 짧게 나타나, Cr[VI]의 환원 반응이 빠르다는 것을 알 수 있었으며, J가 PU보다 Cr[VI] 환원반응에 더 효율적인 것으로 판단된다.

Table 13. Changes in half-life at different initial Cr[VI] concentration.

ZVI	Treatment	half-life [$t_{1/2}$] (min)
J	Cr[VI] 1mM	15.4
	Cr[VI] 3mM	138.6
	Cr[VI] 5mM	346.6
PU	Cr[VI] 1mM	26.7
	Cr[VI] 3mM	173.3
	Cr[VI] 5mM	346.6

4) 반응온도의 영향

동일한 조건에 대하여 반응온도가 수용액 중 ZVI에 의한 Cr[VI] 환원반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 반응온도를 15℃, 25℃, 35℃로 각각 다르게 처리한 후 시간별 Cr[VI]의 농도변화를 조사하였다. [그림 22와 23]은 반응온도에 따른 Cr[VI]의 농도변화를 나타낸 것이다. 반응온도가 15℃일 때 J의 경우 반응 180분 동안 Cr[VI]의 100%가 환원되었으며, PU의 경우는 약 95% 이상 환원되는 것으로 나타났다. 반응온도가 25℃로 증가하였을 경우, J는 반응을 시작한 후 90분내에 Cr[VI]의 100%가 환원되었으며, PU의 경우는 반응 180분

동안 Cr[VI]의 약 99% 이상 환원되는 것으로 나타났다. 반응온도가 35℃일 때 J의 경우 반응을 시작한 후 60분내에 Cr[VI]의 100%가 환원되었으며, PU의 경우는 반응 180분 동안 100%가 환원되는 것으로 나타났다.

[그림 22와 23]에서 나타난 것처럼 반응온도가 증가할수록 ZVI에 의한 Cr[VI]의 환원율은 증가하였다. 이와 같은 결과는 일반적으로 반응온도가 증가함에 따라 반응속도와 효율이 증가한다고 알려져 있는 사실과도 같은 경향을 나타내었으며, ZVI을 이용한 다른 유기화합물의 분해실험결과에서 보여준 바와 일치하고 있다(Johnson et al., 1996). ZVI에 의한 Cr[VI]의 환원율은 J와 PU 모두 수용액의 반응온도에 영향을 받았으며, J가 PU보다 효율이 더 좋은 것으로 나타났다.

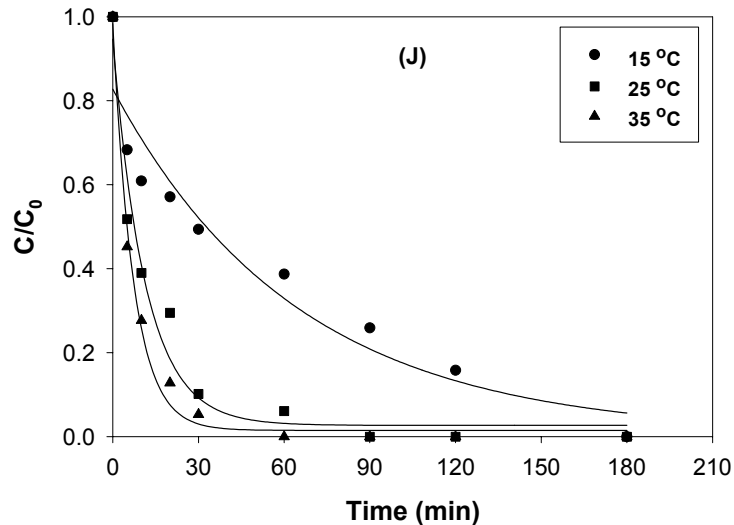


Figure 22. Effects of temperature on Cr[VI] reduction by J ZVI with time.

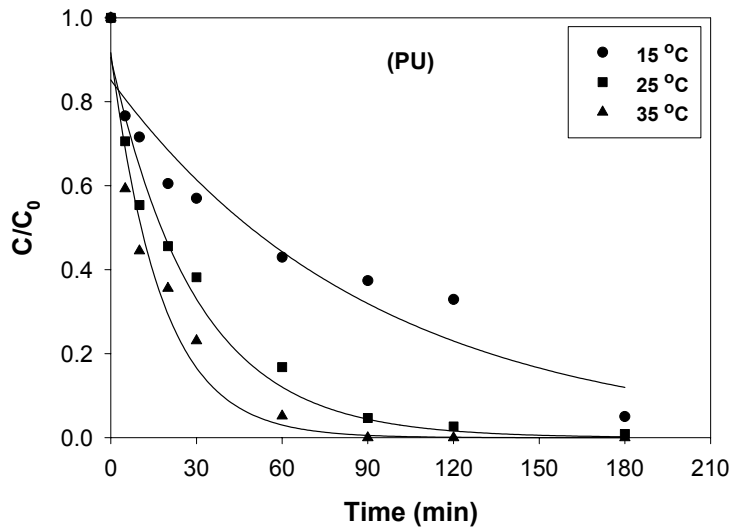


Figure 23. Effects of temperature on Cr[VI] reduction by PU ZVI with time.

[그림 24와 25]는 반응온도에 따른 Cr[VI]의 농도변화를 first order kinetic model에 적용한 rate curve를 보여 주고 있다. 이 그림에서 직선의 기울기는 반응속도상수(k)를 나타내고 있다. 결과에서 보듯이 반응온도가 증가할수록 Cr[VI]의 환원 반응 속도는 증가함을 알 수 있고 그 기울기가 일차곡선에 가까운 것으로 미루어 다른 조건과 마찬가지로 ZVI에 의한 Cr[VI]의 환원반응에 온도가 영향을 미치는 경우 1차 반응식으로 해석이 가능한 것으로 생각된다. 따라서 앞의 여러 조건들의 결과를 살펴보면 일반적으로 ZVI에 의한 환원 반응은 오염물질의 농도에 대해 1차 반응 특성을 나타내는 것으로 해석된다.

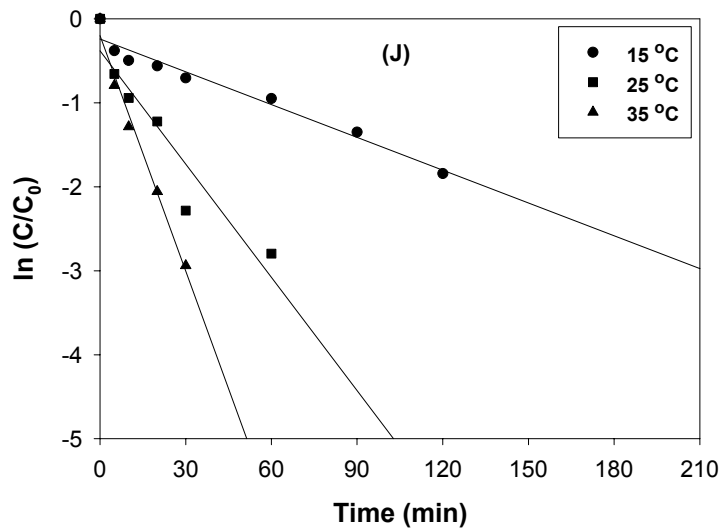


Figure 24. Rate curves of the first-order kinetics of Cr[VI] reduction by J ZVI at various temperature.

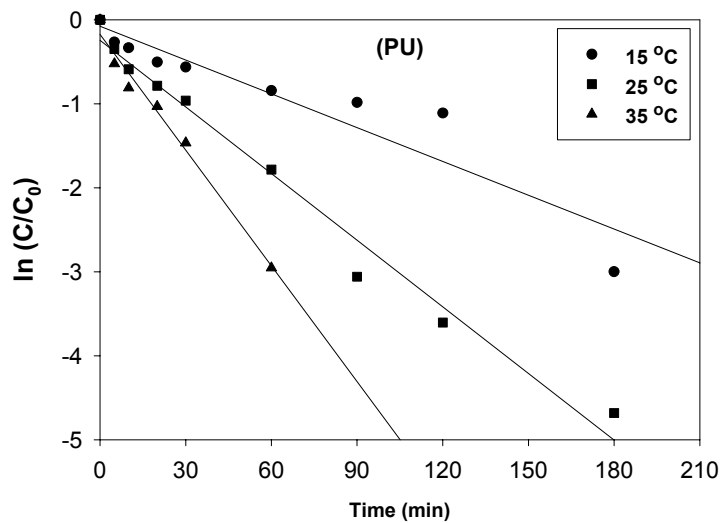


Figure 25. Rate curves of the first-order kinetics of Cr[VI] reduction by PU ZVI at various temperature.

<표 14>는 각 온도에서 ZVI에 의한 Cr[VI] 환원 반응속도를 first order kinetic model에 적용하여 반응속도상수(k)와 유의상관관계(r^2)를 보여주고 있다. 반응속도상수(k)는 회귀방정식의 기울기의 절대값으로서 k 값이 클수록 반응속도가 빠름을 의미한다.

반응온도에 따른 반응속도상수(k)의 변화는 J의 경우, 반응온도가 15°C, 25°C, 35°C로 증가할 때 각각 0.0130, 0.0450, 0.0934min⁻¹로 증가하였으며, PU의 경우도 각각 0.0134, 0.0264, 0.0459min⁻¹로 증가하였다(표 14). J와 PU 모두 반응온도가 증가할수록 반응속도상수(k)는 증가하여 반응이 빠르게 일어남을 알 수 있다. Cr[VI]의 환원속도는 PU 보다 J가 더 빠른 것으로 나타났다.

자연상태에서의 온도는 실내 반응조건처럼 균일하지 못하여 실내 실험의 결과가 실제 환경에서의 결과와 일치하기란 사실상 불가능하다. 대부분의 화학반응은 온도가 증가함에 따라 반응속도가 증가한다고 알려져 있다. 예를 들어 ZVI에 의한 TCE분해에서 15°C 현장에서의 반응속도상수(k)는 23°C 실내실험의 반응속도상수(k)에 비해 1.4배 감소한다고 보고하고 있다(EPA, 1998). 이렇듯 ZVI을 이용한 오염물질의 분해에서도 실제 반응온도가 낮으면 ZVI에 대해 오염물질의 체류시간(residence time)이 길어져 경제적·시간적 측면에서 손실을 초래한다. 따라서 실내 조건과 다른 온도에서의 반응 kinetic을 알면 현장 적용시 온도에 따른 반응속도상수(k)를 예측할 수 있어 매우 효과적일 것이다.

Table 14. Linear regression of rate curve at various temperature.

ZVI	Temperatur e	Regression equation	r ²
J	15°C	Y = -0.0130X - 0.2403	0.9587***
	25°C	Y = -0.0450X - 0.3799	0.8992**
	35°C	Y = -0.0934X - 0.2009	0.9839***
PU	15°C	Y = -0.0134X - 0.0768	0.8800**
	25°C	Y = -0.0264X - 0.2449	0.9814***
	35°C	Y = -0.0459X - 0.1739	0.9831***

Y : ln (C/C₀)

X : time (min)

** : significant at P<0.01

*** : significant at P<0.001

† : ZVI concentration treated was 5% (w/v)

반응속도상수(*k*)의 온도의존성을 평가하기 위해 Arrhenius 공식[(12), (13)]을 도입하였다(Sparks, 1995).

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (12)$$

$$\ln k = \ln A - (E_a/RT) \quad (13)$$

k : first order reaction rate constant

A : frequency factor for the reacton

E_a : activation energy(J mol⁻¹)

R : ideal gas constant(8.2145 J mol⁻¹ Kelvin⁻¹)

T : absolute temperature(Kelvin)

이것에 의하면, ln*k*를 1/T에 대하여 도식하면 그 직선의 기울기로부터 활성화 에너지(Net reaction energy ; E_a)를 구할 수 있고, 그 절편으로 A를 구할 수 있게 되어, 임의의 온도에 대한 *k*를 예측할 수 있게 된다. 반응의 활성화 에너지를 안다면, 온도 T에서의 속도상수 *k*값으로부터 다른 온도 T'에서의 속도상수 *k'*를 쉽게 예측할 수 있다. 활성화 에너지(Net reaction energy ; E_a)는 반응 과정 중 넘어야 할 힘을 나타내는 척도로써, Lasaga(1983)에 의하면 반응속도상

수(k)의 온도의존성 및 반응 기작에 관한 단서를 제공해 줄 수 있는 값이라고 했다. 이것이 낮은 값($<42\text{kJ mol}^{-1}$)을 나타내면 확산에 의해 지배되는 반응이며, 반면에 높은 값을 가지면 화학반응이나 표면반응에 의해 지배되는 반응이라고 알려져 있다(Sparks, 1995).

J와 PU의 활성화에너지(E_a)값은 각각 72.90, 45.44kJ/mol을 나타내었다(표 15). 이는 높은 에너지의 값으로 ZVI에 의한 Cr[VI]의 환원반응이 화학반응이나 표면반응에 의해 지배된다는 것을 의미한다(Sparks, 1995).

온도가 10°C 변할 때 반응속도상수가 얼마나 변하는지를 나타내는 척도인 Q_{10} 값을 가지고 온도에 따른 반응속도상수의 변화를 조사하였으며, Q_{10} 은 다음 식(24)와 같이 나타낸다.

$$Q_{10} = (k_{T+10})/k_T \quad (14)$$

Q_{10} : temperature quotient for rate constant

k_T : rate constant at T

k_{T+10} : rate constant at T+10

반응온도에 따른 반응속도의 변화를 조사한 결과, $Q_{10} - I$ (k_{25}/k_{15})값은 J의 경우 3.46, PU의 경우 1.97로 반응온도가 15℃에서 25℃로 증가함에 따라 J와 PU 모두의 반응속도 상수도 증가하는 것으로 나타났다. $Q_{10} - II$ (k_{35}/k_{25})값은 J의 경우 2.07, PU의 경우 1.74로 나타나 반응온도가 변화함에 따라 반응속도상수의 변화 폭은 15℃에서 25℃로 증가할 때가 더 큰 것으로 나타났으며, J가 PU보다 반응온도에 더 많은 영향을 받는다고 판단된다(표 15).

Table 15. Net reaction energy(E_a) and Q_{10} values as influenced by temperatures.

ZVI	E_a (kJ mol ⁻¹)	$Q_{10} - I$ †	$Q_{10} - II$ ‡
J	72.90	3.46	2.07
PU	45.44	1.97	1.74

† : $Q_{10} - I = k_{25}/k_{15}$

‡ : $Q_{10} - II = k_{35}/k_{25}$

앞서 구한 측정 반응상수(k_{obs})를 식(8)에 의하여 ZVI의 표면적에 대하여 표준화(normalize)한 특정 반응속도상수(k_{SA})를 <표 16>에 나타내었다. 본 실험에 사용한 ZVI의 비표면적은 J의 경우 0.065m²g⁻¹이며, PU의 경우 0.055m²g⁻¹이었으며, 용액에 처리한 ZVI의 농도가 5%(w/v)이므로, 용액 중 ZVI의 표면적의 농도(ρ_a)는 J와 PU가 각각 3.25, 2.75m²L⁻¹이다. 따라서 특정 반응상수(k_{SA})는 J의 경우 온도가 15℃, 25℃, 35℃로 증가할수록 각각 0.0040, 0.0138, 0.0287min⁻¹m⁻²L로 감소하였으며, PU의 경우도 0.0049, 0.0096, 0.0167min⁻¹m⁻² L로 온도가 증가할수록 감소하였다.

Table 16. Specific reaction rate constants derived from k_{obs} and ρ_a .

ZVI [†]	Temperatures	$k_{\text{obs}}(\text{min}^{-1})$	$\rho_a(\text{m}^2 \text{L}^{-1})$	$k_{\text{SA}}(\text{min}^{-1}\text{m}^{-2}\text{L})$
J	15°C	0.0229	3.25	0.0040
	25°C	0.0389	3.25	0.0138
	35°C	0.0450	3.25	0.0287
PU	15°C	0.0086	2.75	0.0049
	25°C	0.0193	2.75	0.0096
	35°C	0.0264	2.75	0.0167

k_{obs} : observed first order rate constant (time^{-1})

k_{SA} : specific reaction rate constant ($\text{time}^{-1} \text{m}^{-2} \text{L}$)

ρ_a : the surface area concentration of ZVI ($\text{m}^2 \text{L}^{-1}$ of solution)

† : ZVI concentration treated was 5% (w/v)

<표 17>은 ZVI에 의한 Cr[VI] 환원반응에서 반응온도에 따른 Cr[VI]의 환원 반감기($t_{1/2}$)를 비교한 것이다. 즉, ZVI에 의해 환원되어 초기 Cr[VI] 농도가 반으로 줄어드는데 소요되는 시간을 나타낸 것이다. J의 경우 반응온도를 35°C로 처리하였을 때 Cr[VI]의 환원 반감기($t_{1/2}$)는 7.5min으로 반응온도를 15°C와 25°C로 처리하였을 때 보다 각각 3.46배, 2.05배 짧은 것으로 나타났다. PU의 경우도 반응온도를 35°C로 처리하였을 때 Cr[VI]의 환원 반감기($t_{1/2}$)는 15.1min으로 반응온도가 15°C와 25°C일 때 보다 각각 1.99배, 1.77배 짧은 것으로 나타났다. 반응온도가 증가할수록 Cr[VI]의 환원 반감기가 짧게 나타나, Cr[VI]의 환원 반응이 빠르다는 것을 알 수 있었으며, J가 PU보다 Cr[VI] 환원 반응에 더 효율적인 것으로 판단된다.

Table 17. Changes in half-life at different temperature.

ZVI†	Temperatures	half-life [$t_{1/2}$] (min)
J	15°C	53.3
	25°C	15.4
	35°C	7.5
PU	15°C	53.3
	25°C	26.7
	35°C	15.1

† : ZVI concentration treated was 5% (w/v)

다. ZVI의 Cr[VI] 환원 capacity

1) pH의 영향

ZVI에 의한 Cr[VI] 환원 반응에서 Cr[VI]을 환원시키는 능력은 한계가 있으며, ZVI의 환원 capacity를 알게 되면 현장 적용시 주어진 Cr[VI]의 농도에 대하여 ZVI의 적정 투입량과 반응시간을 예측할 수 있다. ZVI의 반응성은 주로 반응용액의 pH와 온도에 영향을 받는다. 반응용액의 pH와 반응온도는 ZVI의 이온화 반응에서 Fe^0 가 Fe^{2+} 로 용해되어 이온화되는 반응의 평형상수에 직접적으로 영향을 미치기 때문에 다른 인자보다 더 큰 영향을 미치게 되며, 일반적으로 반응온도가 높을수록, 반응용액의 pH가 낮을수록 이온화되는 경향이 더 크다. 이 두가지 인자 중 반응용액의 pH는 앞의 시험결과에서와 같이 반응온도보다 ZVI의 Cr[VI] 환원능력에 더 큰 영향을 미칠 것으로 판단된다. 실제 환경조건을 고려할 때 pH에 따라 환원 capacity가 어느 정도 변하는지 파악하는 것은 실용적인 측면에서 매우 중요하다.

pH에 따른 ZVI의 환원 capacity는 Langmuir 흡착식의 형태를 따랐으며, pH가 낮을수록 증가하였다(그림 26과 27). ZVI의 환원 capacity는 J와 PU 두 가지 모두 pH 3 > pH 5 > pH 7의 순으로 나타났고, 각각의 값은 J의 경우 0.045,

0.042, 0.024(Cr[VI] mmol/g Fe⁰)로 나타났으며, PU의 경우 0.042, 0.036, 0.025(Cr[VI] mmol/g Fe⁰)로 나타났다. pH에 따른 ZVI의 환원 capacity는 J가 PU보다 더 크게 나타났지만, 큰 차이는 보이지 않았다(표 18).

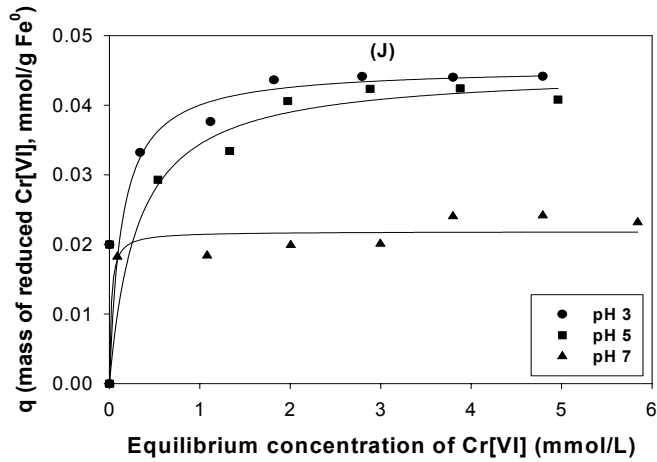


Figure 26. Isotherm model for the J ZVI effect on Cr[VI] reduction at various pH.

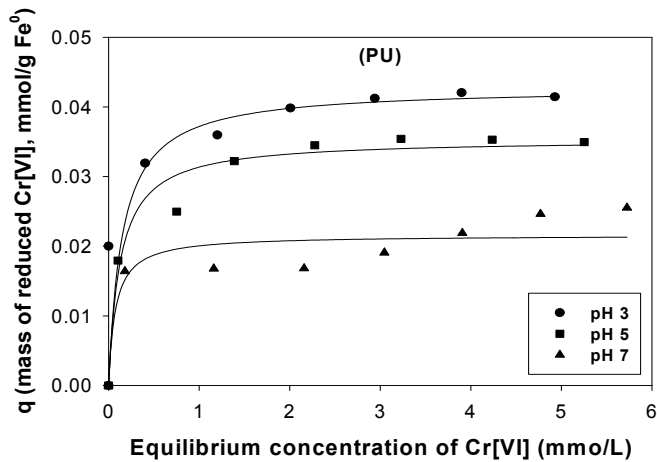


Figure 27. Isotherm model for the PU ZVI effect on Cr[VI] reduction at various pH.

<표 18>은 [그림 26과 27]의 곡선을 Langmuir equation에 적용시킨 회귀 방정식을 보여 주고 있다. 아래 식에서 q_{\max} 는 이론적 최대 환원량을 나타낸 것으로 PU보다 J가 더 높았으며, 이는 PU보다 J가 많은 양의 Cr[VI]을 환원시킬 수 있다는 것을 의미하지만, 큰 차이는 보이지 않았다. pH 3과 5에서의 q_{\max} 값은 비슷하였으나, pH 7에서 급격히 감소하였다. 이는 pH 증가로 인한 ZVI의 용해도 감소에 의해 ZVI의 산화반응이 감소하였고, pH 증가로 인한 산화물이 ZVI의 표면에 침전되었기 때문인 것으로 판단된다(Johnson et al., 1996).

Table 18. Langmuir equations for Cr[VI] reduction at various pHs.

ZVI	Treatment	Regression equation	q_{\max}	r^2
J	pH 3	$Y = 22.375X + 1.4659$	0.045	0.9986***
	pH 5	$Y = 23.616X + 2.5372$	0.042	0.9944***
	pH 7	$Y = 41.732X + 7.7734$	0.024	0.9887***
PU	pH 3	$Y = 23.732X + 1.8099$	0.042	0.9985***
	pH 5	$Y = 27.704X + 3.6223$	0.036	0.9974***
	pH 7	$Y = 39.220X + 17.967$	0.025	0.9558***

Y : C/q

X : C_e

q : mass of reduced Cr[VI] per unit weight of ZVI (mmol/g)

C_e : equilibrium concentration of Cr[VI] solution (mmol/L)

q_{\max} : maximum amount of Cr[VI] that can be reduced (mmol/g)

*** : significant at $P < 0.001$

나. 반응온도의 영향

<표 19>는 ZVI에 의한 Cr[VI] 환원반응에서 반응온도가 ZVI의 환원

capacity에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 온도에 따른 ZVI의 환원 capacity는 Langmuir 흡착식의 형태를 따랐으며, 반응온도가 높을수록 증가하였다(그림 28과 29). ZVI의 환원 capacity는 J와 PU 두 가지 모두 35℃ > 25℃ > 15℃의 순으로 나타났고, 각각의 값은 J의 경우 0.056, 0.045, 0.043(Cr[VI] mmol/g Fe⁰)로 나타났으며, PU의 경우 0.052, 0.042, 0.038(Cr[VI] mmol/g Fe⁰)로 나타났다. 반응온도에 따른 ZVI의 환원 capacity는 J가 PU보다 더 크게 나타났지만, 큰 차이를 보이지 않았다(표 19).

Table 19. Langmuir equations for Cr[VI] reduction at various temperatures.

ZVI	Temperature s	Regression equation	q _{max}	r ²
J	15℃	Y = 23.506X + 1.8816	0.043	0.9946***
	25℃	Y = 22.375X + 1.4659	0.045	0.9986***
	35℃	Y = 17.931X + 0.6030	0.056	0.9987***
PU	15℃	Y = 26.036X + 3.2107	0.038	0.9941***
	25℃	Y = 23.732X + 1.8099	0.042	0.9985***
	35℃	Y = 19.120X + 1.1500	0.052	0.9920***

Y : C/q

X : C_e

q : mass of reduced Cr[VI] per unit weight of ZVI (mmol/g)

C_e : equilibrium concentration of Cr[VI] solution (mmol/L)

q_{max} : maximum amount of Cr[VI] that can be reduced (mmol/g)

*** : significant at P<0.001

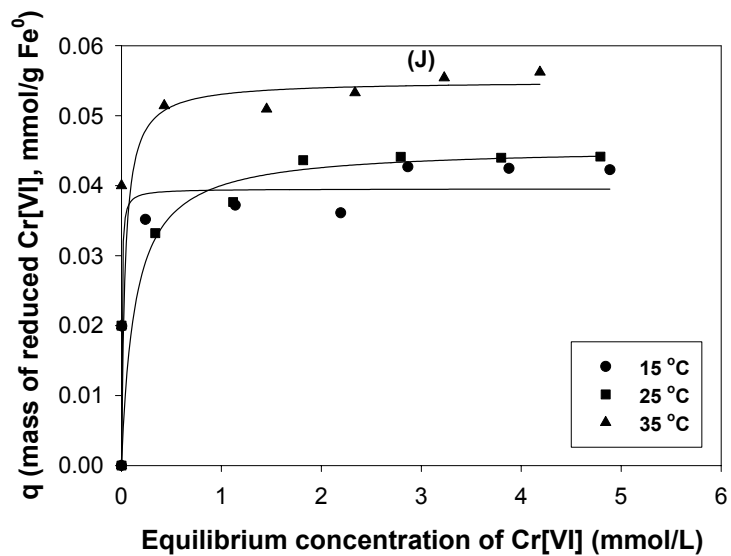


Figure 28. Isotherm model for the J ZVI effect on Cr[VI] reduction at various temperature.

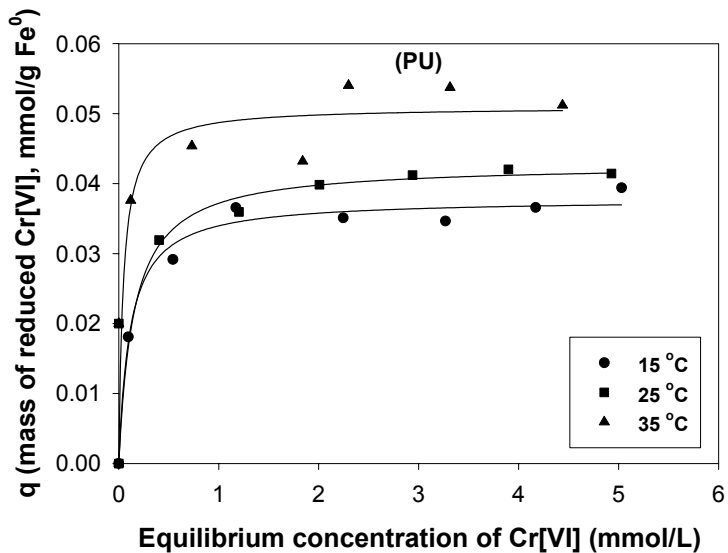


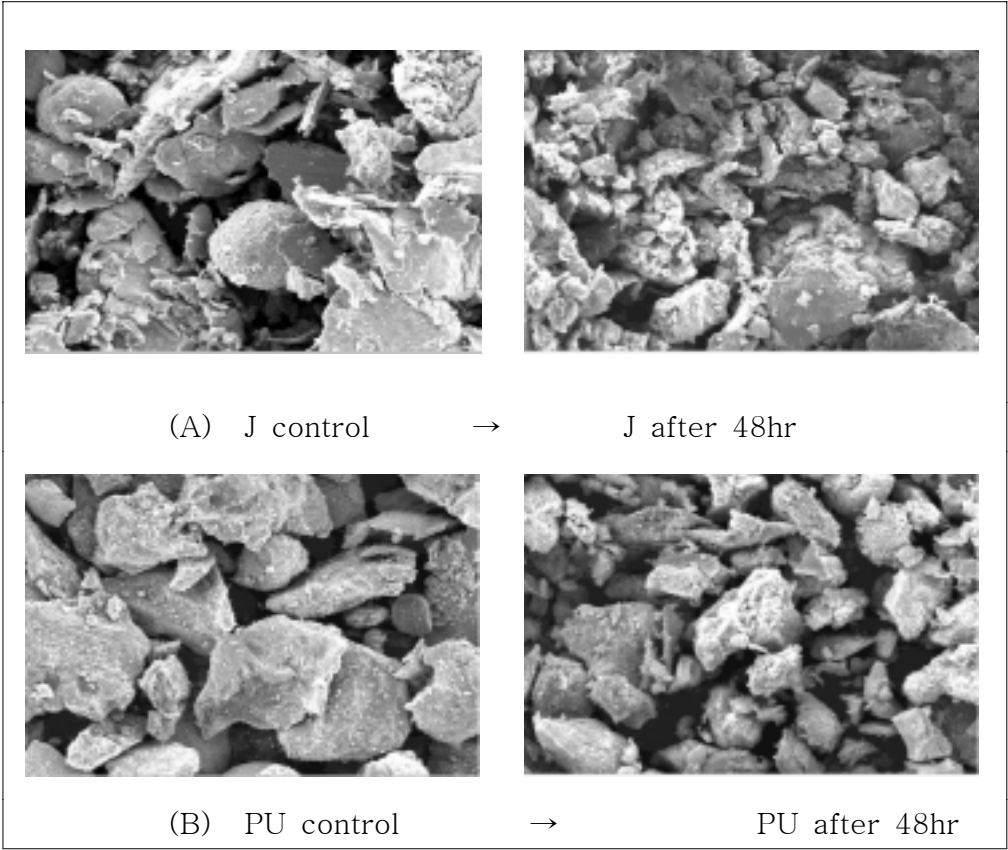
Figure 29. Isotherm model for the PU ZVI effect on Cr[VI] reduction at various temperature.

라. ZVI에 의한 Cr[VI] 환원 기작 구명

1) ZVI의 반응 전후의 표면 특성변화(SEM/EDS 분석)

SEM(Scanning Electron Microscope)은 고체 상태에서 작은 크기의 미세 조직과 형상을 관찰하는 데에 가장 다양하게 쓰이는 주사 현미경이다. 또한 초점 심도가 크기 때문에 3차원적인 영상의 관찰이 용이해서 곡면 혹은 울퉁불퉁한 표면의 영상을 육안으로 관찰하는 것처럼 보여준다. 활용도도 매우 다양해서 금속 파편, 광물과 화석, 반도체 소자와 회로망의 품질 검사, 고분자 및 유기물, 생체 시료와 유가공 제품 등 전산업 영역에 걸쳐 있다. 특히 X-선을 이용하여 작은 부피의 화학 조성을 빠르고 정확하게 측정할 수 있어서 이의 용도는 영상의 관찰이나 분석의 범위를 훨씬 증가하고 있다(Skoog and Leary, 1991).

ZVI에 의한 Cr[VI] 환원 반응의 기작을 구명하기 위하여 SEM을 사용하여 반응 전후 ZVI의 일차적인 구조와 형태적 특성변화를 비교하였다. 반응 전후의 ZVI를 20keV(가속전압)의 에너지를 갖는 전자 beam을 에너지원으로 350배 확대 촬영하였다(그림 30). (A)의 사진은 J ZVI의 반응전과 후의 모습으로 반응전의 결정표면이 날카롭고 거칠었으나, Cr[VI]과 48시간 반응시킨 후의 ZVI의 표면은 반응전 보다 더 부드럽고, 둥근 모양이었으며, 보다 작은 결정형태를 보였다. 이는 ZVI의 산화로 인해 입자가 부서져서 나타나는 것으로 판단된다. (B)의 사진도 반응 전의 ZVI의 결정보다 반응 후의 결정의 크기가 작아졌고, 결정표면이 부드러웠다. (C)와(D), (E)의 사진은 PA와 F, S ZVI의 결정모습으로 (A)와 (B)와는 달리 반응 전의 모습과 크게 다르지 않았다. ZVI의 종류에 따른 결정표면의 변화는 반응성이 큰 것일수록 그 표면의 변화가 큰 것으로 나타났으며, 따라서 표면의 변화가 심해질수록 ZVI의 이온화(산화반응)가 증가한 것으로 판단할 수 있었다.



(continued)

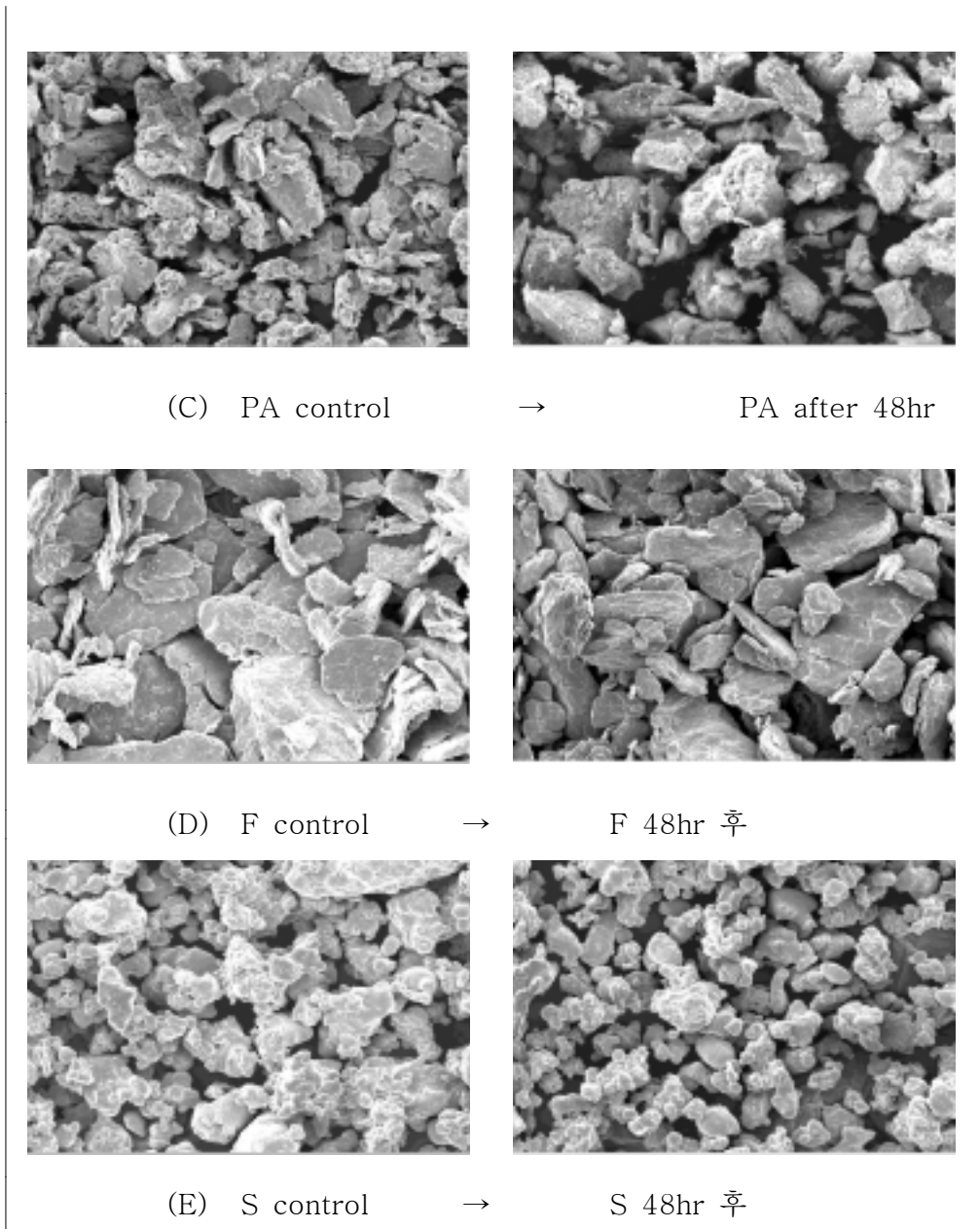


Figure 30. Scanning electron micrograph of Zero-valent Iron(20kV ×350).

SEM에서 시료에 가속전압을 조사하면 X-선이 발생하는데, 이때 발생

하는 X-선을 이용하여 시료의 화학성분과 양을 분석하는 방법이 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)분석이다. EDS의 원리를 간단히 살펴보면, 전자빔이 시편에 입사되면 가속된 입사전자들이 시편내 원자들의 내각의 전자를 축출하면 외곽에 있는 높은 에너지를 가진 전자가 축출된 전자자리를 채우면서, 이 에너지 차를 X-선으로 방출하는데, 이를 특성 X-선이라고 한다. 이 특성 X-선은 원자의 종류 및 전자 궤도에 따라 다르므로 이를 이용하여 시편의 화학적 성분을 정성 혹은 정량분석을 할 수 있는데, 이를 EDS라고 한다(Skoog and Leary, 1991).

ZVI를 이용한 Cr[VI]의 환원반응에 의한 불용성의 Cr[III]과 Fe[III] oxyhydroxides의 침전이 생성되는지를 EDS 분석을 통하여 확인하였다. [그림 31~34]는 ZVI와 Cr[VI]을 48시간 동안 반응시키고 난 후의 침전물을 SEM/EDS 분석한 사진이다. [그림 31과 33]은 각각의 ZVI에 의한 Cr[VI] 환원 반응 후의 침전물에서 Fe과 Cr에 대한 X-선의 분포도이다. [그림 32와 34]는 침전물에 존재하는 성분들의 함량을 나타내는 것이다.

그림에서 보여주듯이 반응 후 침전물의 화학조성은 Fe과 Cr이었음을 확인하였다. [그림 32]은 J에 의한 침전물 중 상대적 원소의 함량을 보여주는 것으로 Fe과 Cr, O의 함량은 각각 63%, 2.8%, 12%로 나타났으며, 그 외의 원소는 오차범위로 미량 함유되어 있었다. 따라서 ZVI에 의한 Cr[VI] 환원반응은 Fe-Cr의 산화물의 침전물을 생성하는 것으로 판단된다. [그림 34]는 PU에 의한 침전물에서의 상대적 원소의 함량을 나타내는 것으로 Fe과 Cr, O의 함량은 각각 62%, 2.6%, 12%로 나타났으며, 그 외의 원소는 오차범위로 미량 함유되어 있었다. ZVI에 의해 생성된 전자에 의해 환원된 Cr[III]와 산화된 Fe[II]나 Fe[III]가 산소와 결합한 불용성의 Cr[III]-Fe[III] oxyhydroxides의 침전물이 생성된 것으로 판단된다(Pratt et al., 1997); Blowes et al., 1997).

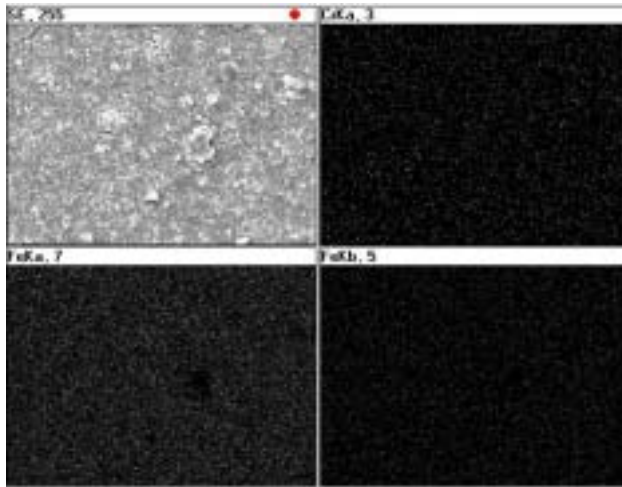


Figure 31. Elemental X-ray maps for Fe and Cr.

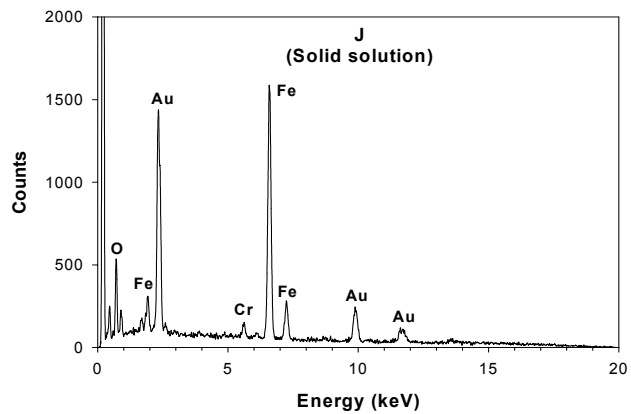


Figure 32. Scanning electron micrograph with EDS spectrum of J Fe⁰.

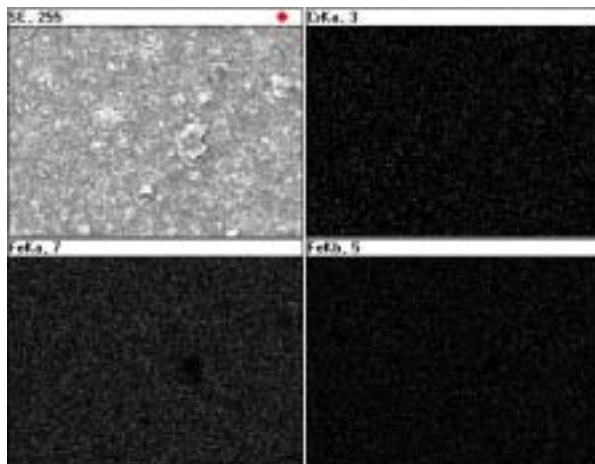


Figure 33. Elemental X-ray maps for Fe and Cr.

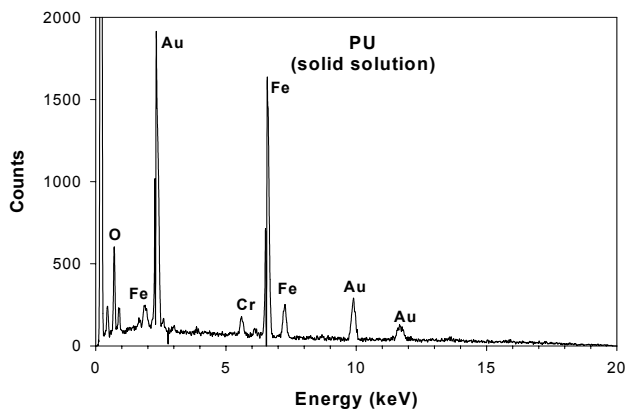


Figure 34. Scanning electron micrograph with EDS spectrum of PU Fe⁰.

2) ZVI의 반응 전후의 결정구조변화(XRD 분석)

본 연구에서 Cr[VI]의 환원 반응이 ZVI의 산화에 의해 일어나는 것인지를 규명하기 위해 ZVI를 Cr[VI]과 48시간 동안 반응시킨 후 XRD(X-ray Diffraction) 분석을 통해 반응 전후 ZVI의 결정구조의 변화를 조사하였다. 물질의 결정구조를 알아내는 방법으로는 X-선 회절 분석법(XRD)이 가장 널리 쓰인다. 물질의 결정구조와 화합형태가 다르면 회절패턴의 형태가 변화하여 모든 물질은 고유한 특성 회절패턴을 갖는다. 따라서 시료의 결정에 X-선을 조사하면 결정 중 각 원자는 입사 X-선을 모든 방향으로 산란시키며, 이 산란된 X-선들이 합쳐져 회절 X-선을 형성하게 되며, 얻어진 회절결과로부터 정성분석이 가능하다. 일반적으로 XRD로 얻을 수 있는 정보는 결정의 기하학에 대한 정보를 포함하며 강도는 결정내 원자들의 형태 및 배열과 관련되어 있다. XRD의 장점은 단 시간에 비 파괴적인 분석이 가능하고, 시료에 대한 제한이 적다는 것이다. XRD는 표준물질의 데이터 파일과 대조해서(JCPDS card이용) 물질을 구별할 수 있기 때문에 데이터 분석을 위한 software가 또한 매우 중요하다(Skoog and Leary, 1991). 본 실험에서는 JCPDS card를 이용하여 분석하였다.

[그림 35~39]는 각각의 ZVI과 Cr[VI]을 48시간 동안 반응시키고 난 후의 ZVI을 XRD 분석한 결과이다. 모든 그림에서 반응 전 ZVI의 peak는 Fe^0 만 나타났다. 48시간 반응 후의 ZVI을 분석한 결과 J의 경우는 Fe^0 가 Fe_2O_3 , $(FeCr)_2O_3$, $FeOOH$ 등으로 산화된 것으로 나타났으며, 이때 Cr[VI]은 100% 환원되었다. PU의 경우도 Fe^0 가 Fe_2O_3 , $(FeOCr)_2O_3$, $FeOOH$ 등으로 산화되었으며, Cr[VI]은 100% 환원된 것으로 나타났다. PA와 F, S는 XRD 분석결과 반응 전과 다른 peak는 보이지 않았고, Fe^0 의 peak만 나타났으며, Cr[VI]의 환원율은 각각 74, 65, 29%로 나타났다. 따라서 Cr[VI]의 환원율이 100%인 ZVI은 반응 후 ZVI이 산화된 것을 확인하였다. XRD 분석의 결과를 통하여 Cr[VI]의 환원은 ZVI의 산화에 의한 것임을 알 수 있다.

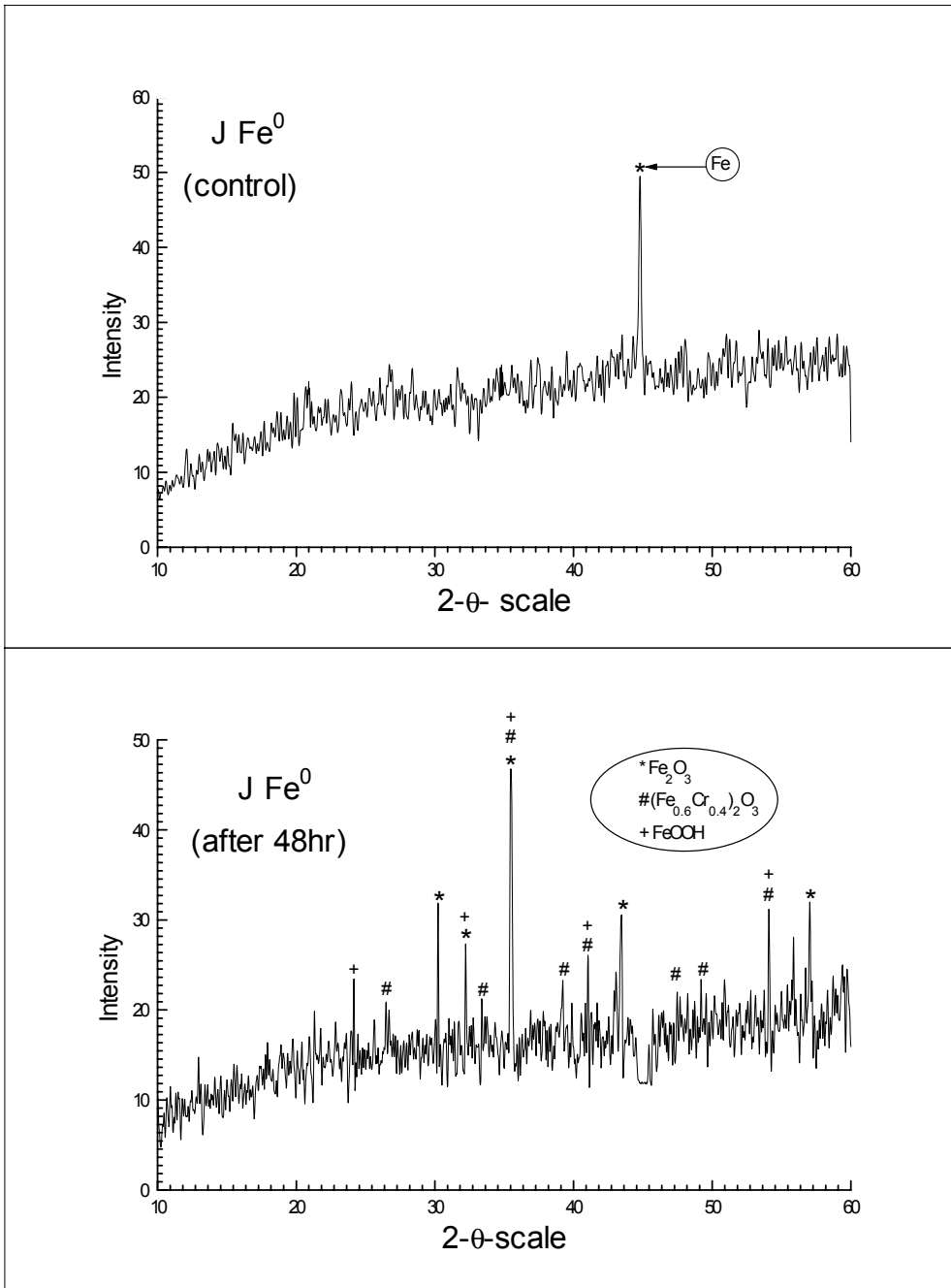


Figure 35. Powder X-ray diffraction pattern of $J \text{ Fe}^0$.

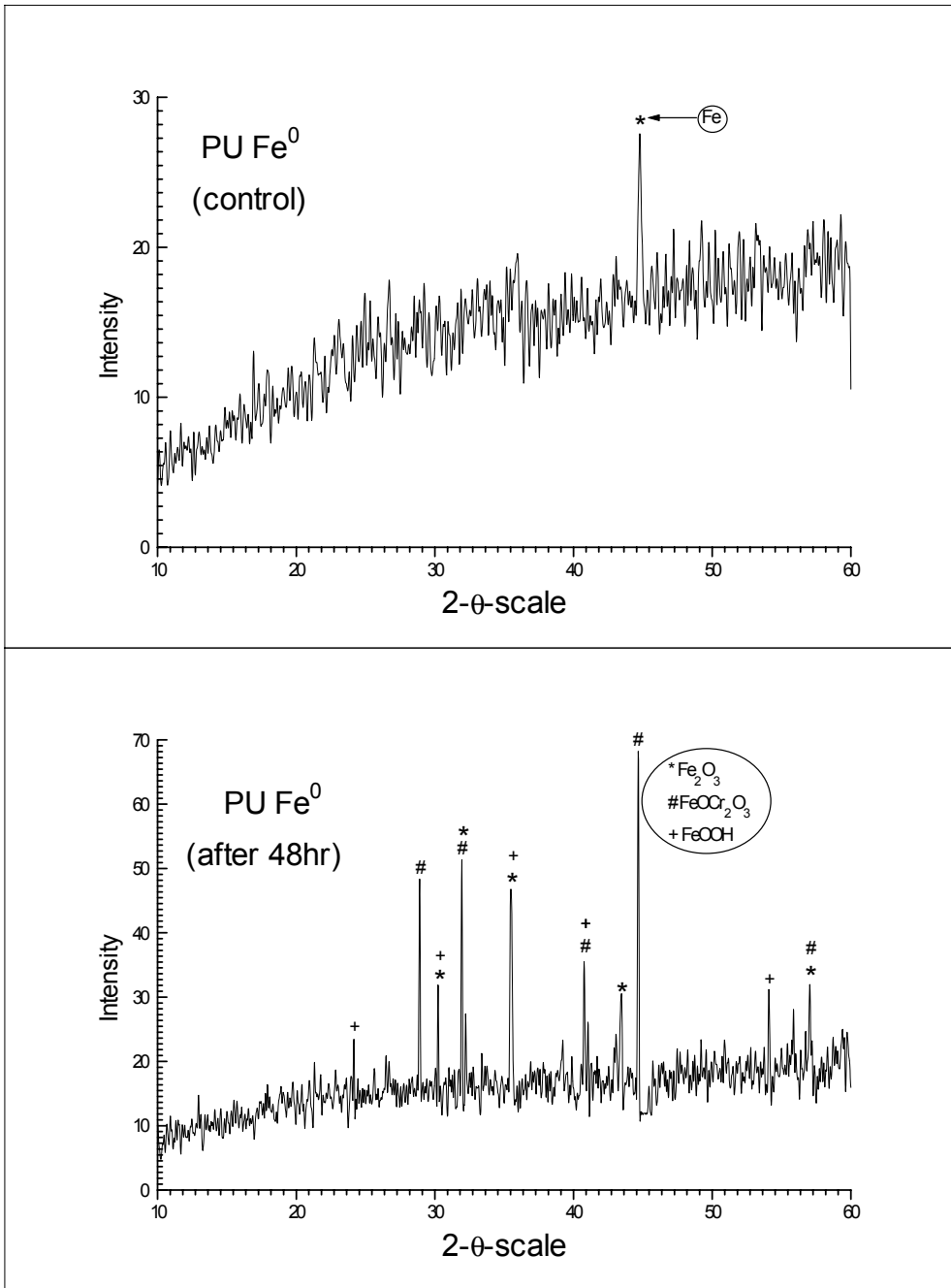


Figure 36. Powder X-ray diffraction pattern of PU Fe⁰.

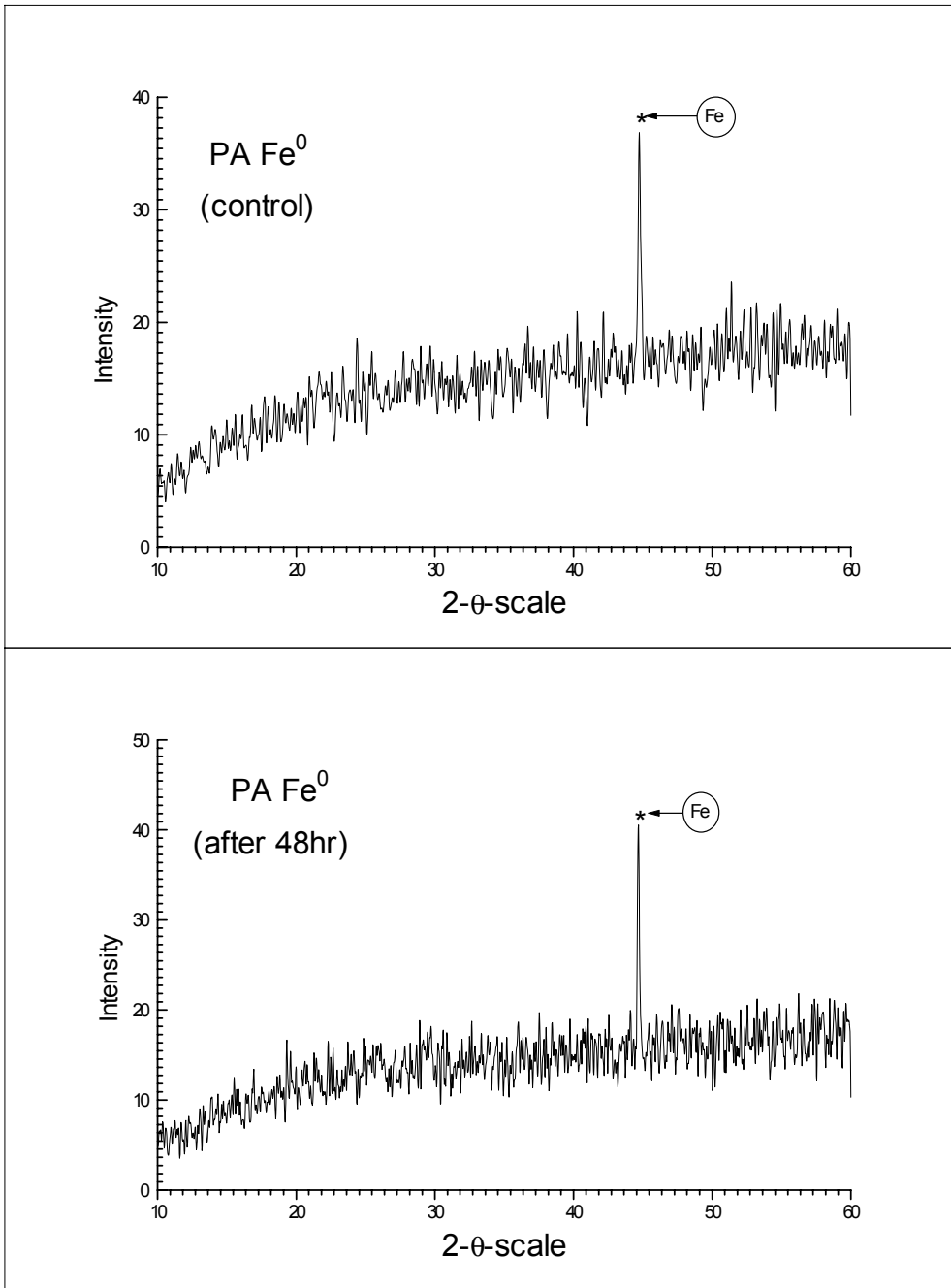


Figure 37. Powder X-ray diffraction pattern of PA Fe⁰.

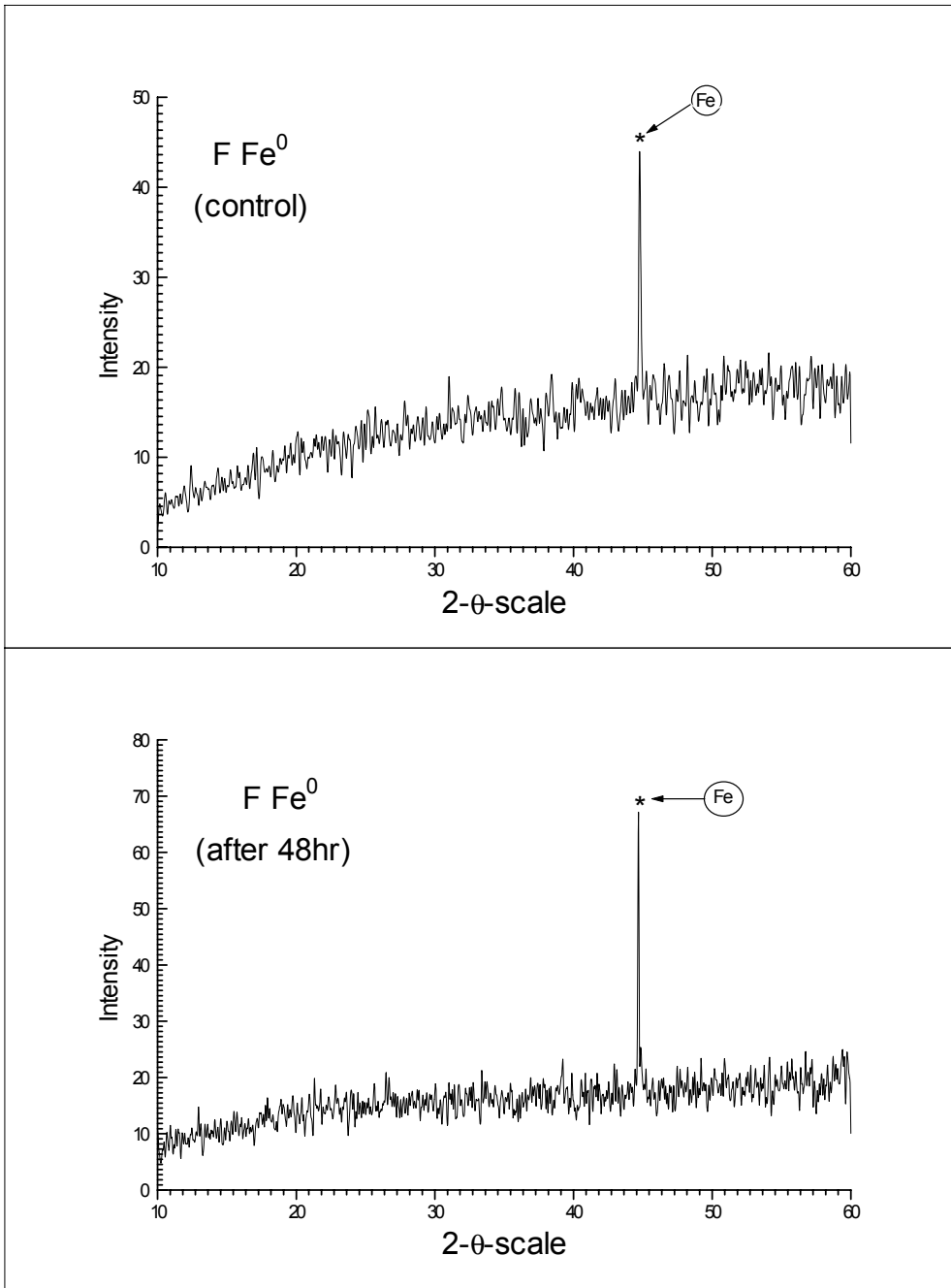


Figure 38. Powder X-ray diffraction pattern of F Fe⁰.

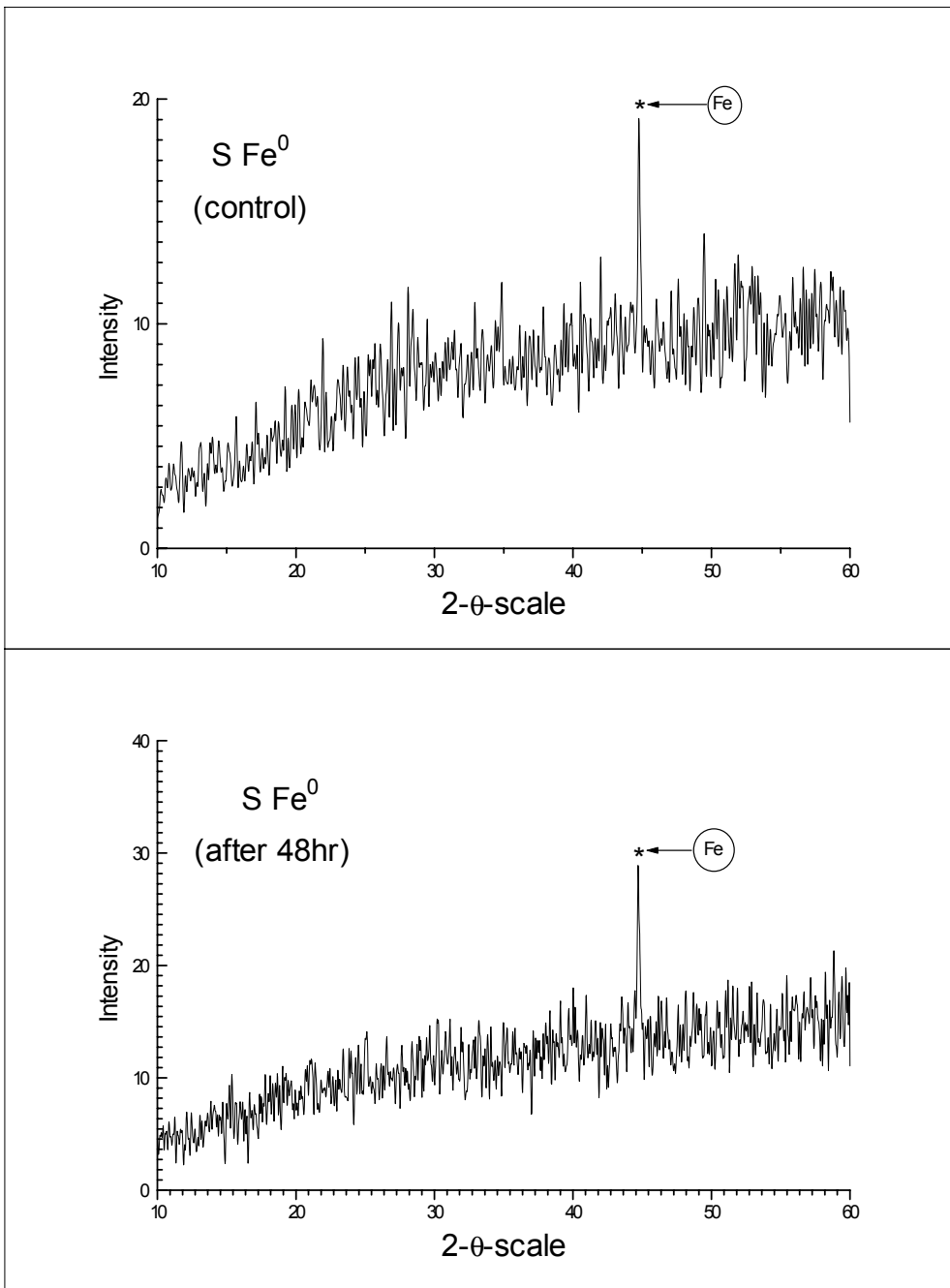


Figure 39. Powder X-ray diffraction pattern of S Fe⁰.

3) 반응 전후의 ZVI과 Cr의 산화상태 분석(XPS 분석)

ZVI에 의한 Cr[VI]의 환원반응에서 반응 후의 ZVI과 침전된 물질(solid solution)의 산화상태를 규명하기 위하여 ZVI와 Cr[VI]를 48시간 동안 반응시킨 후 ZVI과 침전물질(solid solution)을 분리한 후 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)분석을 통해 각각의 산화상태(oxidation state)를 조사하였다.

XPS는 X-선을 입사시켜 원자내각전자의 방출에너지를 분석하는 분석법으로, 시편 조성원소의 화학적 상태가 비교적 적게 반영된 내각전자 에너지준위를 관측하게 되므로 표면 및 박막의 조성분석에 적합하며, 화학적 상태에 따른 간단한 원소결합상태의 해석에 널리 이용된다. XPS의 원리는, 모든 원소들의 전자는 K각, L각 등 각(Shell)구조를 이루고 있으며, 그 내각 전자들은 각기 독특한 에너지준위(결합에너지)를 가지고 있다. 이와 같이 각 원소마다 내각 전자들의 결합에너지가 다르기 때문에, 내각 전자들의 결합에너지를 측정하면 어떤 원소가 있는지를 유추할 수 있다.

이 내각 전자의 결합에너지를 측정하는 방법은 원소에 X-ray를 조사하여, 광전효과(Photoelectric effect)에 의하여 튀어나오는 내각 전자의 운동에너지를 측정함으로써 알아낸다. 이렇게 측정된 전자의 결합에너지와 알려진 원소들의 내각 전자 결합에너지를 비교함으로써 그 전자가 어느 원소의 어떤 내각으로부터 나왔는지 알아낼 수 있고, 따라서 시료 내에 존재하는 원소성분을 알 수 있는 것이다. 같은 원소라도 화학결합상태가 다르면 내각 전자의 결합에너지도 조금씩 변화한다. 또한 원자로부터 방출된 광전자의 에너지는 화학결합의 결과, 원자들이 가지고 있는 하전(charge)도 어느 정도 결정할 수 있다(Skoog and Leary, 1991).

XPS spectrum은 각 원소마다 다르게 나타나는데 handbook 자료를 이용해서 비교 검색하면 된다. [그림 40]은 J와 PU의 Fe에 대한 XPS spectrum으로 J의 경우 1번 peak는 약 708.1eV의 결합에너지를 갖는 Fe_3O_4 로 판단되며, 2번 peak는 약 709.4eV의 결합에너지를 갖는 FeO(iron[II]oxide), 3번 peak는 약 710eV의 결합에너지를 갖는 Fe_2O_3 나 FeOOH, 4번 peak는 약 713eV의 결합에너지를 갖는 Fe[III]로 판단된다. PU의 경우 1번 peak는 약 709.6eV의 결합에너지를 갖는 FeO(iron[II]oxide)로 판단되며, 2번 peak는 약 711eV의 결합에너지를 갖는 Fe_2O_3 나 FeOOH, 3번 peak는 약 713eV의 결합에너지를 갖는

Fe[III], 4번 peak는 약 714eV의 결합에너지를 갖는 Fe[III]로 추정된다.

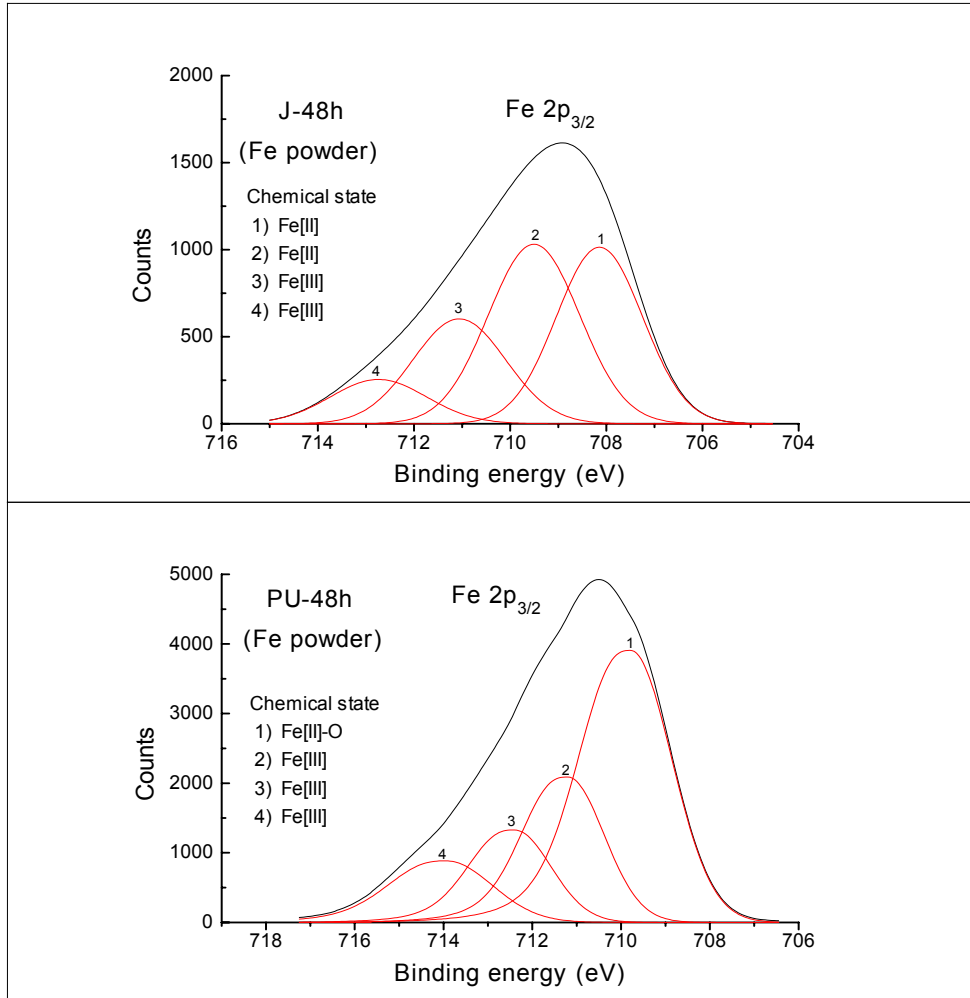


Figure 40. XPS spectra collected from oxidized J and PU Fe⁰

[그림 41]은 PA와 F의 Fe에 대한 XPS spectrum으로 PA의 경우, 1번 peak는 약 710.4eV의 결합에너지를 갖는 FeO(iron[II]oxide)나 Fe₂O₃(iron[III]oxide)로 추정되며, 2번 peak는 약 712eV의 결합에너지를 갖는 Fe[III], 3번 peak는 약 713eV의 결합에너지를 갖는 Fe[III], 4번 peak는 약 714eV의 결합에너지를 갖는 Fe[III]로 추정된다. F의 경우 1번 peak는 약 707.1eV의 결합에너지를 갖는 Fe⁰로 추정되며, 2번 peak는 약 709eV의 결합에너지를 갖는 Fe₃O₄, 3번 peak는 약 710.7eV의 결합에너지를 갖는 Fe₂O₃(iron[III]oxide), 4

변 peak는 약 714eV의 결합에너지를 갖는 Fe[III]로 판단된다.

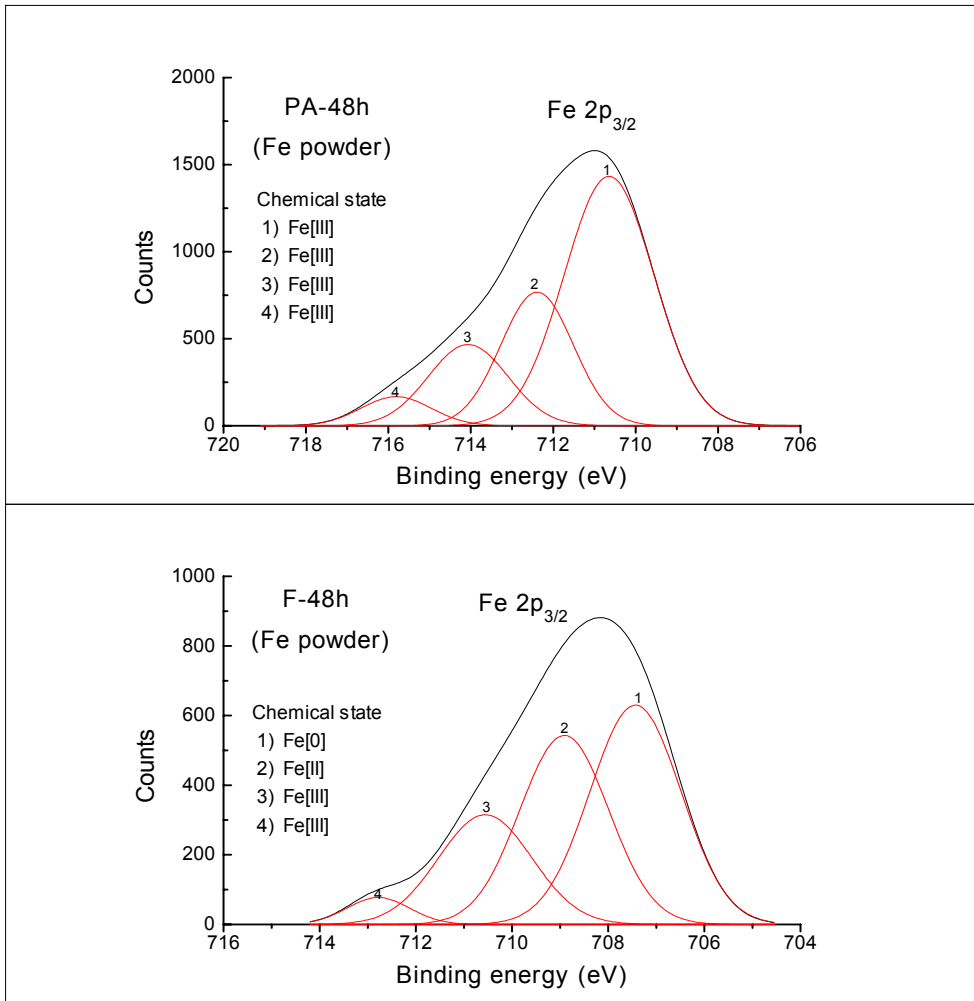


Figure 41. XPS spectra collected from oxidized PA and F Fe⁰.

[그림 42]는 J와 Cr[VI]이 반응하고 난 후 생성된 침전물의 Fe과 Cr에 대한XPS spectrum을 나타낸 것이다. 침전물 중 Fe의 XPS spectrum은 약 709.9eV(1)의 결합에너지를 갖는 Fe₂O₃(iron[II] oxide), Fe₂O₃(iron[II] oxide)의 결합에너지는 710.4eV에서 711.6으로 각각 다양하다. 따라서 Fe는 Fe[III]형태의 산화상태를 가지고 있다고 판단된다. Cr의 XPS spectrum은 약

575eV(1)의 결합에너지를 갖는 Cr_2O_3 등의 Cr[III] 형태로 추정되며, 약 576.6eV(2)의 결합에너지를 갖는 Cr_2O_3 , 약 577.4eV(3)의 결합에너지를 갖는 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 로 추정된다.

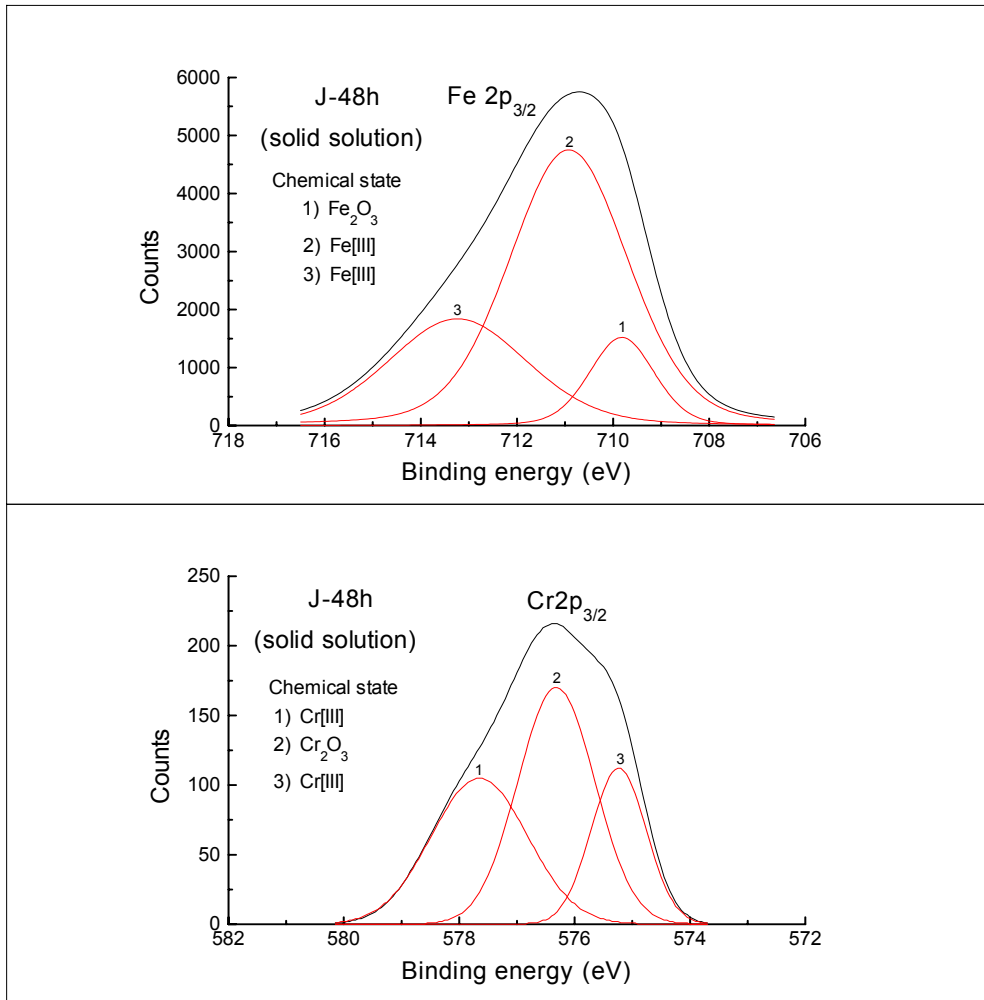


Figure 42. XPS spectra collected from oxidized J Fe⁰

[그림 43]은 PU가 Cr[VI]과 반응하고 난 후 생성된 침전물의 XPS spectrum을 나타낸 것이다. 침전물 중 Fe의 XPS spectrum은 약 709.9eV(1)의 결합에너지를 갖는 Fe₂O₃(iron[II] oxide), Fe₂O₃(iron[II] oxide)(2)의 결합에너지를 710.4eV에서 711.6eV로 각각 다양하다. 약 713eV(3)의 결합에너지를 갖는 Fe[III]형태의 산화상태를 가지고 있다고 판단된다. Cr의 XPS spectrum은 약 575.9eV(1)의 결합에너지를 갖는 Cr₂O₃(Cr[III]oxide)이며, 약 577.4eV(2)의

결합에너지를 갖는 Cr(OH)₃로 추정된다.

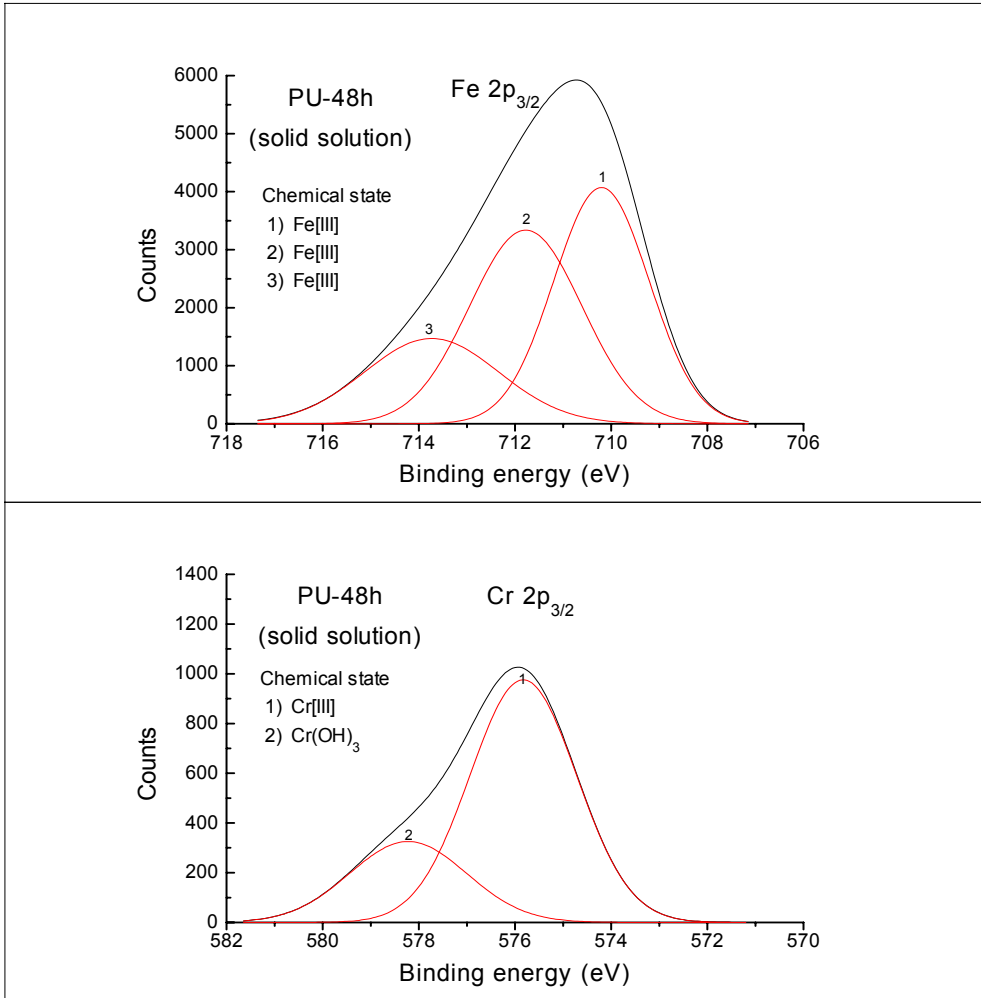


Figure 43. XPS spectra collected from oxidized PU Fe⁰

[그림 44]는 PA가 Cr[VI]과 반응하고 난 후 생성된 침전물의 Fe와 Cr에 대한 XPS spectrum을 나타낸 것이다. 침전물 중 Fe의 XPS spectrum은 약 709.9eV(1)의 결합에너지를 갖는 Fe₂O₃(iron[II] oxide), Fe₂O₃(iron[II] oxide)(2)의 결합에너지는 710.4eV에서 711.6으로 각각 다양하다. 약 713eV(3)의 결합에너지를 갖는 Fe[III]형태의 산화상태를 가지고 있다고 판단된다. Cr의 XPS spectrum은 약 575.9eV(1)의 결합에너지를 갖는 Cr₂O₃(Cr[III]oxide)이

며, 약 579.1eV(2)의 결합에너지를 갖는 $\text{CrO}_3(\text{Cr}[\text{VI}])$ 로 추정된다.

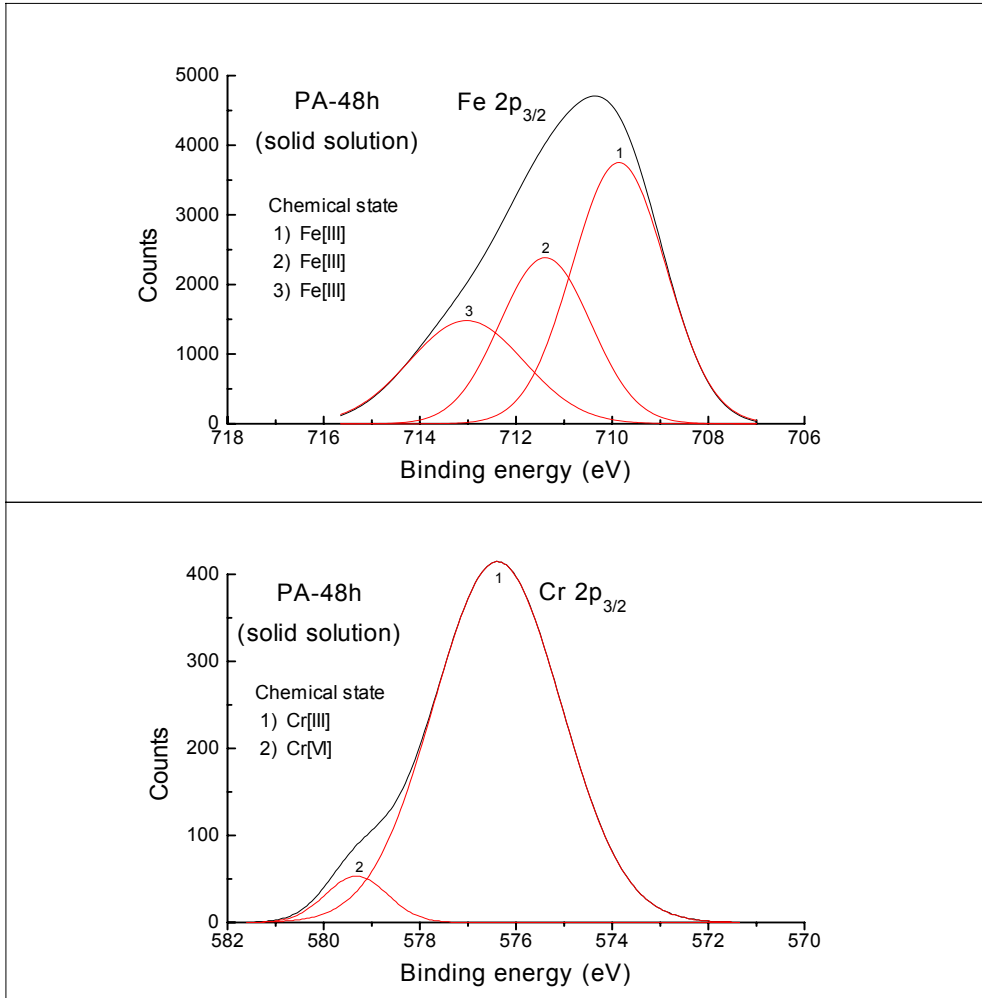


Figure 44. XPS spectra collected from oxidized PA Fe^0

ZVI에 의한 $\text{Cr}[\text{VI}]$ 의 환원반응에서 반응 후의 ZVI과 침전물(solid solution)의 산화형태를 확인하기 위하여 XPS 분석을 통해 각각의 산화형태를 조사한 결과, 반응 후 ZVI은 Fe_2O_3 나 FeOOH 등의 $\text{Fe}[\text{II}]$ 나 $\text{Fe}[\text{III}]$ 로 산화되었고, 침전물은 chromium hydroxide 형태로 $\text{Cr}[\text{VI}]$ 이 $\text{Cr}[\text{III}]$ 으로 환원된 것을 확인하였다. SEM/EDS, XRD, XPS 분석을 통해 ZVI에 의한 $\text{Cr}[\text{VI}]$ 환원 반응의 기작은 ZVI에 의해 생성된 전자에 의해 환원된 $\text{Cr}[\text{III}]$ 과 산화된 $\text{Fe}[\text{II}]$ 나 $\text{Fe}[\text{III}]$ 가 산소와 결합한 불용성의 $\text{Cr}[\text{III}]-\text{Fe}[\text{III}]$ oxyhydroxides의 침전물을 생성하

는 것으로 판단된다.

마. ZVI의 Column 충전량에 따른 ZVI의 capacity

ZVI를 이용한 Cr[VI]의 환원반응에 영향을 미치는 인자들의 특성을 토대로 하여 지하수에서 현장적용 가능한 투수성 반응벽체 (PRB : Permeable Reactive Barrier) 시스템 구축을 위해 유속과 ZVI의 처리량에 따른 ZVI의 영속성(longevity)과 PRB시스템의 경제성을 column test를 통해 탐색하였다.

ZVI의 처리량에 따른 ZVI의 Cr[VI] 환원 capacity를 조사한 결과, [그림 45]에서 보듯이 ZVI를 52g을 충전하였을 경우 MCL(Cr[VI]: 0.05mg/L) 이상의 농도가 검출되기 시작한 부피는 720mL였으며, 104g과 156g을 충전하였을 경우에는 각각 2160mL와 4240mL에서 검출되기 시작하였고, ZVI의 처리량이 증가할수록 ZVI의 영속성이 증가하는 것으로 나타났다.

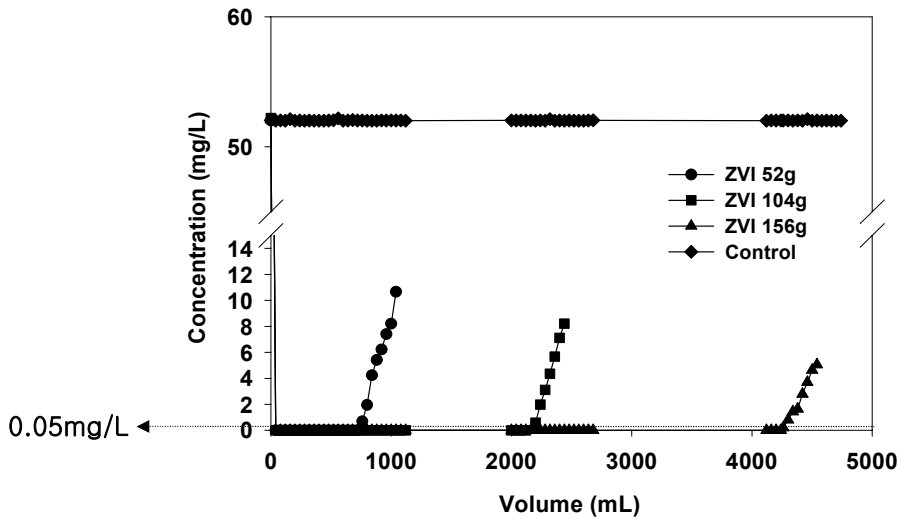


Figure 45. ZVI capacity on Cr[VI] reduction at various ZVI treatments.

바. 유속에 따른 ZVI의 capacity

ZVI의 Cr[VI] 환원 반응에 대한 용량은 그 한계가 있으며, ZVI의 Cr[VI] 환원 capacity를 알게 되면 현장 적용 시 주어진 Cr[VI]의 농도에 대하여 ZVI의 적정 투입량과 반응시간을 예측할 수 있다. ZVI을 지하수 현장에 적용할 경우 ZVI의 반응성과 영속성은 주로 지하수 중 Cr[VI]의 농도와 지하수의 유속에 영향을 받을 것으로 예상된다. 지하수의 유속은 ZVI의 이온화와 용해도와 관련하여 직접적으로 영향을 미치는 인자이며, 일반적으로 유속이 빠를수록 ZVI의 반응성과 영속성이 감소하는 것으로 알려져 있다. 실제 환경조건을 고려할 때 지하수의 유속에 따라 환원 capacity가 어느 정도 변하는지 파악하는 것은 실용적인 측면에서 매우 중요하다.

[그림 46]은 유속에 따른 ZVI의 Cr[VI] 환원 capacity를 조사하기 위해 column에 ZVI를 52g 충전한 후 유속을 달리하였을 때 용액 중 Cr의 농도 변화를 나타낸 것이다. 유속을 52cm/day로 하였을 경우 MCL(Cr[VI]: 0.05mg/L) 이상의 농도가 검출되기 시작한 부피는 960mL 였으며, 104cm/day와 204cm/day로 하였을 경우는 각각 720mL와 560mL에서 검출되기 시작하여 유속이 증가할수록 ZVI의 영속성이 감소하는 것으로 나타났다.

이상의 결과를 살펴볼 때, ZVI의 충전량이 증가할수록(52g, 104g, 156g), Cr[VI] 환원 capacity는 증가하였으며(0.72mM, 2.16mM, 4.24mM: $r^2=0.9891^{***}$), 유속이 증가할수록(52cm/day, 104cm/day, 204cm/day) ZVI의 Cr[VI] 환원 capacity는 감소(0.96mM, 0.72mM, 0.56mM: $r^2=0.9153^*$)하였다 (그림 47).

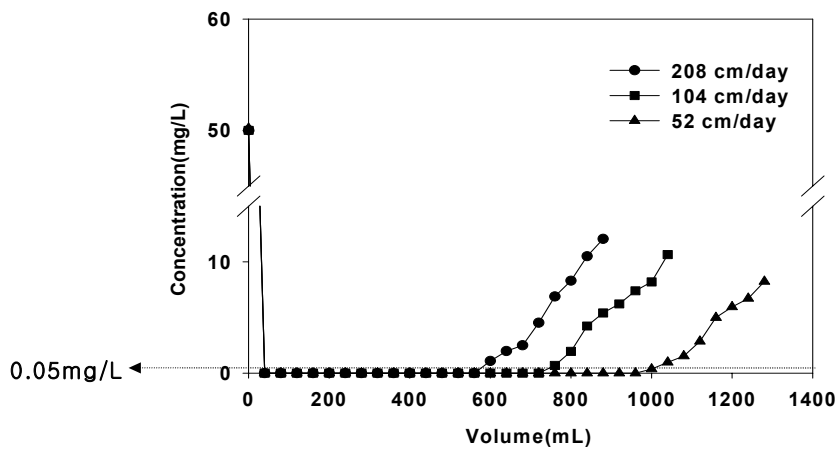


Figure 46. ZVI Capacity on Cr[VI] reduction at various flow velocity.

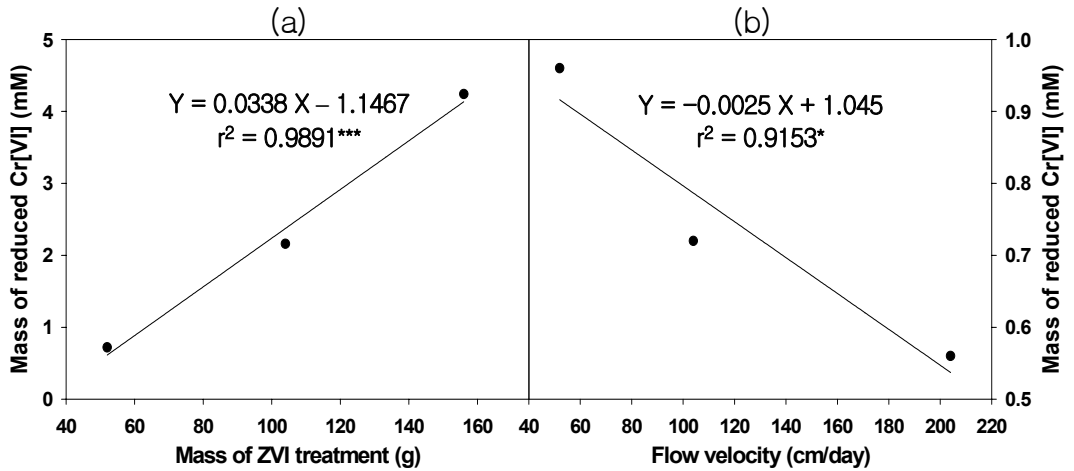


Figure 47. Relationship between ZVI capacity and mass of ZVI treatment (a), and flow velocity (b) at the following treatment.

사. ZVI에 의한 Cr[VI] 복원기술의 효율성 평가

오염물질의 복원은 오염지역이 오염되기 전의 상태에서 보여주던 기능을 회복시키는 것으로 복원기술의 효율성을 평가하는 것은 모든 면에서 매우 중요한 의미를 지닌다. 최근에는 오염물질의 100% 제거보다는 독성이 없는 다른 물질로 전환시키는 기술이 각광을 받고 있고, 현실적 측면에서도 효율적이다. 따라서 본 연구에서는 ZVI에 의한 Cr[VI] 환원처리기술의 효율성 평가를 위해 발광성 미생물을 이용한 독성평가 시스템인 Microtox[®]를 사용하여 생물검정을 수행하였다.

Microtox[®] system은 유출수, 저니토(sediments), leachate, 토양, sludge, 지표수와 지하수의 독성평가에 있어서 그 시간이 빠르고 비용에 있어서도 효과적인 방법이며, 독성물질의 존재를 측정하기 위하여 널리 사용되어 진다. 특히, 독성물질에 대해 감도(sensitivity)가 매우 높고, 넓은 범위를 가지고 있다. 또한 원리나 실험방법이 간단하다는 장점을 가지고 있다. 발광성 박테리아는 그들의

세포호흡의 부산물로서 빛을 방출하며, 이러한 세포호흡은 세포내 물질대사와 미생물의 생명활동과 연관될 뿐만 아니라 미생물의 생물발광은 세포 호흡과 직접적으로 관련되어 있고, 독성의 저해는 호흡 감소와 생물발광율의 감소에 상응한다. 따라서, 시료의 독성이 증가할수록 미생물 발광정도가 감소한다(Hastings and Nealson, 1977). Effective Concentration($EC_{50-15min}$)은 독성 화합물을 Microtox[®] system에 15분동안 노출시켰을 때 생물발광이 50% 감소하는 화합물의 농도를 의미한다. 실험에 사용된 *photo bacterium phosphoreum*은 발광성 미생물의 가장 대표적인 것이며, 그들의 대부분은 해양환경에서 발견되고, 각종 어류와 공생관계를 갖고 있다(Brock and Michael, 1991).

<표 20>은 ZVI에 의한 Cr[VI] 환원처리기술의 효율성 평가를 위해 발광성 미생물을 이용한 독성평가 시스템인 Microtox[®]를 사용하여 생물검정을 수행한 결과를 나타낸 것이다. 초기크롬의 농도에 대한 독성($EC_{50-15min}$)이 16.89mg/L로 phenol 100mg/L의 독성($EC_{50-15min}$)에 해당하는 수준으로 매우 높은 독성을 나타내었다(표 20). J와 PU에 의해 Cr[VI]이 100% 환원되었을 경우 독성이 없는 것으로 조사되었으며, PA의 경우 Cr[VI]의 환원율이 74%였으며, 독성($EC_{50-15min}$)값은 $103.7mg L^{-1}$ 로 나타났다. F와 S의 경우는 Cr[VI]의 환원율이 65%와 29%였으며, 독성($EC_{50-15min}$)값이 각각 68.23, $35.75mg L^{-1}$ 로 나타나 ZVI에 의한 Cr[VI]의 환원율이 증가할수록 독성은 저감되는 것으로 나타나 본 기술의 효율성을 입증하였다.

Table 20. Efficiency of the ZVI treatment for Cr[VI] reduction and toxicity.

ZVI treatment	Reduction efficiency ----- % -----	Toxicity (EC ₅₀) --- mg L ⁻¹ ---
Control (Cr[VI] only)	0	16.89
Control (ZVI only)	-	Nontoxic
J	100	Nontoxic
PU	100	Nontoxic
PA	74	103.7
F	65	68.23
S	29	35.75

2. 토양

가. Cr[VI]의 환원에 미치는 영향 요인 조사

자연계에 존재하는 Cr의 형태는 -2가에서 +6가의 매우 다양한 형태로 존재하고 있으나, 대부분이 +3가와 +6가의 형태로 존재하고 있다. Cr의 존재 형태는 pH, Eh, 전자 제공체(electron donor) 및 전자 수용체(electron acceptor)의 농도 등 주변의 화학적 특성에 의해 결정된다. Cr의 다양한 형태 중 가장 독성이 높은 형태가 +6가 형태인 것으로 알려져 있다. 토양 중 Cr[VI]를 제거한다는 것은 방법 자체가 어려울 뿐만 아니라 많은 비용이 요구되기 때문에 현재의 방법으로 토양 중 Cr[VI]를 제거한다는 것은 거의 불가능하다고 판단된다. 따라서 Cr[VI]의 독성을 저감시키는 방법으로 Cr[VI]를 Cr[III]로 환원시키는 방법이 적절할 것으로 판단된다. 이러한 측면에서 최근 많이 활용되고 있는 방법이 Zero-Valent metal을 사용하는 방법이다.

다양한 Zero-Valent metal 중 Fe⁰의 경우는 주변 환경에 미치는 악영향이 다른 재료보다 덜 하면서 환원력은 높은 것으로 알려져 있다. 본 장에서는

ZVI를 현장에 적용하였을 때 ZVI의 Cr[VI] 환원 반응에 미치는 영향 인자를 ZVI의 처리량, 토양 중 유기물 함량 및 수분 함량 등으로 제한하였을 때 이들 인자가 ZVI의 Cr[VI] 환원 반응에 미치는 효과를 탐색하였다.

1) ZVI 처리량에 따른 효과

ZVI 처리량이 토양 중 Cr[VI] 환원에 영향을 미치는 영향을 탐색하기 위해 본 시험에서는 ZVI의 처리량을 각각 1%, 3%, 5%(wt/wt)로 하였을 때 Cr[VI]의 환원율을 조사하였다. [그림 48]은 ZVI의 처리량을 달리하였을 때 시간에 따른 토양 중 Cr[VI]의 농도 변화를 나타낸 것이다. ZVI 처리량이 증가함에 따라 Cr[VI]의 농도는 감소하는 것으로 나타났으며, 1%에서 3%로 처리량을 증가시켰을 때보다 3%에 5%로 처리량을 증가시켰을 때 Cr[VI]의 감소폭이 더 증가하는 것으로 나타났다. ZVI 처리량을 증가시켰을 때 Cr[VI]의 농도가 감소하는 것은 ZVI의 이온화량 증가에 의한 것으로 판단되며, ZVI 처리 후 초기(5일 경과 후)에 1%나 3% 처리시의 감소 폭보다 5% 처리시의 감소 폭이 더 큰 것은 반응에너지나 환원 반응에 필요한 전자량과 관계된 것으로 판단된다. 즉, 1%나 3%를 처리하였을 때는 Cr[VI]의 환원 반응에 필요한 활성화 에너지나 요구되는 최소 전자량을 충족시키지 못하여 초기에 Cr[VI]의 농도 감소 폭이 작고, 5%를 처리하였을 때는 반응의 활성화에 필요한 에너지나 전자의 양이 충분하여 Cr[VI]의 감소 폭이 컸던 것으로 판단된다.

반응 10일 경과 후에는 1%, 3% 처리에서 초기보다 급격하게 감소하였는데, 이는 ZVI에 의한 효과가 아니라 토양계 내에서 Cr[VI]와 Cr[III] 사이에 평형반응이 일어나 일정비율의 Cr[VI]가 Cr[III]로 환원하였기 때문으로 판단되며, 이러한 현상에 의해서 대조구의 Cr[VI] 농도도 비슷한 비율로 감소한 것으로 판단된다. 그러나 5% 처리구에서는 그 변화폭이 대조구나 1%, 3% 처리구보다 작았는데, 이는 Fe^0 와 Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr[VI]와 Cr[III] 사이의 평형관계에 의한 것으로 판단된다.

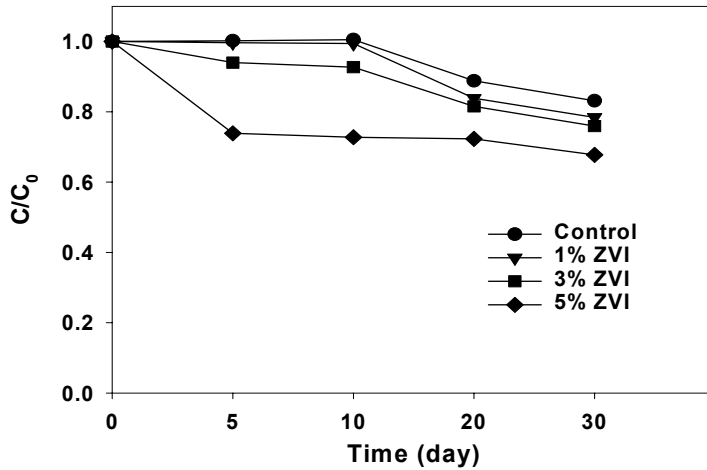


Figure 48. Reduction of Cr[VI] by different mass of ZVI treatment.

[그림 49]는 ZVI 1, 3, 5%를 토양에 처리하였을 때 시간에 따른 Cr[VI]의 농도 변화를 first-order kinetic model식에 적용시켰을 때의 rate curve와 반응비 상수(k)를 나타낸 것이다. 모든 처리에서의 Cr[VI] 농도 변화를 first-order kinetic model에 적용하였을 경우의 반응비 상수는 ZVI 1% 처리는 $0.0092(r^2=0.9130^*)$, ZVI 3% 처리는 $0.0093(r^2=0.9834^*)$, ZVI 5% 처리는 반응이 초기 5일 동안 급속하게 일어나 두 단계로 반응비 상수로 나타내었다. 초기 5일 동안의 반응비 상수는 $0.060(r^2=0.9480^*)$ 로 나타났으며, 반응 5일 이후에는 Cr[VI]의 농도변화가 거의 없었다. 1% 처리의 경우는 반응 초기보다 후기로 갈수록 감소폭이 증가하였고, 3% 처리의 경우는 전체적으로 일정한 반응비로 감소하였으며, 5% 처리의 경우는 반응 5일 경과 후에 전체반응의 90%이상이 일어났다. 반응 5일 경과 후 5% 처리의 반응비 상수는 약 0.06정도로 1%나 3% 처리구보다 5배 이상의 빠른 속도로 반응하였다. ZVI와 Cr[VI]의 반응은 반응 초기에 빠르게 이루어지는 것으로 판단되며, 이러한 특성은 ZVI의 토양 적용에 유리한 작용을 할 것으로 판단된다. 그러나 Cr[VI]의 환원율은 40% 이하로 다소 낮은 편이다. 따라서 초기 반응 속도의 유지를 위한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

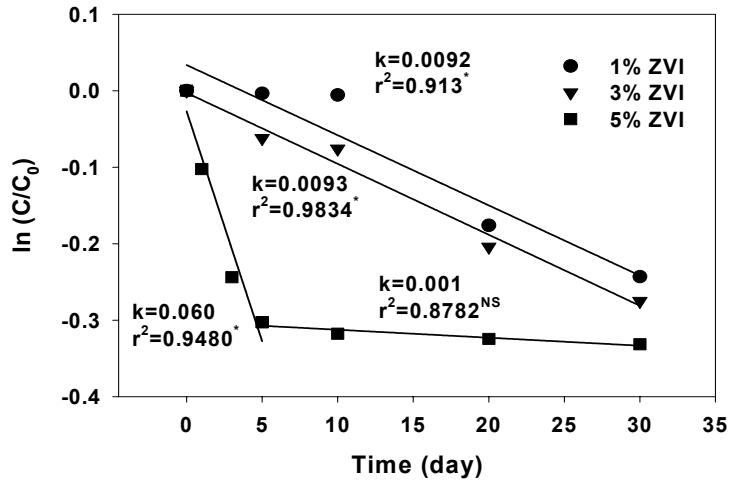


Figure 49. Rate curves of the first-order kinetics of Cr[VI] reduction by ZVI treatments.

2) 유기물 함량에 따른 효과

일반적으로 토양 유기물 중에 있는 작용기들은 중금속과 chelation 반응을 잘 하는 것으로 알려져 있어 유기물이 다량 함유되어 있는 토양의 경우는 중금속의 활동도가 감소하고 불용성의 존재형태 비율이 높다. 또한 유기물 내에 있는 작용기들은 ZVI의 이온화 반응에 의해 생성되는 전자를 수용하여 친핵체(R)를 쉽게 형성할 수 있기 때문에 ZVI의 Cr[VI] 환원 반응이나 유기물과 Cr[VI]의 Chelation 또는 Complexation 반응에도 영향을 미칠 수 있을 것으로 판단되며, 생성된 친핵체는 Cr[VI]의 환원 반응에 직접 참여하여 ZVI의 효율을 증가시킬 수 있을 것으로 판단된다. 토양 유기물 내 작용기는 좋은 전자 수용체(electron acceptor) 역할도 하기 때문에 ZVI의 이온화 반응을 촉진시킬 수 있다. 본 시험에서는 토양에 ZVI를 처리하기 전에 토양 내에 존재하는 유기물 함량(1.07, 1.75%)이 Cr[VI]의 환원에 미치는 영향을 탐색하였다.

[그림 50]은 토양 내 유기물이 Cr[VI]의 환원에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 반응 30일 후 유기물 1.07%를 처리하였을 경우 Cr[VI]의 농도가 37% (143mg kg⁻¹)감소하였으며, 1.75%를 처리하였을 경우에는 Cr[VI]의 농도가

40%(155mg kg⁻¹) 감소하여 큰 차이를 나타내지는 않았으나 유기물 함량이 증가함에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 반응은 초기 5일 내에 거의 종결되어 평형에 도달하는 것으로 나타났다.

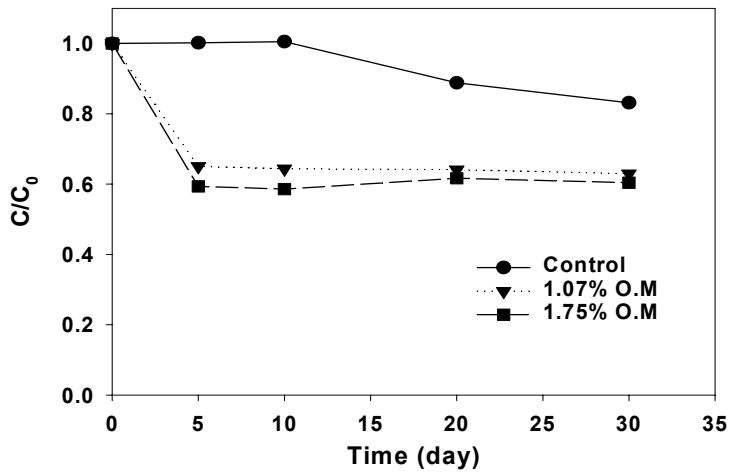


Figure 50. Reduction of Cr[VI] by different level of organic matter treatments.

3) 수분함량에 따른 효과

토양 수분 함량은 토양 내 화학 반응의 속도와 activity에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 토양 수분 함량이 높을수록 토양 내 화학반응은 용이하게 이루어지며, 반응 속도도 빨라진다. 본 시험에서는 토양 수분 함량이 Cr[VI]의 환원에 미치는 영향을 탐색하기 위하여 인위적으로 토양을 Cr[VI]으로 오염시킨 뒤 토양 수분을 15, 30%(wt/wt)로 유지시키며 시간에 따른 Cr[VI]의 농도 변화를 조사하였다.

[그림 51]은 토양 수분 함량이 토양 중 Cr[VI]의 환원에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 반응 30일 경과 후에 토양 수분 15, 30% 처리 모두에서 Cr[VI]의 농도가 약 20%정도 감소하였으나, 감소한 Cr[VI]의 대부분은 수분함량에 의한 효과라기 보다는 토양계 내에서의 Cr[VI]와 Cr[III]의 평형관계에 의한 것으

로 판단되며, 수분에 의한 효과로 판단되는 Cr[VI]의 감소량은 4% 이하이다.

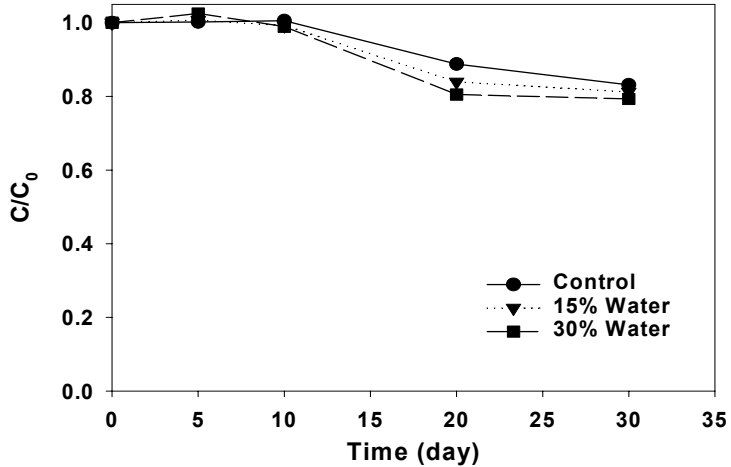


Figure 51. Reduction of Cr[VI] by different water content treatments.

4) 주요 인자들이 ZVI의 Cr[VI] 환원 반응에 미치는 영향

ZVI를 토양에 처리하였을 때 유기물 함량이나 수분함량과 같은 토양의 환경인자에 의해 Cr[VI]의 환원율이 변화될 것으로 판단하여 이들 인자들이 ZVI의 Cr[VI] 환원 반응에 미치는 영향을 조사하였다.

가) 유기물 함량이 ZVI의 Cr[VI] 환원 반응에 미치는 영향

본 시험은 유기물이 ZVI의 Cr[VI] 환원 반응에 미치는 영향과 유기물 함량에 따른 Cr[VI]의 환원율을 변화를 탐색하기 위하여 수행하였다. [그림 52]는 ZVI 처리시 유기물 함량에 따른 Cr[VI]의 환원율 변화를 나타낸 것이다. 5% ZVI만을 처리하였을 때는 약 30%의 Cr[VI]가 환원되었으며, 유기물만을 처리하였을 때는 약 40%의 Cr[VI]가 환원되는 것으로 조사되었다(그림 50). 5% ZVI와 유기물을 1.07%, 1.75% 처리하였을 경우에는 반응 30일 경과 후에 각각 51% (198mg kg^{-1}), 54% (209mg kg^{-1})의 Cr[VI]가 감소하는 것으로 조사되었

다. 이 값은 5% ZVI와 유기물을 각각을 처리하였을 때보다는 증가한 값이었으나, 각각 처리하였을 때 환원된 Cr[VI] 양의 합보다는 작은 값이었다. Cr[VI]의 환원 반응은 반응 5일 이내에 의사평형(Pseudo-equilibrium)에 도달하였다.

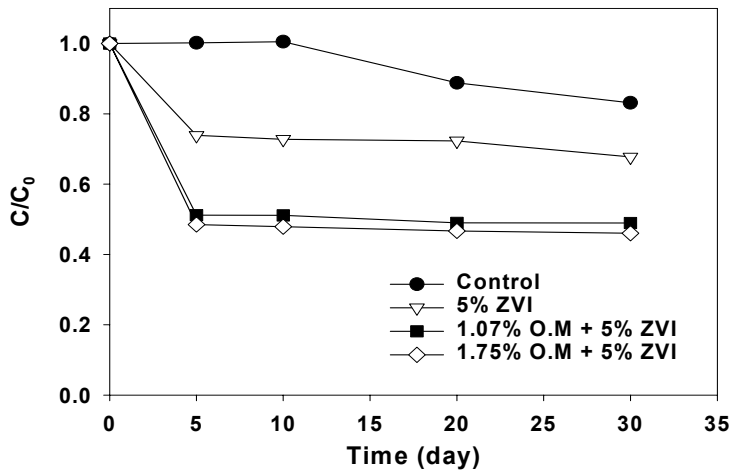


Figure 52. Reduction of Cr[VI] by different organic matter contents and ZVI treatments.

나) 수분함량이 ZVI의 Cr[VI] 환원 반응에 미치는 영향

본 시험은 토양 수분 함량이 ZVI의 Cr[VI] 환원 반응에 미치는 영향을 탐색하기 위해 수행하였으며, [그림 53]은 그 결과를 나타낸 것이다. 토양 수분이 Cr[VI]의 환원에 미치는 영향에서 토양 수분에 의해 환원된 Cr[VI]은 4% 이하였다(그림 51). 그러나 토양 수분을 15%로 조절한 후 5% ZVI를 처리하였을 때 Cr[VI]의 환원율은 반응 30일이 경과한 후에 88%(344mg kg⁻¹)였고, 토양 수분을 30%로 조절한 후 ZVI를 처리하였을 때는 90%(351mg kg⁻¹)의 Cr[VI]이 환원되었다. 이상의 결과를 통해 토양 수분은 Cr[VI]의 환원 반응에 직접적으로 참여하는 것이 아니라 ZVI의 이온화나 activity를 증가시켜 주는 촉매제의 역할을 하는 것으로 확인되었으며, 적절한 토양 수분을 유지할 경우에는 Cr[VI]의 환원에 유리한 영향을 미치는 것으로 확인되었다. 토양 수분의 효과는 유기물에 의한 효과보다 더 많은 양의 Cr[VI]를 환원시켰다. 따라서 토양 환경 인자 중

토양 수분 함량이 유기물 함량보다 더 영향을 미치는 인자인 것으로 판단된다.

일반적으로 ZVI의 산화반응은 산소와 물에 의해 각각 일어나는데 산소가 존재하지 않는 혐기성 조건에서는 물만에 의한 산화가 다음과 같이 진행이 된다. Fe^0 가 Fe^{2+} 로 산화되면, 전자와 OH^- 가 생성되고 Fe^{2+} 와 OH^- 가 결합하여 Ferrous hydroxides를 형성한다.

이렇게 발생된 전자가 Cr[VI]의 환원반응에 기여하기 때문이라 판단된다. 따라서 ZVI에 의한 Cr[VI]의 환원반응에 있어서 ZVI의 산화반응을 활성화시키는 조건은 수분이 유기물 보다 더 효과적인 것으로 사료된다.

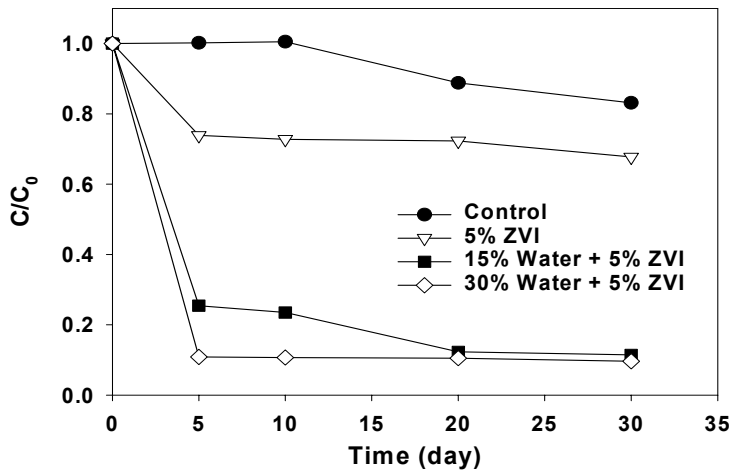


Figure 53. Reduction of Cr[VI] by different water contents and ZVI treatments.

다) 유기물과 수분함량이 ZVI의 Cr[VI] 환원 반응에 미치는 영향

본 시험은 유기물과 수분을 동시에 조절하였을 때 ZVI의 Cr[VI] 환원 반응에 미치는 영향을 탐색하기 위하여 수행하였다. [그림 54]는 유기물과 수분 함량을 동시에 조절하였을 때 시간에 따른 Cr[VI] 환원을 변화를 나타낸 것이다. 각 인자의 최적값을 처리하기 위하여 ZVI 처리량은 5%(wt/wt), 유기물 함량은 1.75%(wt/wt), 수분 함량은 30%(wt/wt)로 조절하여 시험하였다. 반응 5일

경과 후 Cr[VI]의 농도는 초기 Cr[VI]의 약 97%가 감소하였고, 20일 경과 후에는 99%, 30일 경과 후에는 Cr[VI]의 농도가 100% 감소하였다. ZVI, 유기물, 수분 함량 등을 각각 조절하여 처리하였을 경우에는 MCL (maximum concentration level) 농도 이하로 Cr[VI]의 농도를 감소시킬 수 없었으나, ZVI와 유기물, 수분을 동시에 조절하여 처리하였을 경우 MCL 농도 이하로 저감시킬 수 있었다. 또한 이 세 가지 인자를 조절하여 처리할 경우 반응 5일 후에 초기 농도의 약 97%가 감소하여 생물학적 처리와 비교하였을 때 복원속도가 빠른 편이라고 할 수 있다. 따라서 Cr[VI]으로 오염된 토양의 ZVI 처리는 산화환원이라는 간단한 화학반응의 원리를 이용하여 Cr[VI]의 독성을 화학적으로 빠른 시간 내에 감소시킬 수 있는 방법으로 현장적용 시 경제성과 효율성이 매우 높은 처리기술임을 확인 할 수 있었다.

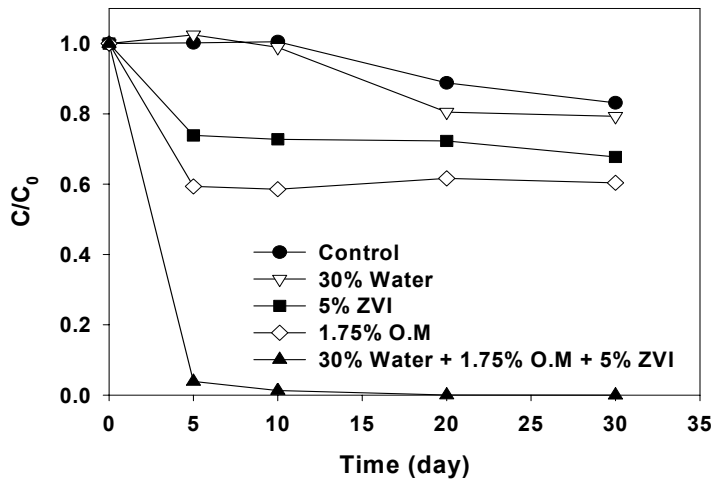


Figure 54. Reduction of Cr[VI] by different organic matter content, water content and ZVI treatment.

<표 21>은 각 처리 별 반응에서 5일 경과 후의 반응비 상수 (k_d)를 나타낸 것이다. [5% ZVI + 1.75% 유기물 + 30% 수분 함량] 처리의 반응비 상수가 0.192로 가장 높아 모든 처리 중에서 반응 초기(5일 경과)의 Cr[VI] 환원 속도가 가장 빠른 것으로 조사되었으며, 다음으로 [5% ZVI + 30% 수분 함량] 처

리가 0.178이었다. 각 인자 별 처리의 반응비 상수는 [1.75% 유기물] 처리가 가장 높았으나, 5% ZVI 처리와 조합하였을 경우에는 [30% 수분 함량] 처리가 가장 큰 효과를 나타낸 것으로 조사되었다. 따라서 ZVI를 현장 적용할 때 ZVI 처리량 다음으로 고려되어야 할 인자가 토양 수분인 것으로 판단된다. 즉 적절한 수분 공급은 ZVI의 이온화를 촉진하여 Cr[VI]의 환원율을 증가시키고, 반응속도도 증가시킬 수 있는 것으로 사료된다. 토양 유기물의 경우 유기물 자체에 의한 Cr[VI] 제거 효율은 높으나, 유기물의 Cr[VI] 제거 mechanism은 ZVI의 이온화 과정에서 발생하는 전자를 통한 Cr[VI]의 환원 mechanism과는 달리 주로 chelation이나 complexation에 의한 것이기 때문에 토양 유기물은 ZVI의 이온화 촉매제 역할은 하지 못하는 것으로 판단된다. 그러나 토양 유기물의 함량 증가를 통해 Cr[VI]의 제거 효율은 기대할 수 있는 것으로 사료된다.

Table 21. Rate constants of Cr[VI] reduction following different treatment at 5th day.

Treatment	k_5 (d ⁻¹)
Control	-
5% ZVI	0.052
1.75% OM	0.081
30% Water content	-
5% ZVI + 1.75% OM	0.103
5% ZVI + 30% water content	0.178
5% ZVI + 1.75% OM + 30% water content	0.192

나. Cr[VI]의 환원에 따른 pH 및 total Cr의 변화

1) pH 변화

호기조건에서 ZVI(Fe^0)의 산화반응은 O_2 에 의해 Fe^{2+} 는 Fe^{3+} 로 산화되고, 발생된 OH^- 와 결합하여 Ferric hydroxide를 형성한다

ZVI에 의한 Cr[VI]환원반응 후 용액의 pH는 ZVI의 산화반응으로 발생하는 OH^- 로 인하여 전체적으로 상승하는 것으로 알려져 있다(EPA, 1998).

[그림 55]는 각각의 처리구에 의한 Cr[VI] 환원반응에서 시간에 따른 pH의 변화와 Cr[VI] 환원율을 비교하여 나타낸 것이다. 반응 후 pH의 변화는 반응 5일과 10일 경과 후에 급격히 증가하였으며, 시간이 경과할수록 점차 안정화되었다. pH의 변화는 Cr[VI]의 제거율의 변화와 비례하여 상승하였다. Cr[VI] 제거율은 [5% ZVI + 1.75% 유기물 + 30% 수분 함량] > [5% ZVI + 30% 수분 함량] > [5% ZVI + 1.75% 유기물] > [무처리]의 순이었으며, 반응 후의 평형 pH도 같은 순이었다. pH의 상승은 ZVI가 산화될 때 발생하는 OH^- 로 인하여 반응 후의 pH가 상승한 것으로 판단된다. 따라서 ZVI의 이온화율이 증가될수록 Cr[VI]의 제거율이 증가되고, pH도 상승되는 것으로 사료된다.

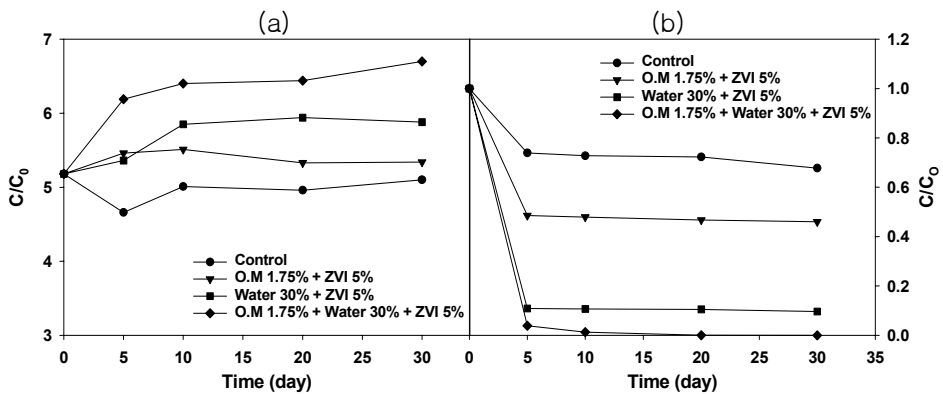


Figure 55. Changes of (a) pH and (b) reduction of Cr[VI] with time following different treatment.

2) Total Cr 변화

각 처리에 의한 Cr[VI]의 농도감소가 ZVI의 산화에 의한 Cr[VI]의 환원반응인지를 확인하기 위하여 ZVI와 유기물, 수분을 혼합하여 처리한 후 0, 5, 10, 20, 40일 동안 반응시켰을 때 각 처리구의 토양을 시간별로 채취하여 Cr[VI]의

농도와 total Cr의 농도를 측정하였으며, 그 결과는 [그림 56]과 같다. Cr[VI]의 농도는 각 처리 별로 시간이 경과함에 따라 크게 차이가 났으나, Cr의 총농도는 시간이 경과함에 따라 큰 차이 없이 반응 종결 후 100%±10% 정도인 것으로 나타났다. 따라서 Cr[VI]의 농도 감소는 총 농도의 변화에서 기인된 것이 아니라는 것을 확인할 수 있었다. Cr[VI]의 농도 변화는 ZVI 처리의 경우에는 이론적 고찰을 통해 Cr[VI]의 환원에 의한 감소로 추정할 수 있으나, 유기물 처리의 경우에는 확인할 수 없었다. 따라서, 각 처리에 따른 Cr[VI]의 존재 형태 변화나 동태에 관한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

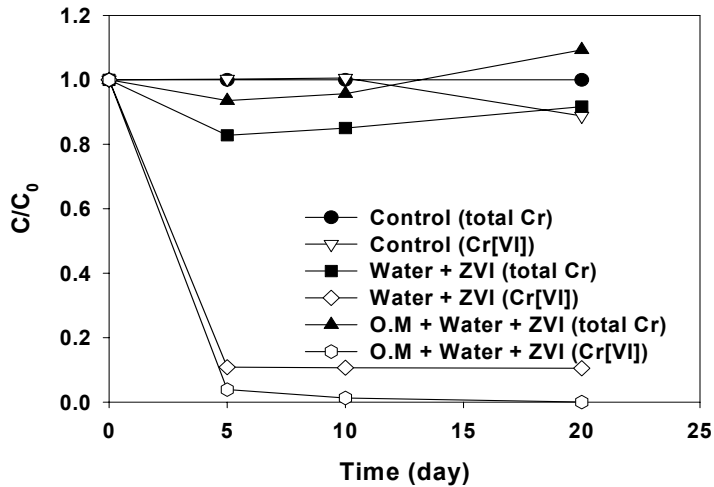


Figure 56. Changes of Cr[VI] and total Cr concentrations with time following different treatments.

다. ZVI에 의한 Cr[VI] 환원기술의 효율성 평가

1) 유식물(幼植物) 검정

유해 물질로 오염된 농경지에서 생산되는 농·축산물은 먹이사슬을 통해 인체에 피해를 줄 수 있으며, 생활주거지 내의 토양오염은 어린이의 경우 섭취를

통하거나, 해당지역에서 배출되는 유해가스 등의 흡입에 의해서도 피해를 나타낼 수 있다. 또한 토양오염은 지하수오염과 연결되어 오염지하수를 음용수로 사용할 경우에도 피해를 줄 수 있으며, 이외에도 지하수의 오염은 지표수의 오염과 연결되어 상수원을 오염시키는 요인이 되기도 한다(Pacheo and Weijden, 1996).

한편 이렇게 여러 경로를 통해 나타나는 토양오염은 가시적이지 않으며 오염물질의 이동전달이 느리고, 축적성 오염의 형태로 나타나므로 피해가 발생하기까지는 상당한 시일이 소요되나 일단 피해가 발생하면 그 영향은 장기적이고 지속적으로 나타나는 특성을 가지고 있다. 이렇듯 오염된 토양은 본래의 정상적인 기능이 저하될 뿐 아니라, 토양에서 생산되는 Biomass에 오염물질이 축적되어 인체에 악영향을 미치는 것이므로 오염토양의 복원기술은 오염물질의 농도를 저감시킬 뿐 아니라 오염되기 전의 상태에서 보여주던 토양의 기능을 회복시켜야 할 것이다. (Kimbrough et al., 1999). 본 시험은 ZVI에 의한 Cr[VI] 환원처리 기술의 효율성 평가를 위해 유식물 검정을 통하여 복원 상태를 생물학적으로 검증하였다.

[그림 57]은 인위적으로 Cr[VI] 오염 토양을 제조하여 ZVI의 처리 전과 후의 토양에 상추를 정식하여 처리 별로 생육상태를 촬영한 사진이다. ZVI를 처리하여 Cr을 무독화시킨 처리구의 경우 대조구와 비교하였을 때 상추의 생육상태가 양호한 것으로 나타나 Cr[VI]의 독성이 제거되거나 감소된 것을 확인 할 수 있었으나, ZVI 처리를 하지 않은 오염토양의 경우는 생육상태가 불량하거나 고사하여 Cr[VI]의 독성을 확인할 수 있었다. 따라서 본 시험 결과를 통해 Cr[VI] 오염토양에 대한 ZVI의 처리 효율성을 생물학적으로 입증할 수 있었다.



(a) before



(b) After(5day)

Figure 57. Efficiency of the ZVI treatment for Cr[VI] reduction.

▶ Zero-Valent Iron(ZVI)을 이용한 As의 불용화

1. 수용액(Batch)

가. ZVI에 의한 As 불용화 Kinetics

ZVI에 의한 As 불용화 반응의 효율을 결정하는 중요한 인자는 ZVI의 반응성이다. ZVI의 반응성은 여러 가지 환경조건에 따라 다르며, 또한 ZVI의 물리화학적 특성 및 원재료의 성분 등의 여러 가지 요인에 따라 달라질 수 있다. Kinetic Model은 오염물질이 특정 시간 후에 남아 있는 농도 및 일정 시간 후에 남게 될 농도를 규정할 수 있을 뿐 아니라 인간, 동물, 식물체 등으로 이동하기 전에 오염된 지역에서의 동태(fate)를 추정 가능하게 하기 때문에 오염물질의 복원기술 평가에 매우 중요한 도구로 활용될 수 있다(양 등, 1995).

오염물질의 화학반응속도는 반응에 참여하는 물질의 농도 및 온도, 시간과 같은 요인에 의해 영향을 받는다. 이러한 화학반응속도는 반응기작에 대한 본질적 확증을 제공하는데 중요하다. 따라서 ZVI와 As의 동역학적 상호작용을 충분히 이해하고 시간에 따른 As의 농도를 예측하기 위해서는 이들 반응의 kinetic을 파악해야 한다. Kinetic Model에는 Zero order, First order, Second order, Parabolic diffusion, Elovich, Power function model 등이 있다(Sparks, 1995). 반응속도식은 일반적으로 반응물 농도의 영향정도를 나타내는 반응차수와 그 비례상수인 반응속도상수를 구함으로써 얻어 질 수 있다.

Kinetic Model를 통해 반감기($t_{1/2}$)를 알면 오염물질의 농도를 최대허용기준(Maximum Contaminant Level; MCL)이하로 낮출 때 오염물질의 체류기간(residence time)을 구할 수 있다. 이는 오염물질의 정화 목표농도까지 걸리는 기간을 산출할 수 있어 처리공정에 중요한 자료가 될 수 있을 것으로 사료된다.

1) ZVI 처리 농도에 따른 영향

초기 As의 농도에 대하여 ZVI의 처리농도가 수용액 중 As 불용화 반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 ZVI의 농도를 1%, 2%, 3%(w/v)로 처리 한 후 As의 농도변화를 조사하였다.

[그림 58]은 ZVI의 처리농도와 시간에 따른 As의 농도변화를 나타낸 것으로 각 ZVI농도에서 As의 농도는 시간에 따라 지수적으로 감소하는 것을 알 수 있었다. ZVI의 처리농도가 1%(w/v)일 때 As의 경우 반응 48시간 동안 As의 97%가 불용화 되었으며, ZVI의 처리농도가 2%(w/v)로 증가하였을 경우, As는 반응을 시작한 후 72시간 만에 100% 불용화 되었고, 또한 ZVI의 처리농도가 3%(w/v)일 때 48시간 내에 As의 100%가 불용화 되었다. As의 불용화 반응에서 ZVI의 처리농도에 영향을 받는다는 것은 ZVI의 처리농도가 증가할수록 ZVI의 산화반응이 증가되어 Fe^{2+} , Fe^{3+} 등이 많이 발생되어 As의 불용화 반응이 증가하였다고 판단된다.

Kinetics Model를 적용한 결과 ZVI처리 농도에 따른 As의 농도변화에 대한 차수(Order)는 First-Order Kinetics를 따랐으며 그때의 상관관계는 유의성 있게 나타났다. [그림 59]는 식(2)를 이용하여 Rate Curve를 나타낸 것으로 이 그림에서 직선의 기울기는 반응속도상수(k)를 나타내고 있다. ZVI의 처리농도가 증가할수록 As의 불용화 반응 속도는 증가함을 알 수 있고 그 기울기가 일차곡선에 가까운 것으로 미루어 ZVI에 의한 As의 불용화반응은 ZVI의 처리농도에 따른 As의 농도변화는 1차 반응식으로 해석이 가능한 것으로 생각된다. 이러한 결과는 ZVI를 이용한 다른 유기화합물의 환원에서도 ZVI의 처리량이 증가함에 따라 반응속도 또한 증가한다는 결과와 일치함을 보여주고 있다(배, 2000).

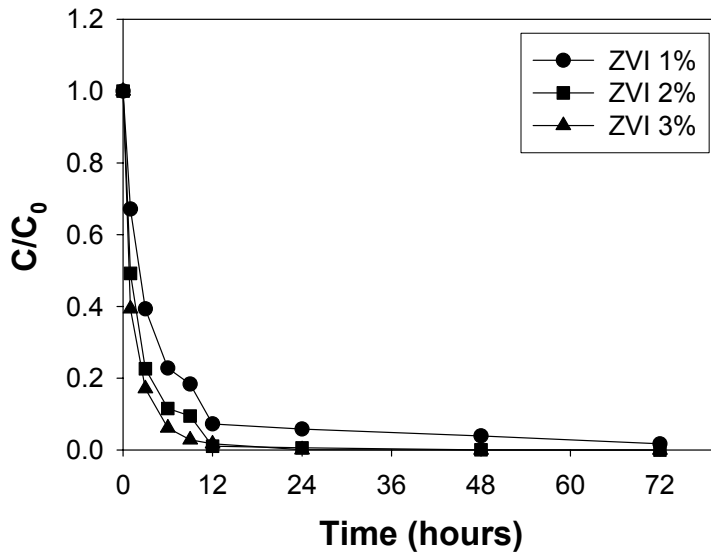


Figure 58. Effects of ZVI concentration on As immobilization by ZVI with time.

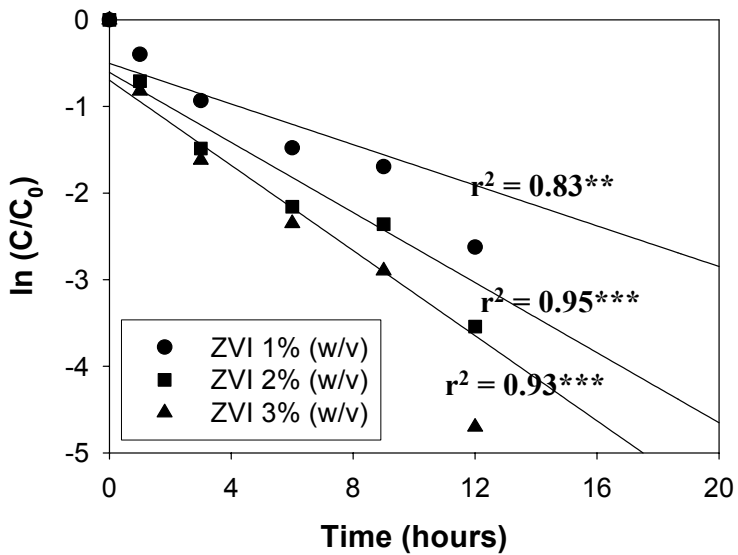


Figure 59. Rate curves for As immobilization by ZVI at various concentrations.

ZVI의 처리농도에 따른 As 불용화 반응속도의 변화를 first-order kinetic model에 적용함으로써, ZVI에 의한 As 불용화 반응을 효율적으로 예측할 수 있을 것이다. <표 22>는 ZVI의 처리량에 따른 As의 불용화 반응속도상수(k)와 유의상관계(r^2)를 나타내는 것이다. ZVI 처리량이 1%, 2%, 3%일 때 반응속도상수(k)는 0.1583, 0.2566, 0.3423 hr⁻¹로 증가하였다. ZVI 처리농도가 증가할수록 반응속도상수(k)는 증가하여 반응이 빠르게 일어남을 알 수 있다. 처리농도간의 반응속도상수의 변화 정도를 비교하기 위하여 처리농도간 반응속도상수 증가폭의 기울기를 계산한 결과 처리농도가 1%에서 2%로 증가 할 때의 반응속도상수의 증가폭(기울기=0.085)이 2%에서 3%로 증가 할 때의 반응속도상수의 증가폭(기울기=0.043)보다 약 2배 정도 크게 나타났다.

Table 22. Linear regression of rate curve at various ZVI concentrations.

Treatment	Regression equation	r^2
ZVI 1%	$Y = -0.1172X - 0.5035$	0.8333**
ZVI 2%	$Y = -0.2022X - 0.6072$	0.9470***
ZVI 3%	$Y = -0.2457X - 0.6978$	0.9253***

Y : $\ln(C/C_0)$; C and C_0 , equilibrium and initial concentration of As, respectively.

X : time (hour)

** : significant at $P < 0.01$

*** : significant at $P < 0.001$

ZVI에 의한 중금속의 불용화 및 유기화합물의 분해의 중요한 변수는 시간, 온도, pH, ZVI의 표면적, 산화환원 조건이며, 이 중 가장 중요한 변수는 ZVI의 표면적으로 알려져 있다(EPA, 1998; Johnson et al., 1996; 최 등, 1999). 앞서 구한 반응속도상수를 측정 1차 반응상수(k_{obs})라 부르며, 식(8)에 의하여 ZVI의 표면적에 대하여 표준화(normalize)한 반응속도상수를 특정 반응상수(k_{SA} ; specific reaction rate constant)라 한다(EPA, 1998; Johnson et al., 1996).

측정 반응상수(k_{obs})는 반응조건의 영향뿐만 아니라 반응속도에 대한 용액 중 철의 비표면적 크기의 영향을 포함한 상수이다. 따라서, ZVI의 표면적에 대하

여 반응속도상수를 표준화함으로써, 실제 현장 적용시 환경조건에 따른 ZVI의 반응성 차이를 최소화하기 위해 비표면적이 큰 ZVI를 이용하여 반응속도를 높임과 동시에 ZVI의 처리량을 줄이고 그 처리조건에 맞는 적정처리량을 예측하여 보다 경제성 있는 처리공정을 설계할 수 있다.

<표 23>은 ZVI 농도에 따른 측정 반응속도상수(k_{obs})를 ZVI의 표면에 대하여 표준화한 특정 반응상수(k_{SA})를 나타낸 것이다. 본 실험에 사용한 ZVI의 비표면적은 $0.078\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 이었다. 용액에 처리한 ZVI의 농도가 각각 1, 2, 3%이므로, 용액 중 ZVI의 표면적의 농도(P_a)는 각각 0.78, 1.56, $2.34\text{m}^2\text{L}^{-1}$ 이었다. Johnson 등(1996)은 측정 반응상수(k_{obs})를 표면적의 농도(P_a)에 대하여 회귀방정식을 유도 할 때 기울기는 특정 반응상수(k_{SA})와 같다고 보고하였다. <그림 60>은 표면적의 농도(P_a)에 대한 측정 반응상수(k_{obs})와의 상관관계를 나타낸 것이다. 측정 반응상수(k_{obs})는 ZVI의 처리농도가 증가함에 따라 증가하였으며, 측정 반응상수(k_{obs})와 표면적의 농도(P_a)와의 회귀분석 결과식은 다음과 같았다(식 15).

$$PA : k_{obs} = 0.0829 \times \text{표면적의 농도}(P_a), r^2 = 0.9328 \quad (15)$$

따라서 표면적 증가에 따른 특정 반응속도상수(k_{SA})값은 회귀방정식의 기울기인 $0.0829\text{hour}^{-1}\text{m}^{-2}\text{L}$ 이었다.

Table 23. Specific reaction rate constants derived from the relationship between k_{obs} and ρ_a .

Treatment	$k_{obs}(\text{hour}^{-1})$	$\rho_a(\text{m}^2\text{L}^{-1})$	$k_{SA}(\text{hour}^{-1}\text{m}^{-2}\text{L})$
ZVI 1%	0.1172	0.78	
ZVI 2%	0.2022	1.56	0.0829
ZVI 3%	0.2457	2.34	

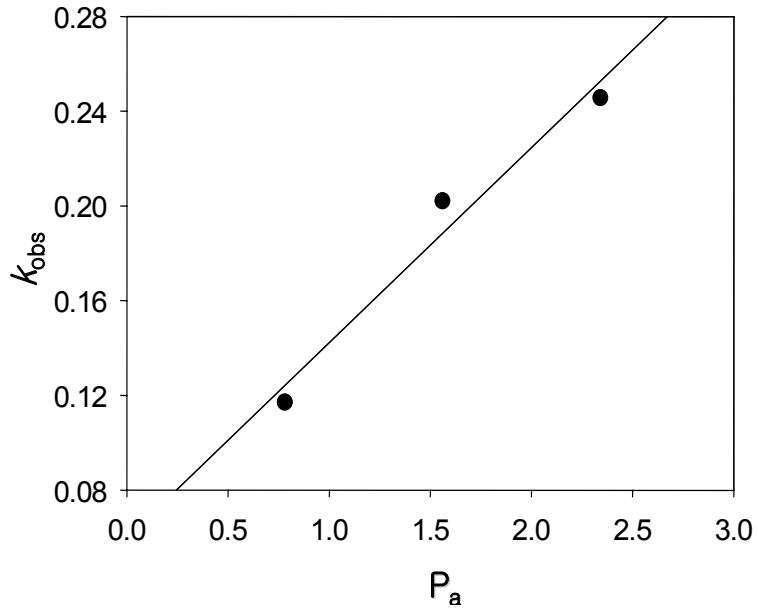


Figure 60. Relationship between observed rate constants(k_{obs}) for As immobilization by ZVI and surface area concentration(P_a) of ZVI treatment.

<표 24>는 ZVI의 처리농도에 따른 불용화 되는 As의 반감기($t_{1/2}$)를 first order kinetics를 도입하여 식(9)에 적용한 것이다. ZVI을 1, 2, 3% 처리하였을 때 As의 불용화 되는 반감기($t_{1/2}$)는 각각 5.91, 3.43, 2.82hour 이었다. ZVI의 처리농도가 증가할수록 As의 불용화 되는 반감기가 짧게 나타나, As의 불용화 반응이 빠르다는 것을 알 수 있었다.

Table 24. Changes in half-life of As immobilization at different ZVI concentrations.

ZVI concentration(w/v)	half-life [$t_{1/2}$] (hour)
ZVI 1%	5.91
ZVI 2%	3.43
ZVI 3%	2.82

2) 반응 온도의 영향

일반적으로 반응온도가 증가함에 따라 반응속도와 효율이 증가한다고 알려져 있다. 본 실험에서도 동일한 조건에 대하여 반응온도가 수용액 중 ZVI에 의한 As 불용화 반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 반응온도를 15℃, 25℃, 35℃로 각각 다르게 처리한 후 시간별 As의 농도변화를 조사하였다.

<그림 61>은 반응온도에 따른 As의 농도변화를 나타낸 것으로 각 반응온도에서 As의 농도는 시간에 따라 지수적으로 감소하는 것을 알 수 있었다. 반응온도가 15℃일 때 96시간 동안 98%의 As가 불용화 되었으며, 반응온도가 25℃로 증가하였을 경우, 반응을 시작한 후 72시간 내에 100%의 As가 불용화 되었다. 또한 반응온도가 35℃일 때 48시간 내에 As의 100%가 불용화 되었다. ZVI을 이용한 다른 유기화합물(TCE 등)의 분해실험결과 및 다른 중금속(Cr[VI])에서 보여준 바와 일치하는 결과로서 반응온도가 증가함에 따라 As의 불용화율이 증가하는 것을 알 수 있었다(Johnson et al., 1996; 김, 2001).

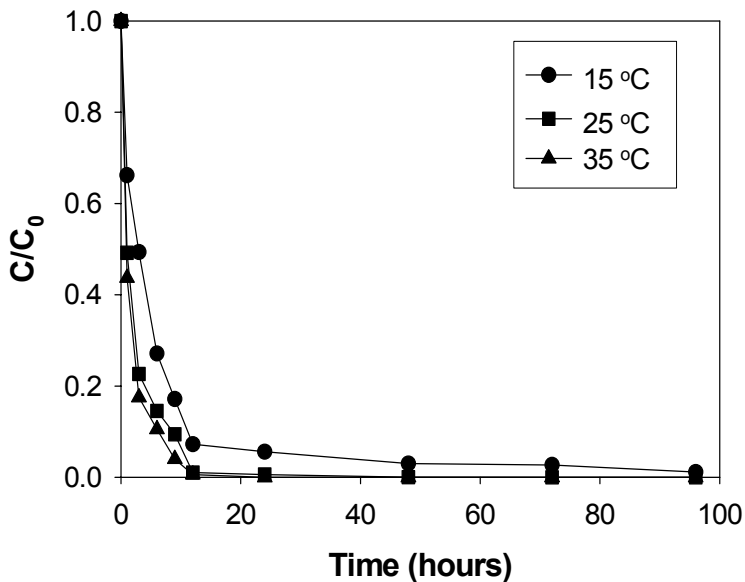


Figure 61. Effects of temperature on As immobilization by ZVI with time.

<그림 62>는 <그림 61>의 결과를 이용하여 Kinetics Model에 적용한 결

과 First-Order Kinetics를 따랐으며 그 때의 상관관계는 유의성 있게 나타났다. <그림 62>에서 직선의 기울기는 반응속도상수(k)를 나타내고 있는 것으로 반응 온도가 증가할수록 As의 불용화 반응 속도는 증가함을 알 수 있었다. 결과에서 보듯이 반응온도가 증가할수록 As의 불용화 반응 속도는 증가함을 알 수 있고 그 기울기가 일차곡선에 가까운 것으로 미루어 ZVI에 의한 As의 불용화 반응에 온도가 영향을 미치는 경우 1차 반응식으로 해석이 가능한 것으로 생각된다.

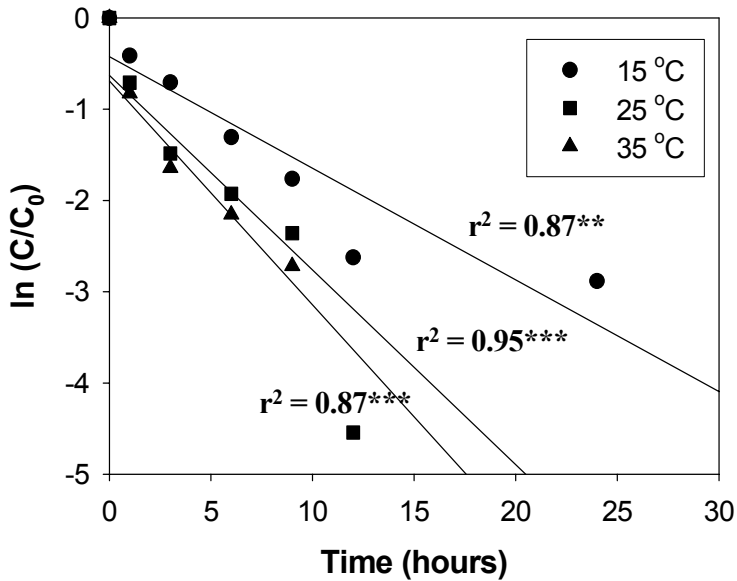


Figure 62. Rate curves for As immobilization by ZVI at different temperatures.

<표 25>는 각 온도에서 ZVI에 의한 As의 불용화 반응속도를 first order kinetic model에 적용하여 구한 반응속도상수(k)와 결정계수(r^2)를 보여주고 있다. 반응속도상수(k)는 회귀방정식의 기울기의 절대값으로서 k 값이 클수록 반응 속도가 빠름을 의미한다.

Table 25. Linear regression of rate curve at various temperatures.

Temperature	Regression equation	r^2
15°C	$Y = -0.1172X - 0.4240$	0.8554**
25°C	$Y = -0.2022X - 0.6072$	0.9470***
35°C	$Y = -0.2457X - 0.2426$	0.9139***

Y : $\ln (C/C_0)$; C and C_0 , equilibrium and initial concentration of As, respectively.

X : time (hour)

** : significant at $P < 0.01$

*** : significant at $P < 0.001$

반응온도에 따른 반응속도상수(k)의 변화는 반응온도가 15°C, 25°C, 35°C로 증가할 때 각각 0.1172, 0.2022, 0.2457hour⁻¹로 증가하였다. 이와 같이, ZVI를 이용한 As의 불용화 반응은 반응온도가 증가하면 ZVI에 의한 오염물질의 반응성 또한 비례하여 증가되고, 오염물질의 잔류기간이 짧아지므로 처리효율이 높아질 것으로 판단된다. 그러므로, 현장 적용 시 실질적인 자연상태의 온도조건에서의 반응 kinetic을 이용하여 반응속도상수(k)를 예측한다면 보다 효율적인 처리기술이 될 것이라 판단된다.

온도가 10°C 변할 때 반응속도상수가 얼마나 변하는지를 나타내는 척도인 Q_{10} 값을 가지고 온도에 따른 반응속도상수의 변화를 조사하였으며, Q_{10} 은 식(14)과 같이 나타낸다.

반응온도에 따른 반응속도의 변화를 조사한 결과, $Q_{10} - I (k_{25}/k_{15})$ 값은 1.73으로 반응온도가 15°C에서 25°C로 증가함에 따라 반응속도 상수가 증가하는 것으로 나타났다. $Q_{10} - II (k_{35}/k_{25})$ 값은 1.22로 나타나 반응온도가 변화함에 따라 반응속도상수의 변화 폭은 15°C에서 25°C로 증가할 때가 더 큰 것으로 나타났다.

<표 26>은 first order kinetic model에서 구한 반응속도상수(k)를 식(9)에 적용하여 반응온도 변화에 따른 ZVI에 의한 As 불용화 반응의 반감기($t_{1/2}$)를 비교 평가한 결과이다. 즉, ZVI에 의해 불용화 되어 초기 As 농도가 반으로 줄어드는데 소요되는 시간을 나타낸 것이다. 반응온도가 15, 25, 35°C일 때, As의 반감기($t_{1/2}$)는 각각 5.91, 3.43, 3.10 hour이었다. 반응온도를 35°C로 처리하였

을 때 As의 반감기($t_{1/2}$)는 2.8 hour로 반응온도를 15℃와 25℃로 처리하였을 때 보다 각각 2.10배, 1.72배 짧은 것으로 나타났다. 반응온도가 증가할수록 As의 불용화 반감기가 짧은 것으로 보아 As의 불용화 반응이 빠르다는 것을 알 수 있었다.

이와 같은 결과는 ZVI의 현장 적용시 대상오염물질의 농도와 실제 온도에 따라 적합한 농도의 ZVI를 처리하여야 하고, 수 처리에 이용시 ZVI의 수명과 직접적으로 관련 있는 반감기의 조절로 효율적인 처리공정을 설계할 수 있을 것으로 판단된다.

Table 26. Changes in half-life of As immobilization at different temperatures.

Temperatures	half-life [$t_{1/2}$] (hours)
15℃	4.08
25℃	3.43
35℃	3.10

3) 초기 As 농도에 따른 효과

본 실험은 동일한 ZVI의 처리농도에 대해 초기 As의 농도가 수용액 중 ZVI에 의한 As의 불용화 반응에 어떠한 영향을 미치는 지 알아보기 위한 시험이었다. 초기 As의 농도를 각각 1, 2, 3mg L⁻¹로 조제한 후 ZVI 2%(w/v)를 동일하게 처리하여 시간에 따른 As의 농도변화를 조사하였다. [그림 63]은 초기 As의 농도 변화에 따른 시간별 As의 농도변화를 나타낸 것으로 각 초기농도에서 As의 농도는 시간에 따라 지수적으로 감소하는 것을 알 수 있었다. 초기 As의 농도가 1 mg L⁻¹일 때, 반응을 시작한 후 48시간 내에 As의 100%가 불용화 되었으며, 초기 As의 농도가 2mg L⁻¹로 증가하였을 경우, 72시간 만에 As의 100%가 불용화 되었고, 초기 As의 농도가 3mg L⁻¹로 증가하였을 때 96시간 동안 99%이상 불용화 된 것으로 나타났다.

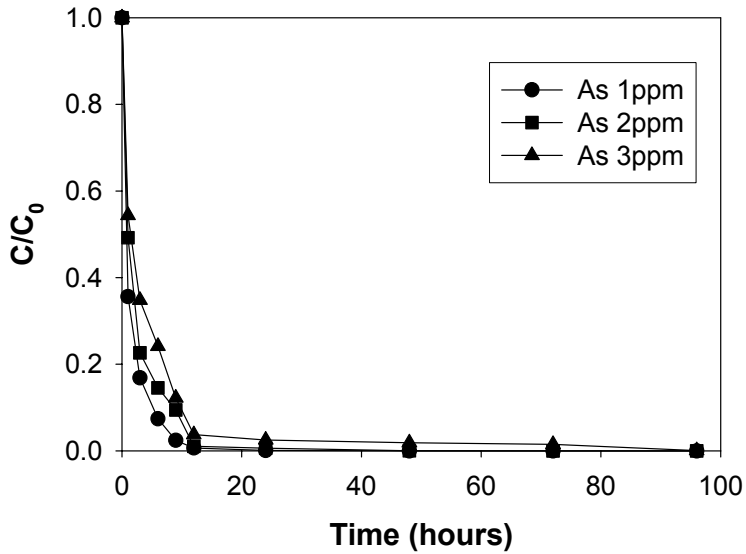


Figure 63. Effects of initial As concentration on As immobilization by ZVI with time.

[그림 64]는 초기 As의 농도에 따른 As의 농도변화를 first order kinetic model에 적용한 rate curve를 나타내고 있다. 이 그림에서 직선의 기울기는 반응속도상수(k)를 나타내고 있으며, 초기 As의 농도가 감소할수록 As의 불용화 반응속도는 증가함을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 As의 불용화를 위한 ZVI의 capacity와 관련 있다. 왜냐하면, ZVI의 단위 g당 불용화 시킬 수 있는 As의 양은 제한되어 있기 때문이다. As의 농도가 어느 일정농도 이하로 존재하면 ZVI에 의해 빨리 불용화 될 수 있다고 판단된다. 따라서 현장 적용시 As의 농도에 맞는 ZVI의 적정 처리조건을 결정할 수 있어 경제성과 시간의 낭비를 방지할 수 있다.

초기 As의 농도에 따른 As 불용화 반응속도의 변화를 first order kinetic model에 적용함으로써, ZVI에 의한 As 불용화 반응에 초기비소의 농도가 미치는 영향을 효과적으로 예측할 수 있다.

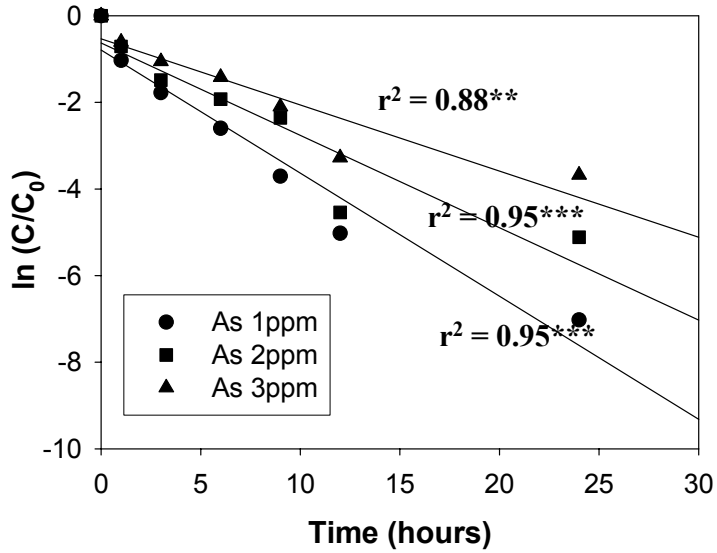


Figure 64. Rate curves for As immobilization by ZVI at various initial As concentrations.

<표 27>은 ZVI에 의한 As 불용화 반응속도를 first order kinetic model에 적용하여 산출한 반응속도상수(k)와 결정계수(r^2)를 보여주고 있다. 초기 As의 농도가 1, 2, 3mg L⁻¹로 증가할 때 반응속도상수(k)변화는 각각 0.2841, 0.2022, 0.1528 hour⁻¹로 감소하였다. ZVI를 처리 하였을 경우 초기비소의 농도가 감소할수록 반응속도상수(k)는 증가하여 반응이 빠르게 일어남을 알 수 있다.

Table 27. Linear regression of rate curve at various initial As concentrations.

As concentration	Regression equation	r^2
1mg L ⁻¹	Y = -0.2841X - 0.7918	0.9487***
2mg L ⁻¹	Y = -0.2022X - 0.6072	0.9470***
3mg L ⁻¹	Y = -0.1528X - 0.5345	0.8705**

Y : ln (C/C₀); C and C₀, equilibrium and initial concentration of As, respectively

X : time (hour)

** : significant at P<0.01

*** : significant at P<0.001

처리농도간의 반응속도상수의 변화 정도를 비교하기 위하여 처리농도간 반응속도상수 증가폭의 기울기를 계산한 결과, As 처리농도가 1mg L⁻¹에서 2mg L⁻¹로 증가할 때의 반응속도상수의 감소 폭(기울기=2.51)이 2mg L⁻¹에서 3mg L⁻¹로 증가할 때의 반응속도상수의 감소 폭(기울기=1.49)보다 더 크게 나타났다.

반응속도상수(k)는 수용액 중 초기비소의 농도가 1mg L⁻¹에서 2mg L⁻¹로 증가함에 따라 감소하다가 2mg L⁻¹에서 3mg L⁻¹로 증가하는 구간에서는 기울기가 작아지는 것을 알 수 있다. 이것은 주어진 ZVI의 농도가 어느 한계점 이상의 초과 As의 농도에는 실제 반응에 크게 영향을 주지 않음을 나타낸다고 볼 수 있다. 일정한 ZVI의 농도가 실제 반응에 영향을 줄 수 있는 As의 농도는 어느 적정량으로 한계가 있으므로 실제 현장 적용시 초기 As의 농도에 따라 ZVI의 적정 처리량과 처리 공정이 다르게 된다.

<표 28>은 ZVI에 의한 As 불용화 반응에서 초기 As의 농도에 따른 As의 반감기(t_{1/2})를 비교한 것이다. 초기비소의 농도를 1mg L⁻¹로 처리하였을 때 As의 반감기(t_{1/2})는 2.44hour로 비소의 농도를 2mg L⁻¹과 3mg L⁻¹로 처리하였을 때 보다 각각 1.41배, 1.86배 짧은 것으로 나타났다. 초기비소의 농도가 감소할 수록 As의 반감기가 짧게 나타나, As의 불용화 반응이 빠르다는 것을 알 수 있었다.

Table 28. Changes in half-life of As immobilization at different initial As concentrations.

As concentrations	half-life [$t_{1/2}$] (hour)
1mg L ⁻¹	2.44
2mg L ⁻¹	3.43
3mg L ⁻¹	4.53

4) pH의 영향

[그림 65와 66]은 환경 중에서 As(III)와 As(V)의 평형 형태를 나타낸 것으로 As의 화학종(species)은 주로 pH에 큰 영향을 받는다. 비소는 호기조건과 pH 2이하에서는 H₃AsO₄로 존재하고 pH의 증가에 따라 수소이온을 잃어 pH 11.5에서 AsO₄³⁻ 형태가 지배적이다. 약환원 조건에서는 As(III)가 지배적이며 pH 증가에 따라 수소이온을 잃게 된다. Sulfide가 존재할 경우 환원조건으로 진행하게 되면 낮은 용해도를 갖는 As₂S₃형태로 존재하게 된다(Brookins, 1988; Yan et al., 2000).

비소는 산화조건에서 용해도가 낮으며 약 65~98%정도가 As(V)형태로 존재하게 된다. 이러한 비소는 pH의 증가나 Eh의 감소에 따라 As(III)로 환원되며 따라서 비소의 용해도 증가를 가져올 수 있다. 따라서 본 연구에서는 반응용액의 pH가 ZVI에 의한 As 불용화 반응 kinetic에 미치는 영향을 알아보기 위하여 pH를 3, 5, 7, 9로 조절하여 As의 농도 변화를 조사하였다.

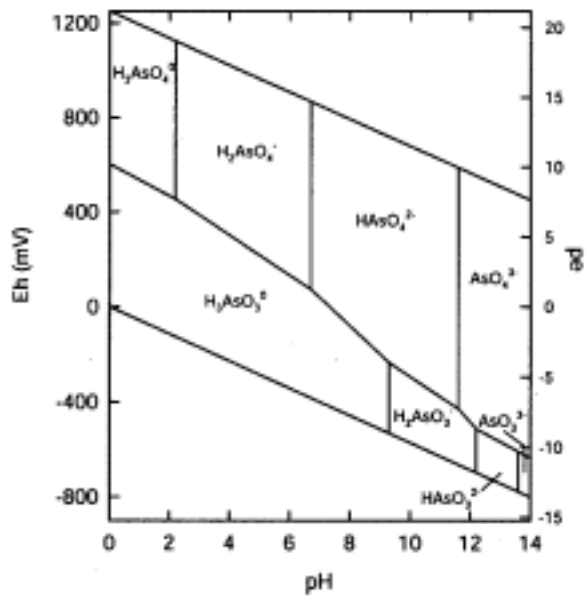
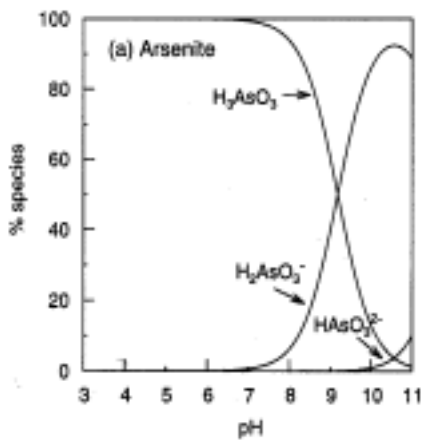


Figure 65. Eh-pH diagram for aqueous As species in the system As-O₂-H₂O at 25°C and 1 bar total pressure(Brookins, 1988).



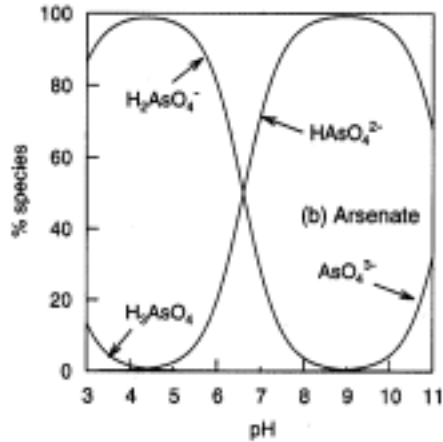


Figure 66. (a) Arsenite and (b) arsenate speciation as a function of pH(ionic strength of about 0.01M). Redox conditions have been chosen such that the indicated oxidation state dominates the speciation in both cases(Yan et al, 2000).

[그림 67]은 pH에 따른 As의 농도변화를 나타낸 것으로 각 pH에서 As의 농도는 시간에 따라 지수적으로 감소하는 것을 알 수 있었다. 반응용액의 pH가 3일 때 반응을 시작한 후 12시간 만에 As의 100%가 불용화 되었으며, 반응용액의 pH가 5로 증가하였을 경우, 72시간 내에 As의 100%가 불용화 되는 것으로 나타났다. 반응용액의 pH가 7일 때 반응 96시간 동안 As의 99%이상이 불용화 되었으며, 반응용액의 pH가 9로 증가하였을 경우, 98%가 불용화 되었다.

[그림 67]에서 나타난 것처럼 ZVI에 의한 As의 불용화율은 pH가 낮을수록 증가하였다. ZVI를 비롯한 중금속들은 pH가 낮을수록 용해도가 증가한다고 알려져 있다(Sparks, 1995). 따라서 pH가 낮을수록 ZVI의 산화반응이 증가되고, ZVI와 오염물질의 반응, 즉 ZVI의 산화에 의해 생성된 철 산화물이 많이 발생 되어 As의 불용화율이 증가하였다고 판단된다.

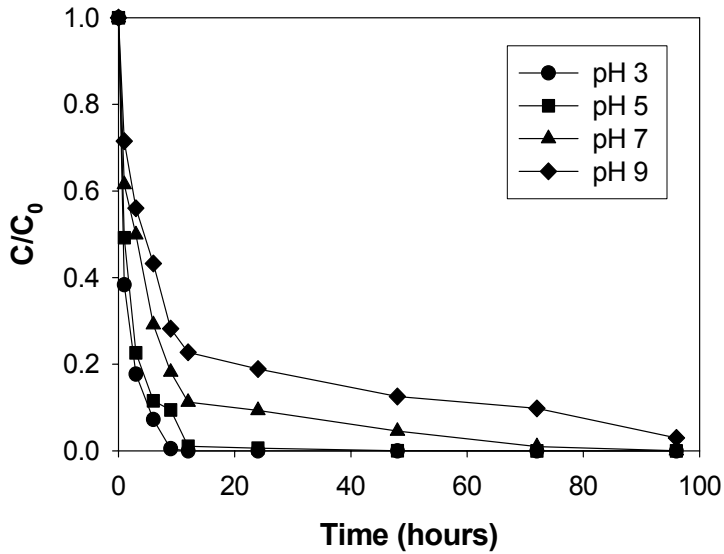


Figure 67. Effects of pH on As immobilization by ZVI with time.

[그림 68]은 pH에 따른 As의 농도변화를 first order kinetic model에 적용한 rate curve를 보여 주고 있다. 이 그림에서 직선의 기울기는 반응속도상수 (k)를 나타내고 있다. As의 불용화 반응속도는 pH가 낮을수록 증가함을 알 수 있고 그 기울기가 일차곡선에 가까운 것으로 미루어 ZVI에 의한 As의 불용화 반응에서 pH 변화에 따른 As의 농도변화가 1차 반응식으로 해석이 가능한 것으로 생각된다. 이는 ZVI를 이용한 다른 유기화합물의 분해실험결과에서 보여준 바와 일치하고 있어 일반적으로 ZVI에 의한 불용화 반응은 오염물질의 농도에 대해 1차 반응 특성을 나타내는 것으로 해석된다(Johnson et al., 1996).

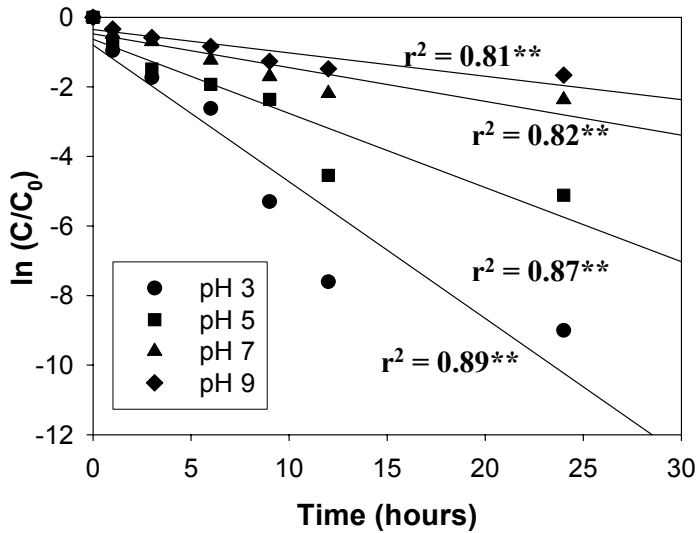


Figure 68. Rate curves of the first-order kinetics of As immobilization by ZVI at various pHs.

pH 변화에 따른 rate curve를 식(4)를 이용하여 1차 함수로 나타냈을 때의 관계식은 <표 29>와 같았고, 이 식에서 기울기는 반응속도상수(k)를 나타낸다. <표 29>는 ZVI에 의한 As 불용화 반응 속도를 kinetic model에 적용하여 산출한 반응속도상수(k)와 결정계수(r^2)를 보여주고 있다. 반응속도상수(k)는 회귀방정식의 기울기의 절대값 으로서 k 값이 클수록 반응속도가 빠름을 의미한다.

pH에 따른 반응속도상수(k)의 값은 pH 3에서 0.3928hour^{-1} , pH 5일 때 0.2132hour^{-1} , pH 7일 때 0.09703hour^{-1} , pH 9일 때 0.06701hour^{-1} 로 감소하였다. 반응속도상수(k)는 pH가 낮을수록 증가하여, 비소의 불용화 반응이 빠르게 일어남을 알 수 있다.

Table 29. Linear regression of rate curve at various pHs.

pHs	Regression equation	r^2
pH 3	$Y = -0.3928X - 0.8010$	0.8910**
pH 5	$Y = -0.2132X - 0.6305$	0.8736**
pH 7	$Y = -0.0970X - 0.4766$	0.8160**
pH 9	$Y = -0.0670X - 0.3543$	0.8135**

Y : $\ln(C/C_0)$; C and C_0 , equilibrium and initial concentration of As, respectively

X : time (hour)

** : significant at $P < 0.01$

pH 변화가 증가하면 반응속도상수(k)는 감소하여 반응이 느리게 진행되는 것을 알 수 있다. 처리간의 반응속도상수(k)의 변화 정도를 비교하기 위하여 처리간 반응속도상수(k)의 변화 폭 기울기를 계산한 결과, pH 3에서 5로 증가할 때의 반응속도상수의 감소 폭(기울기=0.0898)이 pH 5에서 7로 증가할 때의 반응속도상수의 감소 폭(기울기=0.0581)과 pH 7에서 9로 증가할 때의 반응속도상수의 감소 폭(기울기=0.015)보다 크게 나타났다. 결과에서 나타난 것처럼 pH가 증가할 경우 반응속도상수(k)는 급격히 감소하고 있다.

비소의 불용화 반응은 ZVI의 산화반응과 관련된 것으로 사료된다. ZVI을 비롯한 대부분의 중금속의 용해도는 pH가 증가하면 감소하므로 ZVI의 산화 반응이 감소할 것이다. 또한, ZVI의 산화반응은 표면에서 일어나는 것으로 ZVI과 오염물질의 반응이 ZVI의 표면에서 발생하며 이에 의하여 생성되는 산화물 혹은 오염물질의 생성물이 ZVI 표면의 반응성이 있는 지역(reactive site)에 침전될 경우, ZVI이 반응성을 잃게 될 수 있다고 알려져 있다(EPA, 1998).

<표 30>은 ZVI에 의한 As 불용화 반응에서 pH 변화에 따른 As의 불용화 되는 반감기($t_{1/2}$)를 비교한 것이다. pH가 3일 때 As의 불용화 되는 반감기($t_{1/2}$)는 1.63hour로 pH 5, 7, 9 일 때 보다 각각 2.0, 4.4, 6.3배 짧은 것으로 나타났다. 반응용액의 pH가 낮을수록 As의 반감기가 짧게 나타나, As의 불용화 반응이 빠르게 일어남을 알 수 있었다.

Table 30. Changes in half-life of As at different pHs.

pHs	half-life [$t_{1/2}$] (min)
pH 3	1.63
pH 5	3.25
pH 7	7.14
pH 9	10.34

나. ZVI에 의한 As 흡착량

ZVI에 의한 As 불용화 반응에서 As를 불용화 시키는 능력은 한계가 있으며, ZVI에 의한 As 흡착량을 알게 되면 현장 적용시 주어진 As의 농도에 대하여 ZVI의 적정 투입량과 반응시간을 예측할 수 있다. ZVI의 반응성은 주로 반응용액의 pH와 온도에 영향을 받는다. 반응용액의 pH와 반응온도는 ZVI의 산화에서 Fe^0 가 산화되어 Fe^{3+} 나 철산화물이 되는 반응의 평형상수에 직접적으로 영향을 미치기 때문에 다른 인자보다 더 큰 영향을 미치게 되며, 일반적으로 반응온도가 높을수록, 반응용액의 pH가 낮을수록 산화되는 경향이 더 크다. 이 두 가지 인자 중 반응용액의 pH는 앞의 시험결과에서와 같이 반응온도보다 ZVI의 As 불용화 능력에 더 큰 영향을 미칠 것으로 판단된다. 실제 환경조건을 고려할 때 pH에 따라 흡착되는 양이 어느 정도 변하는지 파악하는 것은 실용적인 측면에서 매우 중요하다.

1) pH의 영향

환경 중에서 비소는 다른 중금속과 달리 pH가 변화되어도 pH에 관계없이 As(III)는 As(III)의 형태로 As(V)는 As(V)의 형태로 존재한다. 단지 같은 pH에서 산화-환원 조건에 의해 As(III)와 As(V)가 상호 전환될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 반응용액의 pH가 ZVI에 의한 As 흡착량에 미치는 영향을 알아보기 위하여 pH를 3, 5, 7, 9로 조절하여 As의 농도 변화를 조사하였다.

[그림 69]는 pH에 따른 As의 대한 ZVI 흡착량을 나타낸 것으로 As의 흡착량에 대한 ZVI의 최대 한계를 보여 주고 있다. 이 결과를 토대로 Sorption Isotherm Equation에 적용한 결과 Langmuir 흡착식의 형태를 따랐다. ZVI의 흡착량은 pH 3 > pH 5 > pH 7 > pH 9의 순이었다. <그림 70>은 Langmuir 흡착식을 이용하여 최대흡착량, 흡착에너지를 구하기 위해 Curve fitting 한 것으로 기울기는 최대흡착량의 역수를 나타내는 것으로 기울기 값이 클수록 최대흡착량이 작다는 것을 알 수 있다. 즉 pH가 낮을수록 기울기 값이 낮기 때문에 pH가 낮을수록 최대흡착량이 큰 것을 알 수 있다. 기울기 값을 통해 이론적인 최대 흡착량은 pH3, 5, 7, 9에서 각각 2.05, 1.82, 1.24, 1.03(As mg/g Fe⁰)로 나타났다.

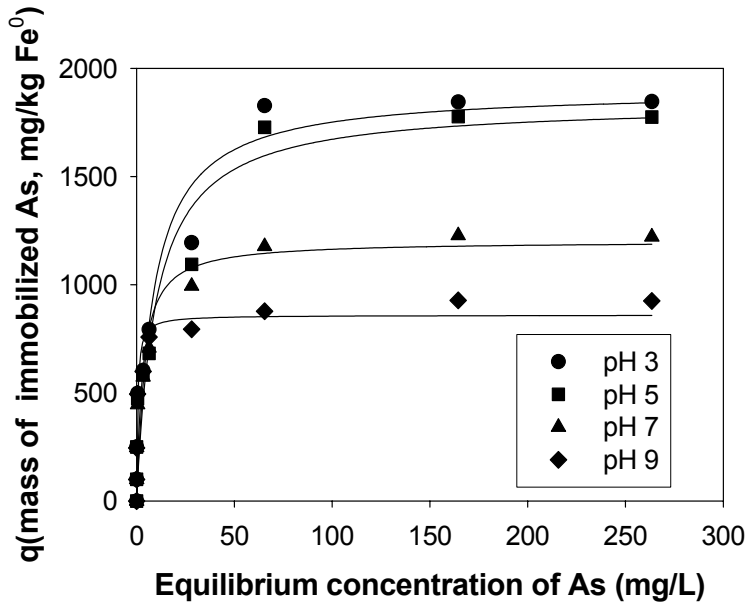


Figure 69. Isotherm model for the ZVI effect on As adsorption at various pHs.

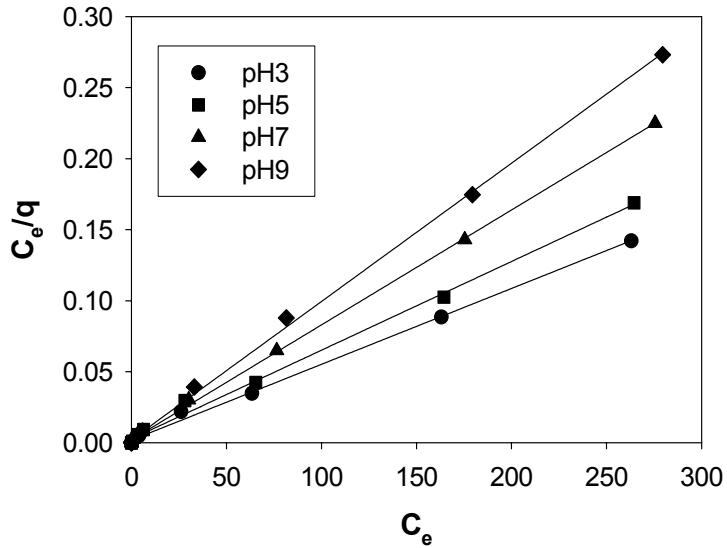


Figure 70. Langmuir adsorption isotherm of As on ZVI at various pHs.

<표 31>은 각 pH에서 ZVI에 의한 As의 흡착량을 Langmuir Model에 적용하여 구한 흡착량(q)과 반응후 평형농도와의 결정계수(r^2)를 보여주고 있다. 최대흡착량(q_{max})은 회귀방정식의 기울기의 역수로서 기울기 값이 작을수록 흡착량이 많음을 알 수 있다(표 11). 이는 pH 증가로 인한 ZVI의 산화반응이 감소하여 Fe^{2+} , Fe^{3+} 및 철산화물 등의 생성물이 감소하였거나 또한 pH 증가로 인한 산화물이 ZVI의 표면에 침전되었기 때문인 것으로 판단된다(Johnson et al., 1996).

Table 31. Langmuir equations for As adsorption at various pHs.

pHs	Regression equation	q_{max}	r^2
pH 3	$Y = 0.00049X + 0.00182$	2.05	0.9974***
pH 5	$Y = 0.00055X + 0.00265$	1.82	0.9954***
pH 7	$Y = 0.00081X + 0.00205$	1.24	0.9959***
pH 9	$Y = 0.00097X + 0.00207$	1.03	0.9989***

Y : C_e/q

X : C_e ; equilibrium As concentration (mg/L)

q : mass of adsorbed As per unit weight of ZVI (mg/kg)

q_{max} : maximum amount of As that can be adsorbed (mg/kg)

*** : significant at $P < 0.001$

2) 반응온도의 영향

본 연구에서는 반응온도가 ZVI에 의한 As 흡착량에 미치는 영향을 알아보기 위하여 반응온도를 15°C, 25°C, 35°C로 조절하여 As의 농도 변화를 조사하였다.

[그림 71]은 온도에 따른 As의 대한 ZVI 흡착량을 나타낸 것으로 As의 흡착량에 대한 ZVI의 최대 한계를 보여 주고 있다. 이 결과를 토대로 Sorption Isotherm Equation에 적용한 결과 Langmuir 흡착식의 형태를 따랐다. ZVI의 흡착량은 35°C > 25°C > 15°C의 순이었다.

[그림 72]는 Langmuir 흡착식을 이용하여 온도에 따른 최대흡착량, 흡착에너지를 구하기 위해 Curve fitting 한 것으로 기울기 값이 클수록 최대흡착량의 역수를 나타내는 것으로 기울기 값이 낮아질수록 최대흡착량이 작아지는 것을 알 수 있다. 즉 온도가 높을수록 기울기 값이 낮아지기 때문에 온도가 높을수록 최대흡착량이 큰 것을 알 수 있다. 기울기 값을 통해 이론적인 최대 흡착량은 15°C, 25°C, 35°C에서 각각 1.59, 1.81, 1.93(As mg/g Fe⁰)로 나타났다.

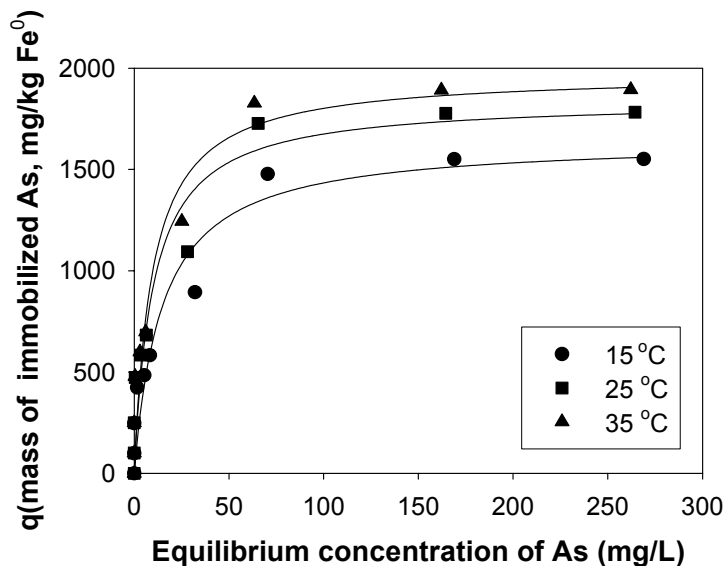


Figure 71. Isotherm model for the ZVI effect on As adsorption at various temperatures.

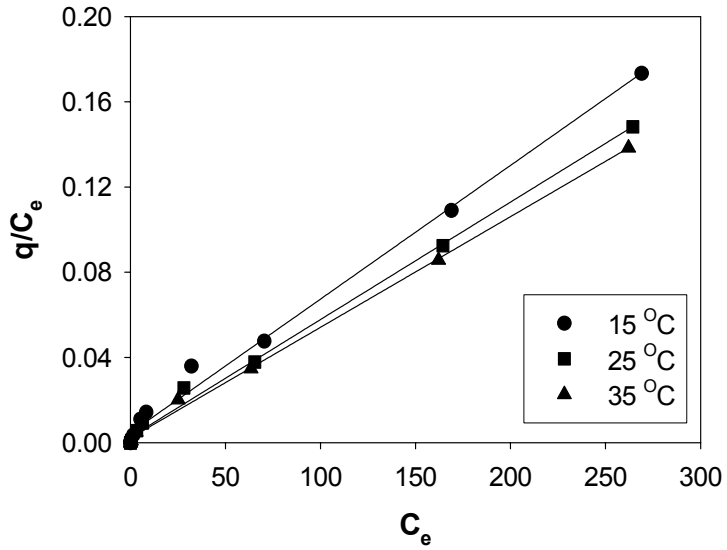


Figure 72. Langmuir adsorption isotherm of As on ZVI at various temperatures.

<표 32>는 각 온도에서 ZVI에 의한 As의 흡착량을 Langmuir Model에 적용하여 구한 흡착량(q)과 반응후 평형농도와의 결정계수(r^2)를 보여주고 있다. 최대흡착량(q_{max})은 회귀방정식의 기울기의 역수로서 기울기 값이 작을수록 흡착량이 많음을 알 수 있다.

Table 32. Langmuir equations for As adsorption at various temperatures.

Temperatures	Regression equation	Q _{max}	r ²
15°C	Y = 0.00063X + 0.00464	1.62	0.9926***
25°C	Y = 0.00055X + 0.00269	1.83	0.9958***
35°C	Y = 0.00052X + 0.00223	1.94	0.9972***

Y : C_e/q

X : C_e; equilibrium As concentration (mg/L)

q : mass of adsorbed As per unit weight of ZVI (mg/g)

q_{max} : maximum amount of As that can be adsorbed (mg/g)

*** : significant at P<0.001

다. ZVI에 의한 As 불용화 기작 구명

1) ZVI의 반응 전후의 표면 특성변화(SEM/EDS 분석)

SEM(Scanning Electron Microscope)은 고체 상태에서 작은 크기의 미세 조직과 형상을 관찰하는 데에 가장 다양하게 쓰이는 주사 현미경이다. 또한 초점 심도가 크기 때문에 3차원적인 영상의 관찰이 용이해서 곡면 혹은 울퉁불퉁한 표면의 영상을 육안으로 관찰하는 것처럼 보여준다. 활용도도 매우 다양해서 금속 파편, 광물과 화석, 반도체 소자와 회로망의 품질 검사, 고분자 및 유기물, 생체 시료와 유가공 제품 등 전산업 영역에 걸쳐 있다. 특히 X-선을 이용하여 작은 부피의 화학 조성을 빠르고 정확하게 측정할 수 있어서 이의 용도는 영상의 관찰이나 분석의 범위를 훨씬 증가하고 있다(Skoog and Leary, 1991).

ZVI에 의한 As 불용화 반응의 기작을 구명하기 위하여 SEM을 사용하여 반응 전후 ZVI의 형태적 특성변화를 비교하였다. 반응 전후의 ZVI을 20keV(가속전압)의 에너지를 갖는 전자 beam을 에너지원으로 350배 확대 촬영하였다(그림 16). ZVI의 반응전과 후의 모습으로 반응전의 결정표면이 부드럽고 큰 결정이었으나, As과 5일동안 반응시킨 후의 ZVI의 표면은 반응전 보다 거칠고 작은 결정형태를 보였다. 이는 ZVI의 산화로 인해 입자가 부서져서 나타나는 것으로

판단된다. 따라서 표면의 변화가 심해질수록 ZVI의 산화반응이 증가한 것으로 판단할 수 있었다.

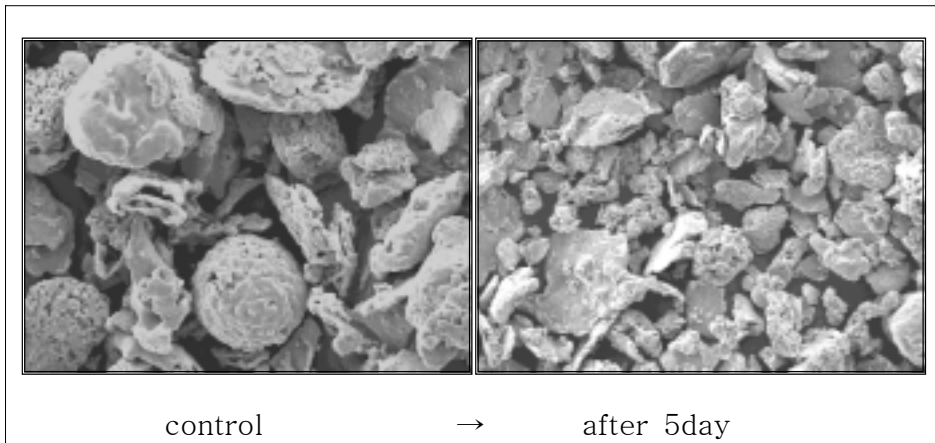


Figure 73. Scanning electron micrograph of ZVI before and after reactions(20 kV×350).

SEM에서 시료에 가속전압을 조사하면 X-선이 발생하는데, 이때 발생하는 X-선을 이용하여 시료의 화학성분과 양을 분석하는 방법이 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)분석이다. EDS의 원리를 간단히 살펴보면, 전자빔이 시편에 입사되면 가속된 입사전자들이 시편내 원자들의 내각의 전자를 축출하고 외곽에 있는 높은 에너지를 가진 전자가 축출된 전자자리를 채우면서, 이 에너지 차를 X-선으로 방출하는데, 이를 특성 X-선이라고 한다. 이 특성 X-선은 원자의 종류 및 전자 궤도에 따라 다르므로 이를 이용하여 시편의 화학적 성분을 정성 혹은 정량분석을 할 수 있는데, 이를 EDS라고 한다(Skoog and Leary, 1991).

ZVI를 이용한 As의 불용화반응에 의한 이온성의 As가 Fe^{3+} 나 철 산화물에 흡착되는지를 EDS 분석을 통하여 확인하였다. [그림 74]는 ZVI와 As를 5일 동안 반응시키고 난 후의 침전물을 분리한 후 EDS를 분석한 결과이다. [그림 74]에서 나타난 것처럼 반응 후 Fe의 화학조성은 Fe와 As이었음을 확인하였다. 따라서 ZVI에 의한 As 불용화 반응은 Fe의 산화물에 흡착된 것으로 판단된다. 따라서 ZVI의 산화반응으로 생성된 철산화물과 Fe^{3+} 에 흡착된 것으로 판단된다 (Blowes et al., 1997; Pratt et al., 1997).

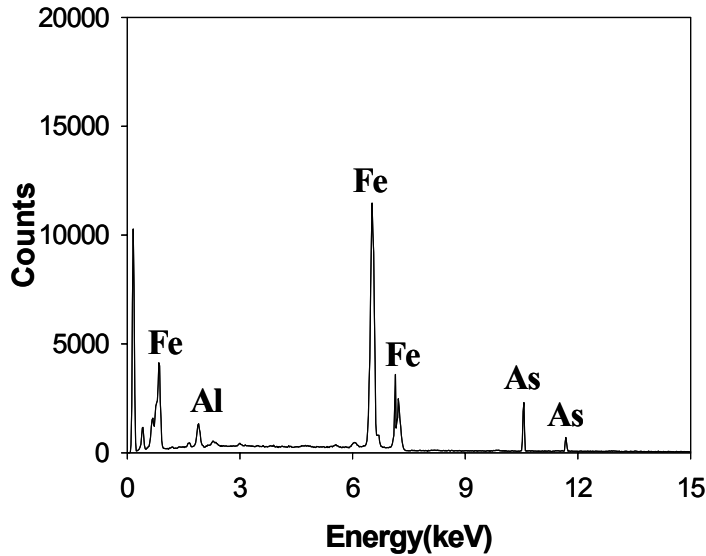


Figure 74. Scanning electron micrograph with EDS spectrum of ZVI after reacting with As.

2) ZVI의 반응 전후의 결정구조변화(XRD 분석)

본 연구에서 As의 불용화 반응이 ZVI의 산화에 의해 일어나는 것인지를 규명하기 위해 ZVI를 As와 5일 동안 반응시킨 후 XRD(X-Ray Diffraction) 분석을 통해 반응 전후 ZVI의 결정구조의 변화를 조사하였다. 물질의 결정구조를 알아내는 방법으로는 X-선 회절 분석법(XRD)이 가장 널리 쓰인다. 물질의 결정구조와 결합형태가 다르면 회절패턴의 형태가 변화하여 모든 물질은 고유한 특성 회절패턴을 갖는다. 따라서 시료의 결정에 X-선을 조사하면 결정 중 각 원자는 입사 X-선을 모든 방향으로 산란시키며, 이 산란된 X-선들이 합쳐져 회절 X-선을 형성하게 되며, 얻어진 회절결과로부터 정성분석이 가능하다. 일반적으로 XRD로 얻을 수 있는 정보는 결정의 기하학에 대한 정보를 포함하며 강도는 결정내 원자들의 형태 및 배열과 관련되어 있다. XRD는 표준물질의 데이터 파일과 대조해서(JCPDS card이용) 물질을 구별할 수 있기 때문에 데이터 분석을 위한 software가 또한 매우 중요하다(Skoog and Leary, 1991). 본 실험에서는 JCPDS card를 이용하여 분석하였다.

[그림 75]는 각각의 ZVI와 As를 5일 동안 반응시키고 난 후의 ZVI를

XRD 분석한 결과이다. 모든 그림에서 반응 전 ZVI의 peak는 Fe^0 만 나타났다. 5 일 동안 반응 후의 ZVI을 분석한 결과 Fe^0 가 Fe_2O_3 , FeOOH 로 As는 $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 등으로 불용화 되었다. XRD 분석의 결과를 통하여 ZVI의 산화반응을 통해 생성된 Fe^{2+} , Fe^{3+} , 철산화물이 As(V)와 흡착되어 불용화 되었음을 판단 할 수 있었다.

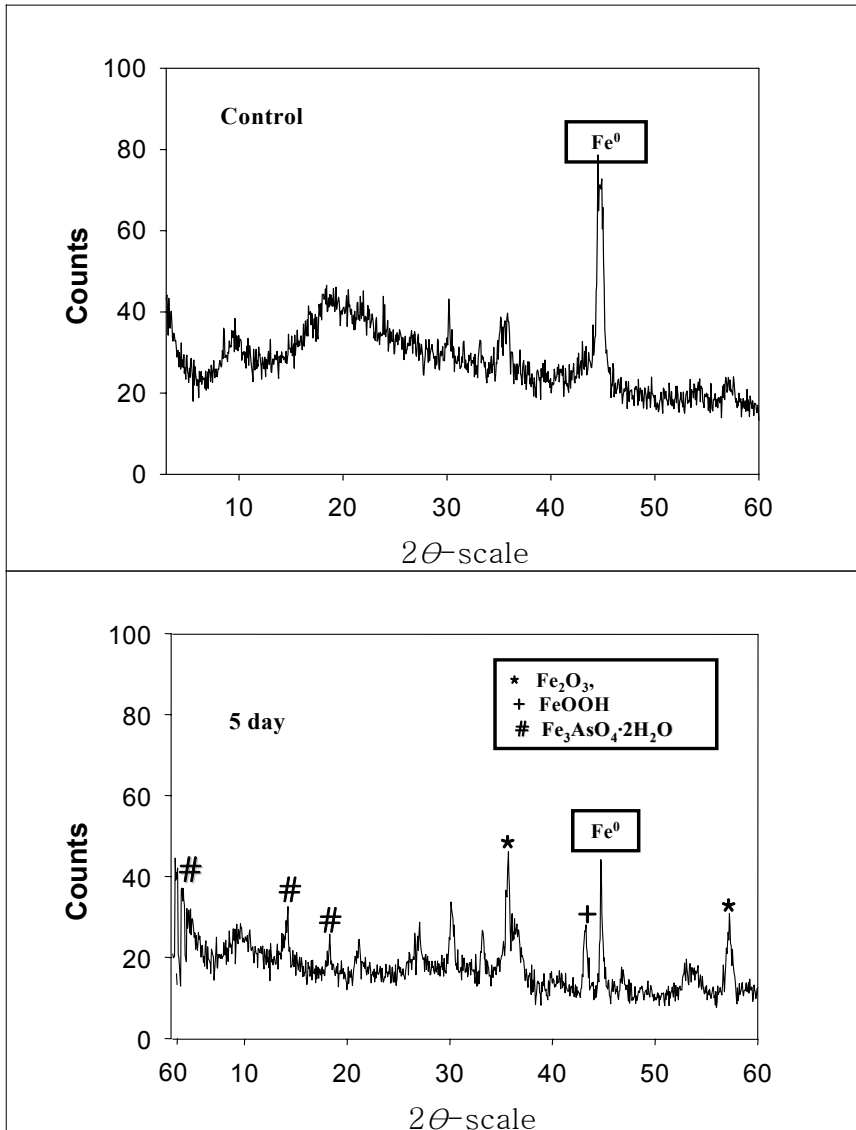


Figure 75. Powder X-ray diffraction pattern of ZVI before and after the reaction with As.

라. ZVI에 의한 As 복원기술의 효율성 평가

As와 같은 중금속들에 의해 토양 및 수질이 오염되면 각종 농·축산물들의 먹이사슬을 통해 인체에 악 영향을 줄 수 있으며, 강우 등에 의해 As가 지하수로 용탈되어 지하수를 음용수로 사용할 경우 인간에게 피해를 줄 수 있다 (Pacheo and Weijden, 1996). 이와 같이, 오염된 토양은 생태계를 파괴할 뿐만 아니라 토양에서 생산되는 biomass에 축적되어 인체에 악영향을 미칠 수 있기 때문에 오염된 토양의 복원은 매우 중요한 일이다(양과 이, 2001). 오염 물질의 복원은 오염지역이 오염되기 전의 상태에서 보여주던 기능을 회복시키거나 환경 중에 독성이 없는 다른 물질로 전환시키는 것을 의미한다. ZVI에 의한 As불용화 반응 기술의 효율성 평가를 위해 토양이 오염되기 전의 상태로 복원되었는지를 상추 유식물 검정을 통하여 생물학적으로 검정하였다.

<표 33>은 5일 동안 반응 시킨 처리구(Control, 2mg L⁻¹, 2mg L⁻¹+2% Fe)들을 No.42로 여과한 용액을 Petri dish에 담고 상추를 파종한 후 시간별로 발아율을 조사한 결과이다. 시간이 경과할수록 Control 및 2mg L⁻¹ As + 2% Fe를 처리한 처리구에서는 발아율이 비슷하였지만 2mg L⁻¹ As에서는 10일 후 Control에 비해 90% 정도가 발아율이 저해된 것을 알 수 있었다.

[그림 76]은 10일이 경과한 후 상추의 발아율을 나타낸 것으로 ZVI를 처리하지 않은 경우는 As의 독성으로 인하여 발아 및 생장이 거의 이루어지지 못했다. 이와 같은 결과를 바탕으로 As로 오염된 수질에 ZVI의 처리는 효율성 있는 처리기술임을 입증되었다.

Table 33. Changes of germination rate of *Lactuca sativa* L. at different treatment.

Treatment	Germination rate(%)		
	4day	7day	10day
Control	100	100	100
As 2mg L ⁻¹	80	60	10
As 2mg L ⁻¹ + Fe	98	95	97

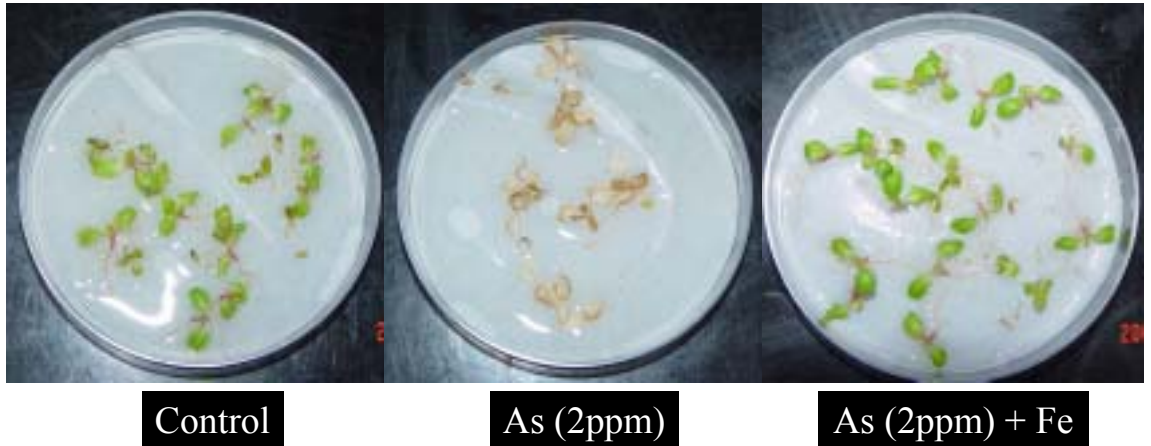


Figure 76. Efficiency of the ZVI treatment for As immobilization(10day).

2. 광미

가. As의 불용화에 미치는 영향요인 조사 및 Kinetics

단독 및 혼합 처리에 따른 광미 중 As의 불용화를 비교하기 위해 광미에 처리제를 단독(5% ZVI, 20-25% 수분, 3ton/10a 유기물) 및 혼합(5% ZVI+ 20-25% 수분, 5% ZVI, 20-25% 수분, 3ton/10a 유기물)처리하였을 때 시간에 따른 광미 중 As의 농도 변화를 조사하였다. [그림 77]은 광미에 처리제를 단독 처리하였을 때 시간에 따른 광미 중 As의 농도 변화를 나타낸 것으로 Control과 비슷하였다. [그림 78]은 광미에 혼합 처리하였을 때 시간에 따른 광미 중 As의 농도 변화를 나타낸 것으로 ZVI+ 수분과 ZVI+ 수분+ 유기물의 경우 각각 214mg kg^{-1} , 198 mg kg^{-1} 으로 초기 농도(357mg kg^{-1})보다 감소했다. 이는 보조제인 수분이 ZVI의 산화를 촉진 시킨면서 생성된 철산화물과 Fe^{3+} 에 흡착된 것으로 판단된다(Blowes et al., 1997; Pratt et al., 1997).

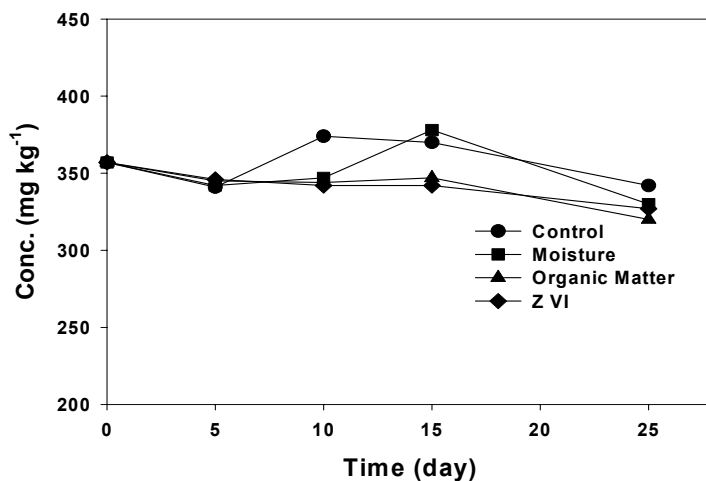


Figure 77. Effects of As immobilization by water contents, organic matters and ZVI treatments.

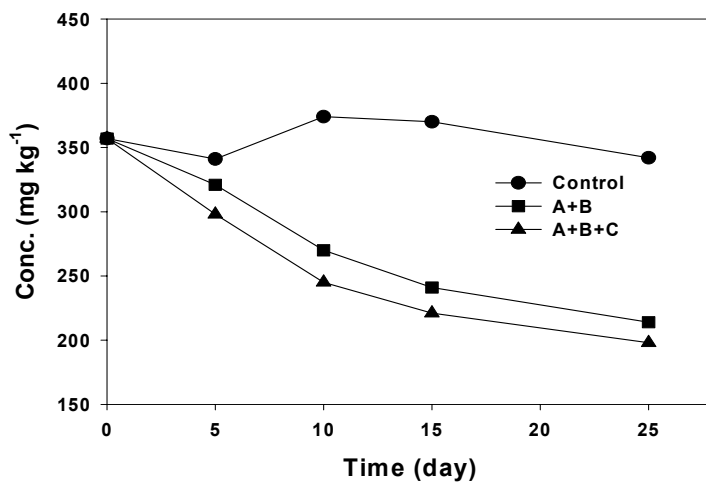


Figure 78. Effects of As immobilization by different combinations of water contents, organic matters and ZVI treatments.(A: ZVI, B: Moisture, C: Organic Matter)

혼합 처리의 경우 Kinetic Model를 도입한 결과 두 처리구 모두 first-order를 따랐으며 반응상수(k)는 ZVI+수분, ZVI+수분+유기물의 경우 각각 0.0211day^{-1} , 0.0235day^{-1} 이었다.

▶ 화학적 처리제를 이용한 Cd의 불용화

1. 수용액

동일한 조건에 대하여 화학적 처리제가 카드뮴의 불용화 미치는 영향을 조사하였다. [그림 79]는 Humus(탄소함량 기준)의 처리농도에 따른 Cd농도 변화를 보여주고 있다. 처리농도 500, 1000, 2000, 3000 mg L^{-1} 에서 각각 40, 80, 22, 17% 감소했다.

[그림 80]은 유기물 처리농도에 따른 Cd농도 변화를 보여주는 것으로 처리농도가 높을수록 감소율도 좋은 것으로 나타났다. 처리농도 0.2, 1, 2%에서 각각 24, 80, 94%감소했다.

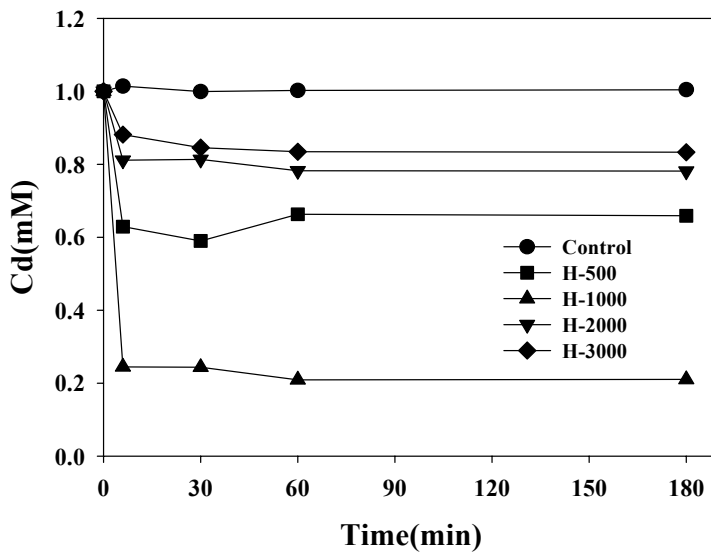


Figure 79. Changes of Cd concentration by Liquefied Humus

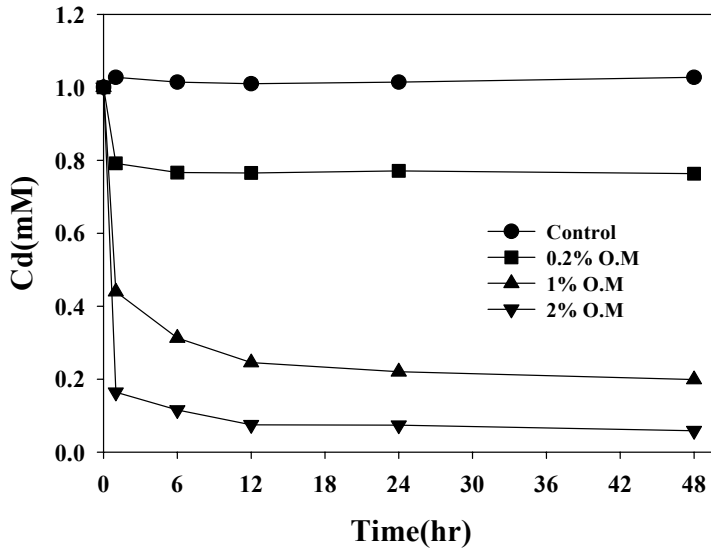


Figure 80. Changes of Cd concentration by Organic Matters.

이는 유기물과 액상부식물질은 카르복실기, 페놀기, 하이드록실기, 알코올기, 카르보닐기 등 산소를 포함하고 있는 작용기를 다량 가지고 있으며, 이들은 [그림 81]과 같이 금속과 강하게 결합해서 안정한 착화물을 형성하기 때문에 판단된다(정 등, 1997).

Humus의 경우 처리농도가 증가할수록 Cd농도가 감소하는 것이 아니라 어느 수준(1000mg L^{-1}) 이상 첨가했을 경우에 감소율이 떨어지는 특성을 보여주고 있다. 이러한 경향은 Humus가 토양내에 다량으로 존재하는 경우 용액내에 Humus의 일부가 용해됨으로써 용존 유기탄소의 농도가 증가하여 토양의 Cd과의 결합을 방해하는 것으로 사료된다(김 등, 1998).

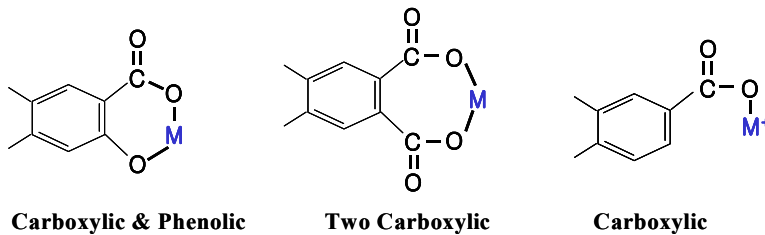


Figure 81. Chelation of heavy metals ions by organic matters.

[그림 82]는 CaCO_3 의 처리농도에 따른 Cd농도 변화를 나타낸 것으로 처리 농도가 증가할수록 Cd의 감소율은 증가하였다. 이는 카르복실은 CO_3^{2-} , OH^- 와의 안정화 상수가 높기 때문에 식(16), (17)과 같은 반응을 통해 불용성인 고체화합물을 형성한다.

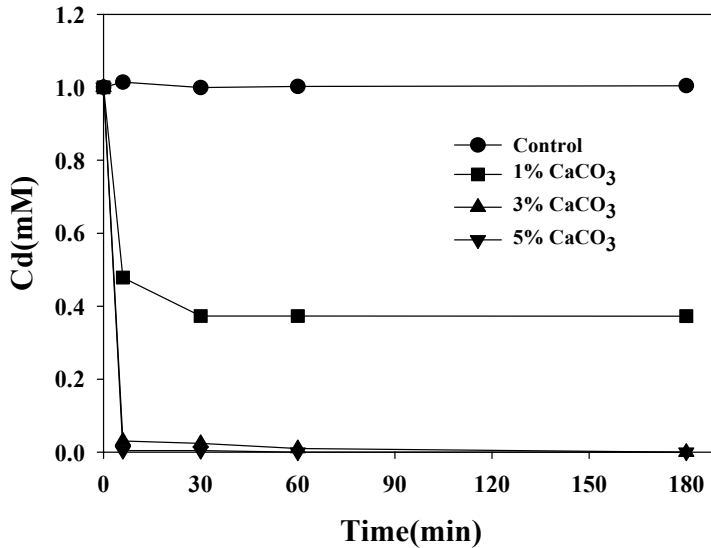
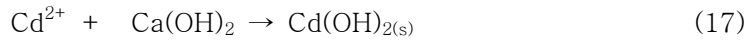
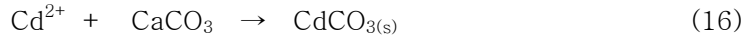


Figure 82. Changes of Cd concentration by CaCO_3 .

[그림 83]은 ZVI의 처리농도에 따른 Cd농도 변화를 나타낸 것이다. 처리 농도 1, 3, 5%에서 각각 30, 50, 60% 감소율을 보였다. 이는 ZVI 농도가 높을수록 많은 전자 및 OH^- 가 생성되어 Cd가 결합되어 안정화되었기 때문이다.

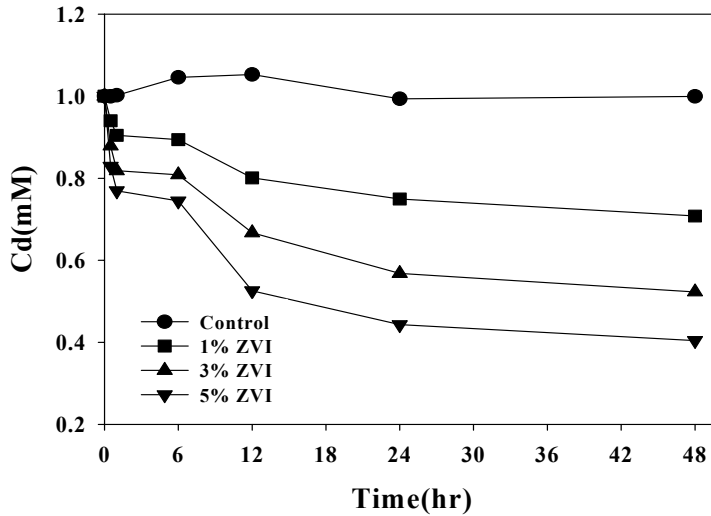


Figure 83. Changes of Cd concentration by ZVIs.

pH는 중금속의 용해도와 밀접한 관계를 갖으며, pH가 낮을수록 대부분의 중금속 용해도는 증가하며 이는 반대로 대부분의 중금속은 pH가 높은 조건에서 불용성이 된다(양 등, 2001).

[그림 84]는 처리제의 농도에 따른 pH를 나타낸 것으로 반응 후 pH는 증가하였다. 반응용액의 pH는 $\text{CaCO}_3 > \text{O.M} \approx \text{Humus} > \text{ZVI}$ 순이었고, Cd농도의 감소율이 낮은 Humus와 ZVI에 비하여 감소율이 높은 CaCO_3 와 유기물 pH가 높은 경향을 보였다.

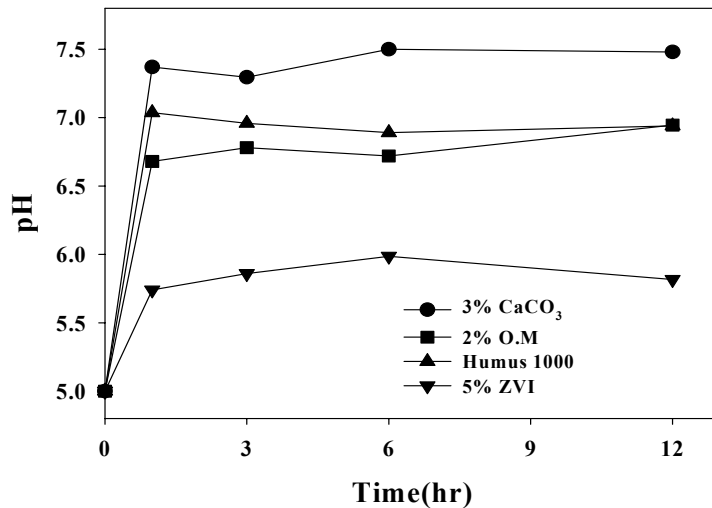


Figure 84. Changes of pH by Liquefied Humus, ZVI, CaCO₃ and Organic Matter.

2. 토양

가. 화학적 처리제 간의 Cd 불용화 비교 (Pot 실험)

토양 실험은 수용액 실험의 데이터를 기준으로 감소율이 가장 좋은 Humus 1000mg L⁻¹, 3% CaCO₃, 2% O.M, 5% ZVI를 사용했다. [그림 85]는 포화 침출법에 의한 Cd 농도를 나타낸 것으로 대조구는 0.9 mg L⁻¹, 각 처리구 Humus, CaCO₃, 유기물(O.M), ZVI는 각각 0.41, 0.13, 0.09, 0.12mg L⁻¹로 감소하였다.

유기물과 액상부식물질은 카르복실기, 페놀기, 하이드록실기, 알코올기, 카르보닐기 등 산소를 포함하고 있는 작용기를 다량 가지고 있으며, 이들은 수용액 실험의 결과에서 보듯이 [그림 81]과 같이 카드뮴과 강하게 결합해서 안정한 착화물을 형성하기 때문에 토양 용액 속에 있는 카드뮴의 농도가 감소한 것으로 판단된다. 또한 카드뮴은 CO₃²⁻, OH⁻와의 안정화 상수가 높기 때문에 식(16), (17)과 같은 반응을 통해 불용성인 카드뮴화합물을 형성하였으며, ZVI가 산화되면서 전자 및 OH⁻가 생성되어 카드뮴과 결합되어 불용성인 화합물을 만들었다.

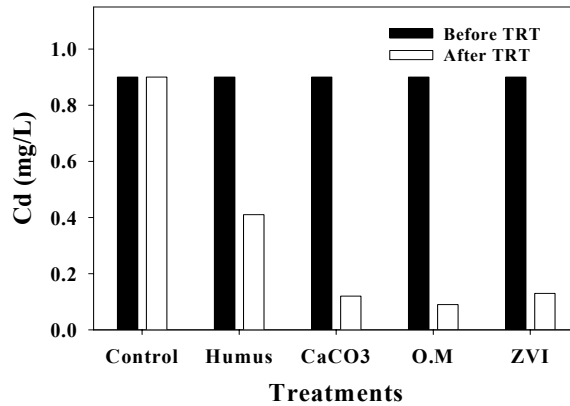


Figure 85. Changes of Cd concentration in soil solution by various treatments.

[그림 86]은 포화 침출법에 추출해낸 용액의 pH를 나타낸 것으로 pH가 낮을수록 대부분의 중금속 용해도는 증가하며 이는 반대로 대부분의 중금속은 pH가 높은 조건에서 불용성이 된다(양 등, 2001). [그림 86]에서 보듯이 반응 후 pH는 대조구에 비해 상승하였으며 대조구 pH 5.56, 각 처리구는 각각 pH 5.80, pH 7.08, pH 6.21, pH 7.23 으로 대조구에 비해 pH가 상승하였으며 카드뮴의 감소율이 높은 화학적 처리제 일수록 pH가 높은 특성을 보였다. 이는 pH가 높을수록 카드뮴의 용해도가 낮아졌기 때문인 것으로 판단된다.

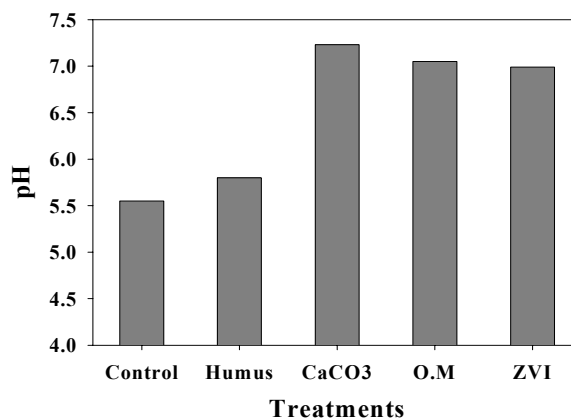


Figure 86. Changes of pH in soil solution by various treatments.

나. 화학적 처리제 간의 카드뮴 흡탈착 특성

1) 흡착실험

반응온도가 토양 중 화학적 처리제에 의한 카드뮴 불용화 반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 반응온도를 15°C, 25°C, 35°C로 각각 다르게 처리한 후 시간별 카드뮴의 흡착량을 조사하였다. [그림 87~89]는 반응온도에 따른 카드뮴의 흡착량 변화를 나타낸 것이다. 반응온도가 15°C일 때 72시간 동안 Control, Humus, Lime, O.M, ZVI 각각의 처리구에서 2.533, 2.585, 2.574, 2.654, 2.643 $\mu\text{mol g}^{-1}$ 이 흡착된 것으로 나타났다. 반응온도가 25°C로 증가하였을 경우 72시간 동안 각각의 처리구에서 2.543, 2.593, 2.584, 2.661, 2.648 $\mu\text{mol g}^{-1}$ 가 흡착되었으며, 온도가 35°C 일 때는 72시간 동안 각각의 처리구에서 2.558, 2.602, 2.607, 2.665, 2.656 $\mu\text{mol g}^{-1}$ 가 흡착되었다.

[그림 87~89]에 나타난 것처럼 반응온도가 증가할수록 화학적 처리제에 의한 카드뮴의 흡착량은 증가하였다. 이와 같은 결과는 일반적으로 반응온도가 증가함에 따라 반응속도와 효율이 증가한다고 알려져 있는 사실과도 같은 경향을 나타내었다.

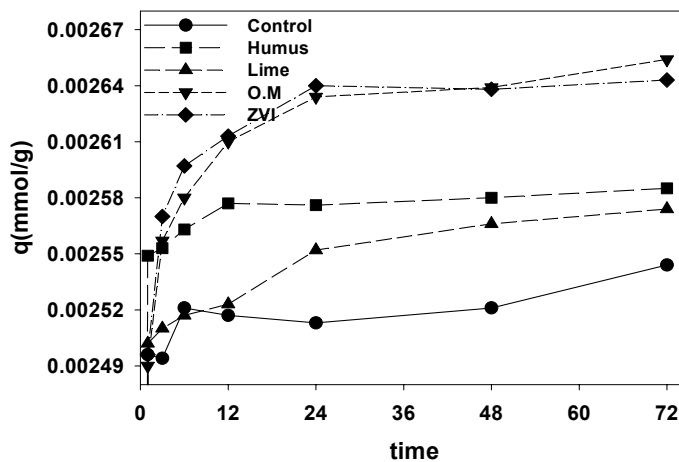


Figure 87. Changes of Cd concentration at various treatments.(15°C, 30mg L⁻¹)

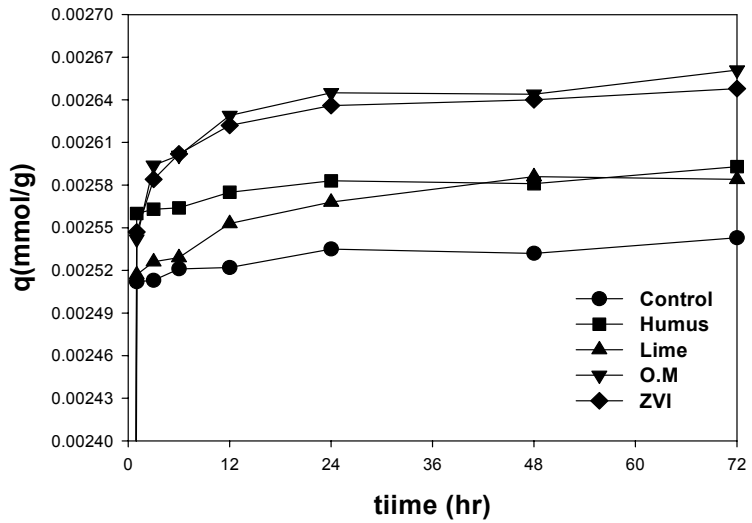


Figure 88. Changes of Cd concentration at various treatments.(25°C, 30mg L⁻¹)

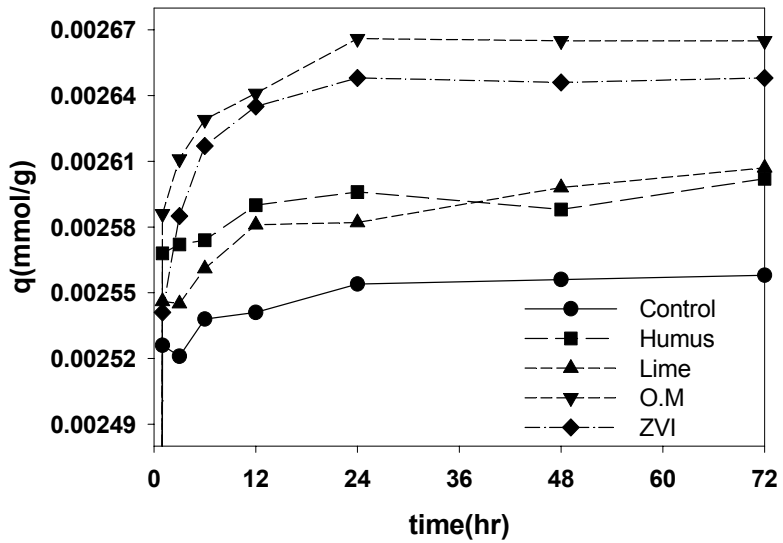


Figure 89. Changes of Cd concentration at various treatments.(35°C, 30mg L⁻¹)

[그림 90~92]는 온도에 따른 카드뮴 불용화를 Kinetics Model에 적용하여 Rate Curve한 것을 나타낸 것으로 이 그림에서 직선의 기울기는 반응속도 상수(k)를 나타내고 있다. 그림에서 보듯이 반응은 30분을 기점으로 반응속도 상수가 차이가 큰 Multiple first Order를 따랐다. 이는 반응 30분 전까지는 카드뮴 흡착이 순차적으로 일어나지만, 일정농도 이상이 흡착한 후에는 서로 경쟁적으로 흡착반응이 일어나기 때문인 것으로 사료된다.

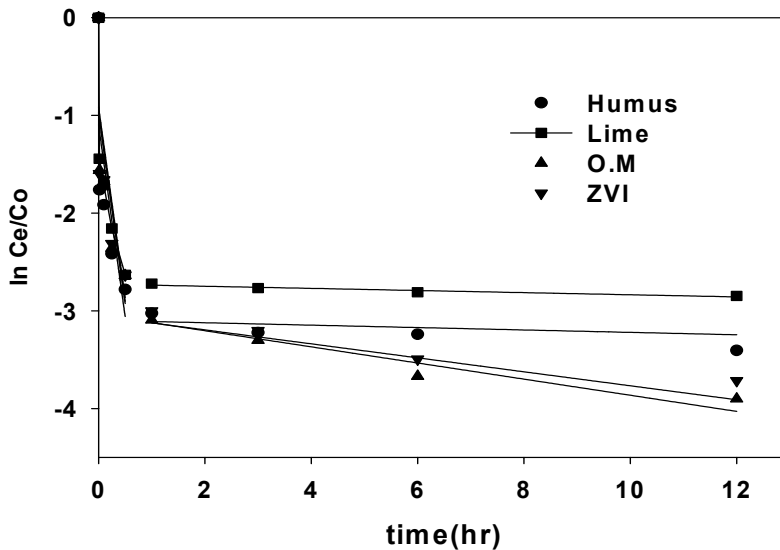


Figure 90. Kinetics of Cd Adsorption by Various Treatments.(15°C, 30mg L⁻¹)

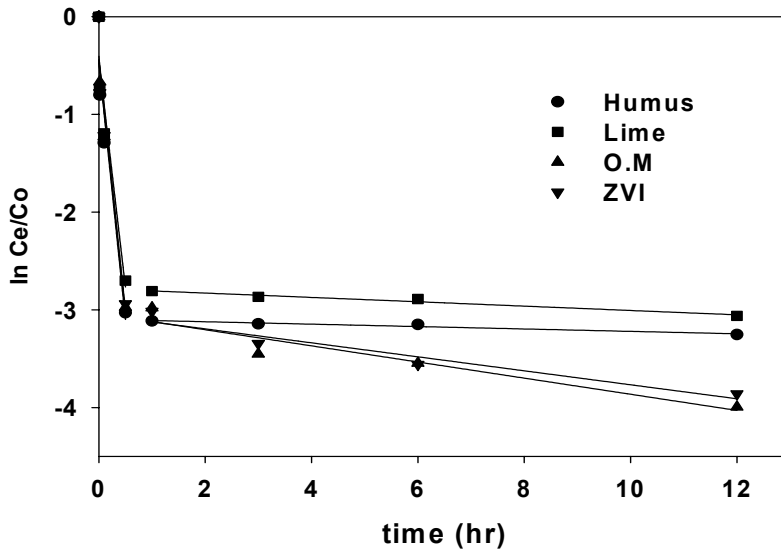


Figure 91. Kinetics of Cd Adsorption by Various Treatments.(25°C, 30mg L⁻¹)

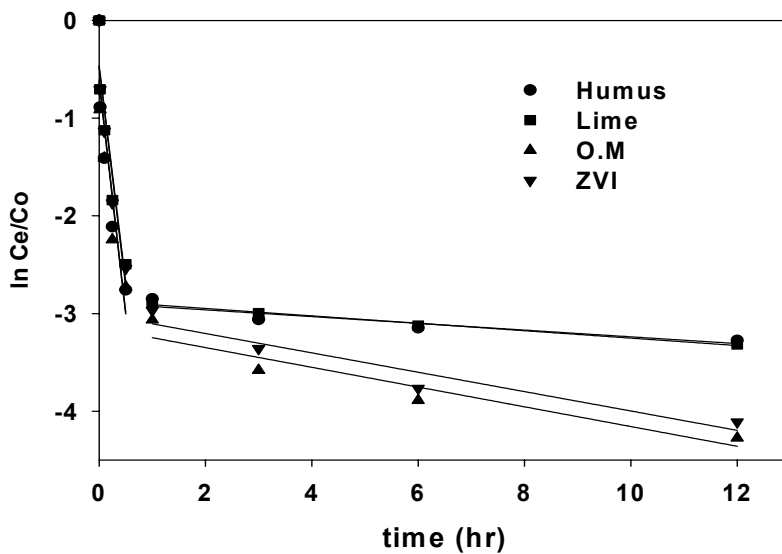


Figure 92. Kinetics of Cd Adsorption by Various Treatments.(35°C, 30mg L⁻¹)

화학적 처리제에 따른 카드뮴 불용화 반응속도의 변화를 Multiple first Order kinetic model에 적용함으로써, 화학적 처리제에 의한 카드뮴 불용화 반응을 효율적으로 예측할 수 있을 것이다. <표 34>는 화학적 처리제에 따른 카드뮴의 불용화 반응속도상수(k)를 나타낸 것이다. 온도에 따른 반응속도상수는 모든 처리구에서 Step I은 $25^{\circ}\text{C} > 35^{\circ}\text{C} > 15^{\circ}\text{C}$ 순으로 나타났고, Step II는 O.M(0.073, 0.098, 0.079 hr^{-1}), ZVI(0.064, 0.078, 0.092 hr^{-1}) 처리구가 큰 것으로 나타났다.

Table 34. Reaction Rate Constants derived from different treatments at various temperature.

Temp($^{\circ}\text{C}$)	Stage	Reaction Rate Constant(hr^{-1})			
		Humus	Lime	O.M	ZVI
15	Step I	2.171	2.435	2.358	2.435
	Step II	0.030	0.011	0.073	0.064
25	Step I	9.390	7.322	8.807	8.932
	Step II	0.019	0.027	0.098	0.078
35	Step I	3.711	4.209	4.502	4.340
	Step II	0.035	0.038	0.079	0.092

[그림 93]은 화학적 처리제에 따른 카드뮴의 흡착량을 나타낸 것으로 카드뮴의 흡착량에 대한 화학적 처리제의 최대 한계를 보여 주고 있다. 이 결과를 토대로 Sorption Isotherm Equation에 적용한 결과 Langmuir 흡착식의 형태를 따랐다. 이론적인 최대 흡착량은 대조구는 0.015mmol/g 이었고, Humus, Lime, O.M, ZVI는 0.019, 0.016, 0.031, 0.026mmol/g 으로 나타났다. 특히 O.M과 ZVI 처리구가 가장 큰 흡착량을 나타냈다.

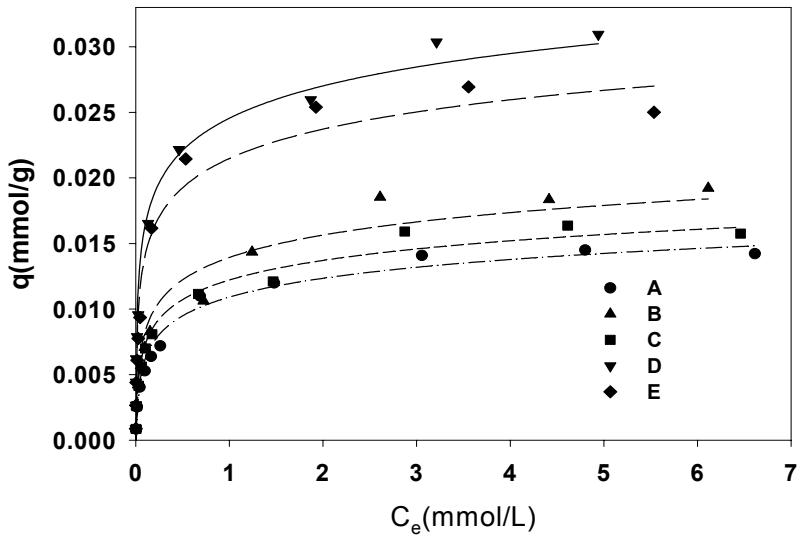


Figure 93. Isotherm model for Cd adsorption at various treatments.

2) 탈착 실험

[그림 94]는 흡착실험 후 토양을 사용하여 화학적 처리제 처리 후 온도에 따른 카드뮴 탈착 감소율을 살펴보았다. 온도에 따른 탈착 감소율은 모든 처리구에서 25℃에서 가장 높았고, 25℃에서 탈착 감소율은 Humus, Lime, O.M, ZVI 각각 31, 15, 62, 32%로 나타나 화학적 처리에 의해 가용성인 Cd가 불용화 되었다고 사료되며, 특히 O.M 처리구의 경우 흡착된 Cd가 가장 안정하게 결합되어 있다고 판단되어 진다.

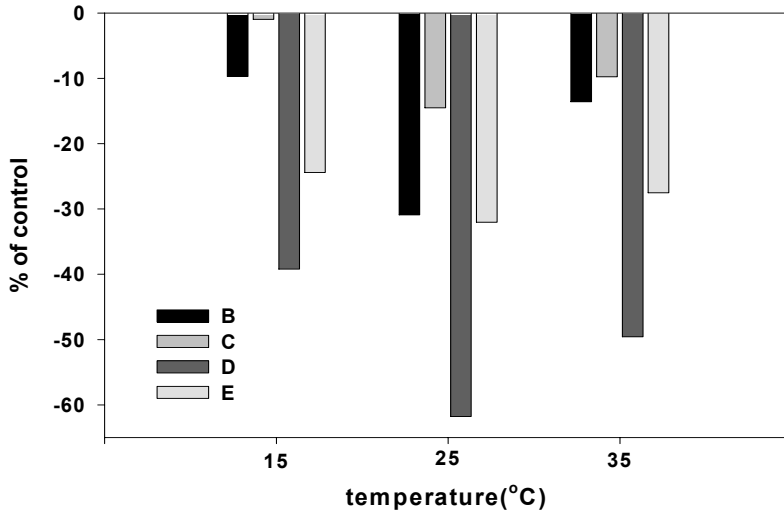


Figure 94. Decrease Rate of Cd Desorption by Various Treatments.

다. 화학적 처리제를 통한 카드뮴의 존재형태 변화

<표 35>는 토양 용액 중 Cd의 존재형태를 확인하기 위해 연속추출법을 실시한 결과로서 Control 농도를 기준으로 각 처리구의 농도를 비율(%)로 나타낸 것이다.

Exchangeable, Adsorbed형태는 Control과 비교해 각각 39~99, 29~54% 감소하였고, Organic, Carbonate, Sulfide/Residual 형태는 각각 5~14, 114~150, 25~57% 증가하였다. 이는 식물이 이용할 수 있는 형태 (Exchangeable, Adsorbed)가 불용성(Organic, Carbonate, Sulfide/Residual)인 형태로 전환되었다고 사료된다. 특히 O.M과 ZVI 처리구는 Exchangeable형태가 98.5, 98.2%, Adsorbed 형태가 35.7, 53.9%가 감소하여 토양용액 중 카드뮴의 불용화 방법으로 O.M과 ZVI의 사용이 효율적인 것으로 판단된다.

Table 35. Fractional Composition of Cd Various Treatments.

Fraction	Control	Humus	Lime	O.M	ZVI
	%				
Exchangeable	100	61.1	34.8	1.5	1.8
Adsorbed	100	68.8	71.0	64.3	46.1
Organic	100	105.8	108.9	108.3	114.3
Carbonate	100	224.6	248.6	248.8	250.0
Sulfide/Residual	100	124.9	133.6	154.7	151.0

라. 현장실험(가학광산)

[그림 95]는 처리 전후의 토양용액 중 카드뮴의 농도를 보여주는 것으로 토양용액 중 카드뮴의 농도는 대조구의 경우 수확전·후 차이가 없었지만, 화학적 처리구는 ZVI(60%) > Lime+ZVI(58%) > O.M(57%) > Humus(46%) > Lime+ O.M(45%) > Lime(35%) 순으로 감소하였다.

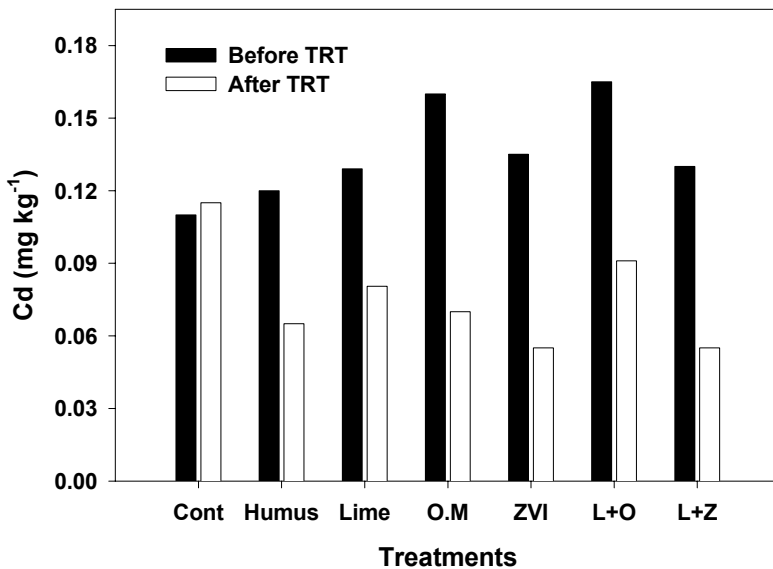


Figure 95. Changes of Cd concentration in paddy soil at various treatments.

[그림 96]은 처리 후 백미 중 카드뮴의 흡수율을 보여주는 것이다. [그림

95]의 토양용액 중 Cd량에 대한 백미의 Cd 흡수율을 살펴보면 O.M(29%) > ZVI(25%) > Lime+ZVI(22%) > Humus(15%) > Lime+O.M(14%) > Lime(7%) 순으로 감소한 것을 알 수 있다.

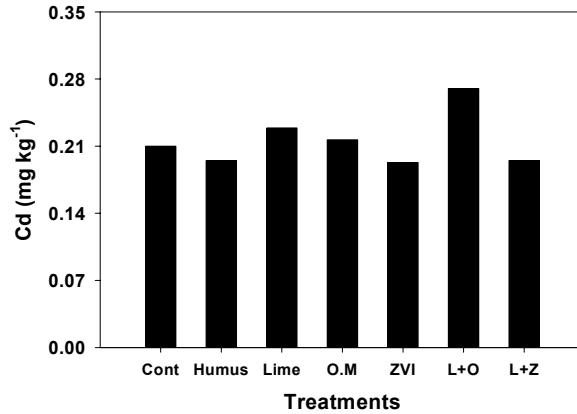


Figure 96. Cd uptake by rice in paddy soil at various treatment

[그림 97]은 화학적 처리제 투입에 따른 쌀의 수확량을 나타낸 것이다. 대조구는 353kg 10a⁻¹, 각 처리구는 355, 341, 370, 339, 375, 346kg 10a⁻¹으로 조사되었다. Lime과 ZVI 처리구는 수확량이 감소한 반면, Humus와 O.M 처리구에서는 증가하였다.

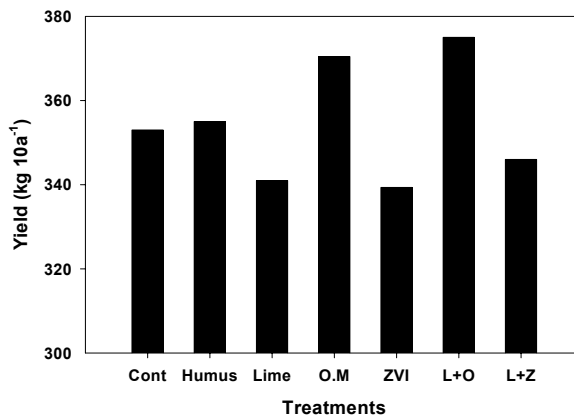


Figure 97. Rice growth(Yields) in paddy soil at various treatment

이상의 결과를 통하여 가학 광산 주변 논토양에서 카드뮴의 불용화 방법으로 화학적 처리제 중 O.M과 ZVI가 효율적인 것으로 판단되며, 식물체의 수확량

과 생육지수등도 함께 고려한다면 O.M 처리가 가장 효율적임을 확인하였다.

나. 잔류 농약(유기 염소계 농약:Metolachlor)으로 오염된 물 및 토양의 화학적 복원기술 개발

▶ ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화

1. 수용액(Batch 실험)

가. Metolachlor의 탈염소화 반응에 미치는 영향요인 조사

다양한 Zero-Valent Metal 중 ZVI(Fe^0)의 경우는 주변 환경에 미치는 악영향이 다른 재료보다 덜 하면서 환원력은 높은 것으로 알려져 있다. 본 시험에서는 ZVI를 현장에 적용시 ZVI에 의한 Metolachlor 탈염소화 반응에 미치는 영향 인자를 ZVI의 처리량, 초기 Metolachlor의 농도, 반응온도 등으로 제한하였을 때 이들 인자가 ZVI의 Metolachlor 탈염소화 반응에 미치는 효과를 탐색하였다. [그림 98]은 ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화 반응을 나타낸 것이다 (EPA, 1998).

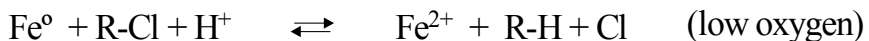
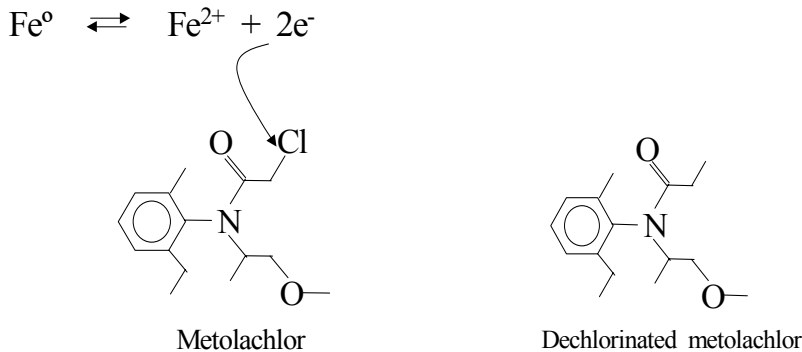


Figure 98. Reductive Dechlorination of Metolachlor using ZVI.

1) ZVI 처리량에 따른 효과

ZVI의 처리량이 수용액 중 ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화 반응에 미치는 영향을 탐색하기 위하여 본 시험에서는 ZVI의 처리량을 각각 1%와 5%(w/v)로 처리하였을 때 Metolachlor의 탈염소화율을 조사하였다.

[그림 99와 100]은 ZVI 처리량을 달리하였을 때 시간에 따른 수용액 중 Metolachlor의 농도변화를 나타낸 것이다. 동일한 초기 200 mg L^{-1} Metolachlor의 농도에 대하여 ZVI의 처리농도를 1%(w/v)처리하였을 때, PU는 반응 120시간 후 약 95%를 탈염소화 시켰으며, PA의 경우는 100 % 탈염소화 하였다. 또한, ZVI 처리농도를 5%(w/v)로 증가시켜 처리하였을 경우, PU 및 PA 모두 반응 시작한 후 48시간만에 Metolachlor를 100% 탈염소화 하는 것으로 나타났다. 따라서, ZVI의 처리량이 증가함에 따라 Metolachlor의 농도는 감소하는 것으로 나타나 Metolachlor의 탈염소화율은 ZVI의 처리량에 비례하여 증가되며, PA가 PU보다 반응성이 더 뛰어난 것으로 나타났다.

ZVI 처리량을 증가시켰을 때 Metolachlor의 농도가 감소하는 것은 ZVI의 이온화량 증가에 의한 것으로 판단된다. 이러한 결과는 ZVI를 이용한 다른 유기 화합물의 환원에서도 ZVI의 처리량이 증가함에 따라 반응속도 또한 증가한다는 결과와 일치함을 보여주고 있다(배, 2000).

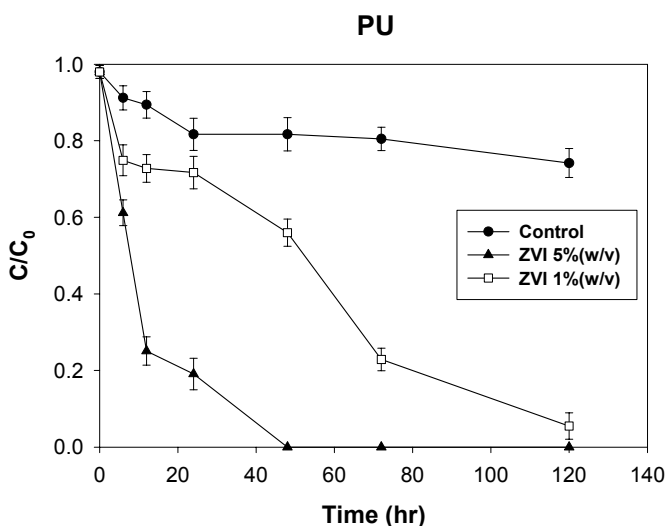


Figure 99. Effects of ZVI concentrations on Metolachlor dechlorination by

PU

ZVI.

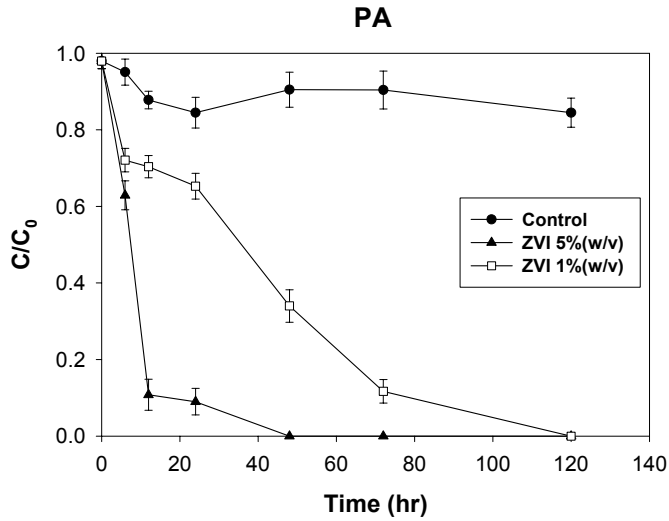


Figure 100. Effects of ZVI concentrations on Metolachlor dechlorination by PA ZVI.

[그림 101과 102]는 ZVI 1%, 5%를 처리하였을 때 시간에 따른 Metolachlor의 농도변화를 first order kinetic model에 적용시켰을 때의 rate curve를 보여 주고 있다. 이 그림에서 직선의 기울기는 반응속도상수(k)를 의미하고, k 값이 클수록 반응속도가 빠르다는 것을 의미한다. ZVI와 Metolachlor의 반응은 반응 초기에 빠르게 이루어지는 것으로 판단되며, 이러한 특성은 ZVI의 현장적용에 유리한 작용을 할 것으로 사료된다.

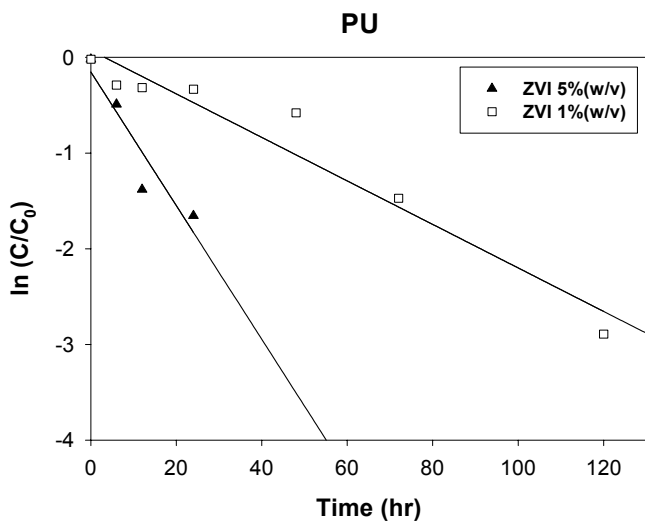


Figure 101. Rate curves of the first-order kinetics of Metolachlor dechlorination by different PU ZVI concentrations.

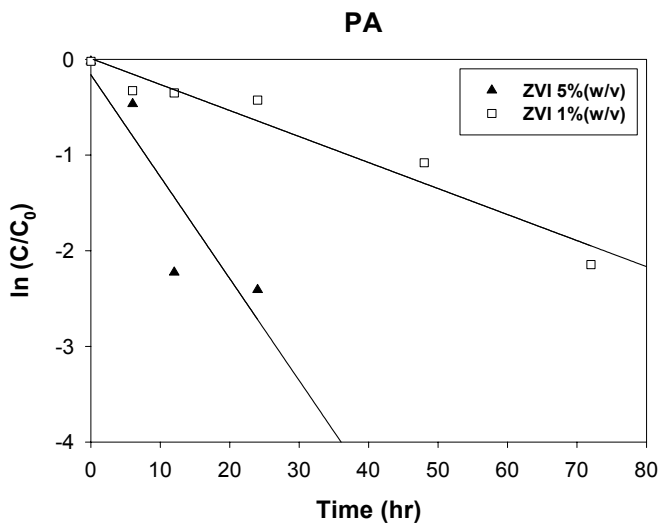


Figure 102. Rate curves of the first-order kinetics of Metolachlor dechlorination by different PA ZVI concentrations.

<표 36>은 ZVI의 처리량에 따른 Metolachlor의 탈염소화 반응속도상수(k)와 유의상관관계(r^2)를 나타내는 것이다. ZVI 처리량이 1%일 때 반응속도상수(k)는 PU의 경우 0.0227 hr^{-1} 이었으며, PA는 0.0272 hr^{-1} 로 PA가 PU에 비해 약 1.2배 빠르게 나타났으며, 5%(w/v) 처리 시 반응속도상수(k)는 PU의 경우 0.0698 hr^{-1} , PA는 0.1065 hr^{-1} 로 PA가 PU에 비해 약 1.53배 빠르게 나타나, PU와 PA 모두 ZVI 처리량이 증가할수록 Metolachlor의 반응속도상수(k)가 증가하여 탈염소화 반응이 빠르게 일어남을 알 수 있었다.

회귀방정식을 살펴보면 PU, PA 모두 ZVI 5%(w/v) 처리하였을 때 낮은 유의상관관계(r^2)를 나타내고 있다. 이와 같은 결과는 주어진 Metolachlor의 초기 농도에 대해 과량의 ZVI의 농도는 실제 반응에 크게 영향을 미치지 않음을 나타낸다고 볼 수 있으며, 대상오염물질의 농도에 대해 ZVI의 처리농도가 어느 적정 처리량 이상이 되면 ZVI의 효율성이 떨어지고, 실제 반응에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

따라서 실제 현장 적용 시 대상오염물질의 농도에 적합한 ZVI의 처리량을 산출함으로써 과도한 ZVI의 사용을 방지하여 보다 경제성 있고 효율성 있는 처리 공정을 설계해야 할 것이다.

Table 36. Linear regression of rate curve for metolachlor dechlorination at different ZVI concentrations.

ZVIs	Concentrations	Regression equation	r^2
PU	ZVI 1%	$Y = -0.0227X + 0.0727$	0.9435**
	ZVI 5%	$Y = -0.0698X - 0.1537$	0.8813*
PA	ZVI 1%	$Y = -0.0272X + 0.0093$	0.9457**
	ZVI 5%	$Y = -0.1065X - 0.1611$	0.8086*

Y : $\ln(C/C_0)$

X : time (hr)

* : significant at $P < 0.1$

** : significant at $P < 0.05$

<표 37>은 ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화 반응에 있어 ZVI의 처리

량에 따른 Metolachlor의 탈염소화 반응속도상수(k)를 식(9)에 적용하여 반감기 ($t_{1/2}$)를 계산한 결과이다. PU의 경우, ZVI 처리량을 1%와 5%로 처리하였을 때 Metolachlor의 반감기($t_{1/2}$)는 각각 30.53, 9.93hr로 나타났으며, PA의 경우에는 반감기가 각각 25.48, 6.51hr로 나타나 ZVI 처리량이 증가할수록 반감기가 짧게 나타났다.

PA에 의한 반감기가 PU에 의한 반감기에 비해 짧게 나타나서, PA가 PU보다 Metolachlor의 탈염소화 반응에 있어 더 효율적임을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 ZVI의 생산과정에서 포함되는 불순물의 성분과 함량으로 인하여 차이가 날 수 있으며, 또한 ZVI 원재료의 차이로 인해 발생하는 것으로 알려져 있다(김, 2001).

Table 37. Changes in half-life of metolachlor at different ZVI concentrations.

ZVIs	concentrations	half-life [$t_{1/2}$] (hour)
PU	ZVI 1%	30.53
	ZVI 5%	9.93
PA	ZVI 1%	25.48
	ZVI 5%	6.51

2) 초기 Metolachlor 농도에 따른 효과

본 시험은 동일한 ZVI의 처리농도에 대해 초기 Metolachlor의 농도가 수용액 중 ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화 반응에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위한 시험으로 초기 Metolachlor의 농도를 각각 200mg L^{-1} 와 1000mg L^{-1} 로 제조한 후 ZVI 5%(w/v)를 동일하게 처리하여 시간에 따른 Metolachlor의 농도변화를 조사하였다. [그림 103과 104]는 각각 다른 초기 Metolachlor 농도에 따른 ZVI에 의한 시간별 Metolachlor의 농도변화를 나타낸 것이다. 초기 Metolachlor의 농도가 200mg L^{-1} 일 때, 5%(w/v) PU, PA 모두 반응 시작 후 48시간 만에 Metolachlor를 100% 탈염소화 시켰으며, 초기 Metolachlor의 농도를 1000mg L^{-1} 로 변화시켰을 때는 5%(w/v) PU의 경우, 반응 72시간만에 Metolachlor를 100% 탈염소화 하였으나, PA의 경우에는 200mg L^{-1} Metolachlor의 농도일 때와 마찬가지로 반응 48시간만에 100% 탈염소화 시킨

결과를 얻었다.

- (1) 초기 Metolachlor의 농도가 증가할수록 ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소 화율은 감소하는 경향을 나타내었고, PA가 PU보다 반응성이 더 뛰어나게 나타났다. 이는 다른 유기 염소계 화합물의 연구 결과와도 일치하고 있다 (Gotpagar. et al., 1997). 이와 같이, 초기 오염물질의 농도에 따른 ZVI 반응성이 차이를 나타내는 것은 ZVI의 capacity 즉, ZVI가 단위 g당 오염물질을 환원시킬 수 있는 농도는 한계가 있기 때문에 어느 일정농도 이상으로 오염물질이 존재하게 되면 ZVI의 capacity를 초과하게 되어 반응이 완전히 이루어지지 않는 결과와 일치한다(김, 2001). 그러므로, 현장 적용 시 오염물질의 농도에 적합한 ZVI의 최적 처리조건을 결정하는 것이 경제성 및 효율성 있는 복원기술이 될 것이라 판단된다.

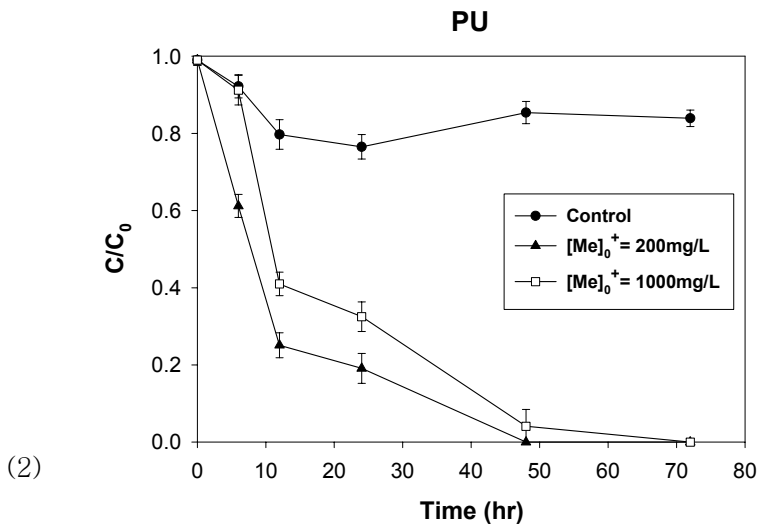


Figure 103. Effects of initial Metolachlor concentrations on Metolachlor dechlorination by PU ZVI. ($[Me]_0^+$ = Metolachlor)

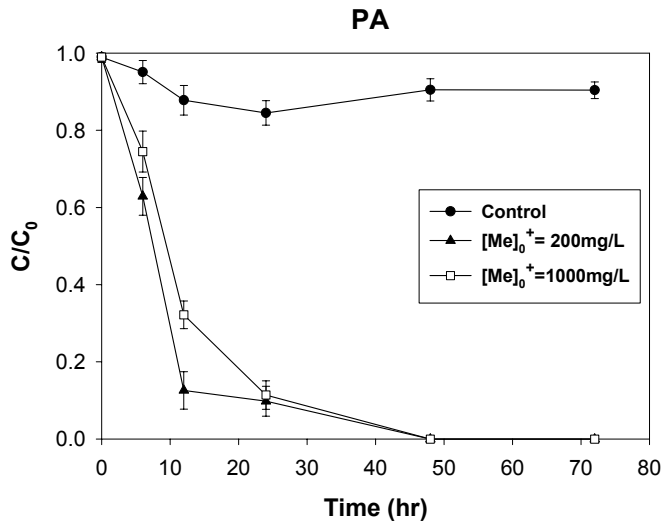


Fig 104. Effects of initial Metolachlor concentrations on Metolachlor dechlorination by PA ZVI. ($[\text{Me}]_0^{\dagger}$ = Metolachlor)

(3)

(4) [그림 105와 106]은 초기 Metolachlor의 농도변화에 따른 ZVI에 의한 Metolachlor의 농도변화를 first order kinetic model에 적용한 rate curve를 보여주고 있다. 이 그림에서 직선의 기울기는 반응속도상수(k)를 의미하고, 초기 Metolachlor의 농도가 증가할수록 Metolachlor의 탈염소화 반응속도는 감소함을 알 수 있다.

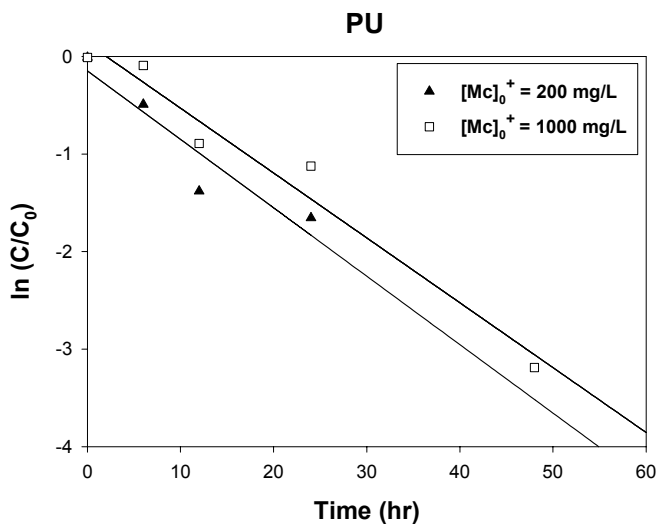


Fig 105. Rate curves of the first-order kinetics of Metolachlor dechlorination by PU ZVI at different initial Metolachlor concentrations. ($[Me]_0^+ = \text{Metolachlor}$)

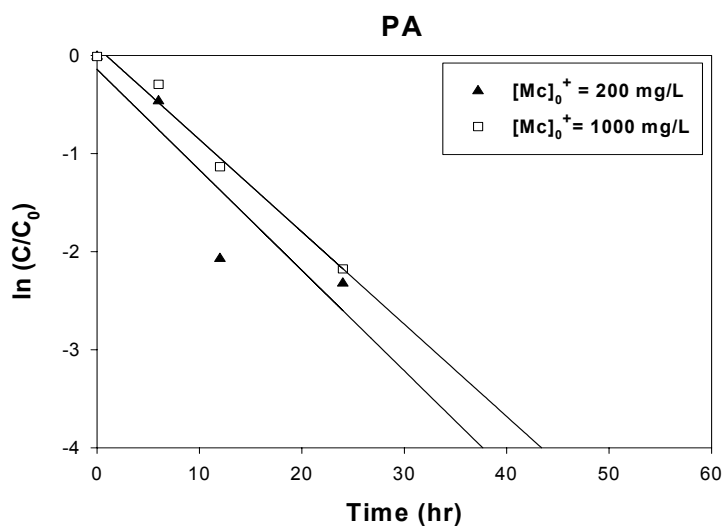


Fig 106. Rate curves of the first-order kinetics of Metolachlor dechlorination by PA ZVI at different initial Metolachlor

concentrations. ($[Me]_0^+ = \text{Metolachlor}$)

<표 38>은 first order Kinetic model에서 구한 반응속도상수(k)를 식 (9)에 적용하여 초기 Metolachlor의 농도변화에 따른 ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화 반응의 반감기($t_{1/2}$)를 비교 평가한 것이다.

초기 Metolachlor의 농도를 200mg L^{-1} 로 처리시 PU의 경우는 Metolachlor의 반감기($t_{1/2}$)가 9.87hr이었고, 1000mg L^{-1} 일 때는 10.42hr로 나타났으며, PA의 경우에는 Metolachlor의 반감기가 각각 6.77, 7.36 hr로 나타났다. 따라서 PU, PA 모두 초기 Metolachlor의 농도가 200mg L^{-1} 일 때가 1000mg L^{-1} 일 때 보다 약 1.06배, 1.09배 반감기가 짧게 나타났다.

초기 Metolachlor의 농도를 200mg L^{-1} 로 처리하였을 때, PA가 PU보다 약 1.45배 Metolachlor의 반감기가 짧게 나타났으며, 1000mg L^{-1} 일 때는 PA가 PU에 비해 약 1.41배 반감기($t_{1/2}$)가 짧게 나타났다. 이와 같이, 초기 Metolachlor의 농도가 낮을수록 ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화 반응에 따른 반감기는 짧게 나타나 반응속도가 빠르게 일어남을 알 수 있었고, PA가 PU보다 Metolachlor를 탈염소화 하는데 있어 더 효율적임을 확인하였다.

Table 38. Changes in half-life of metolachlor at different initial Metolachlor concentration.

ZVIs	Metolachlor concentrations	half-life [$t_{1/2}$] (hr)
PU	200 mg/L	9.87
	1000 mg/L	10.42
PA	200 mg/L	6.77
	1000 mg/L	7.36

3) 반응온도에 따른 효과

동일한 Metolachlor의 농도와 ZVI의 처리 조건에서 반응온도가 수용액 중 ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화 반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 반응온도를 15°C , 25°C , 35°C 로 각각 다르게 처리한 후 시간에 따른 Metolachlor의 농도변화를 조사하였다.

[그림 107과 108]은 반응온도에 따른 Metolachlor의 농도변화를 나타낸 것으로 반응온도가 15℃일 때, 반응 48시간 경과 후 PU는 200mg L⁻¹ Metolachlor를 약 59%, PA는 100% 모두 탈염소화 시켰다. 반응온도를 25℃로 증가시켰을 경우, PU와 PA모두 반응 시작 후 48시간 만에 Metolachlor의 100% 모두 탈염소화되는 결과를 보였으며, 반응온도를 35℃로 증가시켰을 경우에는, PU와 PA 모두 반응 12시간 만에 Metolachlor의 100%가 탈염소화 되었다.

일반적으로 반응온도가 증가함에 따라 화학반응속도 또한 증가하는 것으로 알려져 있으며, 결과에서 알 수 있듯이 반응온도가 증가할수록 ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화 반응 역시 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이와 같은 결과는 Johnson 등(1996)에 의한 이용한 염소계 유기화합물의 실험결과와 일치하고 있으며, ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화 반응은 PU와 PA 모두 반응온도에 크게 영향을 받았다. 반응온도가 낮을수록 PA와 PU의 탈염소화 반응의 차이는 더 크게 나타나 PA가 PU보다 Metolachlor에 대한 탈염소화 반응이 더 효율적인 것으로 나타났다.

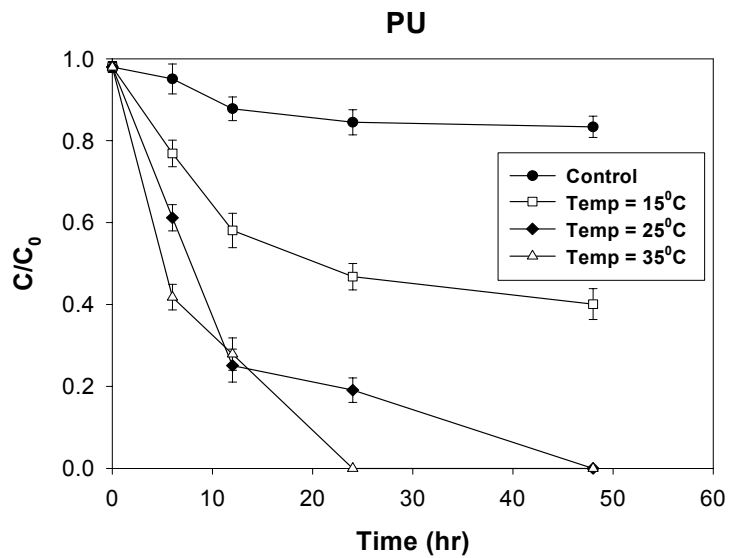


Figure 107. Effects of temperature on Metolachlor dechlorination by PU ZVI.

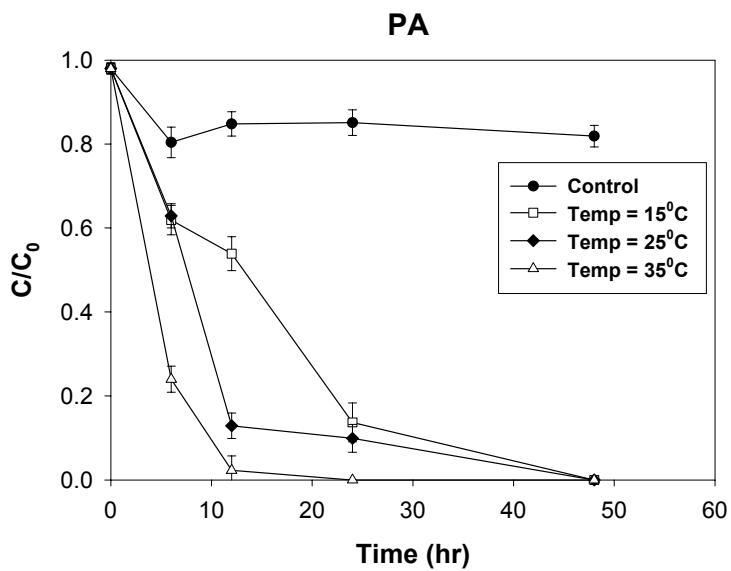


Fig 108. Effects of temperature on Metolachlor dechlorination by PA ZVI.

[그림 109와 110]은 동일한 Metolachlor의 농도와 ZVI의 처리 조건에서 반응온도의 변화에 따른 ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화 반응을 first order kinetic model에 적용한 rate curve를 보여주고 있다. 이 그림에서 직선의 기울기는 반응속도상수(k)를 의미하고, 결과에서 보여 주듯이 반응온도가 증가할수록 Metolachlor의 분해반응속도는 증가함을 알 수 있다.

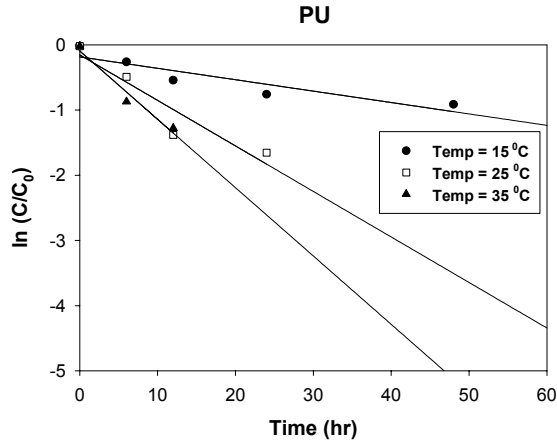


Figure 109. Rate curves of the first-order kinetics of Metolachlor dechlorination by PU ZVI at different temperature.

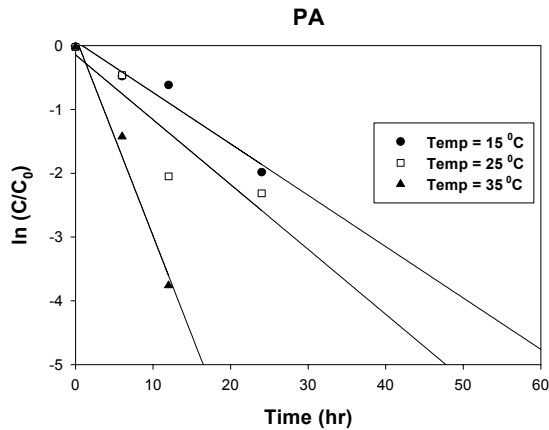


Figure 110. Rate curves of the first-order kinetics of Metolachlor dechlorination by PA ZVI at different temperature.

(5) <표 39>는 반응온도의 변화에 따른 ZVI에 의한 Metolachlor의 반응속도를 first order kinetic model에 적용하여 반응속도상수(k)와 유의상관관계(r^2)를 보여주고 있다. 반응속도상수(k)는 회귀방정식의 기울기의 절대값으로서 k값이 클수록 반응속도가 빠름을 의미한다. 반응온도에 따른 반응속도상수(k)의 변화는 PU의 경우, 반응온도가 15℃, 25℃, 35℃로 증가할 때 각각 0.0175, 0.0698, 0.1048 hr⁻¹로 증가하였고, PA의 경우도 각각 0.0805, 0.1017, 0.3116 hr⁻¹로 반응온도에 비례하여 증가하는 결과를 나타냈다. 이와 같이, ZVI를 이용한 Metolachlor의 탈염소화 반응은 반응온도가 증가하면 ZVI에 의한 오염물질의 반응성 또한 비례하여 증가되고, 오염물질의 잔류기간이 짧아지므로 처리효율이 높아질 것으로 판단된다. 그러므로, 현장 적용 시 실질적인 자연상태의 온도조건에서의 반응 kinetic을 이용하여 반응속도상수(k)를 예측한다면 보다 효율적인 처리기술이 될 것이라 판단된다.

(6)

Table 39. Linear regression of rate curve for metolachlor dechlorination at different temperatures.

ZVIs	Temperatures	Regression equation	r^2
PU	15℃	$Y = -0.0175X - 0.1850$	0.8365*
	25℃	$Y = -0.0698X - 0.1537$	0.8813*
	35℃	$Y = -0.1048X - 0.0945$	0.9598**
PA	15℃	$Y = -0.0805X + 0.0693$	0.9512**
	25℃	$Y = -0.1017X - 0.1446$	0.9814**
	35℃	$Y = -0.3116X - 0.1342$	0.9799**

Y : $\ln(C/C_0)$

(7) X : time (hr)

* : significant at $P < 0.1$

** : significant at $P < 0.05$

<표 40>은 first order Kinetic model에서 구한 반응속도상수(k)를 식 (9)에 적용하여 반응온도 변화에 따른 ZVI에 Metolachlor의 반감기($t_{1/2}$)를 비교 평가한 결과이다.

PU의 경우 반응온도가 15, 25, 35℃일 때, Metolachlor의 반감기는 각각

약 39.6, 9.93, 6.61 hr이었으며, PA의 경우는 약 8.61, 6.81, 2.24 hr이었다. PU의 경우 반응온도를 35℃처리하였을 때 Metolachlor의 반감기는 6.61 hr로 15℃와 25℃로 처리하였을 때 보다 각각 약 5.99배, 1.50배 짧은 것으로 나타났으며, PA의 경우도 반응온도를 35℃로 처리하였을 때 Metolachlor의 반감기가 2.24 hr로 15℃와 25℃로 처리하였을 때 보다 각각 약 3.84배, 3.04배 짧은 것으로 나타났다. 또한, PA가 PU에 비해 반응온도의 변화에 대해 약 4.6배, 1.5배, 2.9배 반감기가 짧게 나타났다. 이와 같이, 반응온도가 증가할수록 Metolachlor의 반감기는 짧게 나타나 Metolachlor의 탈염소화 반응속도가 빠르다는 것을 알 수 있었으며, 다른 처리구에 의한 결과처럼 PA가 PU보다 Metolachlor의 탈염소화 반응에 더 효율적인 것으로 판단된다.

이와 같은 결과는 ZVI의 현장 적용시 대상오염물질의 농도와 실제 온도에 따라 적합한 ZVI를 선정하여야 하고, 수 처리에 이용시 ZVI의 수명과 처리용량과 직접적으로 관련 있는 반감기의 조절로 효율적인 처리공정을 설계할 수 있을 것으로 판단된다.

Table 40. Changes in half-life of metolachlor at different temperatures.

ZVI(5%)	Temperatures	half-life [$t_{1/2}$] (hour)
PU	15℃	39.6
	25℃	9.93
	35℃	6.61
PA	15℃	8.61
	25℃	6.81
	35℃	2.24

나. ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화 반응 2차 산물의 검정

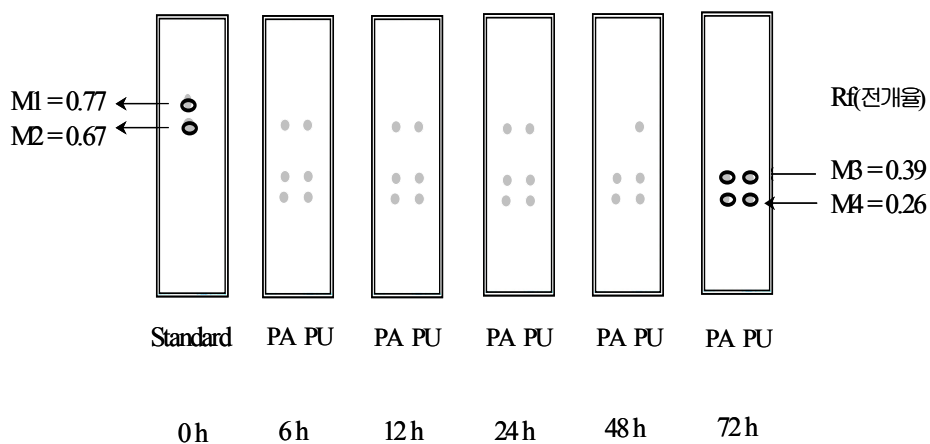
토양이나 수계로 유입되어 생태계에 악영향을 주는 화학물질을 완전히 무독화 시키는 방법은 비용 면이나 처리 효율 면에 있어 그 가능성은 매우 희박하다. 따라서, 간단한 산화-환원반응을 이용하여 저독성의 화합물로 전환시키는 기술은 저 비용 고 효율적인 기술이다. 또한, Metolachlor로 오염된 지역에 ZVI 처리 시 반응 2차 대사산물을 검정하여 반응경로를 예측함으로써 실제 처리공정

을 효율적으로 설계할 수 있을 것이다. 따라서, 본 시험은 ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화 반응으로 생성된 2차 화합물의 구조를 검정하여 실제 현장 적용 시 반응경로를 예측하고, 2차 산물의 생물체에 대한 독성을 평가하기 위해 수행되었다.

1) TLC(Thin-Layer Chromatography) 검정

ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화 반응에 의해 생성된 2차 산물의 구조를 검정하기 위하여 200mg L⁻¹ Metolachlor 수용액에 5%(w/v) PA, PU를 처리한 후 반응온도 25℃, 교반속도 150 rpm에서 0, 6, 12, 24, 48, 72시간 동안 반응시켜 반응 전·후의 추출물을 TLC에서 전개용매(ethyl ether/hexane=3/1)를 이용하여 모 화합물인 Metolachlor와 시간에 따른 반응 2차 산물의 spot을 조사하였다.

[그림 111]은 ZVI와 반응시키지 않은 Metolachlor의 원제(standard)와 5%(w/v) PA, PU와 반응시킨 Metolachlor의 반응 2차 산물의 시간에 따른 TLC 상의 spot 변화를 보여주고 있다. ZVI와 반응시키지 않은 모 화합물인 Metolachlor에서 R_f값이 다른 두 개의 spot인 M₁=0.77과 M₂=0.67이 확인되었고, ZVI와 반응시킨 Metolachlor의 경우에는 반응시간 6시간 이후부터 반응 2차 산물로 추정되는 R_f값이 다른 두 개의 spot인 M₃=0.39와 M₄=0.26가 확인되었다. 이와같은 결과로 ZVI와 Metolachlor의 반응 시 다른 화합물로 전환되었다는 사실을 알 수 있었으며, TLC 상에서 나타난 4개의 spot으로는 정확한 화합물의 구조를 알 수가 없어서 2차산물의 화학구조를 GC/EIMS 이용하여 검정하였다.



전개용매 Ethyl ether/hexane = 3 : 1

Figure 111. TLC spot of metolachlor standard and byproducts with time following different ZVI treatments.

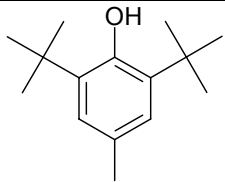
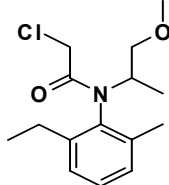
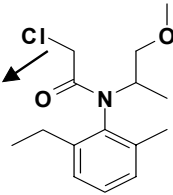
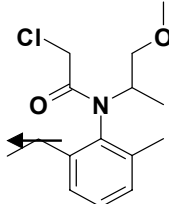
2) 2차 산물의 구조분석

[그림 112~115]는 ZVI에 의한 Metolachlor 탈염소화 반응으로 생성된 2차 산물의 구조를 검정하기 위해 TLC 상에서 얻어진 각각의 spot을 Column Chromatography(22×400mm)를 이용하여 분리·정제한 후 GC/EIMS(JMS-AM 150 JEOL, Japan)를 사용하여 측정된 GC-Mass 스펙트럼이다. <표 41>은 모 화합물인 Metolachlor 원제와 ZVI 처리 시 생성된 반응 2차 산물로 추정되는 물질의 GC-Mass 스펙트럼 상에 나타난 각각의 peak 구조를 분석한 결과이다.

ZVI와 반응시키지 않은 Metolachlor 원제를 TLC 상에 전개시킨 결과, Rf(전개율)값이 다른 두 개의 spot M₁과 M₂가 확인되었으며, 이들을 각각 Column Chromatography를 사용하여 분리·정제한 후 GC/EIMS를 이용하여 구조를 분석하였다. [그림 112]의 spot M₁은 Metolachlor의 원제(purity 96.1%) 자체에 포함되어 있는 불순물로 추정되었으며, [그림 113]의 spot M₂는 2-chloro-N-(2-ethyl-6-methyl-phenyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl)acet amide의 구조를 갖는 Metolachlor의 원제임이 확인되었다(Gerld and Douglas, 1998). 그러나, GC/EIMS 스펙트럼 상에서 Metolachlor의 분자량은

(m/z)=283으로 나타나지 않고, CH₃OCH₂-(m/z=45)의 작용기가 이탈되어진 m/z=238로서 검출되었다. 이는 이온화에 따른 β-cleavage to nitrogen의 현상으로 인해 나타난 결과로 보고 되고 있다(Timothy et al., 1987).

Table 41. Identification of metolachlor and byproducts induced by ZVI and by TLC and GC/EIMS after 72hrs in the Batch experiment.

Chemical structure	Rf value	GC/EIMS(m/z)
 m.f.=C ₁₅ H ₂₄ O	0.77 <M ₁ >	220(M ⁺), 205, 179, 145, 105
 m.f.=C ₁₅ H ₂₂ NO ₂ Cl	0.67 <M ₂ >	238(M ⁺), 240, 211, 162, 146, 133
 m.f.=C ₁₃ H ₁₈ NO	0.39 <M ₃ >	204(M ⁺), 162, 163, 160, 134
 m.f.=C ₁₂ H ₁₇ NO	0.26 <M ₄ >	191(M ⁺), 192, 149, 134, 120, 106

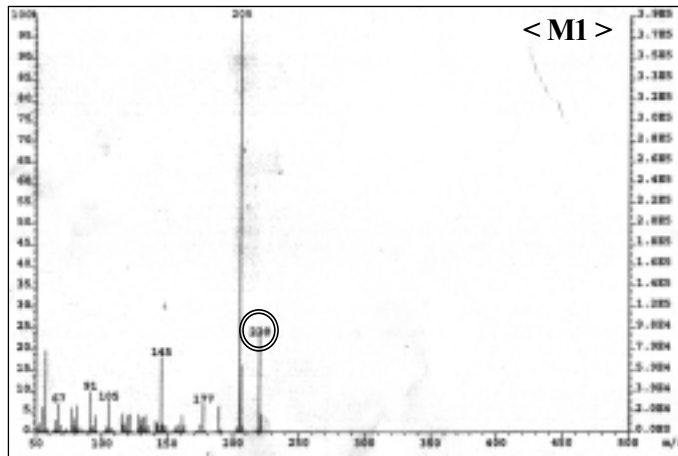


Figure 112. GC/EIMS spectra of Metolachlor Standard.(10:03min. retention time)

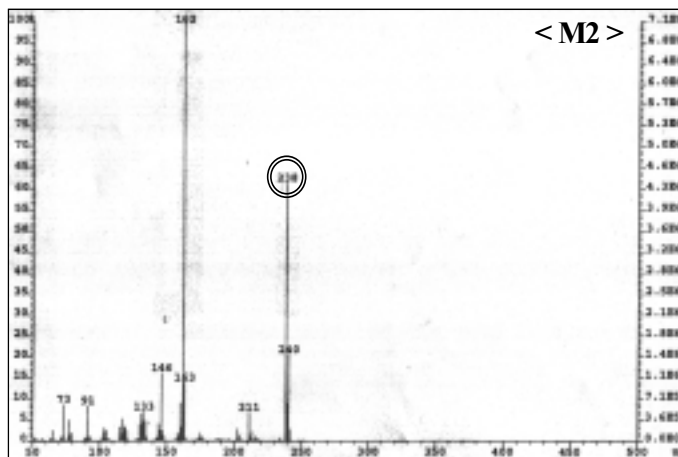


Figure 113. GC/EIMS spectra of Metolachlor Standard.(13:49min. GC retention time)

[그림 114와 115]는 ZVI와 반응시킨 Metolachlor의 용액을 TLC 상에 전개시켜 얻어진 Rf값이 다른 두 개의 spot M₃과 M₄를 Column Chromatography를 이용하여 각각 분리·정제한 후 GC/EIMS를 사용하여 구조 분석을 실시한 결과이다. [그림 114]의 spot M₃은 ZVI에 의해 모 화합물인

Metolachlor($m/z=238$)의 분자구조에서 Cl^- ($m/z=Cl^{37}$, Cl^{35}) 이온이 탈염소화(dechlorinated)되어진 반응 2차 산물($m/z=204$)로 확인되었으며, [그림 115]의 spot M₄는 Cl^- 이온과 함께 CH_3^- 이온이 동시에 이탈되어져($m/z=191$)생성된 ZVI의 반응 2차 산물로 확인되었다. 이와 같은 결과는 Metolachlor가 ZVI의 산화반응에 의해 발생하는 전자들로 인해 Cl^- 이온이 이탈되어 탈염소화(dechlorination)된 것으로 판단할 수 있다.

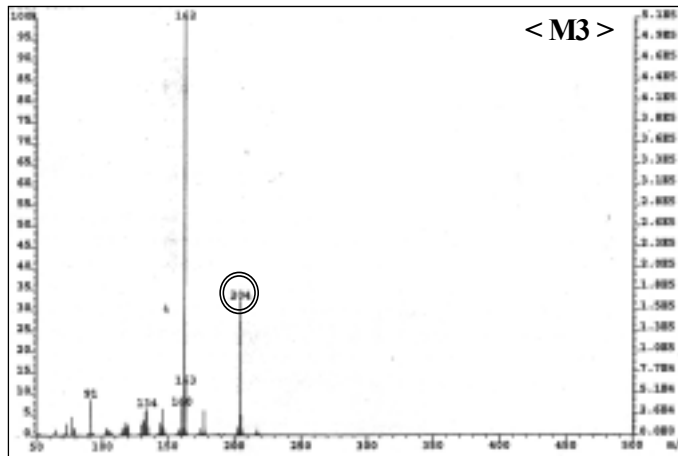


Figure 114. GC/EIMS spectra of byproduct after 5% ZVI treatment.(12:12min. retention time)

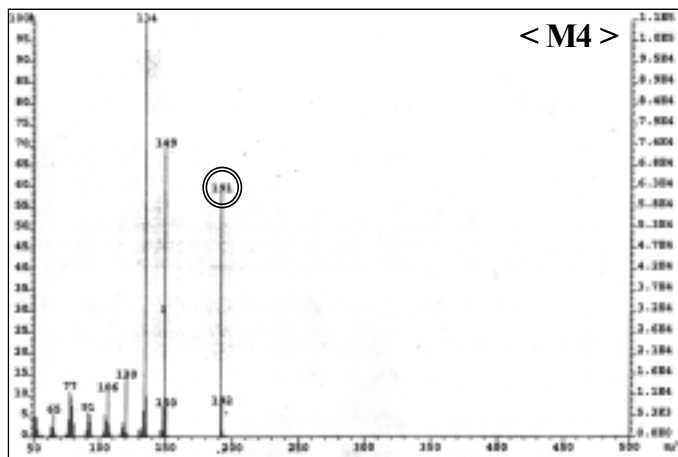


Figure 115. GC/EIMS spectra of byproduct after 5% ZVI treatment.(10:27min. retention time)

2. 토양

가. Metolachlor의 탈염소화 반응에 미치는 영향요인 조사

ZVI를 토양에 처리하였을 때 유기물 함량이나 수분함량과 같은 토양의 환경인자에 의해 Metolachlor의 탈염소화율이 변화될 것으로 판단하여 이들 인자들이 ZVI에 의한 Metolachlor 탈염소화 반응에 미치는 영향을 조사하였다.

1) 수분 처리에 따른 효과

일반적으로 토양 수분은 토양 내 여러 화학 반응의 속도와 activity에 영향을 미치는 것으로 알려져 있으며, 토양 수분 함량이 높을수록 토양 내 화학반응은 용이하게 이루어지고, 반응 속도도 빨라지는 것으로 알려져 있다.

본 시험은 토양 수분함량이 토양 중 ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화 반응에 미치는 영향을 탐색하기 위해 수행하였으며, [그림 116]은 그 결과를 나타낸 것이다. 토양 처리 40일 경과 후 ZVI를 처리하지 않은 대조구(Control)와 수분만 30 %로 유지한 경우 200mg L^{-1} Metolachlor의 농도가 각각 약 34%, 38% 감소되었다. 이는 수분처리에 의한 효과보다는 토양 내의 미생물 등에 의한 자연분해로 판단된다.

토양에 ZVI만을 처리한 경우 초기 Metolachlor의 농도가 약 91 % 감소되었으며, ZVI에 수분을 30% 처리하였을 때에는 초기 Metolachlor의 농도가 약 93 %가 탈염소화 되었다. 이와 같이, 토양에 ZVI처리시 수분을 첨가하면 Metolachlor의 탈염소화 반응성의 증가는 2~4% 수준으로 거의 차이를 보이지 않았다. 이는 ZVI에 의한 Metolachlor 탈염소화 반응이 반응초기가 매우 우세하기 때문에 시간이 지나면 ZVI의 반응성이 떨어져서 ZVI의 산화 후 수분에 의한 2 차적인 전자발생량이 그다지 크지 않아 토양 수분이 Metolachlor의 탈염소화 반응에 직접적으로 참여하는 것이 아니라 ZVI의 이온화나 activity를 증가시켜 주는 촉매제의 역할을 하는 것으로 판단된다. 결과적으로 현장 적용 시 적절한 수분함량을 유지시켜 주는 것이 ZVI의 이온화나 activity 증가 측면에서 더 효율적일 것이라고 판단된다.

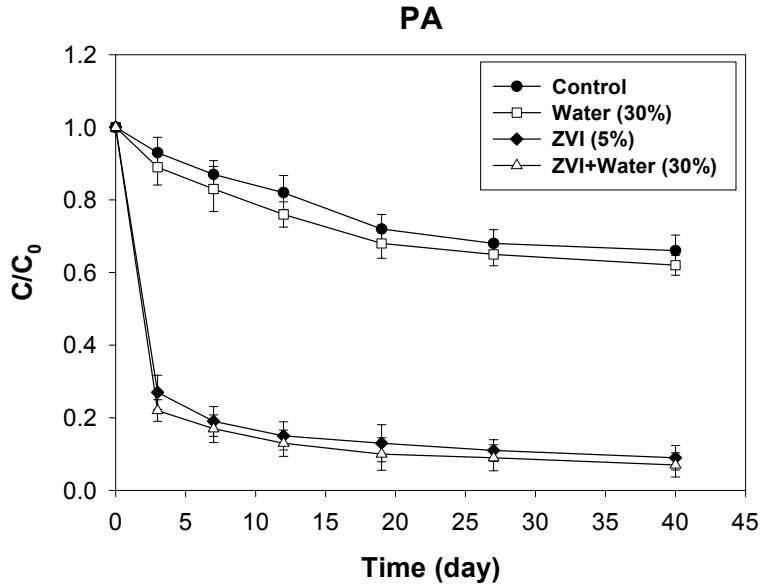


Figure 116. Dechlorination of Metolachlor by different water content and ZVI treatments.

2) 유기물 처리에 따른 효과

일반적으로 토양 유기물은 많은 작용기(Functional group)를 갖고 있으며, 이러한 작용기들은 ZVI의 이온화 반응에 의해 생성되는 전자와 더불어 전자를 제공할 수 있는 좋은 친핵체(R·)의 역할을 수행 할 수 있기 때문에 ZVI의 이온화 반응을 촉진시킬 수 있을 것이다. 이렇게 생성된 친핵체는 Metolachlor의 탈염소화 반응에 직접 참여하여 ZVI의 효율을 증가시킬 수 있을 것으로 판단된다.

[그림 117]은 ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화 반응에 있어 유기물 처리에 따른 시간별 Metolachlor의 농도 변화를 나타낸 것이다. 토양 처리 40일 경과 후 ZVI를 처리하지 않고 유기물만 10ton ha⁻¹의 처리한 경우에는 초기 Metolachlor의 약 56 %가 감소되었으며, 유기물을 30ton ha⁻¹로 처리하였을 때는 약 64 %가 감소되었다. 토양에 ZVI와 함께 유기물을 각각 10ton ha⁻¹, 30ton ha⁻¹로 처리하였을 때 Metolachlor의 탈염소화율은 91, 98%로 나타났다. ZVI와 함께 유기물을 30 ton ha⁻¹로 증가시켜 처리했을 경우에는 초기

Metolachlor의 농도가 약 98%(196mg/kg) 감소되는 것으로 나타났다.

ZVI에 의한 Metolachlor 탈염소화 반응에 미치는 유기물의 영향은 수분처리에 의한 효과 보다는 약간 다른 결과를 나타내었다. 수분처리 시 ZVI의 반응이 초기반응이 우세하여 시간이 경과할수록 농도변화가 일정하였으나 ZVI와 유기물을 처리하였을 경우에는 유기물의 작용기 등에 의해 생성된 친핵체 등으로 인해서 Metolachlor의 탈염소화가 시간이 경과할수록 지속적으로 진행되는 것으로 판단된다. 따라서, ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화 반응에 있어 주어진 대 상오염물질의 농도에 따라 적절한 유기물의 처리가 효율적일 것이라 판단된다.

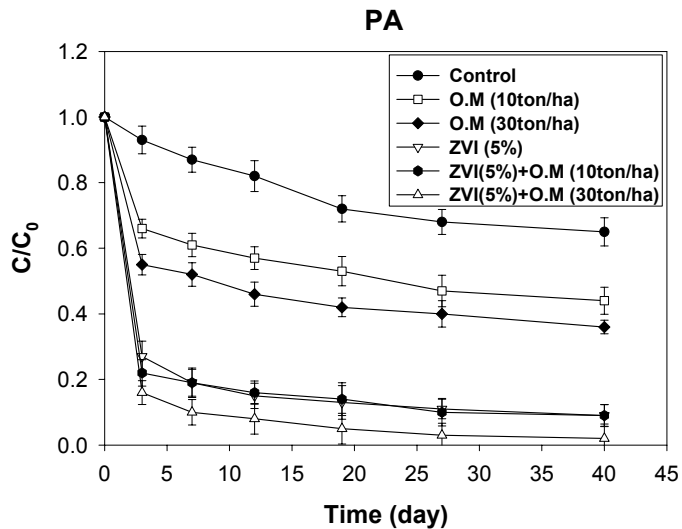


Figure 117. Dechlorination of Metolachlor by different combinations of water contents, organic matters and ZVI treatments.

3) 수분 및 유기물 혼용 처리에 따른 효과

본 시험은 수분과 유기물을 혼용처리 하였을 때 ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화 반응에 미치는 영향을 조사하고, 토양 중 ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화 반응의 최적조건을 탐색하고자 하였다.

[그림 118]은 토양 중 ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화 반응에 있어 각 처리의 최적조건과 수분 및 유기물을 혼용 처리하였을 때 시간에 따른

Metolachlor의 농도 변화를 나타낸 것이다. 토양 처리 40일 경과 후 ZVI와 수분 30% 처리 시 초기 Metolachlor의 농도는 약 93% 감소하였으며, ZVI와 유기물 30 ton ha⁻¹ 처리 시에는 초기 Metolachlor의 농도가 약 98% 감소하였다. 또한, ZVI와 수분 30% 및 유기물 30 ton ha⁻¹을 혼용 처리했을 때에는 초기 Metolachlor의 농도가 100% 감소하는 결과를 얻었다.

일반적으로, Metolachlor와 같은 토양처리제초제는 토양에 1~2 mg kg⁻¹의 수준으로 약제를 처리하므로 토양 중 Metolachlor의 MCL(maximum concentration level)농도를 약제처리 농도이하로 설정하였으며, 각 처리구별 토양 중 Metolachlor의 잔류량을 살펴보면 ZVI에 수분과 유기물을 각각 처리하였을 때에는 잔류량이 약 14 mg kg⁻¹(탈염소화율 93%)와 4 mg kg⁻¹(탈염소화율 98%)로 나타났으나, ZVI에 수분 및 유기물을 혼용처리 시에는 토양 중 Metolachlor의 잔류량이 검출되지 않았다.

이상의 결과에서 보듯이 ZVI에 의한 Metolachlor 탈염소화 반응에서 수분과 유기물 처리에 의한 반응효율은 증가되었으나, 수분처리 시 반응의 직접적인 효과보다는 ZVI의 산화를 촉진시키는 역할을 하며 유기물 처리의 경우는 수분처리에 의한 효과보다 유기물 자체에 의해 생성된 친핵체 등으로 인해 반응에 직접적인 영향을 미치는 것으로 판단된다.

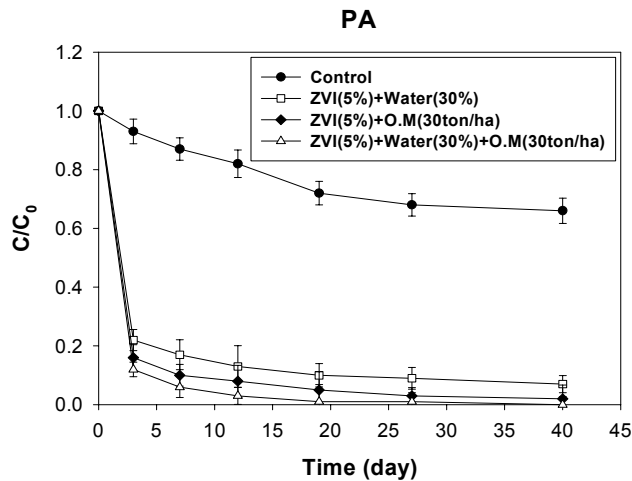


Figure 118. Dechlorination of Metolachlor by different combinations of water contents, organic matters and ZVI treatments.

이상의 결과를 통해 토양 중 ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화 반응은 수분과 유기물의 혼용처리 시 탈염소화 반응속도도가 빠르게 나타나, 최적 반응 조건으로 판단되고, 생물학적 처리와 비교하였을 때 복원속도가 빠른 편이라고 할 수 있다. 따라서, Metolachlor로 오염된 토양의 ZVI 처리는 산화환원이라는 간단한 화학반응의 원리를 이용하여 Metolachlor의 독성을 화학적으로 빠른 시간 내에 감소시킬 수 있는 방법으로 현장적용 시 경제성과 효율성이 매우 높은 처리기술임을 확인 할 수 있었다.

나. ZVI에 의한 Metolachlor 탈염소화 기술의 효율성 평가

1) 토양 pH의 변화

토양 중 ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화 반응에서 ZVI는 혐기적-호기적 조건에서 ZVI가 산화되면서 전자(e^-)와 함께 OH^- (hydroxyl ion)를 방출하기 때문에 반응 후 pH는 상승하게 된다(EPA, 1998). 따라서, 반응 후 pH의 변화를 측정함으로써 Metolachlor의 탈염소화 반응 정도를 간접적으로 확인할 수 있다.

[그림 119]는 각 처리구의 최적 조건으로 처리한 토양을 대상으로 ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화 반응에 따른 시간별 pH의 변화를 나타낸 것이다. pH의 변화는 대조구(Control)의 경우, 반응 시간 내내 pH의 변화가 거의 없는 것으로 나타났고, ZVI에 수분 30%, 유기물 30ton ha^{-1} 을 각각 처리한 경우의 pH 변화는 반응 전 pH가 5.75에서 반응 40일 경과 후에는 6.62와 6.73으로 증가되었으며, Metolachlor의 탈염소화 반응이 가장 뛰어났던 ZVI, 수분, 유기물 혼용처리구의 토양 pH는 반응 40일 경과 후 6.81로 가장 높은 pH의 증가를 나타내었다.

pH의 증가는 [ZVI 5% + 수분 30%] > [ZVI 5% + 유기물 30 ton ha^{-1}] > [ZVI 5% + 수분 30% + 유기물 30 ton ha^{-1}]의 순으로 나타났으며, Metolachlor의 탈염소화 반응의 경향과 마찬가지로 반응 초기 3일 동안 pH가 급격히 증가하다가 시간이 지남에 따라 점차적으로 안정화되는 결과를 보였다. 이와 같이, 반응 후 토양 pH의 증가는 ZVI의 산화반응에 의해 발생하는 OH^- 에

의한 것으로 판단되며, 이를 통해 간접적으로 Metolachlor의 탈염소화가 ZVI의 산화에 의한 것으로 판단된다.

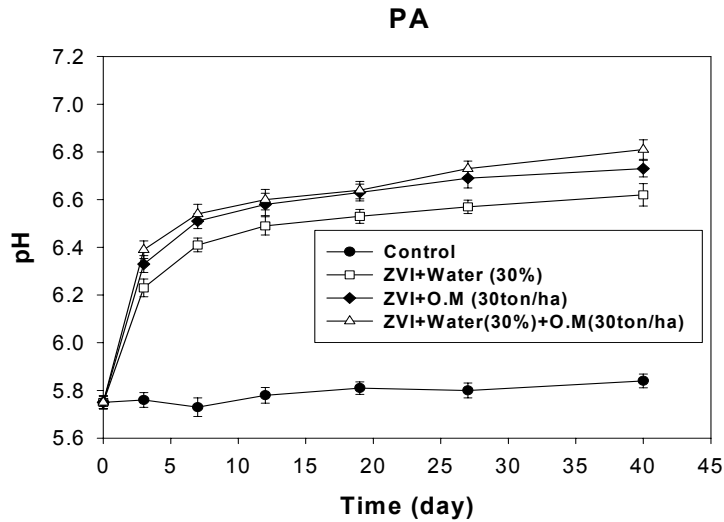


Figure 119. Changes of pH by different treatment combinations.

2) 토양 중 철 농도의 변화

토양 중 ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화 반응에서 ZVI(Fe^0)의 산화반응은 혐기적 조건에서 물에 의해 Fe^0 은 Fe^{2+} 으로 산화되고, 호기적 조건일 때는 물과 산소에 의해 Fe^{3+} 으로 더욱 산화가 진행된다. 이에 본 시험은 반응 후 토양 중 철 이온의 농도를 측정하여 ZVI의 산화반응에 따른 이온화 정도와 Metolachlor의 탈염소화 반응력과의 관계를 조사하고, ZVI의 처리에 따른 토양 중 철 이온의 과잉 용출로 인한 식물체의 독성 유·무를 간접적으로 평가하였다.

[그림 120]은 Metolachlor에 ZVI를 처리한 토양 일정량 채취하여 ZVI의 산화반응에 따른 철 이온농도와 Metolachlor의 탈염소화율과의 관계를 조사한 것이다.

반응 전 토양 중 철 이온의 농도는 13.75 mg kg^{-1} 이었으나, 반응 3일 경과 후 토양 중 철 이온의 농도는 28.6 mg kg^{-1} 으로 약 2배 이상 증가를 보였으며, 반응 40일 경과 후에는 철 이온농도가 42.8 mg kg^{-1} 으로 약 3배 증가되었

다. 또한, 토양 중 철 이온 농도와 Metolachlor의 탈염소화율은 서로 비례하는 결과를 나타내고 있다. 이와 같이, 토양 중 철 이온 농도와 Metolachlor의 탈염소화율이 비례하여 증가되는 것은 ZVI는 수분과 산소에 의해 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 으로 산화되어 이온화되고, 이 과정에서 생성된 전자(e^-)에 의해 Metolachlor가 환원적 탈염소화 반응(hydrogenolysis)을 일으킨 것으로 판단된다.

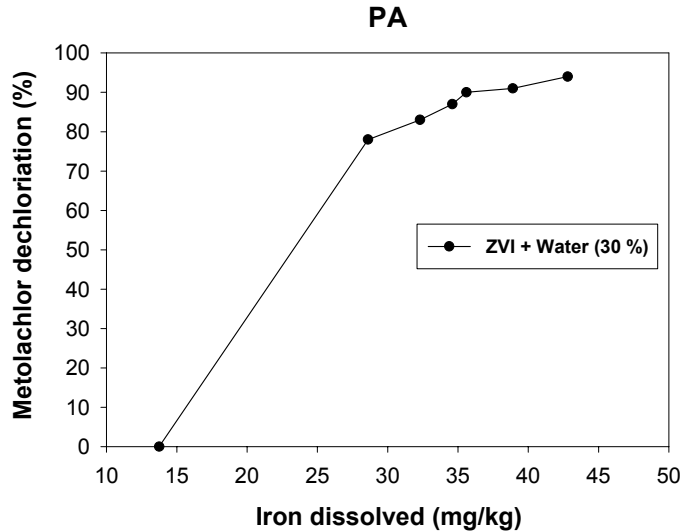


Figure 120. Relationship between dechlorinated Metolachlor(%) and the concentration of iron dissolved. (Initial iron concentration = 13.75 mg kg^{-1}).

3) 유식물(幼植物) 검정

Metolachlor와 같은 유기 염소계 제초제 등의 농약에 의해 농경지 토양이 오염되면 각종 농·축산물들의 먹이사슬을 통해 인체에 악 영향을 줄 수 있으며, 강우 등에 의해 오염물질이 지하수로 용탈되어 지하수를 음용수로 사용할 경우 인간에게 피해를 줄 수 있다(Pacheo and Weijden, 1996). 이와 같이, 오염된 토양은 생태계를 파괴할 뿐만 아니라 토양에서 생산되는 biomass에 축적되어 인체에 악영향을 미칠 수 있기 때문에 오염된 토양의 복원은 매우 중요한 일이다(양과 이, 2001). 오염 물질의 복원은 오염지역이 오염되기 전의 상태에서 보여

주던 기능을 회복시키거나 환경 중에 독성이 없는 다른 물질로 전환시키는 것을 의미한다. ZVI에 의한 Metolachlor 탈염소화 반응 기술의 효율성 평가를 위해 토양이 오염되기 전의 상태로 복원되었는지를 유식물 검정을 통하여 생물학적으로 검정하였다.

[그림 121]은 반응 40일이 경과한 대조구(Control)와 Metolachlor의 잔류량이 검출되지 않은 [5 % ZVI + 30 % 수분 함량 + 유기물 30 ton ha⁻¹] 처리구의 토양 일정량을 사용하여 상추(*Lactuca sativa* L.) 및 바랭이(*Gigitaria adscendens* Henr.) 종자를 파종하고, 10일 간 생육시킨 모습으로 [ZVI 5% + 수분 30% + 유기물 30 ton ha⁻¹] 처리구의 경우, 상추와 바랭이 모두 발아 및 생육상태가 양호하여 공시토양과 비교했을 때 거의 비슷한 수준으로 나타나 Metolachlor의 독성이 제거되었음을 확인 할 수 있었다. 그러나, ZVI 처리를 하지 않은 대조구(Control)의 경우는 상추와 바랭이 모두 Metolachlor의 독성으로 인하여 발아 및 생장이 전혀 이루어지지 못했다. 이와 같은 결과를 바탕으로 Metolachlor로 오염된 토양에 ZVI의 처리는 효율성 있는 처리기술임이 입증되었다.

[상추(*Lactuca sativa* L.)]



공시토양

복원토양

대조구
(Control)

[바랭이(*Gigitaria adscendens* Henr.)]



공시토양

복원토양

대조구
(Control)

Figure 121. Efficiency of the ZVI treatment for Metolachlor degradation control and contaminated with metolachlor

■ 유기산을 이용한 토양 잔류의 인산 가용화

1. 공시토양 분석

공시 토양은 인산이 축적된 춘천시 소재 시설재배지 토양을 채취하였으며, 토양 시료는 표토 0~15 cm 부위에서 채취하여, 그늘에 말린 후 2mm체에 통과시켜 분석에 사용하였다.

<표 41>은 토양시료 채취지역 및 재배작물을 나타낸 것이다. 시설재배지의 대부분이 오이 및 방울토마토를 재배하고 있는 것으로 나타났다. 각 토양은 유기산 처리의 적용성 평가, 최적 유기산 농도 산출, 유기산 처리가 작물 생육 및 토양 환경에 미치는 영향 조사를 위해 공시 토양으로 사용하였다. 실험에 사용한 토양의 화학적 특성은 <표 42>와 같다.

Table 41. Description of the plastic soil samples.

Soil I.D [†]	Description	Crops
PS-I	Plastic film house soil collected from Sinbook, Chunchon	tomato
PS-II	Plastic film house soil collected from Sinsawoo-dong, Chunchon	tomato
PS-III	Plastic film house soil collected from Udoo-dong, Chunchon	tomato
PS-IV	Plastic film house soil collected from Udoo-dong, Chunchon	cucumber

† : Plastic film house Soil

Table 42. Chemical properties of the soil used.

Soil I.D [†]	pH (1:5)	EC(1:5) dS m ⁻¹	O.M %	ava-P ₂ O ₅ mg kg ⁻¹	exchangeable cation		
					K	Ca	Mg
					- - - cmol(+) kg ⁻¹ - -		
PS-I	5.17	3.71	1.26	3380	0.64	3.42	0.50
PS-II	5.84	3.22	1.24	2610	0.49	3.87	0.49
PS-III	6.27	3.14	4.28	1193	0.75	10.14	2.11
PS-IV	6.54	3.77	5.01	1051	0.74	12.57	2.51

† : Plastic film house Soil

pH는 5.17~6.54의 범위를 보였으며, EC는 3.14~3.77 dS m⁻¹, 유기물 함량은 1.24~5.01%, 유효인산 함량은 1051~3380 mg kg⁻¹, 치환성 양이온 중 Ca는 3.42~12.57, K는 0.64~0.75, Mg는 0.49~2.51 cmol_c kg⁻¹이었다.

시설재배지 토양 화학성 개량 목표치인 pH는 6.0~6.5, 유기물은 2.0~3.0%, 유효인산 300~500 mg kg⁻¹, 치환성 양이온은 Ca가 2.5~3.0 cmol_c kg⁻¹, Mg는 0.8~1.0 cmol_c kg⁻¹, K는 0.50~0.75 cmol_c kg⁻¹를 기준(농업기술연구소, 1990)으로 볼 때 pH와 치환성 K를 제외한 모든 항목이 개량 목표 수준을 초과했다. 치환성 Ca의 경우 최대 4배, 유기물 함량의 경우 최대 2배, 유효인산의 경우 시설재배지 토양 화학성 개량 목표치를 최대 500 mg kg⁻¹을 기준으로 하였을 때, 공시토양은 최대 6배를 초과한 것으로 나타났다. 이는 작물이 인산질 비료를 흡수하는 양보다 더 많은 양을 계속적으로 사용하고 있기 때문인 것으로 판단된다.

토양의 인산 함량은 인산질 비료의 종류, 토양, 경종방법 등에 의하여 그 함량이 매우 달라지며, 시비한 인산에 대해서 작물의 반응도 토양 유기물의 함량 뿐만 아니라 토양의 물리화학적 성질과 재배 작물의 종류, 기온, 다른 양분과의 상호작용 등이 크게 관여한다(Munson and Murphy, 1986).

2. 유기산 처리의 적용성 평가

유기산은 식물의 뿌리나 토양 미생물에 의해 토양 환경으로 분비되는데, 대표적인 유기산들로는 citric acid, oxalic acid, 2-ketogluconic acid 등 이다. 이들은 토양환경 내에서 불용성의 Ca-, Fe-, Al-phosphate와 metal chelate complex를 형성하여 인산의 생물유효성을 증대시켜주는 것으로 알려져 있다 (Stevenson, 1986). [그림 122와 123]은 토양환경 내에서의 유기산의 작용 및 대표적인 킬레이트 구조를 보여주고 있으며, 식(18과 19)는 유기산에 의한 불용성 인산의 가용화 반응을 보여주고 있다(Stevenson, 1967).

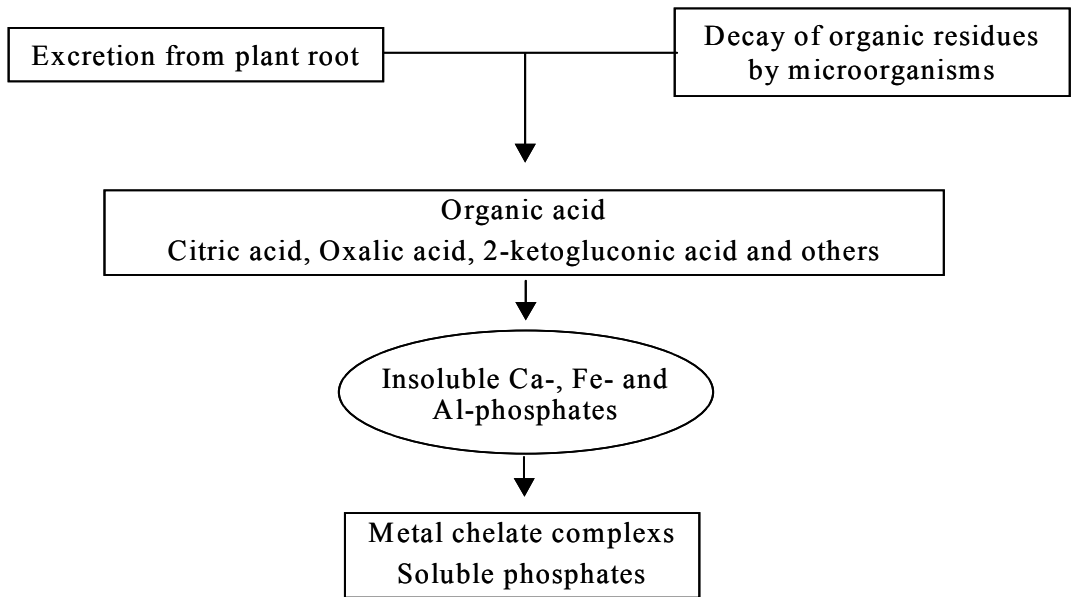
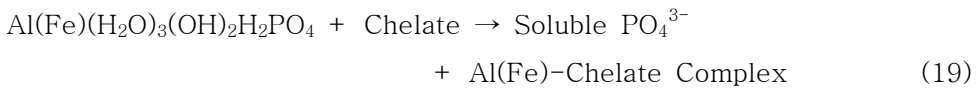
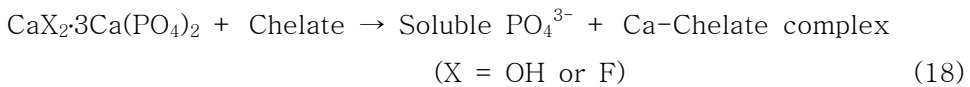


Figure 122. Schematic diagram of the release of insoluble phosphates to soluble forms through the action of organic acids.

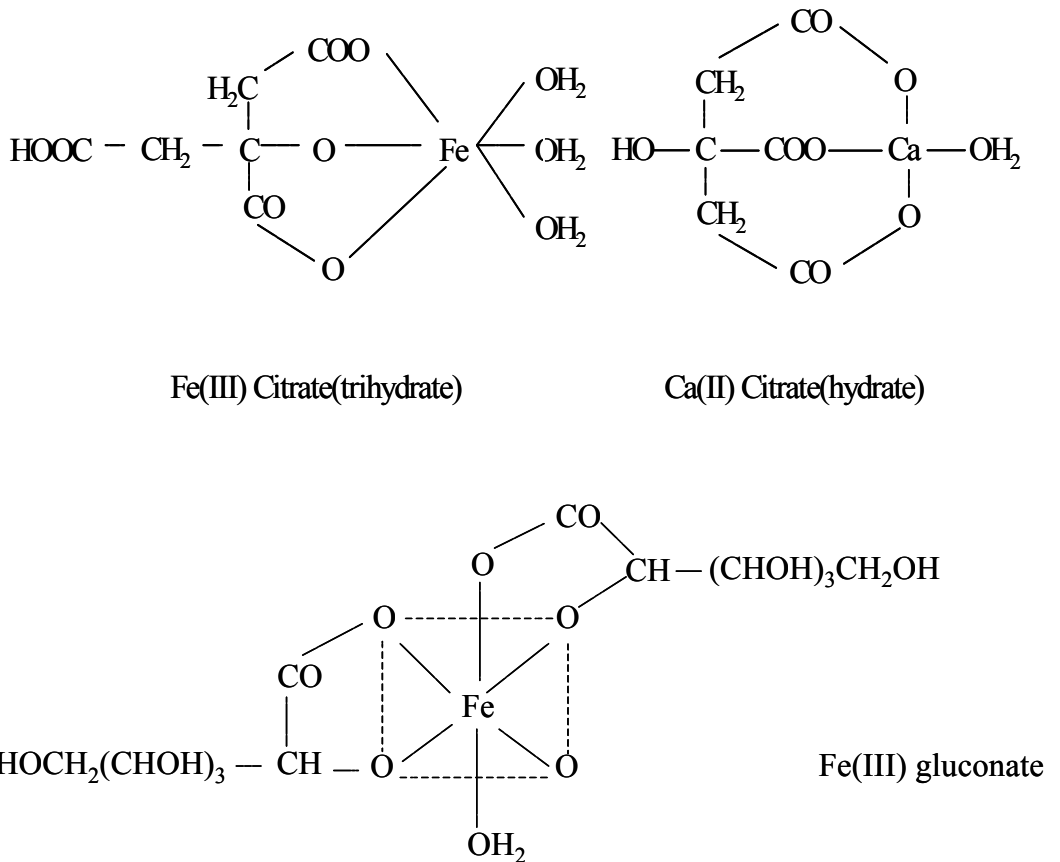


Figure 123. Typical chelate structures of organic acids.

[그림 124와 125]는 유기산 처리 후 시간의 경과에 따른 유효태 인산의 변화를 나타낸 것이다. 대조구인 증류수 처리구는 PS-I 토양이 전체 반응시간 동안 0.06 ~ 4.28 mg L⁻¹, PS-II 토양이 3.83 ~ 8.56 mg L⁻¹의 범위를 보였으며, 0.5M Citric acid 처리구의 경우 PS-I 토양이 최대 120 mg L⁻¹, PS-II 토양이 95 mg L⁻¹로 용출되었다. 0.5M Oxalic acid 처리구의 경우는 PS-I 토양이 최대 32 mg L⁻¹, PS-II 토양이 최대 130 mg L⁻¹으로 용출되었으며, EDTA 처리구의 경우에는 반응시간이 경과함에 따라 용출되는 수용성 인산의 농도가 증가하는 경향이였으며, 전체적으로 20 mg L⁻¹ 이하였다. 또한, 대조구인 증류수 처리구에 비해 유기산을 처리한 구에서 용출되는 수용성 인산의 함량이

증가하였다. 이는 식(18)과 (19)에서 보듯이 유기산이 공시토양 내에서 Ca-, Al(Fe)-chelate complex를 형성하여 불용성 인산을 가용성 인산으로 전환시켜 유효태 인산의 함량을 증가시킨 것으로 사료된다. 또한, EDTA 처리구 보다는 Citric acid 및 Oxalic acid 처리구가 효율적임을 알 수 있다.

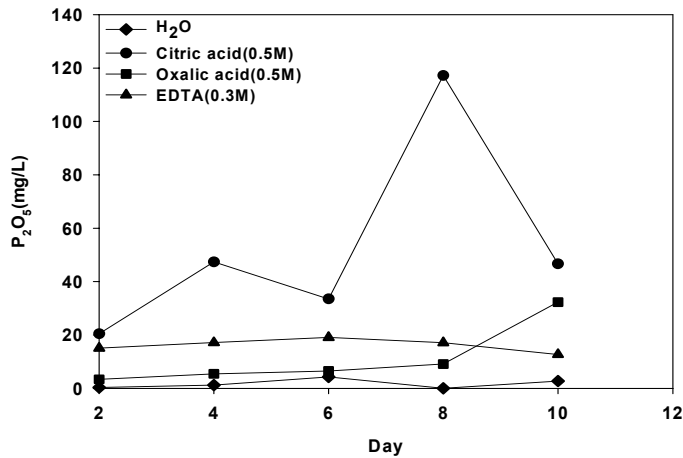


Figure 124. Changes in concentration of water soluble P with time after treatment of organic acid in PS-I soil.

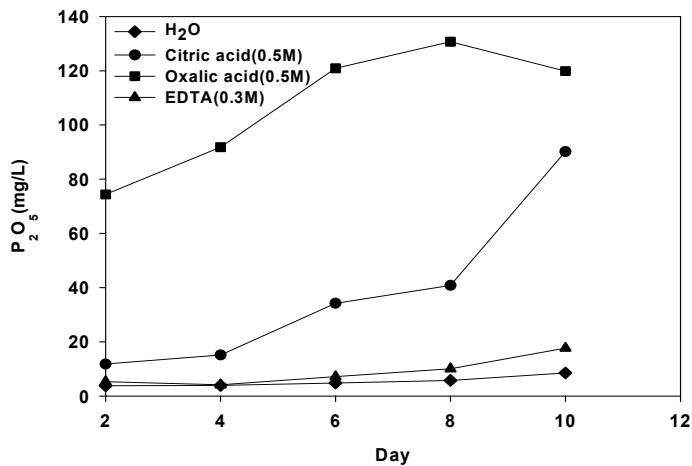


Figure 125. Changes in concentration of water soluble P with time after treatment of organic acid in PS-II soil.

[그림 126과 127]은 처리별 인산을 분획화한 것으로 유기산 처리 후 작물에게 유용한 수용성 인산이 PS-I 토양은 Citric acid 처리구가 3.4%에서 16.4%로, Oxalic acid 처리구가 3.4%에서 8.7%로 증가하였으며, PS-II 토양의 경우 Citric acid 처리구가 5.6%에서 6.9%로, Oxalic acid 처리구가 5.6%에서 5.8%로 증가한 결과를 보였다. 반면에 Fe-,Al-Oxide 결합물 형태의 인으로 보는 0.1M NaOH 분획물, Ca 결합물 형태의 인으로 보는 0.1M HCl 분획물은 감소하는 것으로 나타났다. EDTA 처리구는 용출되는 수용성 인산의 함량이 유기산 처리구 보다 낮아 처리구별 인산 분획화 실험에서는 제외하였다. 대조구로 사용한 무처리(H₂O 처리구)와 비교해 보면 유기산 처리구가 효과적으로 불용성의 인산을 가용화 시키는 것으로 나타났으며, Oxalic acid 보다는 Citric acid가 더 효율적으로 인산을 가용화 시키는 것으로 나타났다.

유기산 처리의 적용성 실험 결과를 종합해 보면, 유기산을 처리한 구에서 용출되는 인산의 함량이 증가하였고, 처리구별 인산을 분획화한 결과 유기산 처리구에서 수용성 인의 함량이 증가한 것으로 미루어 볼 때 토양에 고정·집적된 인산의 생물 유효성 증대를 위한 유기산 처리의 적용이 가능함을 확인할 수 있었다.

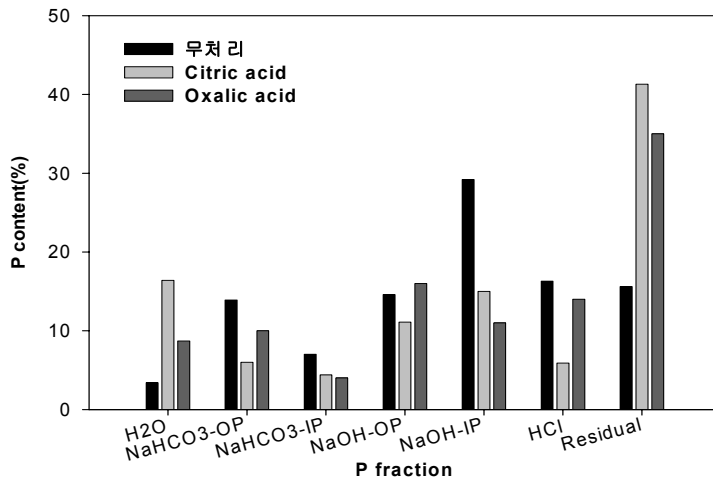


Figure 126. Changes in each fraction of P in PS-I soil after organic acid treatment.

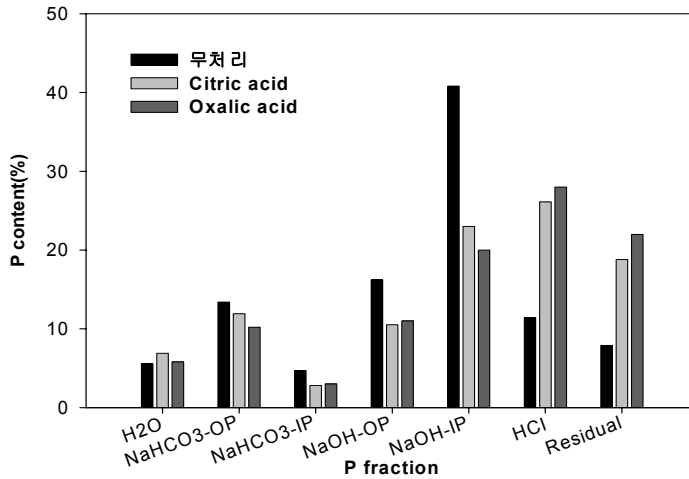


Figure 127. Changes in each fraction of P in PS-II soil after organic acids treatment.

2. 인산 가용화를 위한 최적 유기산 농도 산출

가. 유기산 처리에 의한 유효태 인산의 변화

<그림 128~131>은 유기산 처리를 위한 최적 유기산 농도 산출을 위해 농도별로 조제한 유기산을 처리하였을 때 시간의 경과에 따른 유효태 인산의 함량 변화를 나타낸 것이다. PS-III 토양의 경우 Citric acid 처리구가 최대 2.42 mg kg⁻¹, Oxalic acid 처리구가 최대 3.16 mg kg⁻¹의 범위를 보였으며, PS-IV 토양은 Citric acid 처리구가 최대 4.49 mg kg⁻¹, Oxalic acid 처리구가 최대 3.97 mg kg⁻¹의 용출량을 보였다. 유기산을 처리한 모든 실험구에서 대조구인 증류수 처리구 보다 효율적으로 인산을 가용화 시키는 것으로 나타났다.

토양 용액 내에서 유기산은 3가지 반응 기작, 즉 ligand exchange 반응을 통한 metal-hydroxide에 의해 결합된 인산의 치환(Stumm, 1986), metal-phosphate 표면 용해를 통한 인산의 가용화(Stumm and Morgan, 1981; Martell et al., 1988), 그리고 용액중 금속 이온과의 결합을 통한 metal phosphate의 침전 방지(Ng Kee Kwong and Huang, 1977)에 의해 인산의 생

물유효성을 증대시킨다고 한다. 처리하는 유기산의 농도가 증가할수록 가용화 되는 인산의 함량이 증가하는 것으로 나타났다.

이상의 결과로 볼 때 불용성의 인산과 유기산 사이의 치환 즉, ligand exchange를 할 수 있는 유기산의 함량을 조절해 줌으로써 불용성 인산의 가용화 정도를 조절할 수 있는 것으로 판단된다. 토양 중 유기산의 농도는 $10^{-3}M$ 에서 $10^{-5}M$ (Stevenson, 1967)이고, 토양용액 중 인산 이온의 농도는 일반적으로 0.001 ~ 30ppm이며, 비옥한 토양에는 0.3 ~ 3.0ppm 정도(토양비료, 1989)이다. 따라서 토양에 존재하는 유기산의 농도, 작물 생육에 적당한 토양용액 중 인은 $0.2 \sim 0.3 \text{ mg L}^{-1}$ 범위 및 용출되는 인산의 농도를 고려할 때 인산 가용화를 위한 최적 유기산 농도로는 citric acid 및 oxalic acid 모두 $0.001 \text{ mol kg}^{-1}$ 이나 $0.005 \text{ mol kg}^{-1}$ 이 적당할 것으로 사료된다.

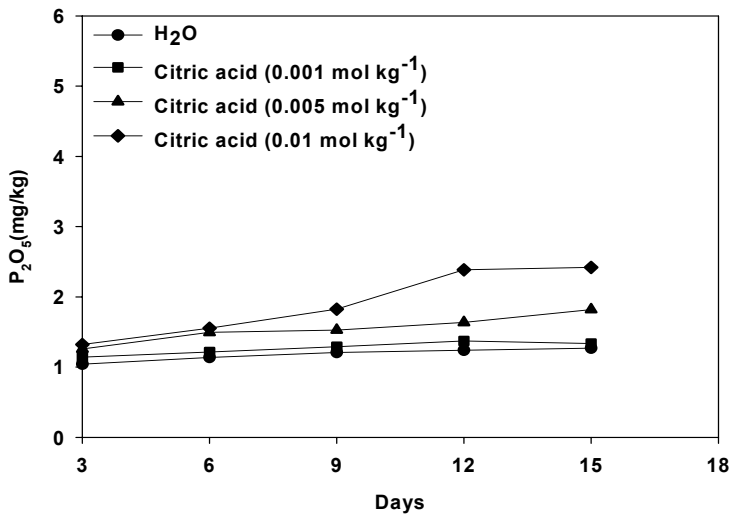


Figure 128. Changes in concentration of water soluble P with time after treatment of citric acid in PS-III soil.

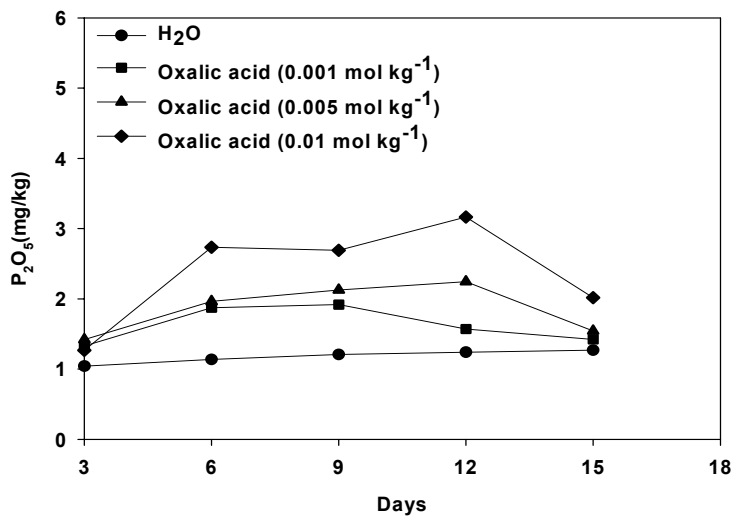


Figure 129. Changes in concentration of water soluble P with time after treatment of oxalic acid in PS-III soil.

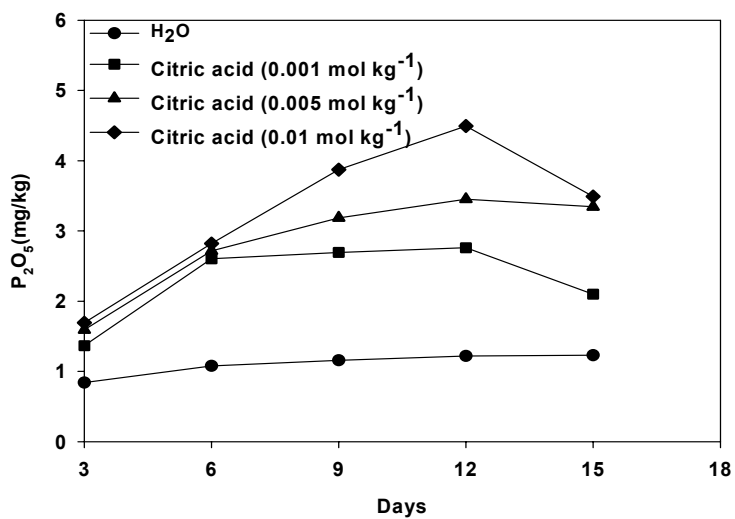


Figure 130. Changes in concentration of water soluble P with time after treatment of citric acid in PS-IV soil.

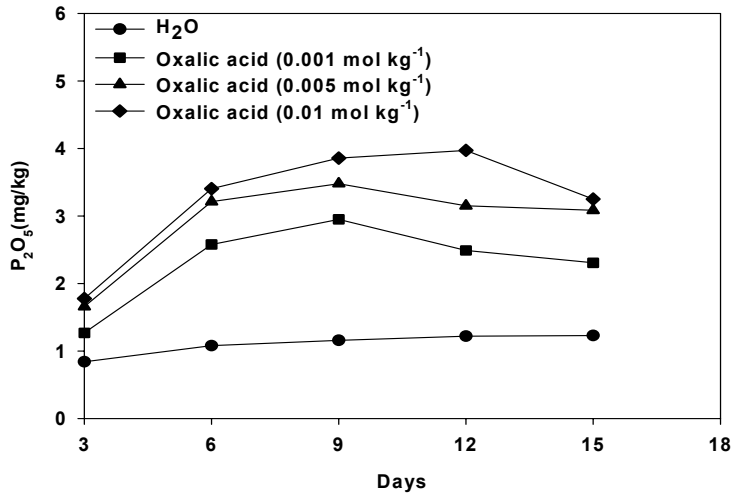


Figure 131. Changes in concentration of water soluble P with time after treatment of oxalic acid in PS-IV soil.

나. 유기산 처리에 의한 양이온의 함량 변화

<그림 132~137>은 PS-III 토양에 유기산을 처리하였을 때 종류별, 처리 농도에 따른 수용성 Ca, K, Mg의 함량 변화를 나타낸 것이다. 각 처리구 모두 반응 후 9일까지는 유기산의 chelate 반응에 의해 수용성 Ca, K, Mg의 함량이 감소하였으나, 9일 이후부터 점차 회복되는 것을 볼 수 있다. 이는 유기산에 의해 chelate 되었던 양이온들이 토양 용액과의 평형 반응에 의해 토양 용액으로 재방출되는 것으로 판단된다.

Citric acid 처리에서 수용성 Ca는 0.39~0.97 cmol(+) kg⁻¹, 수용성 K는 0.03~0.07 cmol(+) kg⁻¹, 수용성 Mg는 0.16~0.40 cmol(+) kg⁻¹의 범위를 보였으며, Oxalic acid 처리구는 수용성 Ca가 0.43~1.03 cmol(+) kg⁻¹, 수용성 K는 0.03~0.04 cmol(+) kg⁻¹, 수용성 Mg는 0.10~0.43 cmol(+) kg⁻¹의 범위를 보였다. 처리하는 유기산의 농도가 낮을수록 더 빨리 토양 용액 내로 양이온을 방출하는 것을 볼 수 있다. 이는 유기산의 처리 농도가 낮을수록 양이온과 chelate 반응을 할 수 있는 능력이 약해지기 때문인 것으로 판단된다.

불용성 인산의 가용화를 위한 유기산 처리시 초기에는 수용성 Ca, K,

Mg의 함량이 감소하여 식물 영양학적 측면에서는 불리할 것으로 판단되지만, 인산의 경우는 근권이 형성되기 전인 초기 생장에 유효하여 전량을 기비로 주고 있으며, 후기 생육은 근권 확대로 전적으로 토양 인산에 의존하게 되어 대부분의 인산을 접촉 흡수를 통하여 이루어지며, 수용성 K, Ca, Mg 같은 양이온들은 작물 생육기 내내 필요한 영양소이므로 작물 생육에 있어 크게 영향을 미치지 않을 것으로 판단된다.

Metal-chelate complex의 안정성은 pH, 금속이온의 농도 및 성질, 금속 이온의 결합형태, 결합된 고리의 수 등 많은 요인들에 의해 결정된다. 대체적으로 3가 양이온(예를들면, Fe^{3+} , Al^{3+})이 2가 양이온들보다 더 강하게 complex를 형성한다고 한다(Stevenson and Cole, 1999).

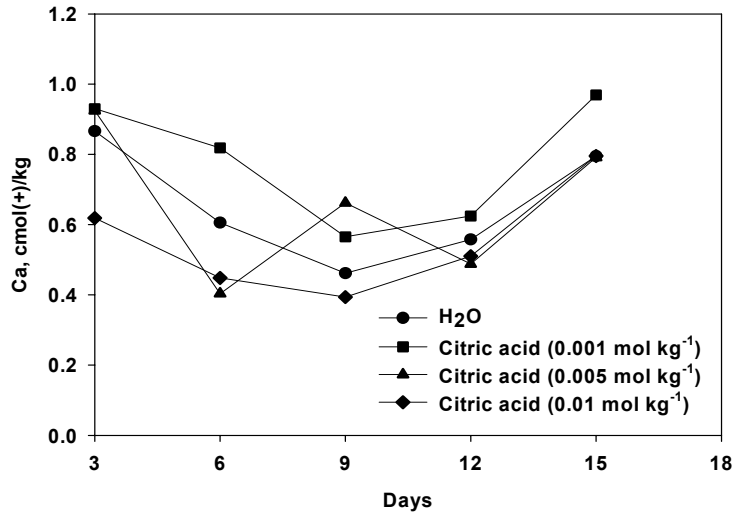


Figure 132. Changes in concentration of water soluble Ca with time after treatment of citric acid in PS-III soil.

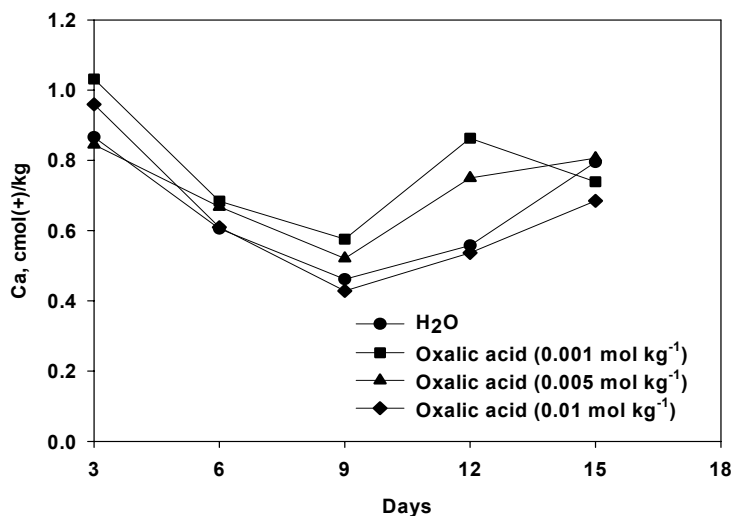


Figure 133. Changes in concentration of water soluble Ca with time after treatment of oxalic acid in PS-III soil.

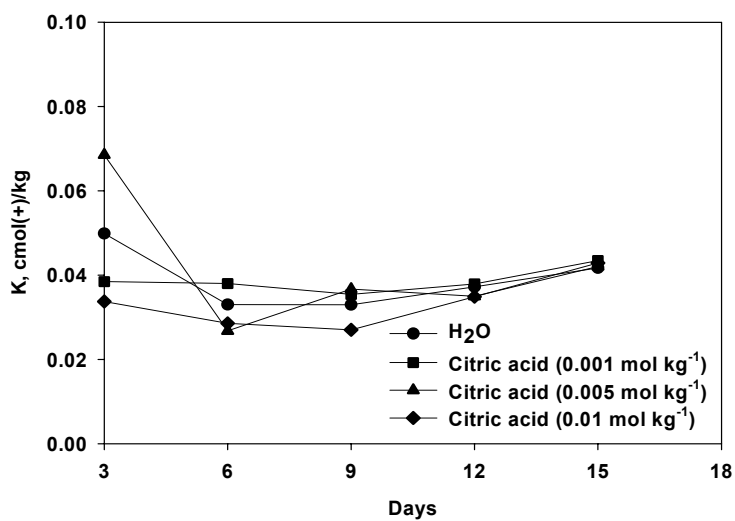


Figure 134. Changes in concentration of water soluble K with time after treatment of citric acid in PS-III soil.

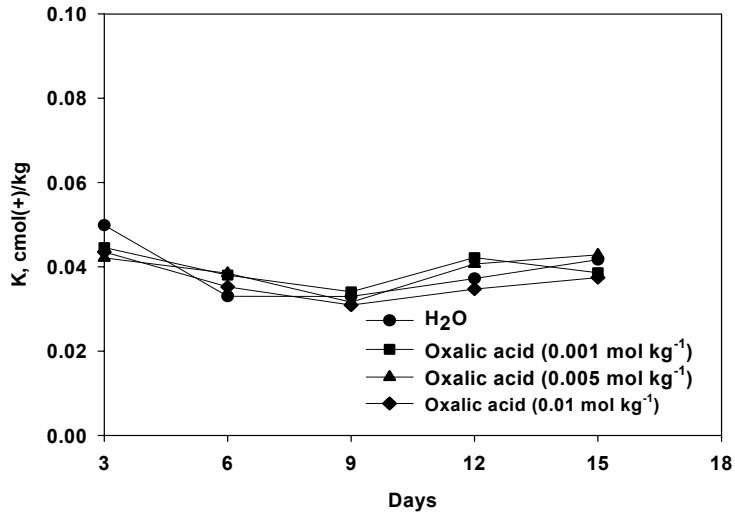


Figure 135. Changes in concentration of water soluble K with time after treatment of oxalic acid in PS-III soil.

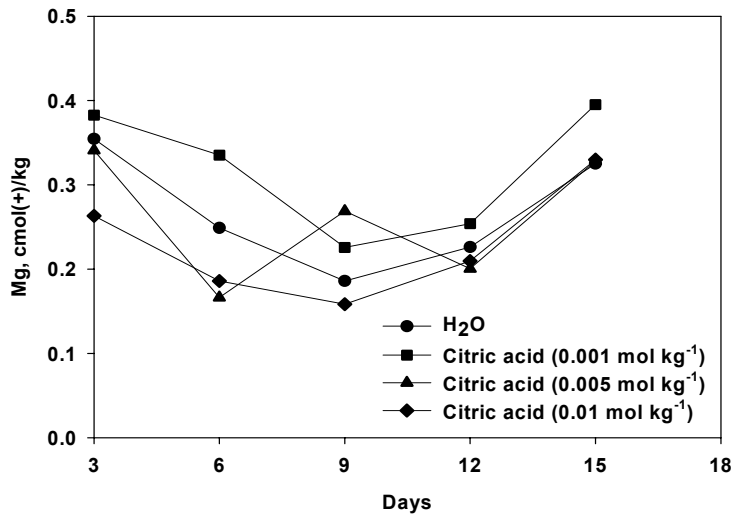


Figure 136. Changes in concentration of water soluble Mg with time after treatment of citric acid in PS-III soil.

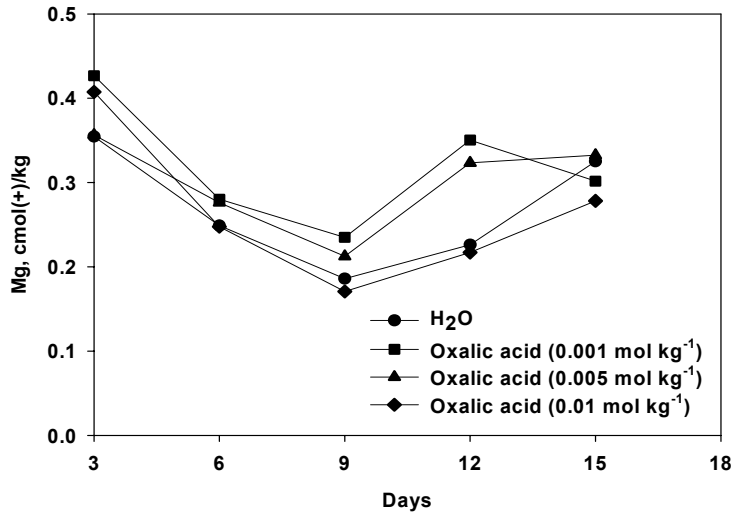


Figure 137. Changes in concentration of water soluble Mg with time after treatment of oxalic acid in PS-III soil.

[그림 138~143]은 PS-IV 토양에 유기산을 처리하였을 때 종류별, 처리 농도에 따른 수용성 Ca, K, Mg의 함량 변화를 나타낸 것이다. PS-IV 토양도 PS-III 토양과 마찬가지로 초기에는 수용성 Ca, K, Mg의 함량이 감소하다가 시간이 지날수록 점차 회복되는 경향을 보여주었다.

Citric acid 처리에서 수용성 Ca는 0.18~0.49 cmol(+) kg⁻¹, 수용성 K는 0.02~0.05 cmol(+) kg⁻¹, 수용성 Mg는 0.10~0.41 cmol(+) kg⁻¹의 범위를 보였으며, Oxalic acid 처리구는 수용성 Ca가 0.27~0.72 cmol(+) kg⁻¹, 수용성 K는 0.02~0.06 cmol(+) kg⁻¹, 수용성 Mg는 0.10~0.32 cmol(+) kg⁻¹의 범위를 보였다. 유기산은 토양용액 내에서 금속과 복합체를 형성할 수 있는 능력이 있다. 복합체를 형성하는 정도는 유기산 carboxyl group의 수, 금속의 종류와 농도, 토양용액의 pH에 의존한다고 한다(Jones, 1998)

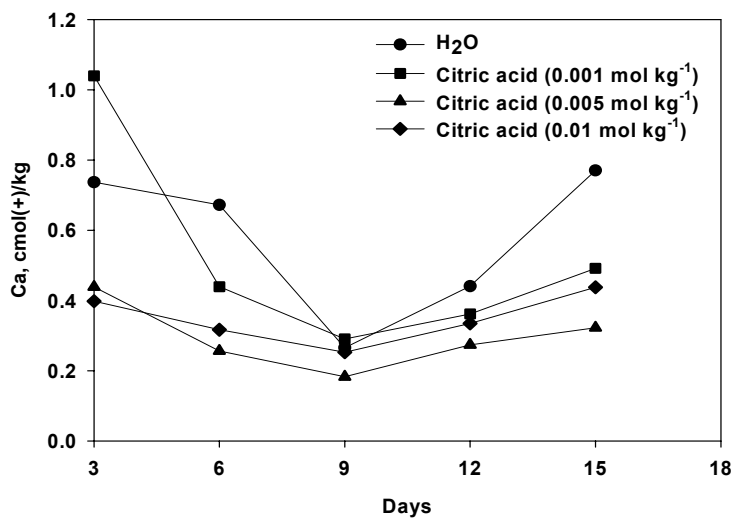


Figure 138. Changes in concentration of water soluble Ca with time after treatment of citric acid in PS-IV soil.

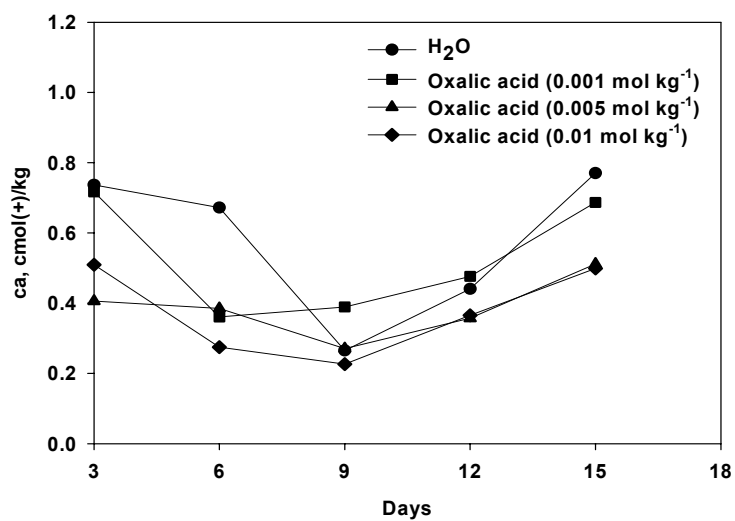


Figure 139. Changes in concentration of water soluble Ca with time after treatment of oxalic acid in PS-IV soil.

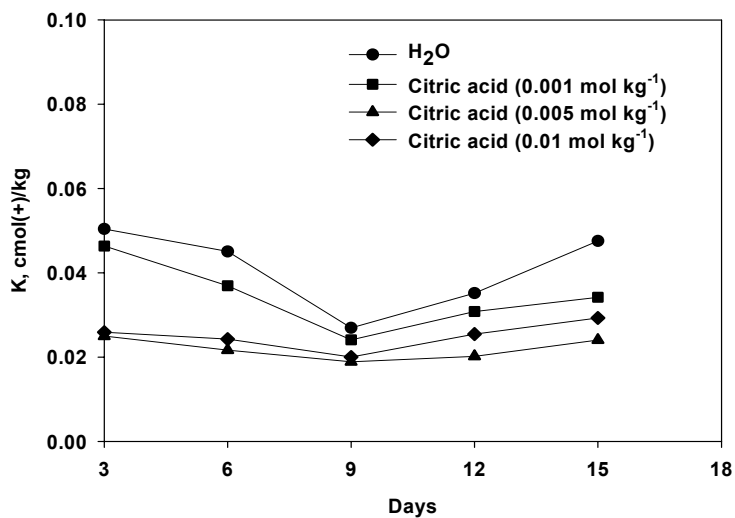


Figure 140. Changes in concentration of water soluble K with time after treatment of citric acid in PS-IV soil.

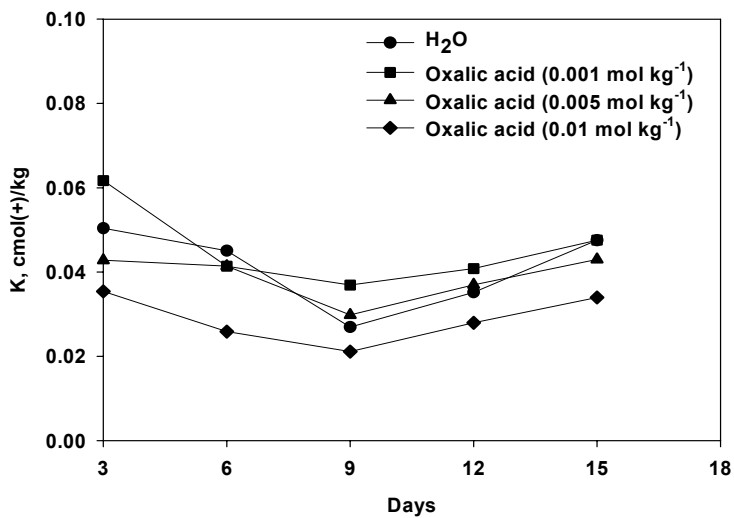


Figure 141. Changes in concentration of water soluble K with time after treatment of oxalic acid in PS-IV soil.

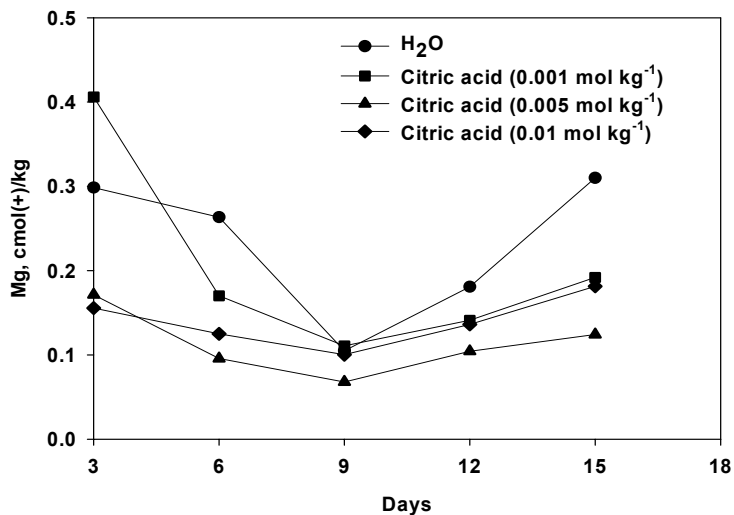


Figure 142. Changes in concentration of water soluble Mg with time after treatment of citric acid in PS-IV soil.

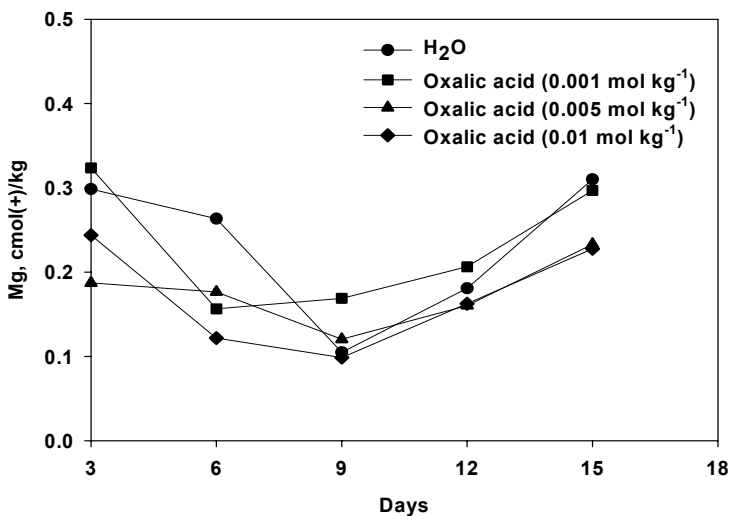


Figure 143. Changes in concentration of water soluble Mg with time after treatment of oxalic acid in PS-IV soil.

다. 유기산 처리에 의한 중금속 함량 변화

<표 43과 44>는 유기산 처리에 의한 PS-III 토양과 PS-IV 토양의 중금속 함량 변화를 나타낸 것이다. 유기산 처리에 의한 중금속 함량의 큰 변화는 없었으며, PS-III 토양은 Al의 함량이 0.368~0.453 mg kg⁻¹, Cu의 함량이 0.105~0.107 mg kg⁻¹의 범위를 보였다. 그외의 중금속들은 검출되지 않았다. PS-IV 토양은 Al의 함량이 0.440~0.840 mg kg⁻¹, Cu의 함량이 0.106~0.1115 mg kg⁻¹, Mn의 함량이 0.607~0.455 mg kg⁻¹, Fe의 함량이 0.015~0.145mg kg⁻¹의 범위를 보였다. 몇몇 중금속 함량을 Control과 비교해 보았을 때 Citric acid 처리구는 농도가 증가할수록 용출되는 중금속의 함량이 증가한 반면, Oxalic acid 처리구의 Al은 농도가 증가할수록 용출량이 증가했지만, Cu의 경우는 농도의 영향을 받지 않았다.

몇몇 2가 양이온들의 metal-chelate complex 안정성 순서는 Cu²⁺ > Ni²⁺ > Co²⁺ > Zn²⁺ > Fe²⁺ > Mn²⁺ 로서 이 순서는 pH 및 다른 이온들과의 상호작용, 리간드의 특성 등에 의존한다(Stevenson and Cole 1999).

중금속의 생물유효도나 독성 효과는 수용성 유기-복합체(soluble organo-complexes)의 형태보다는 수용성 이온(soluble free metal ion)의 형태일 때 보다 높게 나타난다(Florence and Batley, 1977). 중금속의 수용액 중 농도 및 화학적 형태는 pH, 산화환원 전위 및 유기물 함량 등 다양한 요인에 의해 변화한다(Patrick and Verloo, 1998).

Table 43. Concentration of heavy metal after treatment of organic acid in PS- III soil.

Treatments	Mn	Fe	Ni	Zn	Al	Cu	Pb	Cd	Cr	
	- - - - -					mg kg ⁻¹		- - - - -		
Control	tr	tr	tr	tr	0.38 7	0.10 6	tr	tr	tr	
Citric acid 0.001 mol kg ⁻¹	tr	tr	tr	tr	0.36 8	0.10 5	tr	tr	tr	
Citric acid 0.005 mol kg ⁻¹	tr	tr	tr	tr	0.40 1	0.10 7	tr	tr	tr	
Citric acid 0.01 mol kg ⁻¹	tr	tr	tr	tr	0.44 4	0.11 0	tr	tr	tr	
Oxalic acid 0.001 mol kg ⁻¹	tr	tr	tr	tr	0.43 6	0.10 5	tr	tr	tr	
Oxalic acid 0.005 mol kg ⁻¹	tr	tr	tr	tr	0.44 5	0.10 6	tr	tr	tr	
Oxalic acid 0.01 mol kg ⁻¹	tr	tr	tr	tr	0.45 3	0.10 5	tr	tr	tr	

tr : trace

Table 44. Concentration of heavy metal after treatment of organic acid in PS-IV soil.

Treatments	Mn	Fe	Ni	Zn	Al	Cu	Pb	Cd	Cr
	----- mg kg ⁻¹ -----								
Control	0.45 5	0.01 5	tr	tr	0.44 0	0.10 5	tr	tr	tr
Citric acid 0.001 mol kg ⁻¹	0.26 1	0.08 3	tr	tr	0.57 0	0.10 9	tr	tr	tr
Citric acid 0.005 mol kg ⁻¹	0.12 4	0.08 8	tr	tr	0.62 0	0.11 5	tr	tr	tr
Citric acid 0.01 mol kg ⁻¹	0.38 3	0.18 3	tr	tr	0.84 0	0.11 5	tr	tr	tr
Oxalic acid 0.001 mol kg ⁻¹	0.39 0	tr	tr	tr	0.48 1	0.10 6	tr	tr	tr
Oxalic acid 0.005 mol kg ⁻¹	0.12 9	0.06 6	tr	tr	0.61 0	0.11 2	tr	tr	tr
Oxalic acid 0.01 mol kg ⁻¹	0.06 7	0.14 5	tr	tr	0.70 0	0.11 1	tr	tr	tr

tr : trace

3. 유기산 처리가 작물 생육 및 토양 환경에 미치는 영향

가. 유기산 처리가 작물 생육에 미치는 영향

1) 시금치의 생육에 미치는 영향

[그림 144]는 처리구간 시금치의 생육 상황을 비교한 것으로 대체적으로 유기산을 단독 처리한 처리구 보다는 유기산과 화학비료(N,K)를 같이 처리해 준 처리구의 생육이 더 좋음을 알 수 있다.



Figure 144. Comparisons of *Spinacia oleracea* growth between different organic acid treatment.

[그림 145]는 수확기 시금치 건중량을 나타낸 것이다. NPK 처리구의 건중(2.12g plant^{-1})을 100으로 보았을 때 citric acid의 경우 0.001 mol kg^{-1} 처리구는 17%, 0.005 mol kg^{-1} 처리구는 14%, 0.01 mol kg^{-1} 처리구는 4% 증수되었다. oxalic acid의 경우 0.001 mol kg^{-1} 처리구는 51%, 0.005 mol kg^{-1} 처리구는 6%, 0.01 mol kg^{-1} 처리구는 24% 증수되었으며, citric acid와 화학비료(N,K)를 같이 처리한 처리구는 0.001 mol kg^{-1} 이 45%, 0.005 mol kg^{-1} 이 42%로 증수되었지만, 0.01 mol kg^{-1} 의 경우 염류 장애로 인해 건중량이 감소하는 결과를 보였다. oxalic acid와 화학비료(N,K)를 같이 처리한 처리구는 0.001 mol kg^{-1} 이 44%, 0.005 mol kg^{-1} 이 27%, 0.01 mol kg^{-1} 이 55% 증수되었다. 유기산을 단독으로 처리하기 보다는 화학비료(N,K)와 병행하여 처리하였을 때 더 효율적이었다.

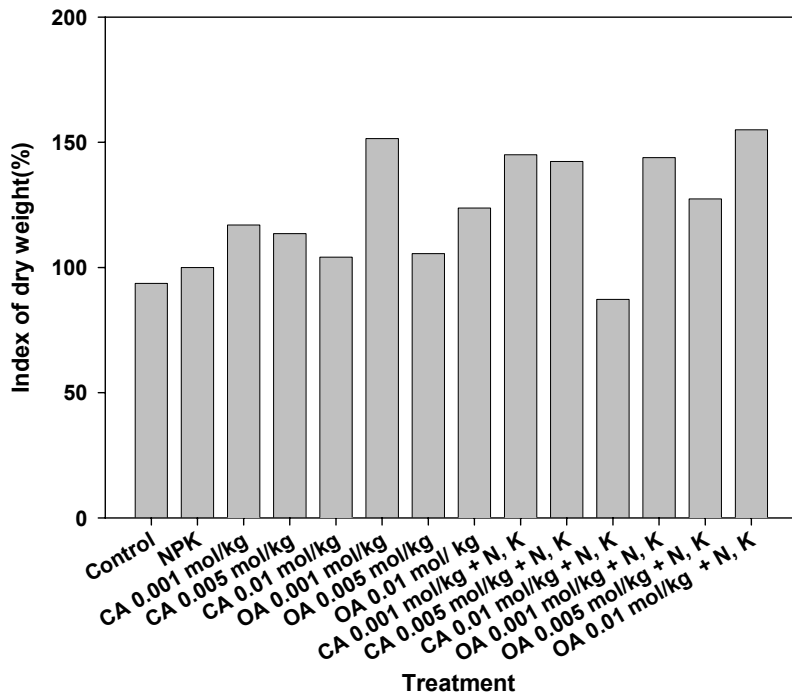


Figure 145. Yield index of dry weight for *Spinacia oleracea* at harvest.
 (CA = Citric acid; OA = Oxalic acid; N,K = Chemical fertilizer)

<표 45>는 처리구별 시금치의 양분 흡수량을 나타낸 것이다. 총질소 함량은 Control 2.59%에 비하여 Citric acid 0.001 mol kg⁻¹ 3.21%, 0.005 mol kg⁻¹ 3.72%, 0.01 mol kg⁻¹ 3.92%로 농도가 증가한 반면, Oxalic acid, Oxalic acid + 화학비료(N,K), Citric acid + 화학비료(N,K)는 유의성 있게 증가하지 않았다. 총인산과 K의 경우 0.37%와 1.34%에 비교해 볼 때 유의성있는 차이는 보이지 않았다. 대체로 화학비료(N,P,K)처리구의 양분 흡수율과 비슷하였으나 유기산 + 화학비료(N,K)를 병행 처리한 처리구에서 양호한 양분 흡수량을 보였다. <표 46>은 처리구별 시금치의 엽장, 엽폭, 엽수를 비교한 것이다. 화학비료(N, P, K) 처리구의 수량(생중)지수 엽장 18.83cm, 엽폭 9.25cm, 엽수 12.5개/plant와 비교하여 유기산 처리 농도별 엽장의 생장 차이는 없었지만, 유기산 처리로 인한 엽장의 생장 차이는 나타났다. 엽장 및 엽수도 농도별 차이는 없으나 유기산 처리로 인한 차이는 나타났다. 유기산을 단독으로 처리했을 때 엽수가

19.00~23.50 cm, 엽장 8.92~11.25cm, 엽수 12.83~14.67개/plant이지만, 유기산 + 화학비료(N,K) 병행 처리시 엽수가 19.92~25.25 cm, 엽장 10.00~12.73cm, 엽수 12.33~15.00개/plant로 증수되는 결과를 보였다.

종합해보면 시금치의 건중량, 양분흡수량 및 엽장, 엽폭, 엽수가 유기산의 처리 농도에 의한 유의성 있는 차이는 없지만, 유기산 처리로 인한 차이는 있었다. 또한 유기산을 단독 처리하기 보다는 화학비료와 병행 처리하였을 때 좋은 결과를 얻었다. 따라서 유기산의 처리는 시금치의 생육에 긍정적인 영향을 미치는 것으로 판단된다.

Table 45. Nutrient uptake by *Spinacia oleracea* leaf as affected by treatment combinations.

Treatments	T-N	T-P ₂ O ₅	K
	----- % -----		
Control	2.59	0.30	1.06
N P K	3.93	0.37	1.34
Citric acid 0.001 mol kg ⁻¹	3.21	0.34	1.38
Citric acid 0.005 mol kg ⁻¹	3.72	0.38	1.40
Citric acid 0.01 mol kg ⁻¹	3.92	0.40	1.46
Oxalic acid 0.001 mol kg ⁻¹	3.55	0.36	1.27
Oxalic acid 0.005 mol kg ⁻¹	3.73	0.36	1.36
Oxalic acid 0.01 mol kg ⁻¹	3.10	0.38	1.37
Citric acid 0.001 mol kg ⁻¹ + N,K	4.11	0.42	1.68
Citric acid 0.005 mol kg ⁻¹ + N,K	4.23	0.42	1.48
Citric acid 0.01 mol kg ⁻¹ + N,K	3.41	0.38	1.24
Oxalic acid 0.001 mol kg ⁻¹ + N,K	3.39	0.37	1.38
Oxalic acid 0.005 mol kg ⁻¹ + N,K	4.45	0.40	1.36
Oxalic acid 0.01 mol kg ⁻¹ + N,K	3.99	0.39	1.52
LSD(0.05)	0.38	0.02	0.11
LSD(0.01)	0.51	0.03	0.15

Table 46. Influence of treatments on growth of *Spinacia oleracea*.

Treatments	Length of leaf (cm)	Width of leaf (cm)	Number of leaf (ea/plant)
Control	18.75	9.33	12.50
N P K	18.83	9.25	12.50
Citric acid 0.001 mol kg ⁻¹	19.67	9.67	12.83
Citric acid 0.005 mol kg ⁻¹	19.00	8.92	12.83
Citric acid 0.01 mol kg ⁻¹	23.50	11.08	13.33
Oxalic acid 0.001 mol kg ⁻¹	22.17	11.25	13.83
Oxalic acid 0.005 mol kg ⁻¹	20.50	10.33	14.33
Oxalic acid 0.01 mol kg ⁻¹	20.00	10.67	14.67
Citric acid 0.001 mol kg ⁻¹ + N,K	21.75	10.67	12.33
Citric acid 0.005 mol kg ⁻¹ + N,K	23.17	10.00	13.83
Citric acid 0.01 mol kg ⁻¹ + N,K	23.67	11.33	12.67
Oxalic acid 0.001 mol kg ⁻¹ + N,K	25.25	12.75	15.00
Oxalic acid 0.005 mol kg ⁻¹ + N,K	22.58	11.50	13.67
Oxalic acid 0.01 mol kg ⁻¹ + N,K	19.92	11.00	14.17
LSD(0.05)	1.72	0.89	0.76
LSD(0.01)	2.30	1.20	1.02

2). 배추의 생육에 미치는 영향

[그림 146]은 수확기 배추의 처리구별 생육 상황을 비교한 것으로, 유기산을 단독으로 처리한 처리구보다 유기산과 함께 화학비료(N,K)를 처리해준 처리구가 생육이 양호하였다.



Figure 146. Comparisons of Chinese cabbage growth between different organic acid treatment.

[그림 147]은 배추의 건중량을 나타낸 것이다. NPK 처리구의 건중 (2.59g/plant)을 100으로 보았을 때 Citric acid의 경우 0.001 mol kg⁻¹ 처리구는 26%, 0.005 mol kg⁻¹ 처리구는 38% 증수되었다. Oxalic acid의 경우 0.001 mol kg⁻¹ 처리구는 103%, 0.005 mol kg⁻¹ 처리구는 64%, 0.01 mol kg⁻¹ 처리구는 71% 증수되었으며, Citric acid와 화학비료(N,K)를 같이 처리한 처리구는 0.001 mol kg⁻¹이 73%, 0.005 mol kg⁻¹이 81%로 증수되었지만, 0.01 mol kg⁻¹의 경우 염류 장애로 인해 건중량이 감소하는 결과를 보였다. Oxalic acid와 화학비료(N,K)를 같이 처리한 처리구는 0.001 mol kg⁻¹이 77%, 0.005 mol kg⁻¹이 86%, 0.01 mol kg⁻¹이 60% 증수되었다. 유기산을 단독으로 처리하기보다는 화학비료(N,K)와 병행하여 처리하였을 때 더 효과적이었다.

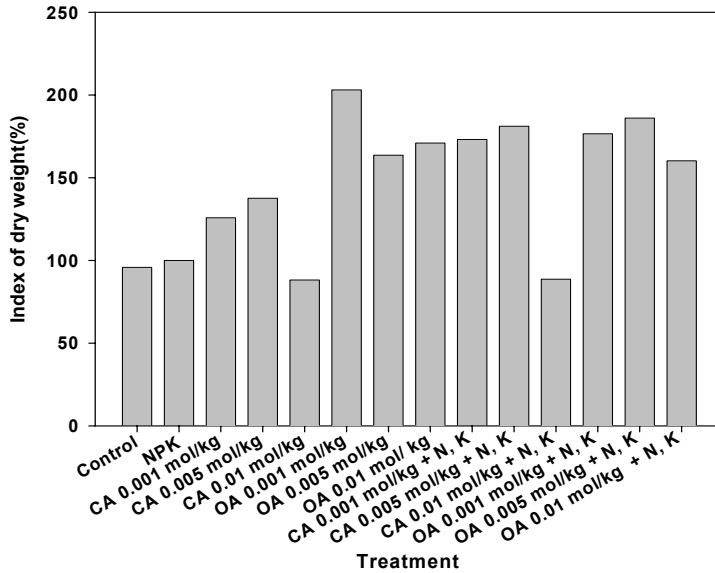


Figure 147. Yield index of dry weight for Chinese cabbage at harvest.
(CA = Citric acid; OA = Oxalic acid; N,K = Chemical fertilizer)

<표 47>은 처리구별 배추의 양분 흡수량을 나타낸 것이다. 총질소 함량은 Citric acid 0.005 mol kg⁻¹이 3.67%, 총인산 함량은 Citric acid 0.01 mol kg⁻¹이 0.47%, K 함량은 Citric acid 0.001 mol kg⁻¹이 1.94%로 가장 좋았다. 유기산 처리 농도별 유의성 있는 차이는 보이지 않았고, K 함량만이 Oxalic acid + 화학비료(N,K)처리구를 제외한 화학비료(N, K, P)의 양분흡수량 보다 나은 결과를 보였다.

<표 48>는 수확기 배추의 처리구별 엽장, 엽폭, 엽수를 비교한 것이다. 화학비료(N, P, K)처리구의 수량(생중)지수인 엽장 15.00cm, 엽폭 8.00cm, 엽수 13.33개/plant와 비교해보면 엽장을 제외한 엽수 및 엽폭의 생장에 유의성 있는 차이는 없었다. 엽장은 Citric acid 단독 처리구에서만 농도 증가에 따라 16.33cm, 17.17cm, 18.42cm로 증가했다. 화학비료(N, P, K)처리구의 엽장 15.00cm와 비교해보면 유기산 처리구는 16.17~19.33cm의 범위로 유기산 처리에 의한 엽장의 증가 효과는 있는 것으로 판단된다.

Table 47. Nutrient uptake by Chinese cabbage leaf as affected by treatment combinations.

Treatments	T-N	T-P ₂ O ₅	K
	- - - - - % - - - - -		
	-		
Control	3.24	0.38	1.29
N P K	3.66	0.43	1.34
Citric acid 0.001 mol kg ⁻¹	3.52	0.43	1.66
Citric acid 0.005 mol kg ⁻¹	3.14	0.42	1.78
Citric acid 0.01 mol kg ⁻¹	3.08	0.47	1.70
Oxalic acid 0.001 mol kg ⁻¹	3.43	0.40	1.24
Oxalic acid 0.005 mol kg ⁻¹	3.68	0.39	1.69
Oxalic acid 0.01 mol kg ⁻¹	3.20	0.42	1.54
Citric acid 0.001 mol kg ⁻¹ + N,K	3.48	0.34	1.94
Citric acid 0.005 mol kg ⁻¹ + N,K	3.67	0.42	1.44
Citric acid 0.01 mol kg ⁻¹ + N,K	3.50	0.32	1.59
Oxalic acid 0.001 mol kg ⁻¹ + N,K	3.39	0.39	1.34
Oxalic acid 0.005 mol kg ⁻¹ + N,K	3.42	0.30	1.36
Oxalic acid 0.01 mol kg ⁻¹ + N,K	3.54	0.34	1.30
LSD(0.05)	0.15	0.03	0.17
LSD(0.01)	0.20	0.05	0.22

Table 48. Influence of treatments on growth of Chinese cabbage.

Treatments	Length of leaf (cm)	Width of leaf (cm)	Number of leaf (ea/plant)
Control	14.08	6.50	12.83
N P K	15.00	8.00	13.33
Citric acid 0.001 mol kg ⁻¹	16.33	7.08	12.83
Citric acid 0.005 mol kg ⁻¹	17.17	7.75	14.00
Citric acid 0.01 mol kg ⁻¹	18.42	8.25	12.33
Oxalic acid 0.001 mol kg ⁻¹	17.25	8.17	14.17
Oxalic acid 0.005 mol kg ⁻¹	16.17	7.42	12.83
Oxalic acid 0.01 mol kg ⁻¹	17.50	7.50	13.50
Citric acid 0.001 mol kg ⁻¹ + N,K	19.33	8.25	14.67
Citric acid 0.005 mol kg ⁻¹ + N,K	18.33	8.00	13.33
Citric acid 0.01 mol kg ⁻¹ + N,K	18.67	8.25	14.50
Oxalic acid 0.001 mol kg ⁻¹ + N,K	18.92	8.25	15.00
Oxalic acid 0.005 mol kg ⁻¹ + N,K	17.92	8.00	13.83
Oxalic acid 0.01 mol kg ⁻¹ + N,K	16.92	7.58	15.67
LSD(0.05)	1.24	0.54	0.91
LSD(0.01)	1.65	0.72	1.22

나. 유기산 처리가 토양환경에 미치는 영향

<표 49와 50>은 유기산 처리가 토양 환경에 미치는 영향을 나타낸 것이다. <표 49>는 시금치를 재배한 토양, <표 50>은 배추를 재배한 토양에 대한 이화학적 특성을 나타냈다. 유기산 처리전 토양의 이화학적 특성은 pH는 6.27, 유기물 함량은 4.28%, 유효인산 함량은 1193 mg kg^{-1} , 치환성 양이온 중 Ca는 10.14, K는 0.75, Mg는 $2.11 \text{ cmol}(+) \text{ kg}^{-1}$ 이었다.

시금치 재배 토양의 경우 유기산 처리후 토양의 이화학적성에는 별 차이가 없으나 치환성 Ca 및 Mg의 함량이 처리전과 비교해 감소했으며, 유효태 인산의 함량은 유기산 처리 전 1193 mg kg^{-1} 과 비교하여 Control은 1145 mg kg^{-1} 으로 조금 감소한 반면 Citric acid $0.001 \text{ mol kg}^{-1}$, $0.005 \text{ mol kg}^{-1}$, 0.01 mol kg^{-1} 처리구에서 각각 1338 mg kg^{-1} , 1450 mg kg^{-1} , 1679 mg kg^{-1} 로 유기산 처리 농도가 증가할수록 증가한 것을 볼 수 있다. Oxalic acid 처리구는 처리 농도에 따른 유효태 인산 함량의 증가는 없었으며, Oxalic acid를 단독으로 처리했을 때 $1225 \sim 1649 \text{ mg kg}^{-1}$ 의 범위였지만, Oxalic acid + 화학비료(N,K)와 병행 처리하였을 때 $2217 \sim 2614 \text{ mg kg}^{-1}$ 의 범위를 보였다. 또한 유기산을 처리한 모든 처리구에서 화학비료(N, P, K)처리구의 유효태 인산 함량 1055 mg kg^{-1} 보다 유효태 인산 함량이 증가하여 $1225 \sim 2614 \text{ mg kg}^{-1}$ 의 범위를 보였다. Citric acid도 단독처리 하였을때보다 화학비료(N,K)와 병행 처리하였을 때 유효태 인산 함량이 증가하였다.

배추 재배 토양도 시금치 재배 토양에서처럼 치환성 Ca 및 Mg의 함량이 처리전과 비교해 감소했으며, 유기물의 함량도 조금 감소한 것으로 나타났다. 유효태 인산 함량은 처리전 유기산 처리 전 1193 mg kg^{-1} 과 비교하여 Control은 1183 mg kg^{-1} 으로 감소한 반면, 화학비료(N, P, K)처리구는 1252 mg kg^{-1} 으로 증가하였다. Citric acid $0.001 \text{ mol kg}^{-1}$, $0.005 \text{ mol kg}^{-1}$, 0.01 mol kg^{-1} 처리구에서 각각 2295 mg kg^{-1} , 2485 mg kg^{-1} , 2497 mg kg^{-1} 로 유기산 처리 농도가 증가할수록 증가한 것을 볼 수 있다. 또한 Citric acid 단독 처리구가 타 처리구에 비해 유효태 인산 함량 증가폭이 커 시금치 재배 토양과는 다른 결과를 보였다.

이상의 결과를 정리해보면 유기산 처리 후 시금치 및 배추 재배 토양의 화학적 특성은 유효태 인산 함량을 제외하고는 유의성있게 변화되지 않은 것으로

로 판단된다.

Table 49. Chemical properties of the PS-III soil after treatment of organic acid and growing *Spinacia oleracea*.

Treatments	pH 1:5	OM %	ava-P ₂ O ₅ mg kg ⁻¹	exchangeable cation		
				Ca - cmol(+)	K kg ⁻¹	Mg -
Control	5.80	4.29	1145.71	5.69	0.68	1.18
N P K	6.21	3.66	1055.89	5.72	0.92	1.11
Citric acid 0.001 mol kg ⁻¹	6.07	4.22	1338.22	5.67	0.60	1.06
Citric acid 0.005 mol kg ⁻¹	6.26	3.44	1450.78	6.36	0.56	1.08
Citric acid 0.01 mol kg ⁻¹	6.17	4.11	1679.39	5.73	0.58	0.94
Oxalic acid 0.001 mol kg ⁻¹	6.04	3.27	1510.23	5.36	0.61	0.96
Oxalic acid 0.005 mol kg ⁻¹	5.64	4.19	1225.30	5.46	0.55	0.94
Oxalic acid 0.01 mol kg ⁻¹	6.07	4.62	1649.18	5.61	0.59	0.94
Citric acid 0.001 mol kg ⁻¹ + N,K	6.14	3.43	2028.39	5.53	0.62	1.08
Citric acid 0.005 mol kg ⁻¹ + N,K	6.17	3.92	1877.80	5.80	0.59	1.06
Citric acid 0.01 mol kg ⁻¹ + N,K	6.17	4.18	1906.75	6.11	0.72	1.14
Oxalic acid 0.001 mol kg ⁻¹ + N,K	5.99	4.42	2614.81	5.35	0.60	0.90
Oxalic acid 0.005 mol kg ⁻¹ + N,K	5.98	4.72	2217.45	5.49	0.61	0.85
Oxalic acid 0.01 mol kg ⁻¹ + N,K	6.05	4.17	2486.39	5.82	0.70	0.94

Table 50. Chemical properties of the PS-III soil after treatment of organic acid and growing Chinese cabbage.

Treatments	pH	OM	ava-P ₂ O ₅	exchangeable cation		
				Ca	K	Mg
	1:5	%	mg kg ⁻¹	-	cmol(+) kg ⁻¹	-
Control	5.56	2.95	1183.11	8.23	0.72	2.69
N P K	5.15	3.71	1252.17	8.69	0.86	2.77
Citric acid 0.001 mol kg ⁻¹	5.66	3.22	2295.86	5.81	0.55	1.62
Citric acid 0.005 mol kg ⁻¹	5.54	3.74	2485.66	6.91	0.64	1.99
Citric acid 0.01 mol kg ⁻¹	5.52	4.44	2497.57	5.64	0.48	1.33
Oxalic acid 0.001 mol kg ⁻¹	6.10	3.51	1963.35	5.65	0.78	1.03
Oxalic acid 0.005 mol kg ⁻¹	6.02	3.49	1507.86	5.51	0.67	1.06
Oxalic acid 0.01 mol kg ⁻¹	6.16	3.25	2210.12	5.94	0.70	1.07
Citric acid 0.001 mol kg ⁻¹ + N,K	6.11	3.86	1534.03	5.75	0.45	1.16
Citric acid 0.005 mol kg ⁻¹ + N,K	6.23	3.76	1878.90	5.75	0.46	1.16
Citric acid 0.01 mol kg ⁻¹ + N,K	6.28	3.55	1424.38	5.86	0.50	1.23
Oxalic acid 0.001 mol kg ⁻¹ + N,K	6.36	2.98	1826.16	5.90	0.79	1.00
Oxalic acid 0.005 mol kg ⁻¹ + N,K	5.99	4.61	1806.88	5.59	0.44	1.19
Oxalic acid 0.01 mol kg ⁻¹ + N,K	5.91	4.31	1859.11	5.97	0.64	1.08

V. 요약 및 결론

■ 중금속으로 오염된 토양과 물의 화학적 복원기술 개발

▶ Zero-Valent Iron(ZVI)의 물리·화학적 특성

본 실험의 목적은 ZVI에 의한 오염물질과의 반응에서 반응효율에 가장 크게 영향을 미치는 요소 중 ZVI의 이온화(ionization)와 표면화의 특성을 측정하여 현장 적용시 ZVI의 적정 처리량을 결정할 수 있는 기초자료로 활용하는데 있다.

시험에 사용된 ZVI의 평균 입도는 85.55~196.46 μm 로 다양한 범위를 보였으며, ZVI의 비표면적은 0.055~0.091 m^2g^{-1} 의 범위였고, $F > S > PA > J1 > J >$

PU 순으로 나타났다. ZVI의 화학성분은 J(93%)와 PU(88%)를 제외한 PA, F, S, J1 모두 98%이상의 철 함량을 가지고 있었으며, 다른 중금속도 미량함유하고 있었다.

▶ Zero-Valent Iron(ZVI)을 이용한 Cr[VI]의 환원

본 연구에서는 Cr[VI]로 오염된 토양과 물에서 간단한 산화/환원 반응의 원리를 이용한 Zero-Valent Iron(ZVI) 복원방법에 영향을 미치는 다양한 환경요인을 구명하는데 있다.

1. ZVI에 의한 Cr[VI]의 환원율은 실험에 사용한 ZVI의 종류에 따라 달랐다. J의 경우 3시간만에 전체 Cr[VI]의 100%가 환원되었으며, PU의 경우 98% 이상 이 환원되었다. PA와 F, S, J1의 경우 반응 48시간 동안 각각 74%, 65%, 29%, 11% 정도 Cr[VI]의 농도가 환원되는 것으로 나타났으며, ZVI의 종류에 따른 Cr[VI]의 환원율은 $J > PU > PA > F > S > J1$ 순 이었다.

2. ZVI에 의한 Cr[VI] 환원반응에서 반응 후 용액의 pH는 반응초기 3시간 동안 급격히 증가하였으며(pH 4.34 ~ 9.04), 시간이 경과할수록 점차 안정화되었다.

ZVI의 종류에 따른 pH의 변화는 $PU > J > PA > F > S > J1$ 순으로 증가하였고, Cr[VI]의 환원율이 큰 ZVI일수록 pH의 상승폭이 증가하였다.

3. ZVI의 종류에 따른 산화환원전위(Eh)의 변화정도는 pH와는 반대로 $PU > J$

> PA > F > S > J1 순으로 감소하는 것으로 나타났으며, Cr[VI]의 환원율이 큰 ZVI일수록 산화환원전위(Eh)의 감소하는 정도가 증가하였다.

4. ZVI에 의한 Cr[VI] 환원 반응은 first order kinetics를 따랐으며, 반응속도상수 (k)는 pH가 낮을수록, 온도가 높을수록, ZVI의 처리농도가 증가할수록, 초기 Cr(VI)의 농도가 감소할수록 증가하였다. 반응온도에 따른 반응속도의 변화 척도인 Q_{10-I} (k_{25}/k_{15})값은 J의 경우 3.46, PU의 경우 1.97이었고, Q_{10-II} (k_{35}/k_{25})값은 J의 경우 2.07, PU의 경우 1.74로 나타나 반응온도가 변화함에 따라 반응속도상수(k)의 변화 폭은 15°C에서 25°C로 증가할 때가 더 큰 것으로 나타났다.

5. pH와 온도에 따른 ZVI의 Cr(VI) 환원 capacity는 Langmuir 등은 흡착식의 형태를 따랐으며, pH가 낮을수록 그리고 온도가 증가할수록 증가하였다. J ZVI의 경우 pH 3과 35°C에서 Cr(VI)의 최대환원능력은 각각 0.045, 0.056 mmol/g Fe^0 이었으며, PU ZVI의 경우는 0.042, 0.052 mmol/g Fe^0 에 해당되었다.

6. SEM/EDS 분석을 통하여 반응 전후의 ZVI의 일차적인 구조와 형태적 특성 변화를 비교한 결과, ZVI의 종류에 따른 결정표면의 변화는 반응성이 큰 것일수록 이온화 증가에 따라 그 표면의 변화가 큰 것으로 나타났다. 반응 후 침전물의 화학조성은 산화된 Fe과 환원된 Cr으로 구성되어 있었다.

7. XRD 분석을 통해 반응 전후의 ZVI의 결정구조의 변화를 조사한 결과 Cr[VI]의 환원율이 높은 ZVI는 반응 후 Fe_2O_3 , $(FeCr)_2O_3$, $FeOOH$ 등의 Fe[II] 또는 Fe[III]로 산화되었으며, Cr[VI]의 환원율이 낮은 ZVI의 결정구조의 변화는 없었다. 따라서, Cr[VI]의 환원은 ZVI의 산화에 의한 것임을 알 수 있었다.

8. ZVI에 의한 Cr[VI]의 환원반응에서 반응 후의 ZVI과 침전물을 XPS로 분석한 결과 ZVI는 Fe_2O_3 나 $FeOOH$ 등의 Fe[II]나 Fe[III]로 산화되었고, 침전물은 chromium hydroxide 형태로 Cr[VI]이 Cr[III]으로 환원된 것을 확인하였다.

9. SEM/EDS, XRD, XPS 분석을 통해 ZVI에 의한 Cr[VI] 환원 반응의 기작은 ZVI의 산화로 인해 생성된 전자가 Cr(VI)를 Cr(III)로 환원시키고, 환원된 Cr[III]과 산화된 Fe[II]나 Fe[III]이 산소와 결합한 불용성의 Cr[III]-Fe[III] oxyhydroxides의 침전물을 생성하는 것으로 판단된다.

10. ZVI에 의한 Cr[VI] 환원처리기술의 효율성 평가를 위해 발광성 미생물을 이용하여 생물검정을 수행한 결과, ZVI에 의해 Cr[VI]이 100% 환원되었을 경우 Cr의 독성이 없는 것으로 조사되었으며, 환원율이 증가할수록 독성은 감소되었

다.

11. Cr[VI]으로 오염된 토양에 ZVI만을 처리한 결과, 반응 30일 후 Cr[VI]의 환원율은 ZVI 처리량이 증가할수록(1%, 3%, 5%; wt/wt), Cr[VI]의 환원율(21%, 24%, 32%)이 증가하였다.

12. 유기물 함량(1.07%, 1.75%)이 증가할수록, Cr[VI]의 환원율은 증가하였고(37%, 40%), 반응속도도 유기물 함량이 증가할수록 증가함을 알 수 있었다. 또한 Cr[VI]의 농도가 반응 5일 동안 90% 이상이 감소하는 것으로 보아 유기물에 의한 Cr[VI]의 환원 반응은 초기 반응이 우세함을 알 수 있었다.

13. 수분함량(15%, 30%)이 증가할수록 Cr[VI]의 농도도 감소하였으나, 수분에 의한 직접적인 효과는 Cr[VI] 감소량의 5% 이하인 것으로 조사되었다.

14. 수분함량(15%, 30%)에 따른 ZVI의 Cr[VI] 환원에 미치는 영향을 조사한 결과, 반응 30일 후 초기 Cr[VI] 농도의 약 88%와 90%를 감소시켰다. 토양에 수분 처리만 하였을 경우에는 Cr[VI]의 농도 변화가 작았으나, ZVI를 처리하였을 때는 수분 처리의 효과가 큰 것으로 나타났다. 따라서, 토양 수분 함량은 ZVI의 이온화나 activity에 직접적으로 영향을 미치는 중요한 인자로 사료된다.

15. ZVI(5%)와 유기물(1.75%) 그리고 수분(30%)을 혼합하여 동시에 처리하였을 경우 반응 5일 후 Cr[VI]의 농도는 초기 Cr[VI]의 95%이상 감소하였고, 30일에는 Cr[VI]의 농도가 100% 감소하였다. 따라서 ZVI와 유기물, 수분을 동시에 혼합하여 처리하였을 경우 최대오염허용농도(Maximum Contaminant Level; MCL) 이하로 저감시킬 수 있었으며, 또한 반응속도도 30일이라는 짧은 시간에 Cr[VI]으로 오염된 토양에서 고독성의 Cr[VI]을 저독성의 Cr[III]로 환원시킬 수 있었다.

16. Cr[VI]로 오염된 토양에 ZVI를 처리하기 전과 후의 토양을 대상으로 하여 유식 물 검정을 실시한 결과 ZVI 처리 전 토양의 경우는 상추의 생육이 불량하거나 고사한 반면 ZVI 처리 후 토양의 경우는 생육이 양호한 것으로 나타나 생물학적인 방법을 통하여 ZVI의 처리가 Cr[VI]의 독성을 저감시키는 것을 확인하였다.

▶ Zero-Valent Iron(ZVI)을 이용한 As의 불용화

본 연구의 목적은 As로 오염된 토양과 수질을 Zero-Valent Iron(ZVI) 기

술을 이용하여 복원시킬때 As의 불용화 기작, 최적 반응조건, 다양한 환경 요인의 영향 및 생물검정을 통한 ZVI 기술의 효율성을 구명하는데 있다.

1. ZVI에 의한 As의 불용화 반응은 first order kinetics를 따랐으며, 반응상수 (k) 는 ZVI의 처리농도가 증가할수록(1%: 0.158, 2%: 0.257, 3%: 0.342 hour^{-1}), 반응온도가 높을수록(15°C: 0.117, 25°C: 0.202, 35°C: 0.246 hour^{-1}), 초기 As의 농도가 감소할수록(1mg L^{-1} : 0.284, 2mg L^{-1} : 0.202, 3mg L^{-1} : 0.153 hour^{-1}), 그리고 pH가 낮을수록(pH 3: 0.393, pH 5: 0.213, pH 7: 0.097, pH 9 : 0.067 hour^{-1})증가하였다.

2. ZVI에 의한 As 흡착형태는 Langmuir 등은 흡착식의 형태를 따랐으며, As의 흡착량은 pH가 낮을수록[pH 3: 2.05, pH 5: 1.82, pH 7: 1.24, pH 9: 1.03(As mg/g Fe^0)] 그리고 온도가 증가할수록[15°C: 1.59, 25°C: 1.81, 35°C: 1.93(As mg/g Fe^0)] 증가하였다.

3. SEM/EDS 분석을 통하여 반응 전후의 ZVI의 구조와 형태적 특성 변화를 비교한 결과, ZVI의 반응전의 결정표면은 부드럽고 큰 결정이었으나, 반응 후 거칠고 작은 결정형태이었다. 또한 반응 후 ZVI의 조성에서 ZVI에 As가 흡착된 것을 알 수 있었다.

4. XRD 분석을 통해 반응 전후의 ZVI의 결정구조의 변화를 조사한 결과 반응 전 ZVI의 peak는 Fe^0 만 나타났지만, 반응 후에는 Fe^0 가 Fe_2O_3 , FeOOH 로 변화되었고, As는 $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 로 불용화 되었다.

5. ZVI의 처리에 따른 효율성 평가를 위해 반응 전·후의 용액에 대하여 상추 유식물의 발아율 생물 검정을 실시한 결과, ZVI를 처리하지 않은 경우 상추의 발아 및 생장이 As에 의해 저해를 받은 반면, ZVI를 처리한 경우는 발아율이 양호한 것으로 나타나 ZVI의 처리가 As의 독성을 저감시키는 것을 확인하였다.

▶ 화학적 처리제를 이용한 Cd의 불용화

본 연구에서는 화학적 처리제를 이용한 Cd의 불용화 방안을 살펴보기 위하여 수용액(Batch) 실험을 바탕으로 화학적 처리제(퇴비, ZVI, 석회, Humus)에 대한 최적 조건을 조사하였고, 화학적 처리후 Fractionation을 통한 농토양의 카드뮴 함량과 존재형태에 따른 이동가능성을 알아보고, 농토양의 카드뮴에 대한

흡착능과 탈착능을 살펴봄으로써 화학 처리제를 토양 및 현장(가학광산)에 처리하였을 때 Cd의 토양 및 비로의 흡수 이행을 저감시키는 방안을 탐색하는데 그 목적이 있다.

1. 수용액 중 액상부식물질의 처리에 의한 카드뮴의 농도변화는 1mM에서 각각 0.66, 0.27, 0.50, 0.77mM, pH는 각각 5.0에서 5.52, 6.49, 7.43, 8.98로 나타났다. 액상부식물질 처리의 경우 탄소함량 1000mgL^{-1} 에서 카드뮴의 농도가 0.27mM로 가장 낮았다. 동일 조건에서 석회(CaCO_3)를 카드뮴 용액 50ml에 각각 1, 5, 10, 20mmole 처리한 결과 카드뮴의 농도변화는 1mM에서 각각 0.88, 0.23, 0, 0mM, pH는 5.0에서 각각 5.58, 5.89, 6.58, 6.79로 나타났다.

2. 토양을 인위적으로 오염($\text{Cd } 50\text{mgkg}^{-1}$)시킨 후, 액상부식물질 1000, 3000 mgL^{-1} , 석회 10, 20mmole, 액상부식물질 1000mgL^{-1} + 석회10mmole을 각각 처리하여 토양용액 중 카드뮴의 존재형태를 확인하였다. Control을 기준으로 Exchangeable, Adsorbed형태는 각각 39~99, 29~54% 감소하였고, Organic, Carbonate, Sulfide/Residual 형태는 각각 5~14, 114~150, 25~57% 증가하였다. 이는 식물이 이용할 수 있는 형태(Exchangeable, Adsorbed)가 불용성(Organic, Carbonate, Sulfide/Residual)인 형태로 전환되었다고 사료된다.

3. 반응온도가 15°C 일 때 72시간 동안 Control, Humus, Lime, O.M, ZVI 각각의 처리구에서 2.533, 2.585, 2.574, 2.654, 2.643 $\mu\text{mol g}^{-1}$ 이 흡착된 것으로 나타났다. 반응온도가 25°C 로 증가하였을 경우 72시간 동안 각각의 처리구에서 2.543, 2.593, 2.584, 2.661, 2.648 $\mu\text{mol g}^{-1}$ 가 흡착되었으며, 온도가 35°C 일 때는 72시간 동안 각각의 처리구에서 2.558, 2.602, 2.607, 2.665, 2.656 $\mu\text{mol g}^{-1}$ 가 흡착되었다.

4. 가학광산 주변 논토양(카드뮴: $4\sim 7\text{mg kg}^{-1}$)을 총 15구획(1구획: $4\text{m}\times 4\text{m}$)으로 나눠서 O.M(2kg m^{-2}), ZVI(3.72kgm^{-2}), Humus(12kgm^{-2}), Lime(0.44kgm^{-2})를 완전임의 배치법으로 단독 및 혼합처리 한 후 논토양 및 식물체(벼)내의 카드뮴 농도를 측정하였고, 효율성 평가를 위해 식물체의 생육조사를 하였다. 토양 중 카드뮴의 농도는 ZVI(60%) > Lime+ZVI(58%) > O.M(57%) > Humus(46%) > Lime+O.M(45%) > Lime(35%) 순으로 감소하였으며, 백미 중 카드뮴 흡수율은 O.M(29%) > ZVI(25%) > Lime+ZVI(22%) > Humus(15%) > Lime+O.M(14%) > Lime(7%) 순으로 감소하였다. 생육조사 결과 생육초기에는 ZVI(97%),

Lime+ O.M(96%), Lime(92%), Humus(90%), O.M(79%), Lime+ ZVI(76%)로 대조구(100%)에 비해 성장 속도가 느리지만 수확기에는 ZVI(99%), Lime+ O.M(107%), Lime(102%), Humus(103%), O.M(104%), Lime+ ZVI(100%)로 대조구(100%)와 비교하여 생육상태가 비슷하거나 우수하게 나타났다.

■ 잔류 농약(유기 염소계 농약:Metolachlor)으로 오염된 물 및 토양의 화학적 복원기술 개발

▶ ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화

본 연구에서는 토양 및 수용액 중 ZV I(Fe^0)을 이용한 Metolachlor의 탈염소화 반응에 ZVI의 처리량, 초기 Metolachlor의 농도, 반응온도, 수분함량과 유기물함량이 미치는 영향을 조사하고, ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화기술의 효율성을 토양의 유식물 검정시험과 탈염소화 반응에 의해 생성된 2차 산물의 검정을 통해 평가하는데 그 목적이 있다.

1. ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화 반응은 first-order kinetics를 따랐으며, ZVI 처리량이 증가할수록(1%, 5%; w/v), 탈염소화 반응속도상수(k)는 증가하였다. [PU(0.0272 hr^{-1}), PA(0.1065 hr^{-1})]. 또한, ZVI의 종류에 따른 반응상수(k)는 PA가 PU 보다 약 1.5배 빠른 것으로 나타났다.
2. Metolachlor의 탈염소화 반응은 초기 Metolachlor의 농도가 감소할수록 (1000 mg L^{-1} 2차 산물을 TLC 및 GC/MS을 이용하여 검정한 결과, ZVI와 반응 후 생성된 spot M_3 , M_4 는 각각 m.w. 204, $C_{13}H_{18}NO$, m.w.와 191, $C_{12}H_{17}NO$ 구조를 갖는 화합물로 ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화 반응에 의해 생성된 2차 산물로 확인되었다.
3. 토양 중 ZVI에 의한 Metolachlor의 탈염소화 반응에 미치는 영향을 조사한 결과, ZVI와 유기물, 수분을 동시에 혼합하여 처리하였을 경우 최대오염허용농도(MCL) 이하로 저감시킬 수 있었으며, 또한 반응속도도 40일이라는 짧은 시간에 Metolachlor로 오염된 토양에서 고독성의 Metolachlor을 저독성의 화합물로 탈염소화시킬 수 있었다.
4. ZVI의 산화반응에 따른 토양 중 철 이온의 농도를 조사한 결과, 반응 40일

경과 후 토양 중 철 이온의 농도가 42.8 mgkg^{-1} 으로 식물체에 대한 독성은 없는 것으로 나타났다. ZVI 처리에 따른 복원 전·후의 토양을 대상으로 하여 유식물 검정을 실시한 결과, ZVI 처리 전 토양의 경우는 상추와 바랭이의 발아 및 생장이 저해를 받은 반면, ZVI 처리 후 토양의 경우는 생육이 양호한 것으로 나타나 생물학적인 방법을 통하여 ZVI의 처리가 Metolachlor의 독성을 저감시키는 것을 확인하여 ZVI에 의한 Metolachlor 탈염소화 반응기술의 효율성을 입증하였다.

■ 유기산을 이용한 토양 잔류 인산의 가용화

농업의 형태가 점차적으로 집약화, 규모화 되었고, 화학 비료 및 퇴비의 과다 사용으로 토양 중 인산 집적 현상이 심화되고 있어서 이를 이용할 수 있는 기법의 개발이 요구되고 있다. 본 연구는 유기산을 이용하여 토양에 집적된 인산을 가용화시키는 방법을 개발하는 목적으로 수행되었다.

1. 인산이 집적된 시설하우스 토양 용액 중 수용성 인산은 10 mg L^{-1} 이하였으나, 0.5M Citric acid와 0.5M Oxalic acid를 처리한 경우 최대 120 mg L^{-1} ~ 130 mg L^{-1} 의 수용성 인산이 용출되었다.
2. 인산 집적 공시토양에서 유기산 처리 후 인산의 변화를 추정하기 위해 토양 인산을 분획화한 결과 수용성 인산($\text{H}_2\text{O-P}$ fraction) 함량이 PS-I 토양은 유기산 처리 전 3.4%이었으나, 0.5M Citric acid 처리 10일 후 16.4%로, 0.5M Oxalic acid 처리 10일 후 8.7%로 증가하였고, PS-II 토양의 경우도 유기산 처리 전 5.6%이었으나, 0.5M Citric acid 처리 10일 후 6.9%로, 0.5M Oxalic acid 처리 10일 후 5.8%로 증가하였다.
3. 토양 중 자연부존량의 유기산은 10^{-5}M ~ 10^{-3}M 이고, 토양용액 중 인산 이온의 농도는 일반적으로 0.001~30ppm이다. 토양 용액 중 수용성 인산의 농도가 Citric acid $0.001 \text{ mol kg}^{-1}$ 을 처리한 경우 1.14~2.76ppm, Citric acid $0.005 \text{ mol kg}^{-1}$ 을 처리한 경우 1.26~3.45ppm을 유지하였다. Oxalic acid $0.001 \text{ mol kg}^{-1}$ 을 처리한 경우 1.27~2.95ppm, Oxalic acid $0.005 \text{ mol kg}^{-1}$ 을 처리한 경우 1.42~3.48ppm을 유지하였다. 따라서 용출되는 수용성 인산의 농도 및 작물 생육에 적당한 토양용액 중 인은 $0.2\sim 0.3 \text{ mg L}^{-1}$ 범위를 고려할 때, 인산 가용화를

위한 최적 유기산 농도는 $0.001 \text{ mol kg}^{-1}$ 이나 $0.005 \text{ mol kg}^{-1}$ 이 적당할 것으로 판단된다.

4. 유기산 처리 후 초기에는 chelate 반응에 의해 수용성 양이온이 감소하나 시간이 지날수록 증가하였다. 한편, 유해 중금속 함량은 유기산 처리에 따라 변화가 없었다.

5. 화학비료 처리구의 수량(생중)지수와 비교하여 유기산 처리구는 엽장을 증가하였다. 시금치와 배추의 건중량은 Citric acid $0.001 \text{ mol kg}^{-1}$ 처리시 각각 17%와 26%, Oxalic acid $0.001 \text{ mol kg}^{-1}$ 처리시 51%, 103% 증수되었다. Citric acid $0.001 \text{ mol kg}^{-1}$ 과 N,K 혼합 처리구에서는 시금치와 배추가 각각 45%와 73% 증수되었다.

6. 시금치 재배 토양의 경우 유기산 처리 후 유효태 인산 함량이 $1145.71 \text{ mg kg}^{-1}$ (Control)에서 $2486.39 \text{ mg kg}^{-1}$ (Oxalic acid 0.01 mol kg^{-1} + N,K)으로 증가되었고, 배추 재배 토양의 경우 $1183.11 \text{ mg kg}^{-1}$ (Control)에서 $2497.57 \text{ mg kg}^{-1}$ (Citric acid 0.01 mol kg^{-1})로 증가하였다. 유효태 인산을 제외한 다른 토양의 화학적 특성은 유기산에 의해 유의성 있게 변화되지 않았다.

이상의 연구를 통하여 화학적 복원기술은 토양 및 수질 환경에서 일어나는 간단한 화학적 반응 원리를 이용하여 중금속(Cr^{6+} , Cd, As 등), 유기 염소계 화합물인 Metolachlor, 인산 과다 집적 등의 오염물질 이동·동태·생물유효성 등에 대해 조절이 가능하며 외부로부터의 화학물질이나 기술, 에너지의 투입을 최소화할 수 있고, 비용이 저렴할 뿐 아니라 쉽게 적용할 수 있는 기법이므로 농경지 토양에서의 기능 복원에 적합할 수 있다고 판단된다.

4. 참고문헌

- 김종성, 양재의, 김정제. 2001. Zero-Valent Iron(Fe^0)을 이용한 Cr(VI)의 환원. 한국농화학회, 한국토양비료학회, 한국환경농학회 2001년도 춘계 합동 학술대회 발표 논문 초록집. p. 93. 성우리조트.
- 김종성, 양재의, 이선형, 김정제. 2001. Zero-Valent Iron(ZVI)에 의한 Cr(VI) 환원 kinetics. 한국환경농학회 창립 20주년 기념 심포지엄 및 2001년도 추계 학술발표회 포스터논문 초록집. p. 127.
- 김종성. 2001. Zero-Valent Iron(ZVI)을 이용한 Cr(VI)의 환원. 농학석사학위논문, 강원대학교.
- 김환기, 이성백. 1998. 토양층에서 카드뮴 흡착에 대한 유기물의 영향. 대한환경공학회지. 20(1):1-8.
- 농림부. 2001. 농업통계연보. p.20-30
- 농업기술연구소. 1990. 농토배양사업 성과와 금후 발전전략 심포지엄. p.120.
- 농촌진흥청. 1988. 토양화학분석법
- 류순호, 임선옥. 1989. 토양비료. 한국방송대학교출판부. P.279-285
- 문영한. 1989. 도금사업장의 건강장해 예방대책. 안전보건정보 (1)69.
- 박용하. 1994. 휴·폐광된 금속광산 지역의 오염 관리대책. 한국환경기술개발원(연구보고서). RE-14. p. 588.
- 배범한. 2000. 환경요인이 Fe^0 에 의한 TNT의 환원 반응속도에 미치는 영향. 한국토양환경학회지 5(2):82-97.
- 배우근. 1999. 오염토양 복원기술의 평가 및 적용. 21세기 토양환경관리를 위한 발전 방향. p. 201-212.
- 서형준, 김낙주, 유근우. 1995. 중금속 함유폐수의 침전-응집-막여과에 의한 처리. 대한환경공학지 17(8):775-785.
1. 송환규, 양재의, 유경열, 김종성, 김정제, 김정규. 2002. 가학광산 주변 농토양의 카드뮴 흡착과 탈착특성. 한국토양비료학회 2002년도 추계학술발표회 논문초록집. p. 11.
- 신철우, 김정제. 1988. 경작지 밭토양의 인산 특성에 관한 연구. II. 토양 인산함량과 몇가지 토양 화학성과의 관계. 한토비지. Vol. 21(2) : 195-201.
- 양재의, 박동식, 한대성. 1995. 포장조건에서 kinetic models로부터 산출한

- Benfuresate 및 Oxolinic acid의 토양중 반감기 비교평가. 한국환경농학회지 14(3):302-311.
- 양재의, 이규승. 2001. 농업환경. 사단법인한국환경농학회. pp.81-125
- 양재의. 2002. Zero-Valent Metal(ZVM)에 의한 오염된 토양 및 물의 화학적 복원기술 개발. 한국농화학회 춘계학술대회 특별강연. p. 4.
- 이민효, 1999. 토양오염복원기술 동향. 환경복원의 기술 및 동향에 관한 심포지움. 한국환경농학회. pp. 23-51.
- 이상은, 박준규, 윤정희, 김만수. 1987. 비닐하우스 토양의 화학적 특성에 관한 연구. 농시논문집. 29(1) : 166-171.
- 이상은, 박준규. 1986. 염류집적 토양에서 염류제거 촉진 연구. 농기연보고서. 255-267.
- 이수재, 양재의, 김종성, 김정제. 2001. Zero-Valent Iron(ZVI)을 이용한 Cr(VI)의 환원에 영향을 미치는 요인. 한국환경농학회 창립 20주년 기념 심포지움 및 2001년도 추계학술발표회 포스터 논문 초록집. p. 126.
- 이수재, 양재의, 임병일, 김정제. 2001. Zero-Valent Iron을 이용한 Metolachlor의 분해. 한국농화학회, 한국토양비료학회, 한국환경농학회 2001년도 춘계 합동 학술대회 발표 논문 초록집. p. 193. 성우리조트.
- 이승섭, 김정석, 김동주. 1999. 사질 자유면 대수층 모형에서의 지하수 모델링. 한국지하수환경학회지 6(4):189-193.
- 이진수, B. Klinck, 전효택. 2001. 비소 및 독성중금속들의 인체위해성 평가 모델링. 한국자원공학회지 38(2):136-145
- 정문식, 정문호, 김영규. 1997. 환경화학. 신광문화사. pp.81-105.
- 정의덕, 김호성, 원미숙, 윤장희, 박경원, 백우현. 1999. 국내산 황토를 이용한 수용액중 Pb(II), Cu(II), Cr(III), 및 Zn(II) 이온의 흡착특성. 한국환경학회지 8(4): 497-502.
- 정의재. 2002. 폐금속광산 광미의 중금속 불용화. 서강대학교 대학원 박사학위논문. pp.8-20, 80-90, 95-110.
- 조인상, 김이열. 1999. 우리나라 농경지 관리 실태와 발전방향. 환경 친화형 농경지 고도 이용 기술. '99 농업과학기술 학술 회의. 농촌진흥청 : 31-60.
- 최경수. 1988. 이온교환에 의한 폐수중의 중금속 제거. 대한환경공학지

10(2):25-30.

- 최상일, 류두현, 김형수. 1996. 유기물질에 의해 오염된 토양에 대한 in-situ 세척기법의 적용성연구. 한국토양환경학회지 1(2):61-72.
- 최승희, 김지형, 장윤영, 황경엽. 1999a. 나노크기 Fe^0 분말을 이용한 질산성 질소의 환원 탈질 반응의 반응속도론. 한국물환경학회지 15(2):257-264.
- 최승희, 장윤영, 황경엽, 김지형. 1999. 나노크기 철 분말을 이용한 난분해성 유해화합물질의 처리. 한국토양환경학회지 4(3):85-93.
- 환경부. 2001. 토양환경보전법.
- 환경부. 2002. 폐금속광산 토양오염실태 정밀조사.
- 황은하, 위수민, 이평구, 최상훈. 2000. 서성 아연광산 주변 농경지 토양의 중금속 오염 연구. 한국토양환경학회지. 5(2):67-85.
- Adriano, D.C. 1986. Trace elements in the terrestrial environment. Springer-Verlag, New York, p. 533.
- Adriano, D.C., 1986. Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer, New York, USA.
- Alloway, B.J. 1990. Heavy metal in Soils, Blackie and Son, Ltd.
- Asher, C. J., and J. F. Loneragan. 1967. Response of plant to phosphate concentration in solution culture. I. Growth and phosphate content. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 103:225~233.
- Blowes, D. W., C. J. Ptacek and J. L. Jambor. 1997. In-situ remediation of Cr [VI] contaminated ground water using permeable reactive walls. Environ. Sci. Technol. 31(12):3348-3357.
- Blowes, D. W., C. J. Ptacek, S. G. Benner, W. T. Mcrae, T. A. Bennett and R. W. Puls. 2000. Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers. J. Contaminant Hydrology 45:123-137
- Brookins, D.G. 1988. Eh-pH Diagrams for Geochemistry. Springer-Verlag, Berlin, p. 200
- Chang, A. C., T. C. Granato and A. L. Page. 1992. A methodology for establishing phytotoxicity criteria for Cr, Cu, Ni and Zn in agricultural land application of municipal sewage sludges. J. Environ. Qual. 21:521-536.

- Chang, S. C., and W. K. Chu. 1961. The fate of soluble phosphate applied to soils. *J. Soil Sci.*12:286~293.
- Eary, L. E. and D. Rai. 1988. Chromate removal from aqueous waste by reduction with ferrous ion. *Environ. Sci. Technol.* 22(8):972-977.
- Environmental Protection Agency(EPA). 1997. Permeable Reactive Barriers for Remediation of Contaminated Groudwater. EPA OSWER. EPA/450/A-35/100
- Environmental Protection Agency(EPA). 1998. Permeable Reactive Barrier technologies for contaminant remediation. EPA OSWER. EPA/600/R-98/125.
- EPA. 1991. Chemical Oxidation Teratment, Engineering Bulletin.
- EPA. 1998. Permeable Reactive Barrier technologies for contaminant remediation. EPA OSWER. EPA/600/R-98/125.
- EPA. 2000. Permeable Reactive Barriers for inorganics. EPA OSWER.
- EPA. 2001. Road Map to Understanding Innovative Technology Options for Brownfields Investigation and Cleanup, Third Edition
- Farrell, J., W. D. Bostick, R. J. Jarabek and J. N. Fiedor. 1999. Uranium removal from ground water using zero valent iron media. *Ground Water* 37(4):618-624.
- Florence, T. M., and G. E., Batley. 1977. Determination of chemical forms of trace metals in natural waters with special reference to copper, lead, cadmium and zinc. *Talanta*, 24:151-158.
- Fox, R, and E. H. Kamprath. 1970. Phosphate sorption isotherm for evaluation the phosphate requirements of soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 24:902-909.
- Fox, T. R., and Comerford, N. B. 1990. Low-molecular-weight organic acids in selected forest soils of the Southeastern USA. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54:1139-1144.
- Hedley, M. J., J. W. B. Stewart, and B. S. Chauhan. 1982. Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions by cultivation practice and by laboratory incubations. *Soil Sci. Soc. Am. J.*

- 46:970-976.
- Holan, Z. R., B. Volesky and I. Prasetyo. 1993. Biosorption of Cadmium by biomass of marine algae. *Biotech. Bioeng.* 41:819-825.
- Holan, Z. R., B. Volesky and I. Prasetyo. 1993. Biosorption of Cadmium by biomass of marine algae. *Biotech. Bioeng.* 41:819-825.
- Hossner, R. L., J. A. Freeouf, and B. L. Folsom. 1973. Solution phosphorus concentration and growth of rice in flooded soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 37:405-408.
- Hung, H. M., F. H. Ling and M. R. Hoffmann. 2000. Kinetics and mechanism of the enhanced reductive degradation of nitrobenzene by elemental iron in the presence of ultrasound. *Environ. Sci. Technol.* 34(9):1758-1763.
- Imber, B.D. 1993. Development of a physiologically relevant extraction procedure, Prepared for BC Ministry of Environment, Lands and Parks.
- Johnson, T. L., M. M. Scherer and P. G. Tratnyek. 1996. Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal. *Environ. Sci. Technol.* 30(8):2634-2639.
- Johnson, T. L., M. M. Scherer and P. G. Tratnyek. 1996. Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal. *Environ. Sci. Technol.* 30(8):2634-2639.
- Jones, D. L. 1998. Organic acid in the rhizosphere - a critical review. *Plant and Soil.* 205:25-44.
- Jung, M.C. 1995. Environmental contamination of heavy metal in soils, plants, waters and sediments in the vicinity of metalliferous mine in Korea, unpublished PhD thesis, Univ. of London, U.K. p.455.
- Khasawneh, F. E., and S. R. Olsen. 1980. Use and limitations of physical-chemical criteria for assessing the status of phosphorus in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44:361-410.
- Kimbrough, D. E., Y. Cohen, A. M. Winer, L. Creelman, and C. Mabuni. 1999. A critical assessment of chromium in the environment.

- Environ. Sci. Technol. 29(1):1-46.
- Lasaga, A . C. 1983. Rate laws of chemical reactions, In Lasaga and Kirkpatrick., Kinetics of geochemical processes. Mineralogical Soc. America. pp1-68.
- Lee, J.S., B. Klinck and Y. Moore. 2000. Dispersal, risk assessment modelling and bioavailability of arsenic and other toxic heavy metals in the vicinity of two abandoned mine sites in Korea. British Geological Techniacl Report WE/00/1, p. 91.
- Light, T. S. 1972. Standard solution for redox potential measurements. Analytical Chemistry 44(6):1038-40.
- Losi, M. E., C. Amrhein and W. T. Frankenberger. 1994. Bioremediation of chromate-contaminated groundwater by reduction and precipitation in surface soils. J. Environ. Qual. 23:1141-1150.
- Lytle, C. M., F. W. Lytle, N. Yang, J. H. Qian, D. Hansen, A. Zayed and N. Terry. 1998. Reduction of Cr[VI] to Cr[III] by wetland plants: Potential for in situ heavy metal detoxification. Environ. Sci. Technol. 32(20):3087-3093.
- Manning, P. B., and M. Sakomon. 1965. Forms of phosphorus in soil after long-continued fertilization. Soil Sci. Sco. Amer. Proc. 29:421 ~ 423.
- Martell, A. E., R. J. Motekaitis, and R. M. Smith. 1988. Structure stability relationships of metal complexes and metal speciation in enviromental aqueous solutions. Environ. Toxicol. Chem. 7:417 ~ 434.
- Mathur A.K., S.V. Chandra, and S.K. Tandon. 1996. Comparative toxicity of trivalent and hexavalent chromium to rabbits-Morphological change in some organ. Toxicology. (8)53.
- Mattingly, G. E., and F. V. Widdowsn. 1963. Residual value of superphosphate and rock phosphate on an acid soil. J. Agric. Sci. 60:394-407.
- Medlin E.A. 1997. An in vitro method for estimating the relative

- bioavailability of lead in humans. Master thesis. Department of Geological Sciences, University of Colorado, Boulder.
- Munson, R. D., and L. S. Murphy. 1986. Factors affecting crop response to phosphorus. Phosphorus for agriculture. A situation analysis. Longmans Green & Co., London. P.9-24.
- Ng Kee Kwong, K. F., and P. M. Huang. 1977. Influence of citric acid on the hydrolytic reactions of aluminum. Soil Sci. Soc. Am. J. 41:692-697.
- Nriagu, J.O. and Pacyna, J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soil by trace metal. Nature. 333:134-139.
- Ozanne, P. G., and T. C. Shaw. 1968. Advantages of the recently developed phosphate sorption test over the extractant methods for the soil phosphate. Int. Congr. Soil Sci., Trans. 9th(Adelaide, Aust) 2:278 ~ 280.
- Pacheo, F. and C. H. Weijden. 1996. Contributions of water-rock interactions to the composition of groundwater in areas with a sizable anthropogenic input: A case study of the waters of the Fundao area, central Portugal. Water Resources Research 32. 553-570.
- Pais, I. and J. B., Jones. The handbook of trace elements. CRC Press, Boca Raton, FL. pp97-99.
- Patrick, W. H., and M. Verloo. 1998. Distribution of soluble heavy metals between ionic and complexed form in a saturated sediment as affected by pH and redox conditions. Wat. Sci. Tech. 37:165 ~ 172.
- Ponder, S. M., J. G. Darab and T. E. Mallouk. 2000. Remediation of Cr [VI] and Pb[II] aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron. Environ. Sci. Technol. 34(12):2564-2569
- Powell, R. M., R. W. Puls, S. K. Hightower and D. A. Sabatin. 1995. Coupled iron corrosion and chromate reduction. Environ. Sci. Technol. 29(8):1913-1922.

- Pratt, A. R., D. W. Blowes and C. J. Ptacek. 1997. Products of chromate reduction on proposed subsurface remediation material. *Environ. Sci. Technol.* 31(9):2492-2498.
- Rau I., A. Gonzalo and M. Valiente. 2003. Arsenic(V) adsorption by immobilized iron mediation. *Reactive & Functional Polymers.* 54:85-94
- Ruby, M.W., A. Davis, T.E. Link, R. Schoof, R.L. Chaney, G.B. Freeman, and P. Bergstrom, 1993. Development of an in vitro screening test to evaluate the in vitro bioaccessibility of ingested mine-waste lead. *Environ. Sci. Technol.*, 27:2870-2877.
- Skoog, D. A. and J. J. Leary. 1991. Principles of instrumental analysis. Saunders College Publishing pp.357-400.
- Sparks, D. L. 1995. Environmental soil chemistry. Academic Press pp99-110, 159-185. USEPA. 1990
- Sparks, D.L. 1995. Environmental Soil Chemistry. Academic Press. pp. 1-22.
- Stevenson, F. J. 1967. Organic acids in soil. In : McLaren, AD., and Peterson, G.H.(Eds.), Soil Biochemistry, Vol. 1. Marcel Dekker, New York, P.119-146.
- Stevenson, F. J. 1986. Humus chemistry. John Wiley & Sons, New York. p.120-134.
- Stevenson, F. J., and M. A. Cole. 1999. Cycle of soil. John Wiley & Sons, New York. p.369-418.
- Stumm, W. 1986. Coordination interactions between soil solids and water-An aquatic chemist's point of view. *Geoderma* 38:19-30.
- Stumm, W., and J. J. Morgan. 1981. Aquatic chemistry. 2nd ed. John Wiley & Sons, New York.
- Thornton, I. 1983, Applied Environmental Geochemistry, Academic Press, London, pp. 501.
- Wells, P. G., K. Lee and C. Blaise. 1998. Microscale testing in aquatic toxicology. CRC Press, Boca Raton, FL. pp.185-218
- Williams, T.M., B.G. Rawlins, B. Smith and N. Breward. 1998. "In vitro

- determination of arsenic bioavailability in contaminated soil and mineral beneficiation waste from Ron Phibun, southern Thailand: A basis from improved human risk assessment", *Environ. Geochem. Health*, 20:169-177.
- Wittbrodt, P. R. and C. D. Palmer. 1995. Reduction of Cr[VI] in the presence of excess soil fulvic acid. *Environ. Sci. Technol.* 29:255-263.
- Yan, X. P., R. Kerrich and M.J. 2000. Distribution of arsenic(III), arsenic(V) and total inorganic arsenic in porewater from a thick till and clay-rich aquitard sequence. Saskatchewan, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64:2637-2648.

제 3 절 물리적 복원기술 개발

1. 연구개발 목표와 내용

본 연구는 농경지 지표면으로부터 심층토에 이르기까지 염류, 중금속이온, 농약류, 그리고 유류오염물질 등의 토양 내 동태와 흡·탈착 특성 등을 고려하여 물리적 오염토양 복원기술을 개발하고자 하였다. 오염토양 복원의 범위는 근권층과 과도한 증발 등에 의해 일어날 수 있는 심층수분의 모세관 상승에 따른 오염물질의 역상승에 의해 토양오염이 진행될 수 있는 B층을 포함하며 실제 복원의 깊이는 지형과 토양 특성에 따라 처리할 수 있도록 하였다. 한편 농경지에 유입이 가능한 무기(염류와 중금속)와 유기(농약, 농작업기기에 의한 유류 및 윤활유 오염)오염원에 범용으로 개별 또는 타 기술과 보완적으로 혼용해서 사용할 수 있는 기술 개발을 목표로 하였다.

토양 내 오염물질은 Flotation, water classification과 같은 고액분리(solid/liquid separation) 공정을 적용하여 토양입자와 물리적 접촉 또는 화학적반응을 이용하여 제거하는데 다양한 물리적 토양복원 기술 중 Soil washing법은 다양한 종류의 물질에 대한 오염된 토양과 다양한 종류의 토양에 적용이 가능한 것으로 알려져 있으며 Soil washing 기법은 현재 농업이 해결해야 될 현안 중의 하나인 염류장해개선에 이용되는 Leaching Requirement의 원리와 같다.

그러므로 본 연구개발에 적용하는 이론적 배경은 아래와 같다

가. 연구개발 기술의 요인평가 및 이론적 배경

본 기술개발에 적용되는 기본 이론은 토양의 물리적 특성, 토양 내 물질의 계면반응과 존재 형태, 수리특성에 따른 물질이동 특성, 열역학적 특성으로 나누어진다.

1). 기술 영향 요인 평가

가). 토양물리성

농업토양은 A층에 해당하는 표층과 B층에 해당하는 심토층으로 구분하며 표층은 경운 등 농작업에 의해 교란된 층이나 심토층은 농업기계작업에 의해서도 거의 교란되지 않은 층이다.

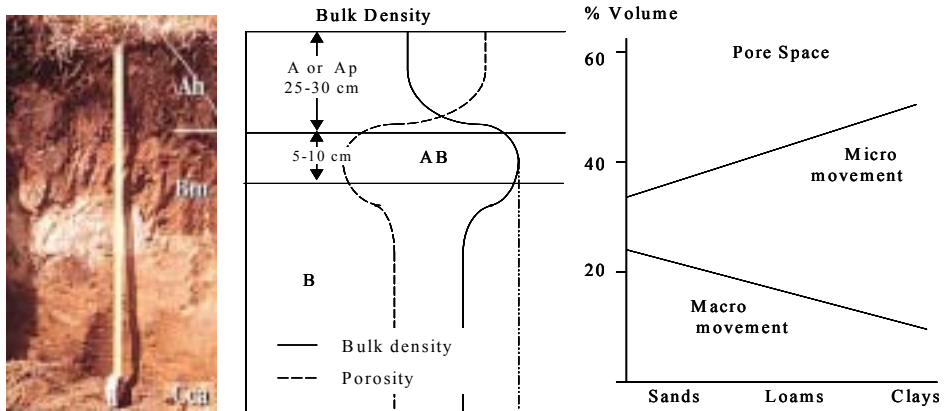


Figure 5-1. General description of soil profile and relative changes of bulk density with depth.

층별 깊이를 살펴보면 경운층인 Ap층은 지표면으로부터 25 - 30 cm 정도까지 분포하고 이하는 B층으로 분류한다. 그러나 경운 등 토양의 집약적 관리 방법이 일부 차이는 있으나 A와 B층 사이에 AB층이 존재하는데 A층에서 B층으로 진행됨에 따라 용적밀도는 증가하다가 B층 내에서 용적밀도 변화는 크지 않다 (Fig. 5-1). 그러나 일부 시설재배지의 경우 지표면으로부터 약 25-30 cm 깊이에 압밀 경반층이 형성되어 용적밀도가 급격히 증가하여 용적밀도가 1.45 g/cm³ 이상으로 증가하는 경우도 있으며 이런 경우 지표면으로부터 유입된 공기나 수분이 하부층으로 이동하는데 장애가 된다.

김 등이(1999) 전국의 시설 재배 농가를 대상으로 표층의 토양물리화학성 조사 결과를 살펴보면 (Table 5-1) 현재 국내 시설재배지의 경우 평균 경운깊이는 약 17.40 cm 정도이며 용적밀도는 평균 1.09 g/cm³이나 점토함량이 용적밀도 변화에 미치는 영향은 작은 것으로 조사되었다. 그리고 농업형태에 따라 차이가 있으나 토양 내 유기물 함량은 무계대비로 1.5% 내지 2.9 %인 것으로 보고되었으며 일부 유기농가의 경우 유기물함량 3% 이상인 것으로 보고되었다.

Table 5-1. Soil physical properties of the top soils at agricultural land.

Texture	Clay content (%)	Bulk density (g/cm ³)	Air permeability (cm×10 ⁻⁴ /s)	Plowing depth (cm)	Hardness (mm)
SiL	7.6	1.07	6.8	14	12.3
SiL	7.5	1.24	2.4	10	-
SiL	10.9	1.08	22.8	21	13.3
SiL	8.0	0.96	16.3	17	9.3
SiL	7.5	1.10	4.9	25	17.7
SL	11.4	1.02	7.8	20	7.3
Average	8.82	1.08	10.14	17.83	9.98

농업토양의 용적밀도 변화는 토성에 따라 다르며 안정화된 사질토양의 경우 용적밀도가 1.5 g/cm³ 이상인 경우도 보고되었으며 심층토는 상부에 위치하는 토양무게에 의해 압밀이 발생하게 되어 토양 내에서 깊이가 깊어짐에 따라 용적밀도가 증가하게 되면 또한 공극율도 감소한다. 심층의 공극율 감소는 압밀 요인뿐만 아니라 점토입자, 산화철 같은 광물이 용탈에 의해 하부로 이동되어 공극을 채우기 때문이다. 그러므로 공극율의 감소는 직경이 0.06 mm 이상인 대공극 (macropore)의 비율은 점점 감소하고 반면 미세공극(Micropore)은 증가하게 된다.

토양 내 수분 이동은 주로 중력에 의해 작용되며 반면 토양수 이동에 영향을 미치는 요인은 수분과 토양공극 내 공극벽과의 마찰력과 수부 자체의 마찰 즉 점도에 의한다. 그리고 점토함량이 증가할수록 수리전도도 값은 감소하며 사토와 같이 대공극이 대부분인 토양에서는 수리전도도가 높다. 한편 토성에 따른 수리전도도는 특정 토성이나 토양구조에 따라 10배 이상의 차이를 보이기도 하며 실험실에서 측정된 수리전도도는 실제 현장 포장에서 측정한 수리전도도와 비교시 1000배 이상의 차이를 보이기도 한다. 따라서 복원기술을 개발하고자 할 때 적용하는 수리전도도는 기본 Darcy 방법에 따른 실내 시험보다는 Fig. 5-2와 같은 현장 수리전도도조사 방법을 사용하는 것이 바람직하다.

그리고 토양수분함량에 따라 사질토의 경우 매트릭포텐셜 값이 0일 경우 약 70 cm/hr에서 매트릭 포텐셜 값이 약 7×10^{-4} cm로 감소함에 따라 10^{-7} cm/hr로 급격히 감소한다. 그리고 식토의 경우 동일 포텐셜에서 3×10^{-1} cm/hr 이나 메트릭포텐셜이 7×10^{-3} cm 이하로 변함에 따라 10^{-7} cm/hr로 감소한다. 따라서 토양 수리전도도는 토양수분함량과 점토함량에 영향을 받을 수 있다 (Fig. 5-3).

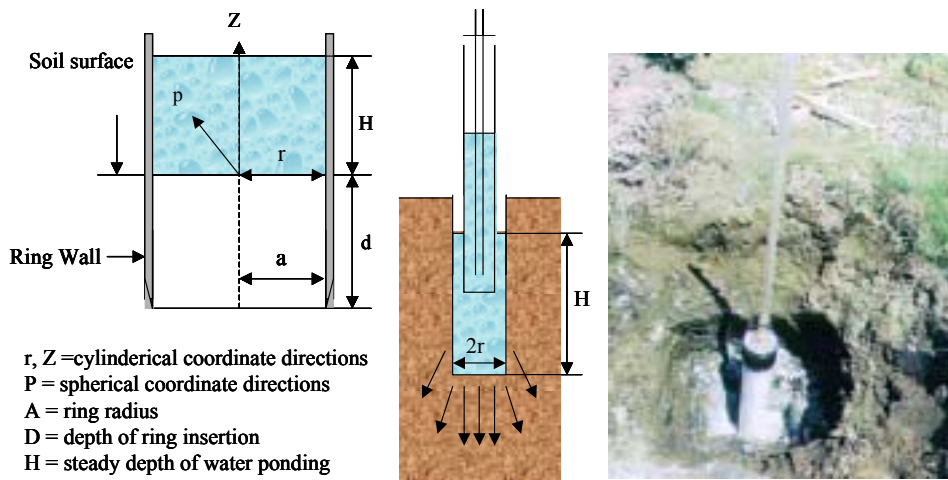


Figure 5-2. Field scale method of saturated hydraulic conductivity for remediation technology.

Table 5-2는 참고로 토성별 포화수리전도도를 나타낸 것이다.

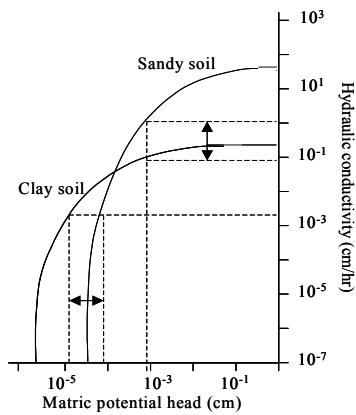


Figure 5-3. Hydraulic conductivity vs. metric potentials for sandy and clay soil.

Table 5-2. Soil textural classes and related saturated hydraulic conductivity.

Texture		Textural Class	K_{sat} Rate (mm/day)
Sandy	Coarse sand	Coarse	>
	Sands, Loamy sands		1219.45 365 -1220
Loamy	Sandy loam, F. sandy loam	Mod. coarse	122-365
	very fine sandy loam loam, silt loam, silt	Medium	37-122
	clay loam, sandy clay loam silty. clay loam	Mod. fine	12.-37
Clayey	sandy clay, silty clay, clay	Fine/very fine	3.6-12.
	Cd horizon Natric horizon, fragipan, ortstein	-	0.00-3.6

그리고 토양의 공기투과도(Air permeability)는 간접적으로 포화수리전도도 값을 이용하여 다음과 같이 환산하며 Eq. 5.1에서와 같이 점도와 중력에

반비례하고 실질 포화수리도와 점도와는 비례하는 관계를 보여주고 있다.

$$K_i = \frac{K\mu}{\rho g} \quad [\text{Eq. 5.1}]$$

여기서 K_i 는 intrinsic permeability [L^2], K 는 포화수리전도도 [L/T], μ 는 dynamic viscosity of water [$M/L\cdot T$], ρ 는 물 비중 [M/L^3], g 는 중력상수 [L/T^2]를 의미한다. 치환용 세정액으로 사용되는 수용액의 점도는 수리전도도와 유속에 영향을 미친다.

2). 기술 개발 적용 원리

토양에 존재하는 오염원은 토양입자 표면에 흡착 또는 공극내에 가용성 상태로 존재한다. 통기성이 낮은 지역의 오염물질은 지속적인 오염원이 되고 있으며 따라서 오염물질을 제거하기 위해서는 오염물질의 상태별로 처리방법이 달라져야 하며 또한 복원의 효율성을 높이기 위하여 물질의 이동과 포집이 용이해져야 한다. 이러한 가정 하에 토양물리성 개선은 수분이나 공기흐름속도를 증가시키기 위한 토양 내 이동통로를 확보하고 이 통로를 통해 치환용액을 이동시켜 불용화상태로 존재하는 오염물질을 분리하여 지상에서 처리하는 과정으로 구성된다.

토양 물리성을 개선하여 오염물질 효과적으로 제거하기 위해서는 물질 또는 수분의 선택적 이동을 유도하여 토양으로부터 제거하여야 한다. 토양으로부터 염류이온 또는 중금속과 같은 물질을 제거 시 이러한 물질이 지하수내로 이동하여 지하수를 오염시키는 것을 방지하기 위하여 처리수를 일정 방향으로 모이게 하고 이를 토양 밖으로 보내어 지상에서 염류나 중금속 등을 제거하여 안전한 물만을 다시 토양으로 환원하여야 한다.

일반적으로 포화상태의 토양내의 수리전도도는 Darcy's 공식을 따른다. 그러나 인위적으로 가해진 공기압 하에서 수리전도도는 수리편차(dH)가 수두뿐만 아니라 공기압(a_p)에 의해 영향을 받으며 수분의 이동은 소멸하는 공기압과 수두에 의해 영향을 받게 되며 한편 수분이 이동하게 되면 토양수분은 포화에서 불포화 상태로 전환되어 이때 수분의 이동은 matric potential에 따른 수분 이동의 특성으로 변하게 된다. 따라서 이를 모형화시키면 Fig. 5-4와 같다. 그리고 Air와 Water의 이동 방향은 일반적으로 공극의 특성에 따라 tubulant 형태로 진행되며 공기압은 적용시점으로부터 멀어짐에 따라 점차 감소되어 일정 지점 이후에서는 주로 Air의 흐름만 있는 matric potential 상태로 전환되어 토양입자표면에 흡착된 이온 같은 경우 치환의 효과가 거의 없을 것으로 판단한다.

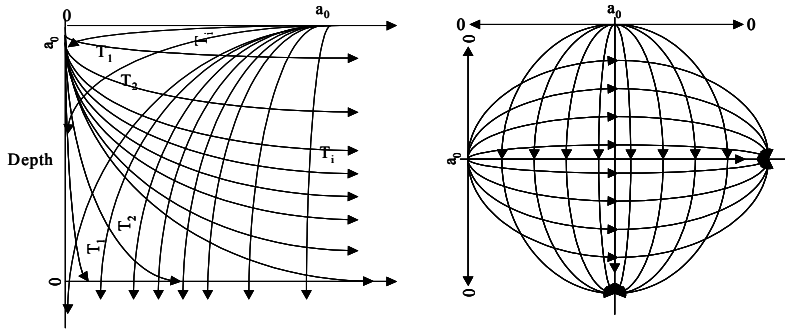


Figure 5-4. Simulated flow of air through the soil pores.

Figure 5-4는 공기 적용지점으로부터의 공기흐름의 이동을 추정한 것으로 공기의 흐름은 적용지점으로부터 멀어짐에 따라 토양의 공극의 크기와 굴곡에 따라 분산되며 분산의 정도에 따라 각각의 지점에서의 공기압도 차이를 보이게 될 것으로 추정된다.

이를 수학적 공식으로 표시하면 $\partial p / \partial x = kp^{1/n}$ 나타낼 수 있으며 여기서 $1/n$ 은 토양 내 마찰력, 수분함량 등에 의해 결정된다. 토양 내 물리성 변화 즉 공극의 크기와 연속성은 수분이동특성에 영향을 미칠 것으로 판단되며 일반적으로 균질한 토양에 적용하던 Darcy의 공식은 적용하기 어려울 것으로 추정된다. 따라서 Newton-Raphson의 Finite Difference의 모델을 적용한 Syring & Kersebaum의 모델을 이용하는 것이 바람직하다 (Eq. 5.2).

$$k_{i+1/2} = \frac{k(h_{i+1}) + k(h_i)}{2} \quad q_i = -k_{i+1/2} \left[\frac{(h_{i+1} - h_i)}{\Delta x} - 1 \right] \quad f(h_i) = \frac{\theta_i' - \theta_i'^{-1}}{\Delta t} + \frac{(q_i' - q_{i-1}')}{\Delta x} \quad [\text{Eq. 5.2}]$$

이 모델에 따른 매개 변수는 simulation period, 간격(time step), 가상 토양층(여기서 가장 토양층은 심층과쇄에 따른 연속 공극의 크기별), 공기 유입 지점으로부터 모니터링 관정까지의 거리와 최하부의 거리, 침투율(Infiltration rate) 등이 해당한다.

공기과쇄(Pneumatic Fracturing)는 토양매체에 높은 압력의 공기를 가하여 통기성이 낮거나 압밀된 토양에 균열을 증가시켜 in-situ 공정의 효율을 증가시키기 위해 적용되었는데 이는 토양입자에 흡착된 오염물질과 추출 물질 사이의 접촉을 원활하게 하여 in-situ 공정의 효과를 증가시키고 추출효과를 향상시킬 수 있다.

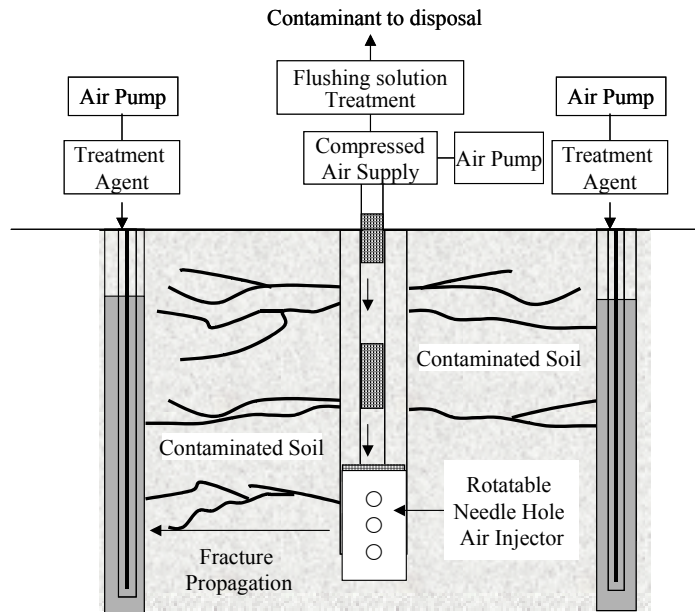


Figure 5-5. Proposed procedures to develop the physical remediation technology combining the soil flushing and pneumatic fracturing.

일례로 Tinker AFB 사례를 보면 깊이 60 cm에 30초 간격으로 0.5에서 2MPa의 압력을 분당 25에서 50 m³으로 가한 결과 파쇄 전보다 5-30배 통기성이 향상되었다고 보고되었다. 공기파쇄를 통하여 수분의 선택적 흐름을 유도한 후 토양에 적용하는 치환제는 환경적으로 안전하여야 하며 특히 토양입자 표면에 흡착된 대상물질이나 이온을 치환한 후 일정 방향으로 이동된 용출수를 지상으로 추출하여 처리하기 위하여 수리계수를 조사한다. 특히 적용 조건에 따른 물질의 분배와 이동 상수를 구하여 최적 상태의 처리 조건을 구한다.

참고로 본 기술을 개발하는데 참고한 토양세정(Soil flushing)기술과 공기파쇄(Pneumatic Fracturing)기술의 개요는 아래와 같다 (Fig. 5-6).

기존의 토양세정기술은 주입관정에 세정용액을 채운 후 중력과 포텐셜 차이에 의해 오염된 토양매체를 통과시켜 추출관정에서 포집 후 지상에서 처리 시스템을 이용하여 처리하고 처리된 세정수는 주입관정으로 재활용하는 기술로서 토양매질에 따라 복원기술 적용효과가 달라지며 특히 지하수가 인접한 경우 세정액을 사용하는데 부적합하며 단기간 처리보다는 장기에 걸쳐 복원을 실시하는 것이 바람직하다.

공기파쇄는 토양오염복원을 위한 선 처리기술로 토양의 물리성 개선을

위한 기술이다. 그림 위에서 보는 바와 같이 Accutech 이 사용하고 있는 기술은 지하수 오염복원을 위하여 C층 또는 R층 암반토양에 적용할 수 있는 기술로 토양에 관정을 설치 후 공기과쇄기를 주입하여 주기적으로 압축공기를 분사하여 토양 내에 균열을 생성시키는 기술로서 토양매체 처리깊이별 가압 압력, 특히 토양의 응집력이 기술을 적용하는데 주요 요인으로 작용한다.

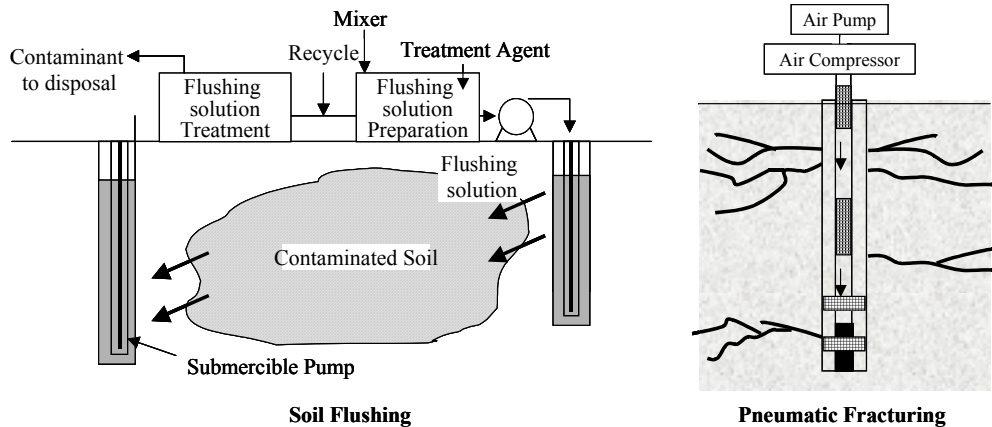


Figure 5-6. Diagram describing the soil flushing and pneumatic technologies referred as base model to develop the integrated remediation technology.

2. 연구 목표와 개발이론 기초 조사

Fig. 5-7은 미사질양토와 식양토양의 수분장력에 따른 부피수분 함량을 조사한 것으로 조사된 수분장력범위에서 부피수분함량변화는 점토가 많은 식양토가 작았으며 지표면으로 매 10cm 깊이로 60 cm 깊이까지 토양시료를 채취하여 부피수분함량을 조사한 결과 토양의 깊이가 깊어짐에 따라 0부터 15bar의 범위의 수분장력에서의 부피수분함량의 변화가 작았다.

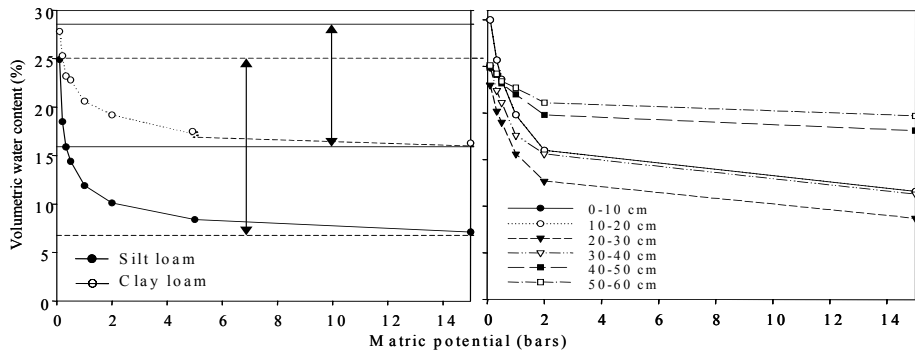


Figure 5-7. Generalized water release characteristic curves for silt loam and clay loam.

그러나 실제 토양에 남아있는 수분의 함량은 더 큰 것으로 조사되었다. 따라서 이러한 결과로부터 추정할 수 있는 것은 토양에 남아 있는 수분의 함량이 높으면 높을수록 치환하여야 할 이온의 농도도 증가할 것으로 추정된다.

토양에 포함돼 있는 점토함량이 수리전도도에 미치는 영향을 조사하고자 토양칼럼에 두 가지 토양을 3가지 용적밀도로 충전하고 일정하게 수두를 유지하면서 포화수리전도도를 조사한 결과 용적밀도가 1.1 g/cm^3 인 경우 미사질양토의 경우 수리전도도 값이 식양토보다도 높은 분당 0.12 cm 정도로 매우 높았다. 그러나 용적밀도가 1.1 g/cm^3 에서 1.2 g/cm^3 로 증가됨에 따라 수리전도도 값은 급격히 감소하여 분당 0.03 cm 정도로 낮은 값을 나타내고 있었다. 또한 점토 함량이 높은 식양토에서도 이와 유사한 경향을 보여주었다. 그러므로 점토 함량이 토양내에서 수분이동에 직접적인 영향을 미치는 요인으로 작용함을 알 수 있다(Fig. 5-8).

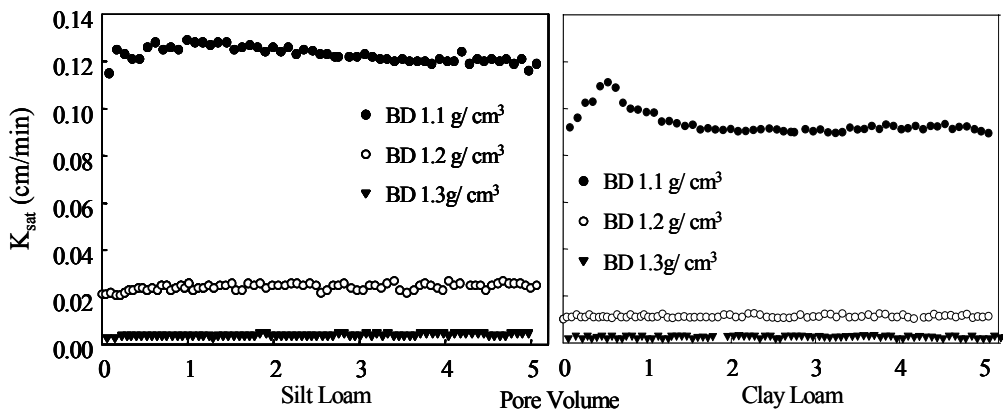


Figure 5-8. Saturated hydraulic conductivities for clay loam and silt loam packed into soil column at three bulk densities.

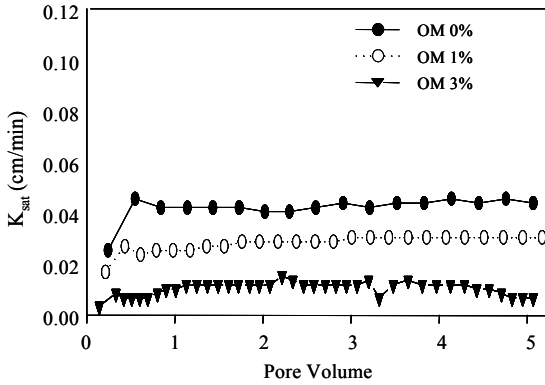


Figure 5-9. The change of saturated hydraulic conductivities in soil columns packed with organic matter contents.

그리고 동일 토양에 인위적으로 유기물을 무게비로 0 %, 1%, 3%로 혼합한 후 이를 일정한 용적밀도로 컬럼에 충전한 후 포화수리전도도 값을 조사하였다 (Fig. 5-9). 유기물의 함량이 증가할수록 투수계수 변화값이 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 유기물의 첨가가 토양 입자를 입단화시켜 투수계수를 향상시키는 것 보다는

유기물 자체의 높은 수분포유력(Water holding capacity)이 수리전도도에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

Fig. 5-10은 미사질양토와 식양토의 용적밀도를 1.3 g/cm³로 하여 포화수리전도도 변화를 조사한 것이다.

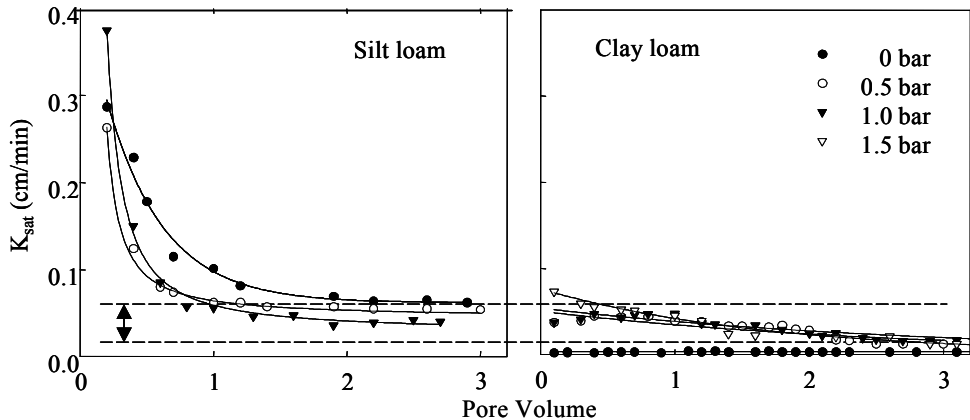


Figure 5-10. K_{sat} of the soil columns uniformly packed with silt loam and clay loam with falling head under the given air pressures.

그림에서 보는 바와 같이 미사질 양토의 경우 용출수로 포집된 공극수량이 1에 달할 때까지 가해진 외부 공기압이 증가할수록 수리전도도는 급격히 감소하나 이 이후 안정화되는 경향을 보여주고 있다. 그러나 식양토는 압력이 증가함에 따라 포화수리전도도가 증가하는 경향을 보여주고 있다.

가압시간에 따른 누적용출수량을 살펴보면 미사질 양토의 경우 압력이

증가함에 따라 누적용출수량은 증가한 반면 식양토는 압력차이에 영향을 받지 않는 것으로 조사되었다 (Fig. 5-11). 한편 가해진 압력별 용출수량을 비교하면 미사질 양토의 용출수량이 식양토 용출수량보다 약 150 %에서 170 % 까지 높음을 알 수 있었다. 이를 Darcy의 유속(Flux)으로 추정하면 미사질양토의 수리전도도가 식양토의 포화수리전도도보다 이와 유사한 수준으로 높다. 따라서 용출수량은 토성에 직접적인 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

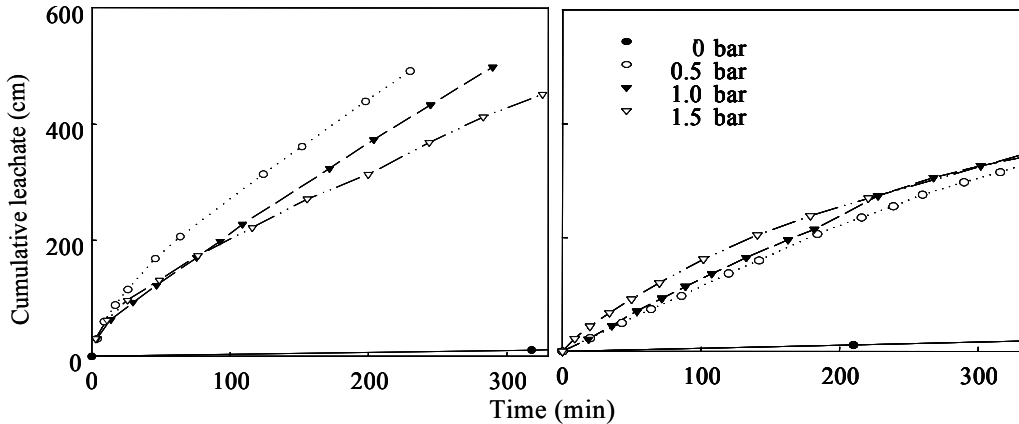


Figure 5-11. Cumulative amount of leachate collected from the bottom of the each column under the different air pressures applied to the top of soil column.

따라서 본 연구의 기본 목적인 압력을 이용하여 토양 내 수분을 추출하여 오염물을 제거하고자 할 경우 효율이 감소될 것으로 추정되므로 토양 파쇄 등의 방법을 적용하여 토양의 물리성을 개선하고 토성별 수분이동을 고려한 복원 기술 설계인자를 반드시 고려해야 한다.

Fig 5-12는 토양에 외부 압력을 가했을 때 유기물함량이 용출수량과 압력이 제거된 대기압 상태하세의 토양 내 수분의 분포 특성을 조사한 것이다.

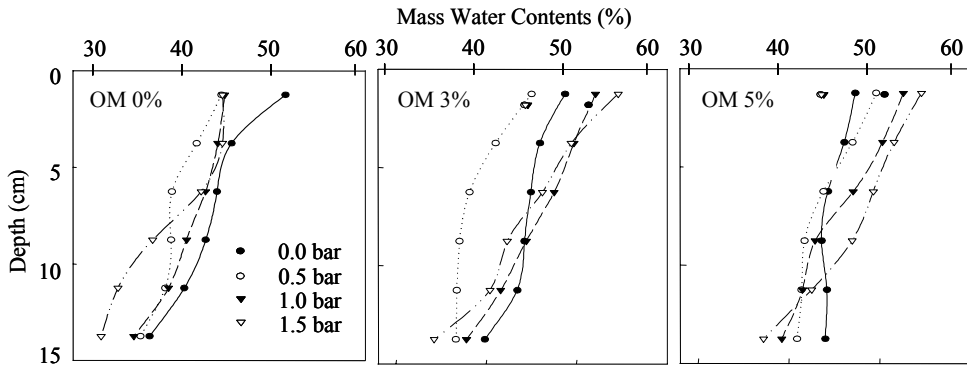


Figure 5-12. Vertical distribution patterns of mass water contents of soil column packed with 1.2 g/cm³ bulk density under different head pressure after leaching.

토양 내 유기물은 수분보유력 및 수리전도에 영향을 미치는 것으로 알려져 있는데, 유기물함량이 증가함에 따라 흡산 용출유량은 감소하는 경향을 보이고 있으며 한편 최종 토양 내 잔류하는 수분함량은 유기물의 함량이 증가함에 따라 증가하며 특히 압력이 가해지는 토주표면의 수분함량이 용출부분의 수분함량보다 높음을 알 수 있었다. 따라서 유기물 함량에 따른 토양 내 오염물질 처리 방법을 고려해야 한다.

치환처리용 용액을 결정하기 위하여 토주에 식양토를 용적밀도 1.25 g/cm³로 채운 후 Na, K, Ca, Mg의 4가지 이온에 대하여 파쇄특성을 조사한 결과 Na와 Ca 이온은 1공극 수량에서 상대농도 1에 도달한 반면 Mg는 약 2 공극수량 그리고 K는 조사된 3 공극수량에서도 상대농도가 1에 도달하지 않았다. 따라서 K가 토양에 대한 흡착특성이 높아 토양 내 타양이온과의 치환율이 높아 치환제로 적정할 것으로 조사되었다 (Fig. 5-13).

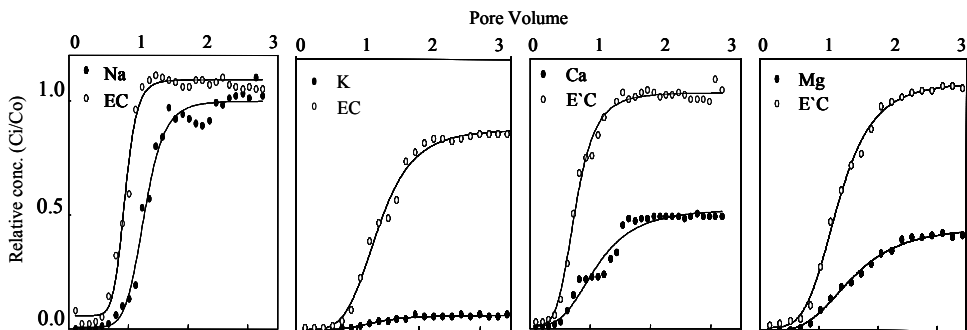


Figure 5-13. Breakthrough curves of base cations and their electrical conductivities passed through the soils packed with silt loam.

포화와 불포화 상태의 토양에서 Cd와 치환이온인 oxalic acid에 첨가된 K의 용출과 파쇄특성을 조사하였다. Cd는 공극수량이 3에 달할 때까지 용출수내에서는 조사되지 않다가 3공극수량 이후 서서히 증가하여 최대 상대농도는 6 공극수량에서 조사되었다 (Fig. 5-14).

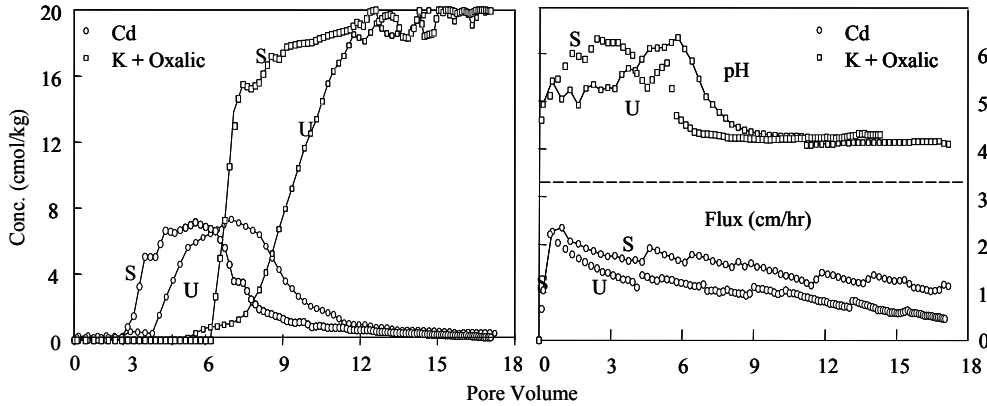


Figure 5-14. Chemical properties of leachate and displacement of Cd by a mixed solution of K and oxalic acid through the soil column packed with clay loam soil.

이를 K와 Oxalic acid가 혼합된 유입용액을 이용하여 Cd의 용출 특성을 조사한 결과 12공극까지 상대농도가 점진적으로 감소하여 본 조사에서 조사된 최저 상대농도에 도달함을 알 수 있었다. 이를 상기 표 10과 11에서 조사한 염기성 이온의 용출 이탈과 비교 시 Cd는 토양에 대하여 강한 흡착력을 보이고 있음을 알 수 있다. 따라서 토양 내 존재하는 Cd와 같은 중금속 이온의 용출을 위한 치환용액의 특성 조사가 필요하다.

토양물리성 개선을 위하여 기압파쇄(Pneumatic Fracturing ; PF)를 적용하였을 때 적용되는 압력의 정도(P_i)는 토양의 깊이와 밀도에 따른 상부 압력과 토양단면 형성 시 인장강도 등에 따라 달라지는데 수리파쇄의 경우 Eq. 5.3와 같이 초기 수압력이 적용되어야 하나 공기파쇄의 경우 Eq. 5.4와 같은 공식을 적용하여 결리를 생성하는데 소요되는 압력을 구한다. 여기서 C 는 상수로 범위가 2.0부터 2.5까지이며 δ 는 효과적 토양단위무게(effective unit weight), δ_w 는 단위 수분함량(Effective unit weight of water), Z 와 Z' 은 상부 과부하와 침수깊이(submergence depth), t_a 는 외견장력강도(apparent tensile strength), P_o 는 수리압력 (hydrostatic pressure)이다.

$$P_b = C \cdot \delta \cdot Z + ta + Po \quad [\text{Eq. 5.3}]$$

$$P_b = \int (C \cdot \delta \cdot Z + \delta_w \cdot Z') dZ + ta \quad [\text{Eq. 5.4}]$$

$$P_b = \frac{1}{2} C \cdot \delta \cdot Z^2 + \delta_w \cdot Z' Z + ta \quad [\text{Eq. 5.3}']$$

그러나 압력이 가해지는 하부 토양의 침수깊이를 1로 추정 시 공기과쇄 (PF) 적용 시 압력은 실제 압력이 가해지는 토양의 무게와 깊이에 비례하여 증가함을 알 수 있다. 그리고 압력이 가해지는 단위면적당 토양무게는 부피와 용적 밀도에 의해 결정되므로 압력은 압력이 가해지는 선단까지 길이의 제곱으로 환산할 수 있다.

Table 5-3. Example of the hydraulic potential required to break the soil structure with the given parameters

c	δ (kg)	z (cm)	t_a (kgf cm ⁻²)	po (bar)	Pi (bar)	c	δ (kg)	z (cm)	t_a (kgf cm ⁻²)	po (bar)	Pi (bar)
2	100	20	5	0.1	2.00	2	100	30	5	0.1	3.00
2.1	100	20	5	0.1	2.10	2.1	100	30	5	0.1	3.15
2.2	100	20	5	0.1	2.20	2.2	100	30	5	0.1	3.30
2.3	100	20	5	0.1	2.30	2.3	100	30	5	0.1	3.45
2.4	100	20	5	0.1	2.40	2.4	100	30	5	0.1	3.60
2.5	100	20	5	0.1	2.50	2.5	100	30	5	0.1	3.75
2	125	20	5	0.1	2.50	2	125	30	5	0.1	3.75
2.1	125	20	5	0.1	2.63	2.1	125	30	5	0.1	3.94
2.2	125	20	5	0.1	2.75	2.2	125	30	5	0.1	4.13
2.3	125	20	5	0.1	2.88	2.3	125	30	5	0.1	4.31
2.4	125	20	5	0.1	3.00	2.4	125	30	5	0.1	4.50
2.5	125	20	5	0.1	3.13	2.5	125	30	5	0.1	4.69
2	150	20	5	0.1	3.00	2	150	30	5	0.1	4.50
2.1	150	20	5	0.1	3.15	2.1	150	30	5	0.1	4.73
2.2	150	20	5	0.1	3.30	2.2	150	30	5	0.1	4.95
2.3	150	20	5	0.1	3.45	2.3	150	30	5	0.1	5.18
2.4	150	20	5	0.1	3.60	2.4	150	30	5	0.1	5.40
2.5	150	20	5	0.1	3.75	2.5	150	30	5	0.1	5.63

Table 5-3에서 보여주는 바와 같이 상수를 2.0에서 2.5까지 각 0.1씩 증가시켜가면서 유효토양의 무게를 100 kg에서 150 kg까지 증가시키고 한편 적용 토양의 깊이를 20 cm부터 40 cm까지의 소요되는 압력은 최소 2.0 bar부터 최대 7.5 bar까지 소요되는 것으로 보고되었으며 조사현장에 단속압력을 30초 동안 분당 75 to 150 m³의 비율로 가하면 토양의 균열이 압력의 진행방향과 수

평한 상태로 균열이 형성된다고 조사되었다.

Fig. 5-15는 NJIT가 1991년 개발하여 현재 USA Accutech이 미국 Superfund 현장에서(Fig. 5-15, 16) 차량이동형으로 개조하여 사용하고 있는 Pneumatic 시스템으로서 사양은 Air Compressor의 경우 100 psi에서 12.4 scfm의 공기를 전달하고 Air Injection Pump는 15 psi 최대 78 scfm의 공기를 전달한다.



Figure 5-15. Picture of air-compressor system (right) and air pump (left) used in pneumatic fracturing.

Figure 5-16. Picture and design of pneumatic fracturing system used by Accutech, USA.

3. 연구내용

통합물리복원기술(Integrated Physical Remediation Technology : IPRT)은 다음과 같이 기능별로 나누어 연구 개발하였다.

가. 가압압력별 토양물리성 변화 특성-결리간격, 길이

Fig. 5-17과 같이 토양에 파쇄관을 지표면으로부터 일정 깊이 (5, 10, 15, 20 cm)에 위치한 후 압축공기(5, 7.5, 10, 15 bar)를 간헐적(15, 30, 45, 60 sec)으로 가하면서 조사예정 길이에서의 측정압력(P_i)이 파쇄관 주입압력(P_o)와 유사하거나 1이 될 때까지 압력을 가하며 조사하였다.

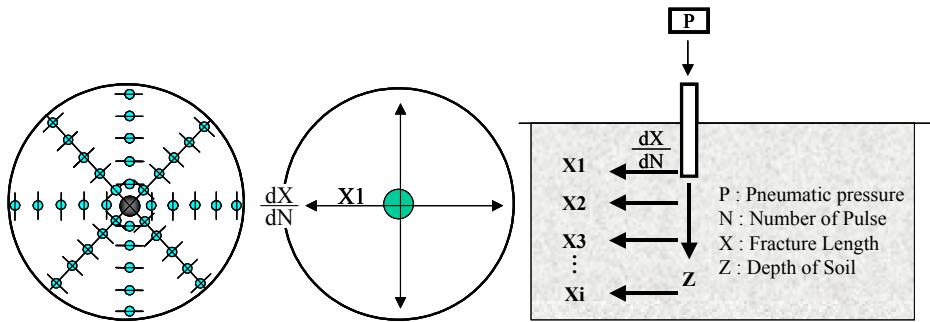


Figure 5-17. Diagram describing the pneumatic fracturing and measurement

그리고 주어진 압력방향에 대한 결리 길이뿐만 아니라 결리폭을 조사하기 위하여 일정 압력에 도달한 후 Fig. 5-18 좌측에 보이는 위치에서 직경 2cm 원형토양시료 채취기를 이용하여 토양시료를 채취하여 결리 생성 깊이의 용적밀도를 조사함으로써 결리의 폭을 추정하였다.

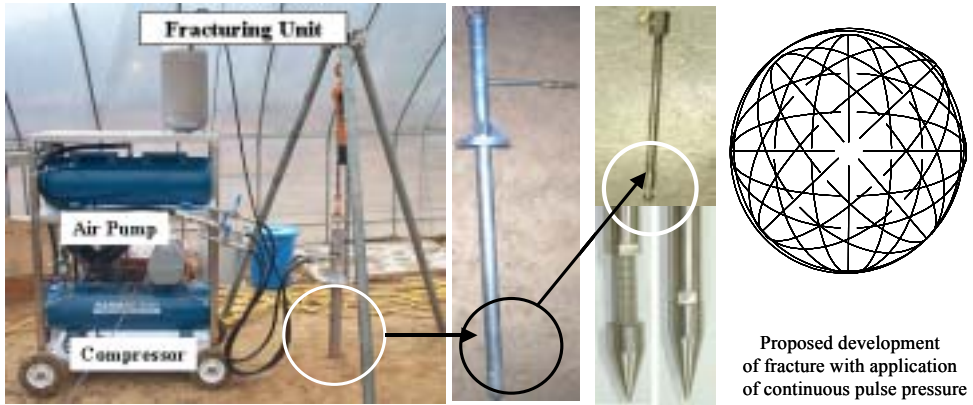


Figure 5-18. Pictures of pneumatic fracturing and their components. Contour represents the expected cracks developed by the given pressure on the depth.

실험실에서 아크릴 칼럼을 이용하여 Fig. 5-19와 같이 길이 83cm에 직경 10cm인 Acryl Column에 내부그리우팅(grouting)을 한 후 다시 토양을 83cm 높이로 충전하여 지표면으로부터 물을 가하여 BD가 1.4 g/cm^3 에 도달하도록 안정화 시킨 후 조사를 실시하였다. 한편 이와 같이 준비한 Acryl column내의 토양수분 함량이 10%가 되었을 때 압력펌프를 이용하여 5 bar로 압력을 주입시켜 column 바닥에 도달하는 평형압력과 도달시간을 측정하였다.

그리고 다음 단계로 직경 1mm의 구멍이 1개, 2개, 3개인 원형블록 압축공기 주입관을 설치하여 5bar의 압력으로 5회 분사 후 압축공기 주입관을 제거한 다음 압력펌프를 이용하여 처음과 동일하게 5bar로 압력을 주입시켜 column 바닥에 도달하는 평형압력 도달시간을 측정한다. 이와 같이 원형블록 압축공기 주입관 구멍의 수와 분사횟수를 달리 하여 측정한 평형압력도달시간으로 토양 내 결리 생성 여부를 파악하였다.



Figure 5-19. Pictures showing the components to test the fracture of soil at laboratory scale.

그리고 파쇄관에 사용되는 파쇄공기주입공에 대한 압력 전달효과를 측정하기 위하여 Fig. 5-20과 같은 길이 1.5 m 폭 30 cm, 높이 50 cm의 수조에 물을 채운 후 1, 3, 5bar에서 1공, 2공, 3공의 파쇄주입공의 성능을 조사하였으며 한편 각각의 주입공의 직경을 1, 2, 3 mm로 나누어 조사하였다.



1bar	1 hole Distance : 5cm	2 hole Distance : 7cm	3 hole Distance : 8cm
3bar	1 hole Distance : 12cm	2 hole Distance : 13cm	3 hole Distance : 13cm
5bar	1 hole Distance : 14cm	2 hole Distance : 15cm	3 hole Distance : 15cm

Figure 5-20. Picture of testing the effective distance for the variable air pressures and number of holes.

나. 토양 내 압력전달 특성

압력별 유속변이의 특성 실험과 동일한 토양으로 Grouting 처리한 직경이 6cm인 Acryl Column을 이용해서 sandy loam과 particle size를 2~0.71mm, 0.71~0.25mm, 0.25mm<로 달리한 토양을 각각 25, 50, 75, 100cm 길이로 채운 후 (BD 1.35) 압력펌프를 이용하여 1, 2, 3, 4, 5bar로 압력을 전환시켜 가면서 column 바닥에 도달하는 평형압력과 도달시간을 조사하였다 (Fig. 5-21).



Figure 5-21. Soil column used to measure the air permeability under the saturated condition.

다. 용액 추출 실험

직경 60 cm, 길이 80 cm PVC 원통에 풍건한 농장 표층토(Top Soil)를 바닥면으로부터 60 cm 높이까지 BD 1.35로 충진한 다음 중심에 침출수 포집관정(포집창 원형파이프)을 설치하고 통 외곽에 처리수 주입관을 설치한다. 처리수 주입봉은 처음에는 4개만 대칭으로 설치하고 주입관을 최대 8개까지 설치하여 조사하였다 (Fig. 5-22).

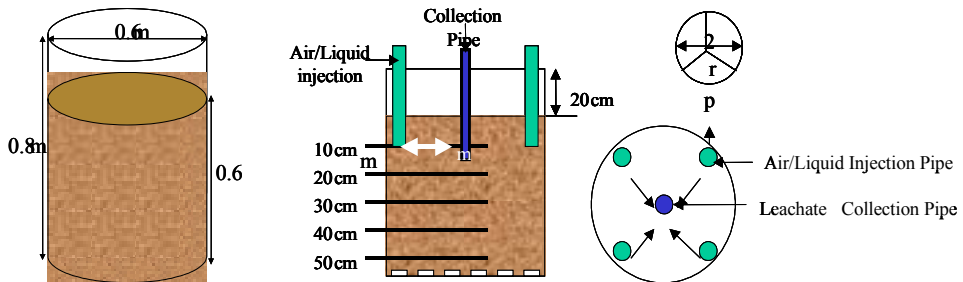


Figure 5-22. Description of method to measure the leachate flow and air spray direction

각각의 주입관 설치수에 따른 분사각을 추정한다. 이는 Fig. 5-22에서 보는 바와 같이 주입관 원주($2\pi r$)를 3 등분하여 1/3에 해당하는 부분에 분사공(Spray Hole)을 만드는 경우를 기준으로 하여 환산하고 펌프로부터 주입관에 가해지는 압력에 대한 분사공 크기, 공수에 따른 분사 거리 등을 조사하여 추정하였다. 그리고 유체흐름의 속도($q/\theta v$)를 조사하여 이를 기준하여 포집관(collection Pipe)에 도달하는 시간 및 유량 등도 환산하나 주입관은 실제 현장에서 적용할 것을 전제로 내경 1cm 정도로 하였다. 따라서 원주는 $2*3.148*1 =$

6.296 cm 중 1/3에 해당하는 원주(내각 120°)에 분사공을 만들었다. 분사공 직경은 압력에 따른 분사력과 직접적인 관련이 있어 가해진 압력 하에서 분사공을 통해 빠져나가는 시간당 유출량을 환산하여 적용하였다. Fig.23에서는 용액통이 펌프에 연결되어 있는데 이는 압력이 통을 통과하면서 압력 차이에 따라 용액을 분사공 쪽으로 밀어내도록 고안하였다 (예: Aspirator 원리 이용).

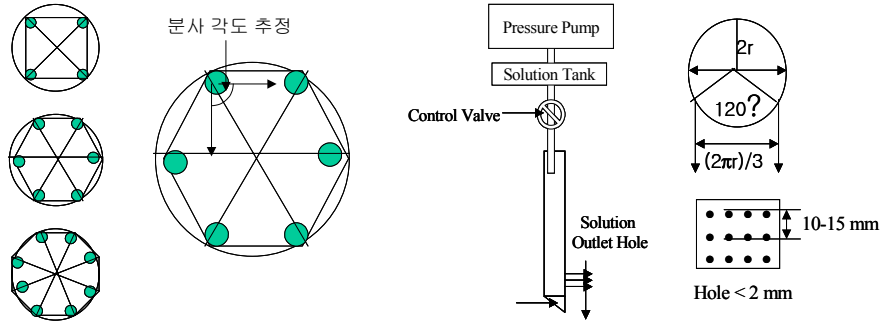


Fig. 5-23 Proposed application diagram of air-liquid injection mode based on the angle of spray in soil matrix,

그리고 유체흐름의 속도($q/\theta v$)를 조사하여 이를 기준하여 포집관 (collection Pipe)에 도달하는 시간 및 유량 등도 환산한 후 주입관은 실제 현장에서 적용할 것을 전제로 내경 1cm 정도로 계획하였다. 따라서 원주는 $2 \times 3.148 \times 1 = 6.296$ cm 중 1/3에 해당하는 원주(내각 120°)에 분사공을 만들었으며 분사공 직경은 압력에 따른 분사력과 직접적인 관련이 있어 가해진 압력 하에서 분사공을 통해 빠져나가는 시간당 유출량을 환산하였다. Fig. 5-23에서 용액통이 펌프에 연결돼 있는데 이는 압력이 통을 통과하면서 압력 차이에 따라 용액을 분사공 쪽으로 밀어내도록 밸브를 사용하였다. 그리고 주입관 파이프는 10 cm 처리 후 다음 10cm 깊이로 이동하여 50 cm 깊이까지 처리하여 조사하였으며 처리수 (0.1 N KCl) 주입통에 연결되는 펌프의 압력은 최소 2bar에서 시작. solution injection pipe는 1번 실험에서 효율이 가장 좋은 hole type을 이용. 각각의 solution injection pipe 상단에 regulator를 설치하여 압력을 조절하였다. 그리고 중앙에 위치한 포집관정으로 유입되는 침출수는 vacuum 펌프를 이용해서 빨아내며 이때 일정 시간 간격별로 포집된 양을 기록하고 용출수의 pH, EC, Cl 농도 변화 조사하였다.

4. 실험결과

본 실험에 사용된 토양은 충남대학교 농업생명과학대학 농장의 토양을 선택하였다. 본 토양의 시료채취 지점은 객토 후 작물재배가 거의 이루어지지 않은 지역이다. 토양은 표층에서 30cm 깊이까지 시료를 채취하여 풍건 후 2mm체를 통과시키고 사분하여 분석 및 실험에 이용하였다. 토양분석은 농업기술연구소(1988)의 토양화학 분석법에 준하여 실험을 실시하였다. 이때 토성(soil texture)은 Sodium hexametaphosphate용액에 토양을 분산시킨 후 Hydrometer를 이용해 측정하였으며, pH와 전기전도도(EC) 분석은 물 1:5 용출법, CEC는 Ammonium acetate법, 유기물함량(Organic matter)은 Wakley Black법에 의해 각각을 분석하였다.

Table 5-4. Physico-chemical properties of the soil used in this study.

pH	EC (ds/m)	OM (%)	CEC (cmol _c /kg)	particle size distribution(%)			Texture
				Clay	Silt	Sand	
5.79	0.09	1.60	4.13	15	9.5	75.5	Sandy loam

각 압력별 토양과쇄 특성을 10cm 깊이에 노즐을 설치한 전후의 지표면상의 균열 상태로 비교한 결과 처리 후 표면에 결리가 증가되었음을 육안으로 확인할 수 있었으며, 지표면으로부터 20cm까지의 5cm 간격으로 토양시료를 채취하여 용적밀도를 조사한 결과는 Pneumatic Fracturing 처리 전보다 처리 후 용적밀도가 20 cm 깊이에서 약 0.17 g cm^{-3} 정도 낮아졌으며 PF 처리효과는 폭기지점으로부터 멀어짐에 따라 효과가 떨어짐을 알 수 있었다. 또한 Fig. 5-24은 PF가 처리된 깊이 20cm의 균열된 토양시료를 채취하여 Air Permeability 모의 실험을 수행한 상대확산도(D/D₀:the relative diffusivity)를 0.4, 0.45, 0.5, 0.6의 수치를 적용하여 조사한 결과다.

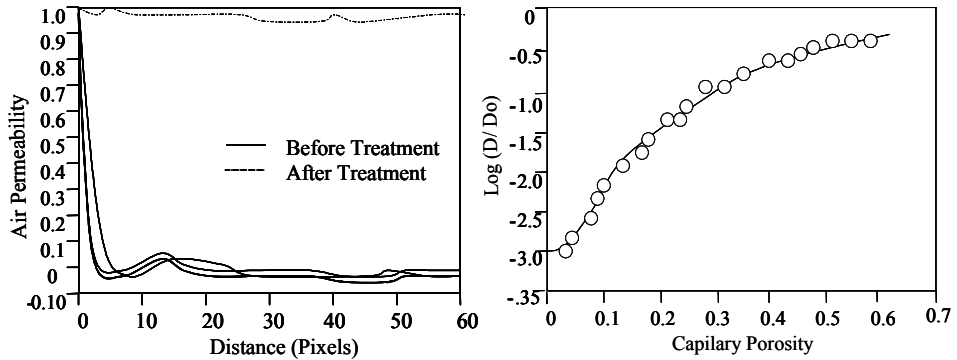


Figure 5-24. Air permeability and relative diffusivity influenced by cracks developed pneumatic fracturing

가. 토양의 압력전달 변화

Fig. 5-25는 압력의 세기와 토주 길이에 따른 평형압력과 평형압력 도달시간을 알아보기 위해 압력을 1, 2, 3, 4, 5bar로 조절하고 토주의 길이를 25, 50, 75, 100cm 으로 달리하였을 때 평형압력 도달시간을 나타낸 그래프이다. 왼쪽은 압력의 변화에 따른 각 토주의 평형압력 도달시간을 나타낸 것이고 오른쪽은 토주의 길이에 따른 각 압력별 평형압력 도달 시간을 나타낸 것이다. 각 압력 변화별 평형압력 도달시간을 보면 각 토주의 압력별 평형압력 도달시간은 압력이 클수록 짧아지며, 토주의 길이에 따른 평형압력 도달시간을 보면 토주의 길이가 길수록 도달시간이 길어지고 토주의 길이가 작으면 평형압력 도달시간이 감소됨을 알 수 있다.

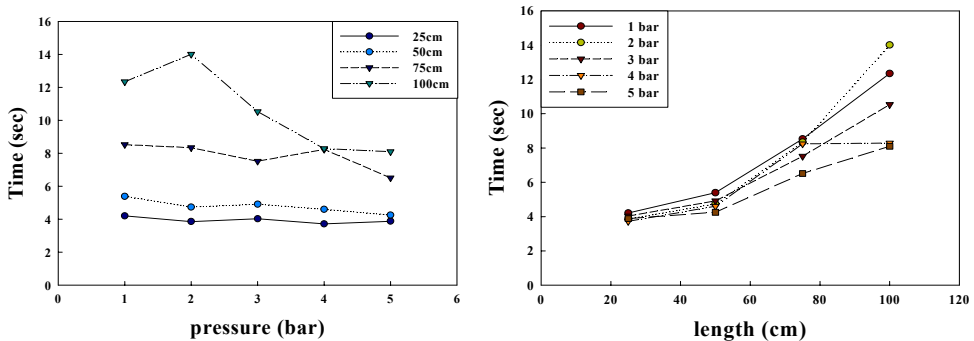


Figure 5-25. Time to reach the initial pressure at the outlet of the column

나. 입경(Particle size)에 따른 압력전달 변화

Particle size를 2~0.71mm, 0.71~0.25mm, 0.25mm<등 3가지로 나누어 soil column에 충전시켜 입자 크기에 따른 평형압력의 도달시간 차이에 대하여 알아보았다. Fig. 5-26은 particle size가 2~0.71mm인 입자로 충전시킨 soil column의 변화를 알아본 것으로 압력의 변화에 따른 각 토주의 평형압력 도달시간은 큰 차이가 나지 않았으며 토주의 길이에 따른 각 압력의 평형압력 도달시간도 거의 일정하므로 공기유통이 원활할 것으로 판단된다.

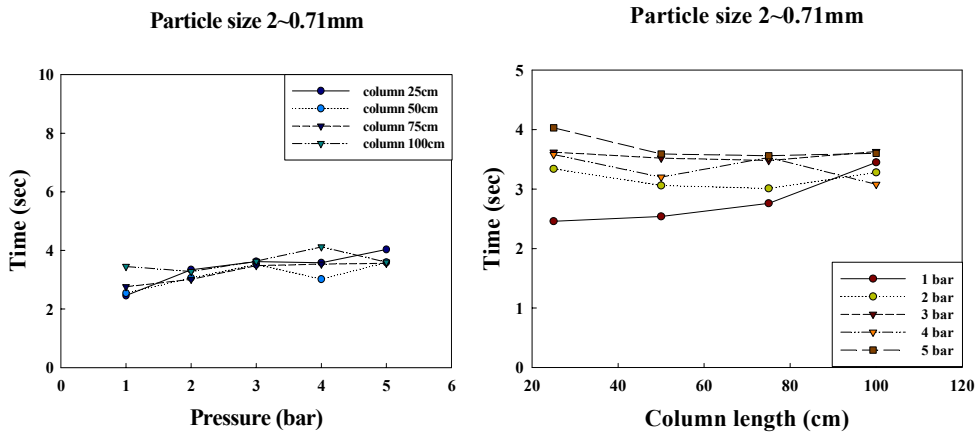


Figure 5-26. Time to reach the initial pressure at the outlet of the column

Fig. 5-27은 0.75~0.25mm의 particle size를 갖는 토양의 평형압력 도달에 대한 그래프이다. 2~0.71mm에 비해 size가 작기 때문에 각각의 압력과 토주의 길이에 대한 평형압력 도달시간의 변화가 Fig 5-26보다 잘 나타나고 있다. 압력이 작을 때 보다 압력이 클 때 각 토주의 평형압력 도달시간이 짧아지는 것을 왼쪽의 그래프에서 확인 할 수 있었고 토주의 길이를 달리 하였을 때 짧은 토주에서의 도달시간이 더 빠름을 알 수 있었다.

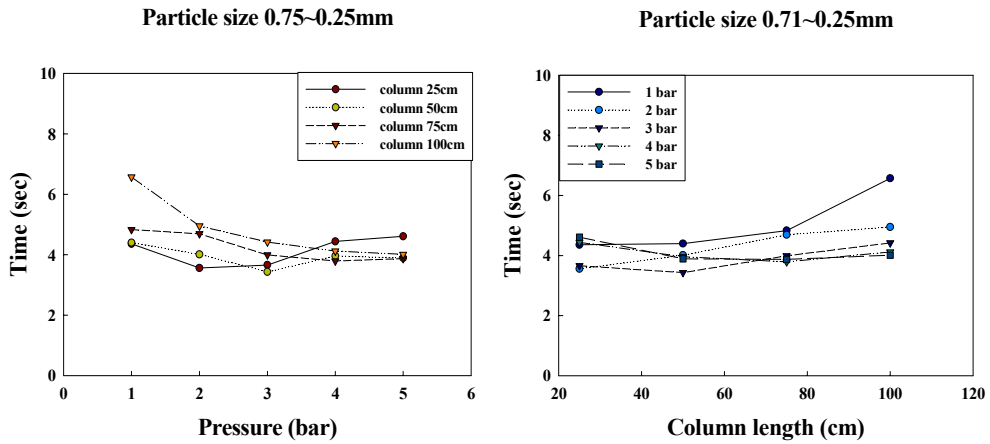


Figure 5-27. Time to reach the initial pressure at the outlet of the column (0.71 ~ 0.25mm).

입경이 0.25mm이하인 soil column에서는 변화를 살펴보면 압력변화에 따른 각 토주의 평형압력 도달시간은 압력이 커질수록 평형압력 도달시간이 길어졌으며 토주의 길이에 따른 각 압력의 평형압력 도달시간은 토주의 길이가 길수록 도달시간이 길어짐을 확연히 알 수 있었다. 이는 앞의 결과에서 알 수 있는 압력이 커질수록 평형압력 도달시간이 짧아지는 결과에 반대하는데 시간이 지남에 따라 미세한 입자들이 공기압에 의해 packing이 되어 오히려 시간이 길어진 것으로 생각된다.

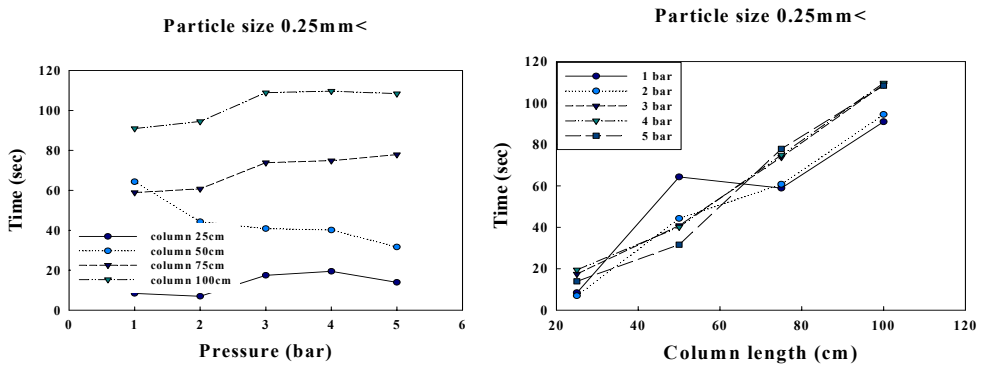


Figure 5-28. Time to reach the initial pressure at the outlet of the column (0.25mm <).

다. 압력별 유속변이 특성-토주의 길이에 따른 용출 속도와 EC 변화

토주의 길이가 12.5cm인 soil column에 EC를 5ds/m로 맞춘 KCl 용액의 수두를 달리 하고 5bar의 압력으로 공기를 밀어주어 각각의 높이에서 1cm당

내려오는 속도를 측정하였다. 수두가 12.5cm인 soil column에서는 일정한 경향을 찾아보기 힘들고 25cm에서는 5cm지점부터 유속이 비슷해지는 경향을 보이고 있다. 수두가 37.5cm의 soil column에서는 15cm 지점에서부터 유속이 감소해지다가 24cm지점에서부터 일정해짐을 볼 수 있다.

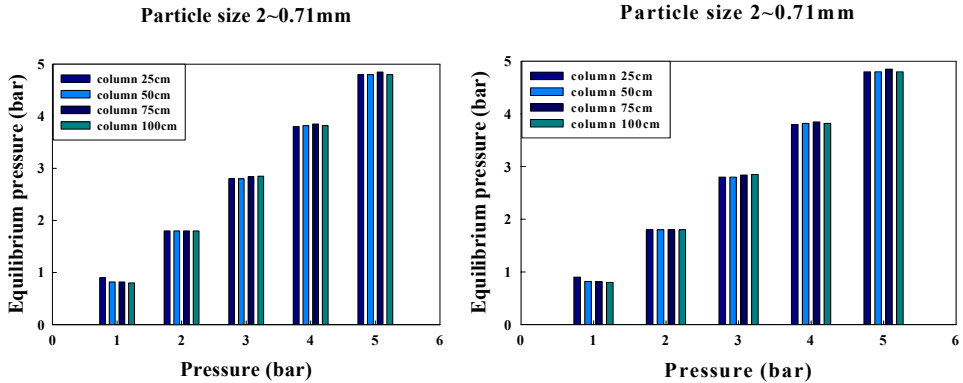


Figure 5-29. Pressure variance measured at the outlet to estimated the kinetic of pressure reduction.

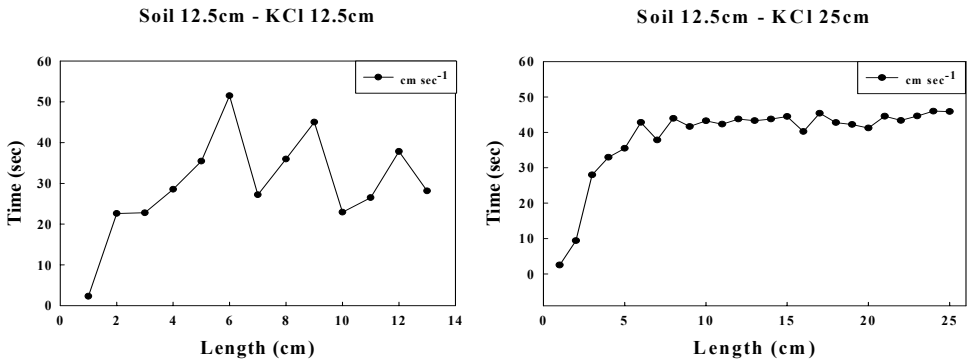


Figure 5-30. Elution time and patterns of effluent for different length of the path of solution.

Fig. 5-31은 각 soil column의 pore volume별 EC변화에 대한 그래프이다. 각 soil column은 증류수에 saturation을 한 후에 KCl 용출실험을 하였다. 각 그래프를 살펴보면 1pore volume에서 2pore volume 사이에 K⁺ 이온이 토양에 흡착되는 것으로 알 수 있다. 이는 KCl을 이용하여 중금속 흡착을 제거할 경우 최대 KCl 투입량을 결정할 수 있다.

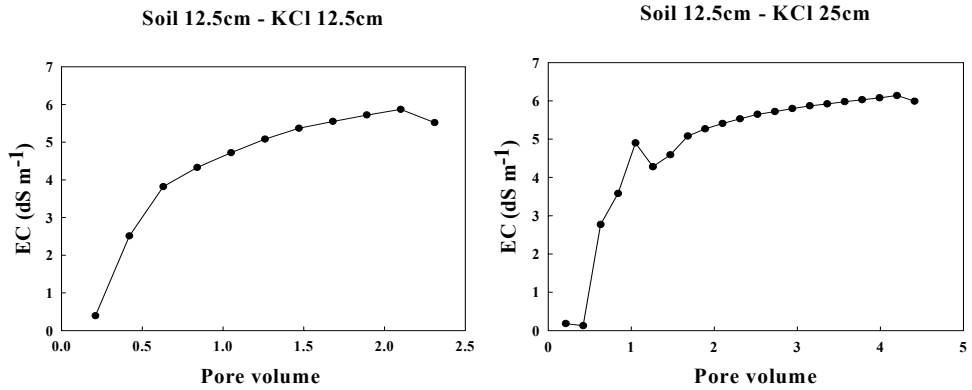


Figure 5-31. Elution time and patterns of effluent for different length of the path of solution

라. 토양 내 결리 생성 특성

Fig. 5-32는 압축공기주입관의 hole 개수와 밸브 개폐 수에 따른 평형 압력 도달시간의 차이에 관한 그래프이다. hole의 개수에 따른 차이를 보면 2hole unit과 3hole unit사이엔 큰 차이가 없다. 그러나 개폐 횟수에 따른 효율을 보면 hole의 개수에 따라 차이가 나는 것을 볼 수 있다. 2hole unit의 경우 5회 개폐 후 18.14% 압력 도달시간이 빨라지고 10회 개폐 후에는 18.97% 빨라진다.

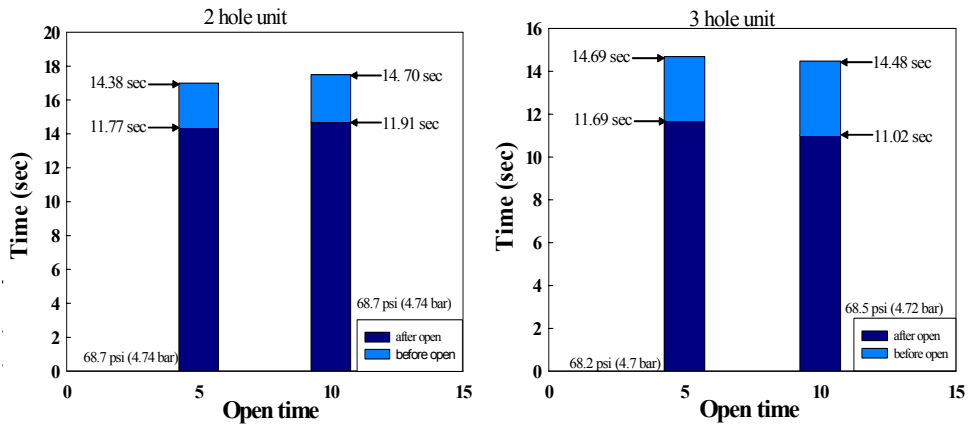


Figure 5-32. Fracture development patterns influenced by different air pressure and number of pulses

3hole unit의 경우엔 5회 개폐 후 20.44% 빨라지고 10회 개폐 후에는

23.87% 압력도달시간이 빨라진 것으로 나타났다. hole의 개수에 따른 차이는 크지 않지만 밸브의 개폐시 3hole unit의 효율이 높고 각 unit에서 5회 개폐보다 10회개폐시 평형압력 도달시간이 더 빨라짐을 알 수 있다.

5. 결론

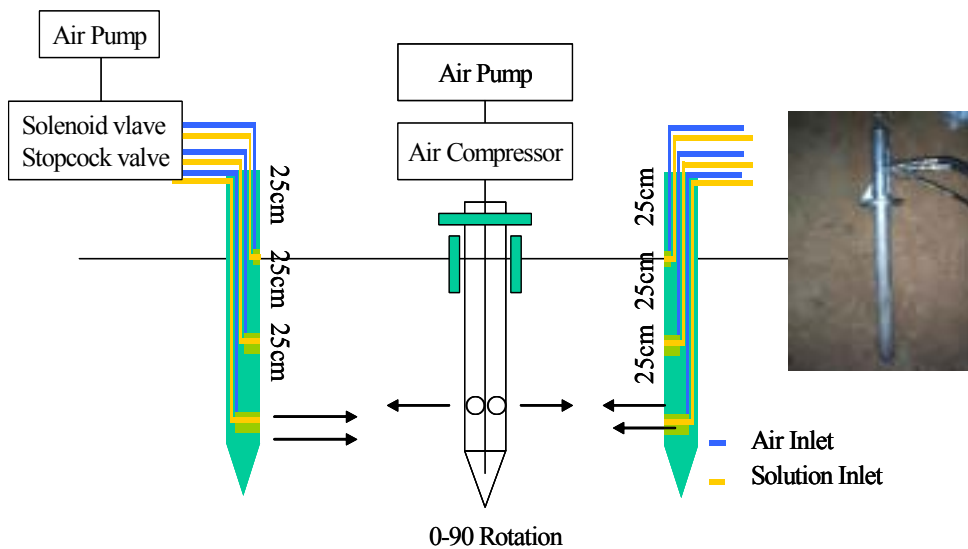
각 토주의 길이와 압력 변화에 따라 평형압력 도달시간을 보면 sandy loam의 경우 토주의 길이가 짧을수록 그리고 압력이 클수록 짧아짐을 알 수 있다. particle size를 달리 한 경우 2~0.71mm는 압력과 토주의 길이에 상관없이 거의 일정했으며 0.71~0.25mm에서는 sandy loam과 동일한 경향을 알 수 있었다. 그러나 0.25mm<는 압력이 커질수록 평형압력 도달시간이 길어졌으며 토주의 길이에 따른 각 압력의 평형압력 도달시간은 토주의 길이가 길수록 도달시간이 길어짐을 알 수 있었다

Particle size가 0.25mm이하에서는 토주의 길이가 길어질수록 각 압력에서의 평형압력이 작아지는 것을 알 수 있었다. 또한 particle size에 상관없이 1bar에서는 평형압력이 토주의 길이가 짧을수록 높게 나타남을 알 수 있었다.

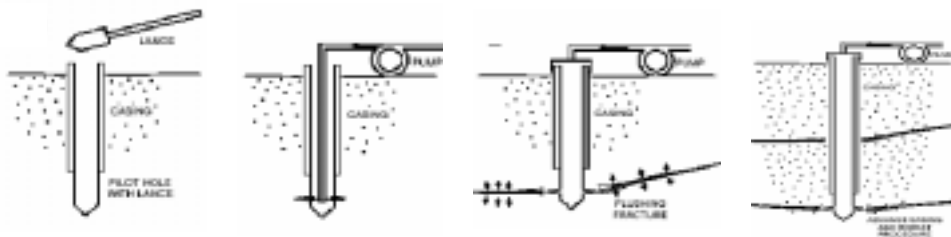
각 토주의 수분 평형 이동에서는 수두가 12.5cm인 soil column에서는 수두가 짧아 일정한 경향을 찾아보기 힘들고 25cm에서는 5cm지점부터 유속이 비슷해지는 경향을 보이고 있다. 수두가 37.5cm의 soil column에서는 15cm 지점에서부터 유속이 감소해지다가 24cm지점에서부터 일정해짐을 볼 수 있다.

KCl용출에 따른 soil column의 pore volume별 EC변화에서는 1pore volume에서 2pore volume 사이에 K⁺ 이온이 토양에 흡착되는 것으로 알 수 있다.

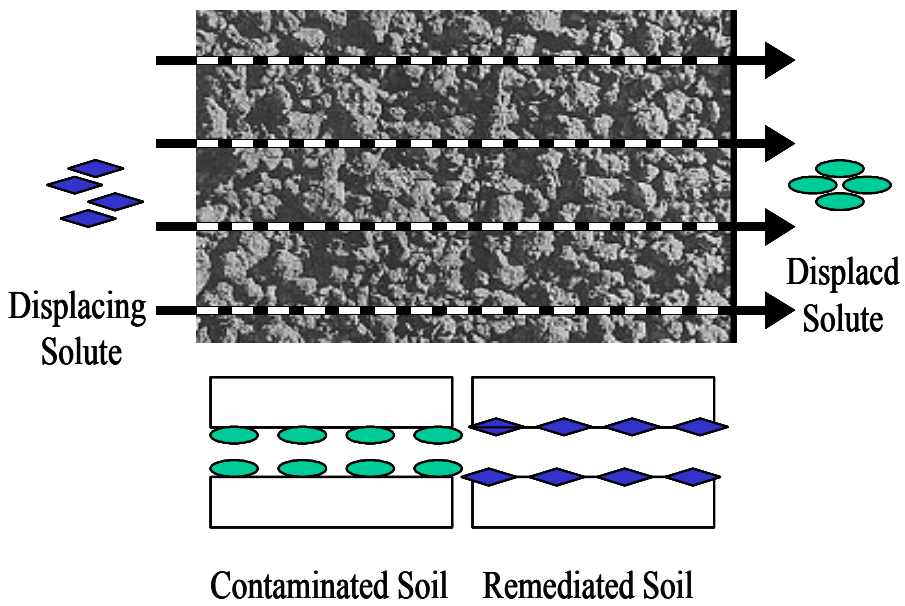
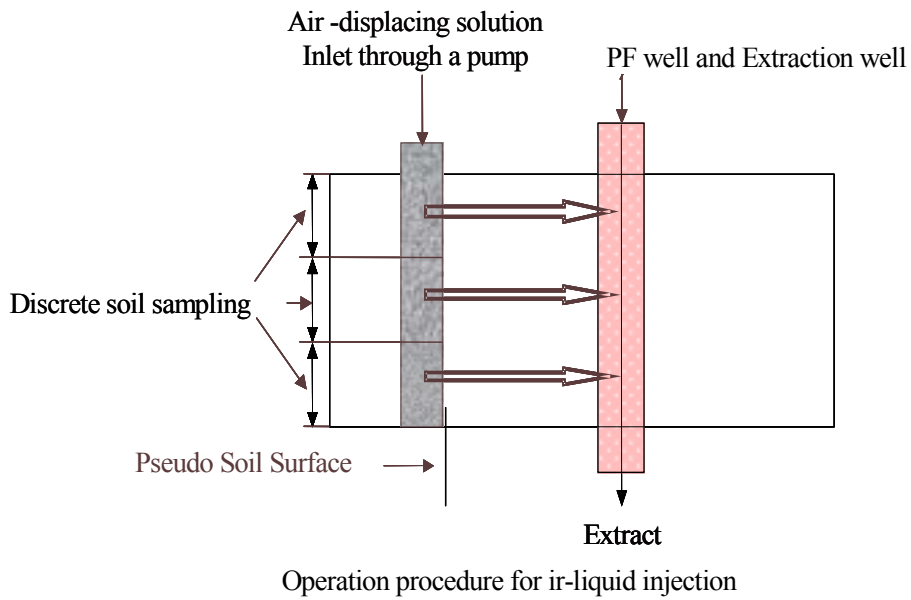
2 hole unit과 3 hole unit사이의 평형압력은 큰 차이가 없었으며 2 hole unit의 경우 5회 개폐 후 18.14% 압력 도달시간이 빨라지고 10회 개폐 후에는 18.97% 빨라진다. 3 hole unit의 경우엔 5회 개폐 후 20.44% 빨라지고 10회 개폐 후에는 23.87% 압력도달시간이 빨라진 것으로 나타났다.



4 Injectors per one pump-Fringe Connection-Pressurized Vinyl Hose



Procedures to develop the cracks by PF



Remediation mechanism by displacing solution

6. 참고문헌

김이열. 1999. 시설재배 선도농가 우수 토양관리 사례연구 시험연구사업보고서. 농업과학기술원 농업환경부편

American Petroleum Institute, 1995. Petroleum-Contaminated Low Permeability Soil: Hydrocarbon Distribution Processes, Exposure Pathways and In Situ Remediation Technologies. Health and Environmental Sciences Dept. Publication No. 4631.

Anderson, D. B., B. M. Peyton, J. L. Liskowitz, C. Fitzgerald, and J. R. Schuring, 1994. "Enhancing In Situ Bioremediation with Pneumatic Fracturing," In-Situ and On-Site Bioreclamation: The Third International Symposium Proceedings, San Diego, California, April 24-27, 1994, PNL-SA-24717.

Baker, E. and B. Leach, 1995. "Soil Fracturing Cracks Soil Remediation Barriers," Environmental Solutions, March, pp. 26-27.

Frank, U., 1994. "U.S. Environmental Protection Agency's Superfund Innovative Technology Evaluation of Pneumatic Fracturing Extraction", Journal of Air Waste Management, 44(10), 1219-23.

Keffer, E. B., J. J. Liskowitz, and C. D. Fitzgerald, 1996. "The Effect of Pneumatic Fracturing When Applied to Ground Water Aquifers," presented at the Sixth West Coast Conference on Contaminated Soil and Ground Water, March.

Leach, B., 1995. "New Tool Fractures Subsurface in One Step, Soils, January-February.

Mack, J. P. and H. N. Apsan, 1993. "Using Pneumatic Fracturing Extraction to Achieve Regulatory Compliance and Enhance VOC Removal from Low Permeability Formations," Remediation, 3(7), 309-326.

Mackie, M. E. and S. B. Gelb, 1993. "Characterization and Impact of Local Hydrogeologic Conditions at a Chlorinated Solvent DNAPL Site in Central New Jersey," *Journal of Environmental Health*, 56(3), 842-843.

Schuring, J. R., V. Jurka, and P. C. Chan 1992. "Pneumatic Fracturing to Remove VOCs," *Remediation*, Winter 1991/92, 51-68.

Schuring, J. R., P. C. Chan, and T. M. Boland 1995. "Using Pneumatic Fracturing for In-Situ Remediation of Contaminated Sites," *Remediation*, 5 (2), 77-90.

Schuring, J. R. and P. C. Chan 1992. Removal of Contaminants from the Vadose Zone by Pneumatic Fracturing, New Jersey Institute of Technology, Newark, PB92-161207, prepared for the U.S. Geological Survey.

Siegrist, R. L., N. E. Korte, M. T. Muck, D. R. Smuin, A. D. Laase, O. R. West, D. T. Davenport, and J. Walker 1995. "Field Evaluation of Subsurface Manipulation by Fracturing, Permeation Dispersal, and Horizontal Well Recirculation Using Unconfined Test Cells," presented at the National Ground Water Association Annual Educational Conference, Indianapolis, October.

Siegrist, R. L. and K. S. Lowe, 1995. In Situ Remediation of DNAPL Compounds in Low Permeability Media, an interim report of the American Petroleum Industry and the U.S. Department of Energy (DOE) at the Oak Ridge National Laboratory, TN and Grand Junction, CO.

U.S. DOE, Office of Science and Technology, 1994. Innovation Investment Area, a Technology Summary, DOE/EM-0146P.

U.S. DOE, Office of Science and Technology, 1995. Six-Phase Soil Heating, an Innovative Technology Summary Report, DOE/EM-0272.

U.S. DOE, Office of Science and Technology, 1996. In Situ Enhanced Soil

Mixing, an Innovative Technology Summary Report, DOE/EM-0289.

U.S. DOE, Office of Science and Technology, 1996. In Situ Remediation of DNAPL Compounds in Low Permeability Media: Transport/Fate, Treatment, and Risk Reduction, a joint project report containing 16 focus papers authored by national experts, in press.

U.S. EPA, 1995. In Situ Remediation Technology Status Report: Hydraulic and Pneumatic Fracturing, EPA/542/K-94/005.

U.S. EPA, Office of Research and Development, 1994. Alternative Methods for Fluid Delivery and Recovery, EPA/625/R94/003.

U.S. EPA, 1993a, Hydraulic Fracturing Technology, an Application Analysis and Technology Evaluation Report, EPA/540/R-93/505.

U.S. EPA, 1993b. Accutech Pneumatic Fracturing Extraction and Hot Gas Injection, Phase 1, an Applications Analysis Report, EPA/540/AR-93/509.

제 6 절 지하수 오염 복원기술 개발

1. 광촉매 산화기술

가. 연구배경

급속한 산업화와 과학기술의 발달에 따라 여러 종류의 화학물질이 새로이 합성되고, 대량생산 및 유통되면서 수계의 환경오염 부하량은 매우 커졌으며, 농업에서도 영농 구조가 화학화, 기계화되면서 비료, 농약 그리고 제초제 사용의 증가와 축산물의 수요 증가에 따른 축산 폐기물의 증가는 하천 분류 뿐만 아니라 농업용수원으로서 중요한 지천까지도 오염되어 농업용수의 보전이 시급한 실정이다. 지난 수년간 이러한 유해화학물질을 제거하기 위한 공정개발과 연구가 이루어져 왔다. 이러한 연구의 일환으로 최근 처리효율이 높고 2차 오염을 유발하지 않으며 경제성이 뛰어난 광촉매 처리법의 연구개발이 급속하게 진행되어 왔다. 광촉매처리법은 광촉매로서 주로 이산화티탄을 사용하며, 이 광촉매에 bandgap energy 이상의 빛에너지를 조사할 때 전자와 정공이 발생하고, 전자와 정공에 의해 생성된 OH radical의 강한 산화력에 의해 촉매표면에 흡착된 유기물을 산화분해하는 방법이다. 특히 광촉매인 TiO_2 분말을 이용한 연구가 각 분야에서 활발히 연구되었으나 광촉매의 회수가 어려워 실제 공정에 적용시키기는 어려움이 있었다. 이러한 문제점을 극복하기 위해 광촉매를 지지체에 고정화시키기 위한 방법들이 제안되었고, 따라서 다양한 분야에서 광촉매가 적용 가능하게 되었다.

본 연구에서는 농업 환경오염 복원 기술 중의 하나로써 광촉매기술의 적용가능성을 평가하고, 실험인자에 따른 처리 효율을 비교함으로써 최적 운전조건을 도출하고자 하였다. 여기서는 여러 고급 산화법(AOP) 중에서 UV/ TiO_2 시스템을 고려하였으며, 보완적으로 UV/ TiO_2 / H_2O_2 시스템을 적용하였다. 이 시스템은 UV와 광촉매를 이용하여 강력한 산화제인 OH 라디칼을 만들어 처리대상 폐수 혹은 오염된 농업용수에 함유된 유기화합물을 산화시켜 최종적으로 CO_2 와 H_2O 로 분해시키는 방법이다. 이 방법은 기존의 고도 산화법과는 달리 슬러지가 발생하지 않으며, 고농도의 폐수에도 적용이 가능하다는 장점을 가지고 있다.

일반적으로, 광촉매인 TiO_2 를 고정시킨 반응기를 이용하는 경우가 많은데, 이는 고농도의 난분해성 물질이 함유된 처리대상에는 적용하기 힘들며, 처리

속도가 slurry 형태의 시스템보다 상대적으로 느리다. 따라서 본 연구에서는 기존의 광촉매 고정화 기술을 이용한 시스템이 아닌 광촉매를 현탁시킨 상태로 오염물질을 처리하는 시스템을 이용하였다. 광촉매를 현탁시켜 사용할 경우 처리대상 폐수와 함께 광촉매가 흐르므로 더 많은 UV가 조사될 수 있어 반응효율이 훨씬 더 뛰어나다고 할 수 있다. 본 연구에서는 농업용수로 이용되는 수원이 오염되었을 경우에 대비하여 광촉매 처리기술을 적용하여 보다 경제적인 처리기술을 개발하고자 하였으며, 적합한 처리수질을 얻기 위해 최적 광촉매 투입량과 UV 접촉시간 및 H₂O₂ 투입의 필요성 등을 결정하고자 하였다.

나. 이론

분말 이산화티타늄(TiO₂)을 이용한 광촉매반응은 고도 산화처리기술(AOT)의 한 종류로서 물 또는 폐수에 함유되어 있는 유기물(organic chemicals), 박테리아, 그리고 금속이온 등을 동시에 처리할 수 있는 수처리기술이다. 현재까지 일반적으로 사용되는 수처리 기술로는 미생물을 이용한 생물학적 처리기술과 여과, 응집, 침전 또는 흡착 등의 물리화학적 처리기술로 나눌수 있지만 이러한 기술들은 많은 양의 슬러지가 발생하거나 고가의 설비투자 또는 다량의 약품사용으로 인하여 설비비나 운전비가 비싸다는 단점이 있다. 또 생물학적 처리의 경우 난분해성 물질은 제거하기가 매우 어렵다. 따라서 이러한 문제들을 극복하기 위한 새로운 수처리 기술이 필요하며 이같은 관점에서 최근 고도산화처리기술(Advanced Oxidation Process)에 대해 많은 연구가 이루어지고 있다.

(1) 고도산화처리기술(AOP : Advanced Oxidation Processes)

고도산화처리기술은 일반적인 기존 산화공정에서 사용하는 산화제 보다 훨씬 더 강력한 산화력을 가지는 OH radical(산화 전위차 : 2.8V)을 반응기 중에 생성시켜 이 radical이 물에 함유되어 있는 유기화합물을 CO₂나 H₂O 또는 HCl 등의 무해한 화합물로 분해시키는 기술을 말한다. AOP 기술의 종류로는 오존이나 과산화수소에다 UV를 조사하는 방법, 철염(II)과 과산화수소를 이용하는 Fenton 산화법, 그리고 본 연구에서 다루게 될 TiO₂ 등 반도체 금속산화물과 UV를 이용한 광산화 기술 등이 있다. 자세히 분류하면 다음과 같다.

- ① 균일계 광분해 : H_2O_2 나 O_3 또는 복합산화제를 함유한 용액이 UV로 직접 광분해되며, 대개 거대 고리분자(macrycycle)이나 유기금속 착물과 같은 촉매가 사용된다.
- ② 불균일계 광분해 : 빛을 반응에너지로 전환하기 위해 반도체 현탁물(suspension)이 사용되며, 광촉매와 용액의 계면에 OH radical이 생성된다.
- ③ 방사분해 : x-선과 같은 고-에너지 방사선이 사용되며, 수중 방사선 반응과정에서 radical들이 생성된다.
- ④ 간접적 전기분해 : 빛이 차단된 전극용액 계면에서 H_2O_2 나 Fenton 시약과 같은 첨가제가 함유되고, OH^* 같은 radical 들이 생성된다.

위의 네가지로 분류된 AOP 기술 중에서 불균일계 광분해는 특히 유기성 오염물질의 산화, 무기성 오염물질의 환원 등의 환경관련 기술분야에서 다양한 잠재력과 실용성을 보여주고 있다.

(2) 불균일계 광촉매 분해(heterogeneous photolysis)

(가) 광촉매의 개요

촉매란 어떤 화학반응에서 자신은 변하지 않고 반응속도를 변화시키거나 또는 반응을 개시시키는 등의 역할을 수행하는 것이며, 광촉매란 촉매의 한 종류로서 촉매작용이 빛에너지를 받아 일어나는 것을 말한다. 대표적인 광촉매로는 ZnO , CdS , WO_3 , TiO_2 가 있으며, 이 중에서 이산화티타늄 (TiO_2)이 가장 활성이 좋다.

TiO_2 와 같은 물질을 반도체로 일컬어지는데 반도체란 전도체와 절연체의 중간 정도의 사이에 해당하는 전기전도성을 가지는 고형물질로서 두개의 분리된 energyband(저에너지 valenceband, 고에너지 conductionband)에 의해 특징 지워진다. 일반적인 설명에 앞서 몇 가지 용어 및 기초적인 사항을 설명 하겠다.

- ① "bandgap" : 원자가띠(valenceband)와 전도띠(conductionband) 사이의 에너지분리로서 전자가 거주하지 못하는 에너지레벨로 구성
- ② 빛 : 원자가띠에서 전도띠로 전자를 활성화시킴
- ③ 환경분야에 적용가능한 반도체들 : TiO_2 , strontium titanium trioxide, ZnO
- ④ TiO_2 에 대한 기초적인 이해
 - a. 높은 광전도도, 쉬운 이용성, 저독성, 저비용

- b. 세가지 결정체구조가 존재함 : rutile, anatase, brookite
- c. anatase 결정구조가 가장 높은 *OH 생성율을 보임
- d. TiO₂ bandgap energy level인 32eV 이상의 에너지 레벨을 가지는 photon에 조사될 때 광전도도를 나타낸다.
 - ⇒ bandgap energy를 극복하고 valenceband에서 conductionband로 전자를 활성화 할수 있는 photon energy 요구
- e. 파장은 387.5nm보다 단파장이 요구된다.
- f. 전자가 활성화될때 원자가결합부위에 정공 혹은 구멍이 생긴다.
 - 양전하로 충전된 효과를 보임

⑤ “electron-hole pair” : 전도띠의 (e-CB) 전자와 원자가 띠의 정공(h+ VB) 결합. 반도체 내의 electron-hole pair는 electron-hole pair가 없던 상태로 되돌아가려는 성향을 띤다. 왜냐하면 전자가 불안정하고 활성화된 상태이기 때문이다. 하지만, “bandgap”이 이 성향을 저지하면서 반도체 표면에서 반응에 참여시킨다.

(나) 광촉매의 반응원리

광촉매 반응(photocatalytic reaction)이란 자외선이 조사된 광촉매 표면에서 생성된 OH 라디칼, superoxide 라디칼 등의 강한 산화력에 의해 광촉매 표면에 흡착된 물질을 분해하는 반응을 말한다.

광촉매 반응은 크게 산화물 반도체를 이용하는 불균일계 광촉매 반응과 유기금속화합물을 이용하는 균일계 광촉매 반응으로 구분할 수 있다. 불균일계 광촉매 반응에서는 반응물이 촉매에 흡착되고 이들이 촉매표면에서 반응하며 생성물이 촉매로부터 탈착되는 단계를 거쳐 화학반응이 진행된다.

TiO₂의 광촉매 산화반응 메커니즘을 Fig.1에 나타내었다. Band-gap 에너지 이상의 빛에너지를 반도체에 조사하면 광자는 가전자대(valence band)로부터 전도대(conduction band)로 전자를 여기시키고 가전자대에 정공(positive hole)이라고 하는 electronic vacancy를 남긴다. 이 때 생성된 가전자대의 정공과 전도대의 전자는 TiO₂ 표면에 흡착된 물질들과 반응하게 된다. 광촉매 현상은 일반 촉매 현상과 같으나, 촉매로 사용되는 반도체 물질이 빛에 의해 여기(excitation)되어 생성되는 정공-전자쌍의 전하가 분리되고, 그 표면에서 이들이 각각 산화-환원되는 것으로 산화-환원반응 메커니즘(redox mechanism)이라 말

할 수 있다.

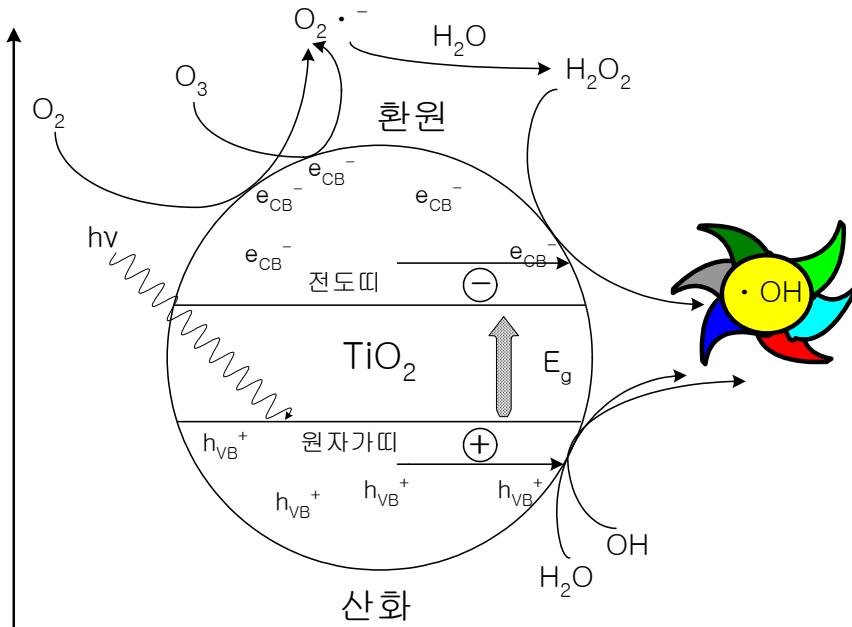
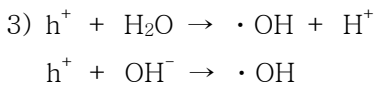
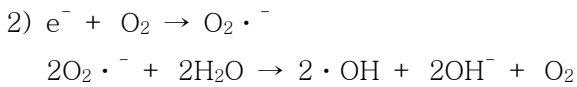


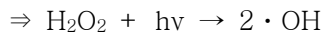
그림 296. 광촉매 산화-환원반응 메카니즘.



※ Oxidants 투입 :

- 용존산소가 부족한 고농도 폐수의 경우 OH 라디칼 형성 촉진

- 양·음전하를 균형있게 사용할 수 있도록 해줌



(일정량 이상의 H_2O_2 는 OH에 대한 scavenger로 작용함)

(다) 반도체 광촉매의 종류 및 광촉매 선정

광촉매에 사용할 수 있는 것으로는 Si, ZnS, SrTiO₃, SnO₂, WSe₂, Fe₂O₃, ZnO, CdS, WO₃, TiO₂가 있으며, 각 광촉매마다의 유기물 분해능력에는 큰 차이가 없다. ZnO는 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌의 분해에 탁월한 효과를 가지고 있다. 그러나 이산화티타늄은 자신이 빛을 받아도 변하지 않아 반영구적으로 사용이 가능한데, ZnO와 CdS는 자신이 빛을 흡수함으로써 촉매 자신이 빛에 분해되어 유해한 Zn, Cd이온을 발생하는 단점을 갖고 있다. 이산화티타늄은 모든 유기물을 산화시켜 이산화탄소와 물로 분해하지 만 WO₃는 특정물질에 대해서만 광촉매로서 효율이 좋고 그 외에는 효율이 이산화티타늄 만큼 좋지 않아 사용할 수 있는 영역이 매우 제한되어 있다.

이산화티타늄은 빛을 받아도 자신은 변화시키지 않아 반영구적으로 사용할 수 있으며, 염소(Cl₂)나 오존(O₃)보다 높은 산화력을 갖고 있어 강력한 살균력과 모든 유기물을 이산화탄소와 물로 분해할 수 있는 능력을 갖고 있다. 이와 같이 이산화티타늄 광촉매는 다른 어느 광촉매보다 뛰어난 성능을 갖고 있어 광촉매물질로는 이산화티타늄이 널리 사용되고 있다. TiO₂는 Degussa P-25와 같이 anatase와 rutile 가 혼합된 상품도 있지만, 각각을 개량한 것들도 사용되고 있다. Anatase의 띠틈 에너지(energy bandgap, 3.23 eV, 384 nm)와 rutile의 띠틈 에너지(3.02 eV, 411nm)는 계면에서 빛에 의해 높은 에너지의 정공을 생성하는데 유리하도록 원자가대 위치(valence band position)와 결합한다. 여하튼, 광촉매 반응에서 anatase가 rutile보다 우수하다. 왜냐하면 anatase의 전도대(conduction band) 위치가 전자를 포함하는 공액반응을 추진하는데 더 유리하다. 이 외에도 rutile은 광촉매 반응활성이 더 부족한데, 이는 e⁻-h⁺ 재결합 속도가 더 높고 O₂의 광흡착 용량이 더 낮기 때문이다. 또한, 광촉매 반응 중에 anatase 표면에 아주 안정된 peroxor들이 생성될 수 있으나 rutile 표면에는 그렇지 못하기 때문이다.

(표 1)은 수백 nm 크기의 massive form이나 콜로이드형 입자의 반도체의 띠틈(bandgap) 에너지이다. 입자크기를 작게 하면 띠틈(bandgap)에너지를 바꿔줄 수 있다. (표 1)의 반도체를 사용한 광촉매 반응은 대다수가 오히려 높은 bandgap 에너지를 지닌다. bandgap 에너지가 큰 반도체들은 일반적으로 광부식에 대해 더 안정하다. 많은 오염물질들 특히 유기 화학종의 산화에서는, 반도체/

전해질 계면에서 원자가대 위치가 TiO₂나 CdS의 예들처럼 오히려 양의 값이어야 한다는 결과가 되어 높은 전위가 요구된다.

표 1. 광촉매 연구에 적용되어온 반도체들.

material	bandgap energy/eV	material	bandgap energy/eV
Si	1.1	ZnO	3.2
TiO ₂ (rutile)	3.0	TiO ₂ (anatase)	3.2
WO ₃	2.7	CdS	2.4
ZnS	3.7	SrTiO ₃	3.4
SnO ₂	3.5	WSe ₂	1.2
Fe ₂ O ₃	2.2		

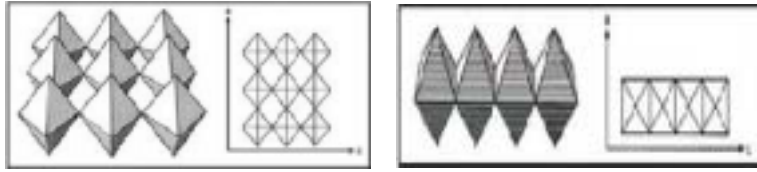
이 경우 빛으로 생성된 정공은 직접적으로 또는 중간생성물인 수산기의 생성을 통해 유기화합물 산화를 위한 에너지를 충분하게 지니게 될 것이다. 그럼에도 불구하고 (표 1)의 Si, CdS 및 ZnO 등과 같은 반도체들은 수용액 매질에서 오래도록 안정하지 못하다. 광산화 반응률도 또한 n-Si와 같이 좋지 못하다. 그래서 태양광 스펙트럼과 잘 연계되는 이물질특성과 관계된 개량기술의 긍정적 특성들이 이러한 단점에 의해 상쇄된다.

(라) TiO₂의 분체적 특성

TiO₂는 그 결정구조에 따라 Anatase와 Rutile 타입으로 구분한다. Anatase는 아래의 그림과 같이 결정단위와 결정단위가 꼭지점끼리 (점접촉) 연결되어 있는 결정모양이고, Rutile은 결정단위와 결정단위가 측면모서리끼리(선접촉) 연결되어 있는 결정모양이다.

따라서 Rutile이 Anatase에 비해 결정구조가 안정되어 있어 경도, 비중이 높다. 또한 결정구조의 차이에 의해 광학적 특성도 차이가 나며, 빛의 굴절정도가 달라 눈으로 볼 때의 색깔도 다르다.

과거에는 Anatase 타입이 Rutile에 비해 가격이 낮아 백색도료용으로 Anatase타입을 사용했으나 Anatase 타입이 Rutile 타입보다 OH 를 상대적으로 많이 만들어 도료에 함유돼 있는 수지 등을 분해하여 도막 이 하얗게 들뜨는 Chalking현상을 일으키므로 1940년 이래로 광촉매 활성이 작은 Rutile이 주류를 이루고 있다.



[Anatase : 결정간의 점접촉] [Rutile : 결정간의 선접촉]

그림 2. anatase 와 rutile 결정구조

Anatase 및 Rutile의 결정구조와 결정구조에 따른 물리적 차이는 다음과 같다.

표 2. Anatase, Rutile, Degussa P25의 결정구조 및 물리적 특성.

특 성	종 류	Anatase	Rutile	Degussa P25 TiO ₂
입자형태(SEM)		무정형	타원형	무정형
비표면적 (m ² /g, BET)		9.93	13.74	58.64
색		흑갈색, 노랑, 파랑	검정, 붉은갈색(굵은결정) 노랑(얇은결정)	흰 색
투 명 도		불투명	투명	불투명
결 정		Tetragonal	Tetragonal	
경 도		5.6 ~ 6	6 ~ 6.5	
줄 무 니 색		흰색	갈색	
비 중		3.8-3.9	4.2	
Bandgap Energy수		3.23eV	3.02eV	
사 용 처		광촉매재료	백색도료, 안료	

(마) 광촉매분해의 장점

수중의 유기오염물을 제거하는 최근 방법들로는 활성탄에 유기오염물을 흡착시켜 제거하는 활성탄 흡착법, 액체상을 기체상으로 변화시켜 제거하는 탈기법(Air stripping), 오존, 과산화수소를 사용하여 오염물을 산화시켜 제거하는 고급산화법(Advanced Oxidation Process : AOP) 등이 있다.

기존의 폐수처리법으로 처리한 폐수는 활성탄 찌꺼기를 매립, 소각 하면

서 2차오염이 발생하거나 고가의 화학물질을 투입하여야 하기 때문에 처리비용이 많이 들어갔다.

이산화티타늄 광촉매를 사용하여 폐수를 처리하면, 태양광으로 폐수를 처리할 수 있어 폐수처리를 위한 에너지 소비가 별도로 들어가지 않으며, 2차오염이 발생하지도 않고, 고가의 화학물질이 첨가되지도 않기 때문에 폐수처리에 있어 획기적인 방법이다.

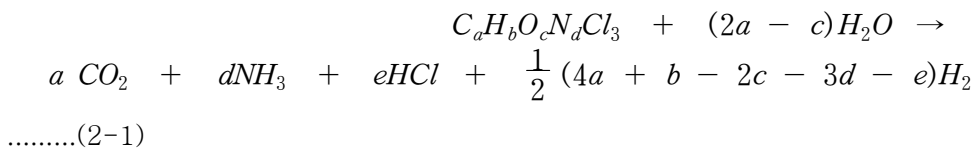
이렇게 획기적이고 좋은 방법이 아직 상업화가 본격적으로 이루어지지 않는 이유는 폐수처리가 기계의 부품을 교체하듯 쉽게 바꾸는 것이 아니라 수처리 시스템 중 일부분의 처리방식을 바꾸는 것이기 때문에 전후의 시스템을 고려해야 하고, 폐수의 성격에 따라 처리단계를 달리 하므로 적절한 단계에 적절한 시스템을 설치하는 것이 쉽지 않기 때문이다.

(3) 수중 유기화합물의 광촉매 분해반응

TiO₂계 광촉매 반응계에서의 수중 유기화합물 분해에 대한 주요인자를 살펴보았다.

(가) 수중 유기화합물의 광촉매 분해 단계

TiO₂계 광촉매 반응에 의한 유기화합물의 분해반응에서는 유기화합물들이 대부분 HCl, NH₃, CO₂, H₂ 등으로 완전하게 산화·무기화(mineralization)되는 것으로 나타났으며 전체 반응은 다음의 반응 아래와 같이 나타낼 수 있다.



광조사에 의해 생성된 전자와 정공은 다양한 반응경로를 통해 ·OH이나 반응성이 큰 radical을 생성한다.

수중 유기화합물 분해를 위한 광촉매 반응에서 가장 중요한 단계는 흡착된 H₂O나 OH⁻ 이온이 정공에 의해 산화되어 OH radical을 형성하는 단계로서, 이 OH radical은 유기화합물 산화의 중요한 산화종으로 간주된다. TiO₂같은 금속산화물 형태의 반도체가 수용액에 현탁되어 있을 경우, 반도체 표면의 OH나

H₂O 분자는 정공 포획제로 작용하며 OH radical로 전환되어 반도체의 표면에 흡착된다. H₂O와 접촉하는 TiO₂에 빛이 조사될 때 OH radical이 형성된다는 사실은 EPR(electrom paramagnetic resonance)에 의한 직접검출 또는 반응속도론적 간접해석으로 밝혀졌고, 이 OH radical은 화학적으로 광촉매 표면의 정공과 동일시되고 있다.

촉매 표면에서 정공 포획으로 생성된 OH radical은 용액으로 확산되기 전에 촉매표면에 부착된 물질과 일차적 산화작용을 일으키며, 용액 중으로 확산되면 산화제로 작용하게 된다. 전자-정공 재결합은 아주 빠르기 때문에 전자가 계면에서 이탈하려면 반응물질이 촉매표면에 미리 흡착되어 있어야 한다. 유기 화합물은 광촉매 산화에서 대부분 촉매에 흡착된 채 직접적으로 또는 표면 OH를 매체로 하여 간접적으로 정공포획제로 작용한다. 따라서 화학종의 흡착특성이나 흡착량은 광촉매 산화의 반응효율에 주요한 영향을 미친다.

(나) 유기화합물의 OH radical과의 반응

유기물질 및 빛으로 생성된 OH radical 사이의 반응은 다음의 네 경로가 가능하다.

- ① 흡착된 상태에서 두 화학종이 반응한다.
- ② 구속되지 않은 OH radical이 흡착된 유기화합물 분자와 반응한다.
- ③ 흡착된 OH radical이 촉매 표면에 도달한 자유로운 유기화합물 분자와 반응한다.
- ④ fluid phase에서 두 화학종이 반응한다.

이 반응기구는 다음 식과 같다.

$$r_1 = -\frac{dC_1}{dt} = \frac{kKC_1}{1 + KC_1}$$

위의 식에서 r_1 은 초기속도이며, C_1 은 기질의 초기농도, k 는 속도상수 측정값이며 K 는 결합상수이다. 두 변수인 k 및 K 는 전술한 네 반응의 가능성에 대해 뚜렷하게 구별되는 다른 중요성을 지닌 반면, 속도 데이터에 대한 단순한 해석은 k 및 K 를 이루고 있는 성분 항목들에 대한 설명이 되지 못한다.

다. 연구 방법

(1) 실험 장치

본 연구는 (그림 3)과 같은 순환 회분식 실험장치에서 수행되었다. 석영으로 만든 이중 원통형태의 광 반응기(photo-reactor)는 길이 1580mm, pipe 내경 28.2mm, Quartz cell 외경은 23.3mm로서 내부에 광원을 장착할 수 있도록 제작하였다. 처리대상 시료는 pipe 내벽과 석영관 사이의 수mm(5.8mm) 단위의 공간을 통해 이동할수 있게 하였다. 실험에 사용된 광원은 상용의 65W의 형광등형 UV lamp(TUV 64WT5/4P)를 사용하였으며 반응기 안쪽에 수직 방향으로 설치하였다.

반응 구조는 시료의 Sampling과 분석을 용이하게 하고 대기와 통하게 하기 위하여 개방형으로 하였으며 용량은 8L로 제작하였다.

자세한 반응장치 구성사항은 다음과 같다.

- ① 반응셀 2개 (UV Lamp 2개, Ballaster 2개)
- ② 총 길이 : 3800mm
- ③ 페수와 TiO₂는 pipe 내벽과 석영관 사이의 수mm 단위의 공간을 통해 통과
- ④ Ballaster 내장 : Control Panel에서 각 UV lamp에 정전압을 주도록 조절
- ⑤ 슬러리 순환 펌프 1대
- ⑥ Batch Tank 1조 (시료량 8L)
- ⑦ UV 램프 : ▷ U.V.Lamp 65W(TUV64WT5/4P), ▷ U.V.Lamp 155W(GHO64T5/4P)

Cell 세부 측정값을 이용하여 계산된 Cell 내부를 이동하는 실제 유량은 2개 cell에서 약 2.5ℓ이다. 실제 시료가 이동하는 공간은 Quartz cell과 Steel 관 사이의 5mm의 작은 공간사이를 이동하게 된다.

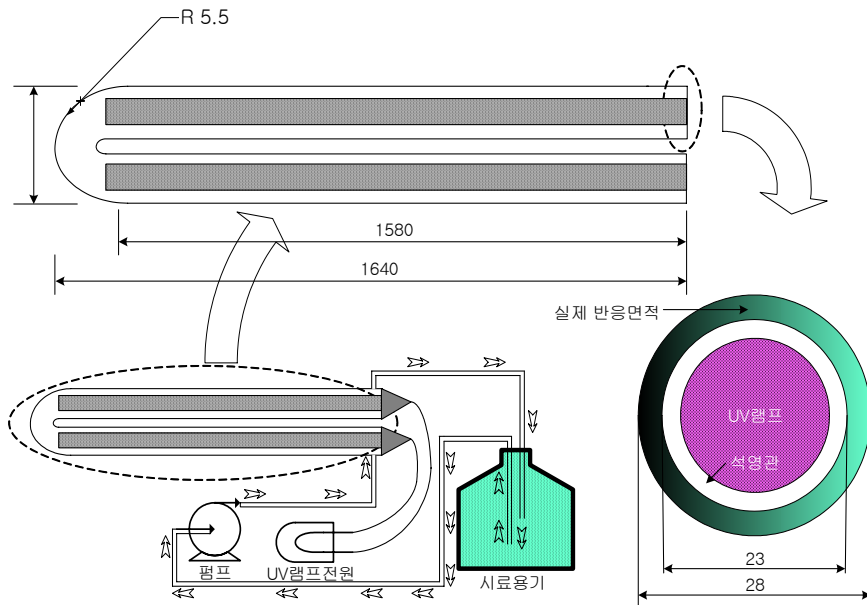


그림 3. 광촉매 반응장치 모식도.

(2) 분석 방법

광촉매 기술의 효율을 평가하기 위해 COD_{Mn} 법을 이용하였으며, 온도와 pH, 전도도, DO 등은 YSI 556 MPS(Multi Probe System)기기를 이용하였다.

(3) 실험방법

(가) 저농도 오염 하천수 처리실험

- a. 대상시료 : 경기도 ○○시 소재 저농도 오염 하천수
- b. 분석 항목 : COD, pH, DO, EC, 온도
- c. 실험 내용

No.	Sample 량(ℓ)	UV 파장(nm)	H ₂ O ₂ 농도(mg/L)	TiO ₂ 농도(wt%)	Recirculation Rate(L/min)
1	8	254(65W)	0	0.02(1.6g)	3.31
2	8	254(65W)	0	0.15(12g)	3.31
3	8	254(65W)	0	0.25(20g)	3.31
4	8	254(65W)	0	0.5(40g)	3.31

(나) 도축폐수 처리실험

- a. 대상시료 : 도축장에서 수처리되기 전의 도축폐수
- b. 분석항목 : COD, pH, DO, EC, 온도
- c. 실험 내용

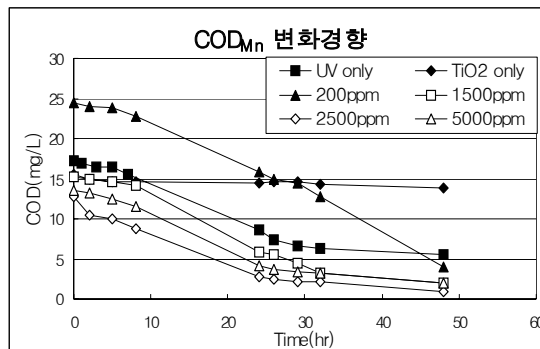
Experiment	Sample 량(ℓ)	UV 파장(nm)	H ₂ O ₂ 농도(mg/L)	TiO ₂ 농도(wt%)	Recirculation Rate(L/min)
1	8	254(65W)	2500	0.15	9.62

(4) 실험결과

(가) 저농도 오염 하천수의 광촉매처리

1) COD 분해 경향

실험에 사용된 시료는 수원시의 저농도 오염 하천수를 이용하였다. COD 값은 약 20정도를 나타내었는데, 일반적으로 처리대상 농업용수의 COD 값이 낮은 점을 고려하여 이 시료를 처리대상으로 채택하였다. 촉매량과 제거효율과의 상관관계를 살펴보기 위하여 UV강도를 고정시킨 후, 촉매량을 변화시키면서 실험하였다. 상대적으로 낮은 COD 값이기 때문에 첨가하는 촉매량은 매우 소량인 200ppm부터 1,500ppm, 2,500ppm, 5,000ppm으로 정하였는데 분명한 차이를 보기 위해 폭넓게 범위를 정하였다.



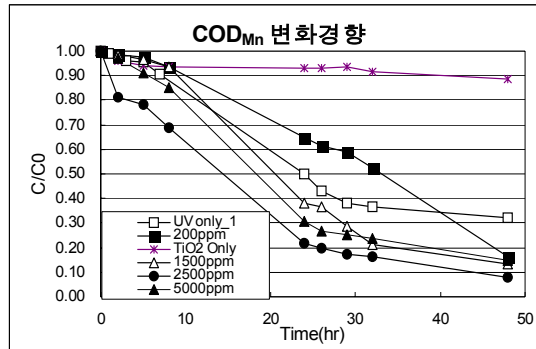


그림 4. 촉매량에 따른 COD 저감율.

(그림 4)에서 2,500ppm TiO_2 를 적용한 결과를 보면 반응시간 2시간에서부터 다른 실험에 비해 매우 빠른 처리효율을 보임을 알 수 있다. TiO_2 를 200ppm 적용한 실험은 UV만 조사한 실험보다 오히려 처리효율이 낮게 나타났는데, 시료의 특성상 UV만에 의해서도 강한 살균작용이 이루어져 하수중의 미생물이 쉽게 분해된 것으로 사료된다. 완벽한 동일 조건을 만들어주는 것이 어려워 광촉매를 소량 첨가하는 것이 효율을 저하시킨다고 할 수는 없으며 반응이 경과함에 따라 TiO_2 200ppm 조건에서도 85%정도의 처리효율을 관찰할 수 있었다. 실험 결과에 따라 하수 시료 처리에 있어 TiO_2 농도가 2,500ppm 조건에서 운전될 때 가장 좋은 효율이 보일 것으로 판단되지만 보다 구체적인 판단을 위해서는 1,500ppm에서 5,000ppm 사이의 보다 세부적인 촉매량 조건 실험이 필요할 것으로 판단된다. 위의 (그림 4)에서 보이는 반응시간은 광촉매 반응장치가 운전된 시간인데, 실제로는 UV접촉시간만을 환산한다면 보다 더 짧게 나타날 것이다. (그림 5)에 실제 UV접촉시간을 고려한 COD 분해 경향을 나타내었다. 처리시간은 48시간이 소요되었지만, 실제 접촉시간으로 환산해본 결과 약 15시간이 소요되었다. 처리대상 시료가 80%정도까지 분해되는 데는 TiO_2 를 2500ppm 첨가한 실험에서 8시간 만에 가능하였다. 일반적으로 TiO_2 계 현탁 수용액 내에서의 광효율은 탁도에 의존한다. 광촉매의 양이 적을 경우에는 탁도가 그리 크지 않기 때문에 조사된 빛이 반도체 현탁입자 표면에 도달하는 경로가 충분하여 광효율이 충분하지만, 대신에 광반응점이 상대적으로 부족하게 된다. 광촉매의 양이 많을 경우에는 광반응 부위는 충분하지만 수용액 탁도가 증가하여 TiO_2 표면의 광효율이 감소한다. 이러한 연구결과는 촉매 입자크기와 광촉매 반응 효율관계에

있어서 촉매 표면적이 클수록 광-반응효율은 증대된다는 연구결과와 연관하여 고찰할 때 동일 촉매량에 따른 동일 탁도에서 반응점이 많을수록 광-반응효율은 증대된다는 결론을 얻을 수 있다.

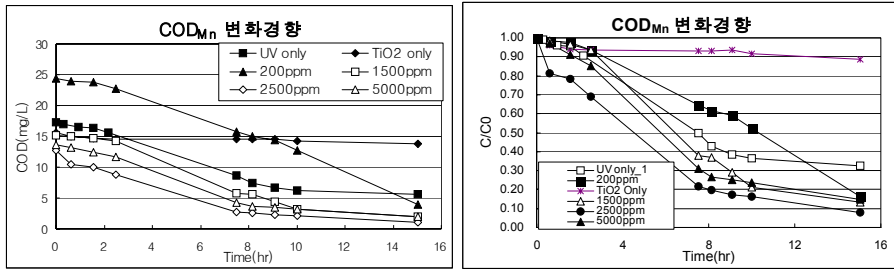
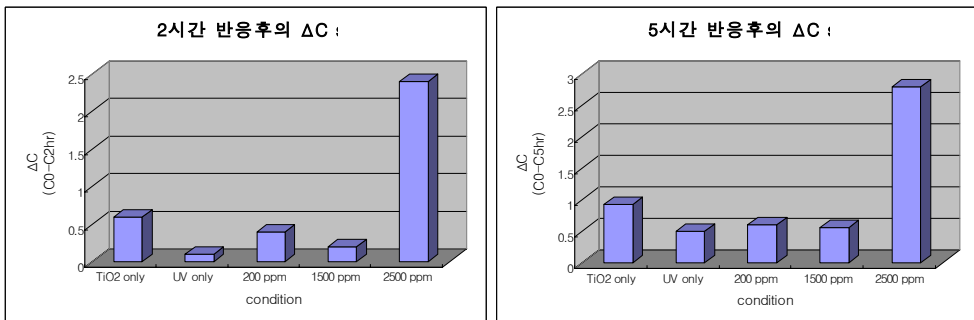


그림 5. 실제 UV접촉시간에 따른 COD 저감율.

한편, 반응 시간대별 COD 감소량을 (그림 5)에 나타내었다. 2시간 반응 후부터 TiO₂ 농도가 2,500ppm인 실험이 두드러지게 분해량이 높았다. 분해 효율적인 면에서 뿐만 아니라 양적인 Data에서도 TiO₂ 2,500ppm 조건에서의 실험이 현저하게 높아서 최적 조건을 다시 한번 확인시켜 주었다. 하수를 직접 Sampling 하여 실험하였기 때문에 각 실험마다 초기 COD 값이 균일하게 할 수는 없었다. TiO₂ 200ppm의 조건에서 COD값이 다른 실험보다 10정도나 높았기 때문에 최종적인 COD 분해량은 제일 높게 나타났다. 하지만, 효율적인 면에서 2500ppm이 48시간 후 90% 이상의 가장 높은 분해율을 보였다.



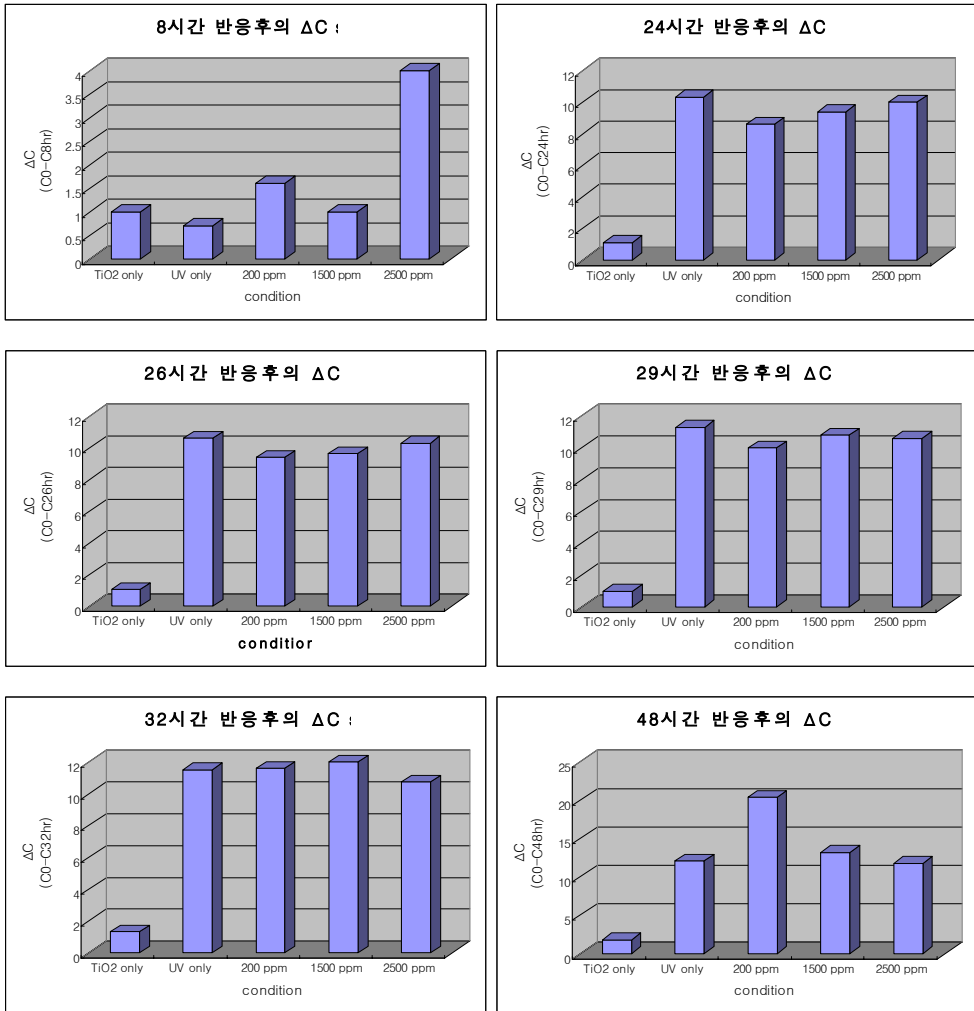


그림 6. 시간대별 COD 저감량.

2) 온도, pH, DO, EC

COD 분석과 함께 온도, pH, DO, EC 변화를 관찰하였다. 실험시 별도의 온도제어를 하지 않은 초기 시료수온은 15 ~ 25℃ 사이로서 인공시료를 이용한 실험보다 더 높은 온도에서 시작하게 되었다.

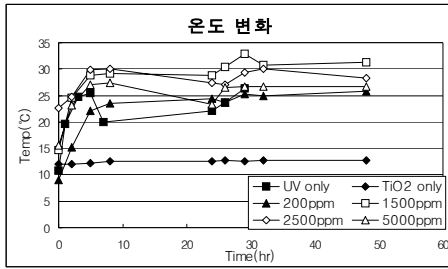


그림 7. 온도 변화.

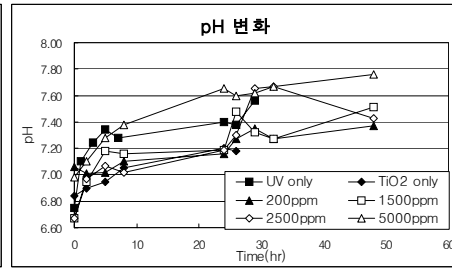


그림 8. pH 변화.

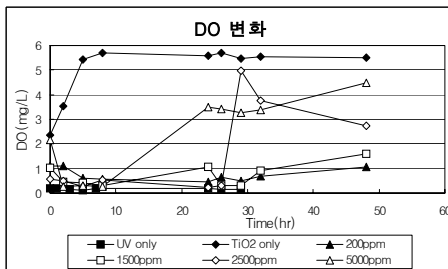


그림 9. DO 변화.

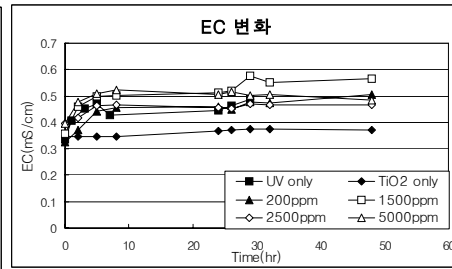


그림 10. EC 변화.

TiO₂만을 이용한 실험은 온도변화가 전혀 없었으며 UV만 조사한 실험에 비해 광촉매를 첨가하였을 경우 온도가 올라가는 경향을 보였다. (그림 8)에서 하수처리 실험시 pH값은 초기 6.5~7 정도를 보이다가 조금씩 상승하는 것을 알수 있다. 하수처리 실험에서도 교반 외의 별도의 DO 공급은 없었는데, TiO₂만을 이용한 실험에서는 DO값이 급격히 상승하였으나 실제 분해가 일어났던 다른 실험에서는 DO의 소모가 있었음을 관찰할 수 있다. 광촉매 반응이 일어나는 경우 DO의 소모가 일어남을 알수 있었다.

(나) 도축폐수의 광촉매처리

1) COD 분해 경향

도축폐수의 초기 COD값은 1,500ppm 정도였으며 색을 띠고 있어 처리되는 경향을 관찰하기에 용이하였다. (그림 11)은 도축폐수를 광촉매 처리하여 COD 값을 분석한 결과이다. 본 실험은 고농도폐수의 경우 용존산소가 매우 부족하다는 가정하에 실험 초기에 H_2O_2 를 3,500ppm을 첨가하였으며, 유속을 9.61L/min을 적용하여 빠르게 하였다. 이는 접촉시간은 동일하지만, 보다 잦은 횟수로 UV를 접촉시키는 것과 보다 오래 UV를 접촉시키는 것 중 잦은 접촉이 나올 것으로 판단하여 새로이 적용하여 보았다. (그림 11)에서 볼 수 있듯이 여태까지의 실험 중에서 가장 좋은 효율을 보여 준 실험이었다. (그림 12)에 Glucose 분해실험 결과와 광촉매처리 실험 결과를 비교하여 도시하였다. (그림 13)은 실제 UV 접촉시간만을 고려하였을 경우 시간에 따른 COD 값을 나타낸 것인데, 10분 만에 COD 값이 350ppm까지 떨어졌다. 일반적으로 고농도 폐수의 경우에는 electron acceptor인 용존산소가 부족한 경우가 많은데, H_2O_2 가 OH radical 생성 촉진을 위해 필요하게 된다. 하지만 H_2O_2 는 또한 COD 유발물질로도 작용을 하기 때문에 잔류하지 않도록 주의할 필요가 있다. 적정 농도를 맞추면서 일정량씩 주입하는 경우에 비해 한번에 주입하는 경우에는 보다 더 상세한 실험과 Data 축적이 필요할 것이다.

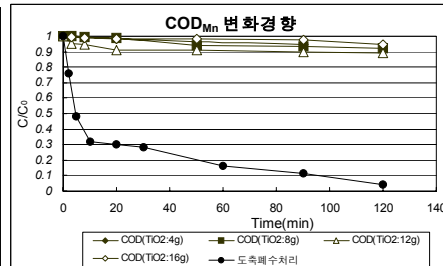
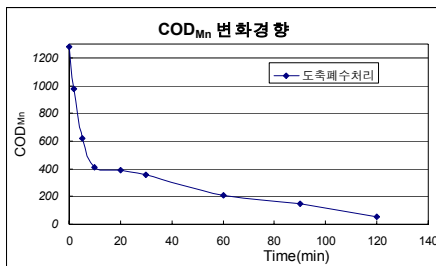


그림 11. 도축폐수의 COD 분해. 그림 12. 도축폐수와 Glucose 처리 결과 비교.

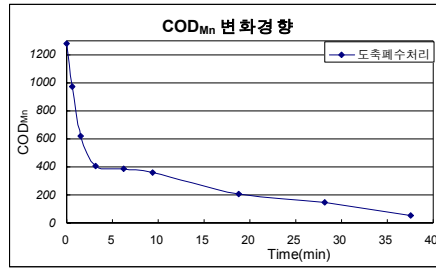


그림 13. 실제 UV 접촉시간에 따른 COD 저감.

(사진 1)은 도축폐수 처리실험에서 색도가 제거되는 경향을 찍은 사진이다. 반응 2분후부터 색도가 제거되는 것을 확인할 수 있으며, 20분이 경과하면서 부터는 거의 무색에 가깝게 변화하였다. 이는 동일한 시료를 오존으로 처리한 결과에 비해 4배정도 빠른 효과를 확인할 수 있다.



사진 1. 도축폐수의 광촉매 처리 결과.



사진 2. 실험 종료 3일후 시료

위 사진에는 실제 UV 접촉시간도 함께 표시했는데, 20분은 실제 접촉시간으로 환산할 경우 6.2분으로서 매우 빠른 시간 내에 분해가 이루어짐을 알 수 있다. 3일이 경과한 후의 시료는 점차 색이 옅어지는 현상이 나타났는데, 이는 광촉매 처리를 위해 첨가된 H_2O_2 가 잔류되어 색도를 제거한 것으로 평가된다. 참고로 (사진 3)에 오존처리한 결과를 나타내었다.



(A) 도축폐수의 오존처리 결과.



(B) 도축폐수 광촉매 처리 결과.

사진3. 도축폐수의 오존처리 및 광촉매 처리 결과 비교.

광촉매 처리한 시료와 비교해 본 결과 반응 시간 60분 경과후의 색도가 20분경과 시료와 비슷한 것으로 판단되어 실제로 오존처리보다 광촉매의 처리결과가 3~4배 이상 빠름을 알 수 있었다. (사진 3)의 결과를 오존처리 결과와 비교하기 위하여 재촬영하여 나타내었다.

(5) 결론

최근 AOP 공정으로 활발히 연구가 진행되고 있는 TiO_2 photocatalysis 를 이용하여 인공시료와 가정하수, 도축폐수를 이용하여 광촉매 기술의 적용성을 평가하여 보았다. 폐수의 광촉매 반응에서 TiO_2 촉매량이 미치는 영향, 수용액 내의 pH 변화경향, 반응장치내의 유속조절의 영향, 용존 산소의 변화경향 등을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- TiO_2 광촉매 반응을 이용하여 폐수를 처리하는 방법은 처리대상 폐수의 성상이 복잡하지 않을 경우에 저농도 폐수는 물론이고, 고농도 폐수를 효과적으로 처리할 수 있음을 알 수 있었다.
- 촉매량에 따른 분해효율 평가에서 TiO_2 가 분해율을 크게 증가시킴을 확인하였다.
- 도축폐수의 처리효율 평가에서 H_2O_2 가 고농도 폐수의 경우에 필요하다는 사실을 알 수 있었다.
- 처리 유속은 빠르게 적용할 경우 1회 접촉시간은 짧지만 자주 UV접촉을 가지게 하여 느린 유속에서의 1회접촉시 오래 접촉하게 하는 것 보다 나은 효율을 보임을 알 수 있었다.

▪시료의 초기 온도가 상온에 가까울수록 보다 나은 처리효율을 보임을 확인하였다.

라. 경제성 평가

현재 시판되는 광촉매 반응기의 도입 가격은 3-racks 96 반응셀 기준으로 198백만원 수준이다. 여기에 1-rack 추가시 비용은 18백만원으로 추산된다. 1-rack 당 소모전력은 2.4kW이며, 최대 처리용량은 40m³/일이다. 1일 40톤으로 1년 운전시 약 43백만원이 소요된다. 아래 표는 광촉매 산화기술을 이용한 톤당 처리단가를 산정한 결과이다. 그 결과 3,592원의 톤당 단가를 산정할 수 있다. 이 비용은 농업용수 수질개선이라는 측면에서는 비교적 높은 단가로 경제성을 높이기 위해서는 전력사용량을 줄이기 위한 방법과 투여 시약을 줄일 수 있는 방법이 모색되어야 할 것으로 보인다.

표 3. 광촉매 산화기술 톤당 처리단가 산정.

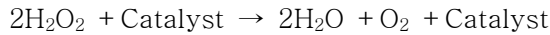
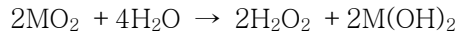
구분	단가	소모량(톤당)	금액(톤당)
전력사용료	130원/kW	7.2kW	936원
과산화수소	540원/kg	0.8kg	432원
기타 시약	240원/kg	0.1kg	24원
UV램프 교체	110,000원/개	0.02개	2,200원
합계			3,592원

2. ORC 기술

가. 개요

ORC는 전자수용체인 용존산소를 생성하여 지하수 오염물질의 호기성 생저감을 촉진하는 역할을 한다. MgO₂와 같은 metal-oxide류는 촉매제와 반응하여 산소를 발생시킨다는 점에서 고형산소(Solid Phase Oxygen; SPO)로 불리기도 한다. 금속산화물과 반응하는 미생물 효소 촉매제(Microbial enzyme catalase)로는 주로 토양이나 지하수에 미량 존재하는 Nickel, Copper, Zinc, Lead 보다는 Iron, Manganese 등이 주요하다. SPO 의해 발생한 용존산소는 호기성미생물에 의해 소비되고 오염물질로부터 전자를 포획하여 mitochondrial

electron transport chain의 밑바닥에 놓여진다. ORC는 불용성이며 수산화마그네슘으로 변환되면서 산소를 배출한다.



반응물인 과산화마그네슘 (Magnesium peroxide)과 생성물인 수산화마그네슘 (Magnesium hydroxide) 모두 환경적으로 유해하지는 않은 것을 알려져 있다. 수산화마그네슘은 의약품 제산제(antacid)로도 사용된다.

오염물질의 호기성 분해와 관련하여 산소의 발생율이 특히 중요한데, 과거에 SPO로 활용되었던 oxyhydrates류는 산소 발생속도가 너무 커서 오히려 생저감을 저해할 수 있는 것으로 평가된다. 이와는 달리 금속산화물은 반응의 안정성이 장점이며, 산소 발생속도가 생저감에 가장 적합하다. 특히 MgO_2 의 경우 제조시 인산염의 역할이 중요한데 인산염이 MgO_2 결정으로 침투하여 물의 투과능을 조절한다. 이 영향으로 결정의 수화(hydration)가 억제되는 “lock-up” 현상을 방지하여 산소가 장시간에 걸쳐 지속적으로 배출될 수 있게 한다. 이러한 원리에 의해 ORC가 현장에 적용되어도 생성물의 감소 없이 긴 수명을 유지할 수 있는 비결이다(Koenigsberg, 2001). MgO_2 의 산소 생성에서는 지하수에 용존되어 있는 2가철의 영향도 중요하다. 2가철은 생성된 산소를 소비하고 ferrous 혹은 ferric oxides와 hydroxides와 같은 물질로 변환되어 sock의 표면에 침전되어 산소 생성반응 자체를 방해할 수 있다.

나. 연구내용 및 결과

(1) DO 생성능 실험

실험은 두 가지 방법으로 실행되었는데, 첫 번째 실험은 ORCTM의 양을 달리해서 수돗물과 증류수에 각각 투입하여 시간이 지남에 따른 반응 양상을 관찰하였고, 두 번째 실험은 OER(Oxygen Evolution Rate)를 관찰하기 위해 배경치를 아는 용액에 ORCTM의 양을 달리해서 투입한 다음, 교반을 해주며 자동 용존산소 측정 Diver를 사용하여 측정하였다.

(가) OER 실험 I

① 수돗물

- 수돗물 300ml에 ORCTM 0.3g을 넣은 것을 약 1주일 경과 후에 측

정하고 filter paper 5B 110mm를 사용하여 여과한 후, 다시 측정하였다.

- 여과한 것은 측정후 버리므로 같은날 같은 시료를 만들어서 측정하였다.

② 증류수

- 증류수 300ml + ORC™ 0.3g , 증류수 200ml + ORC™ 0.2g
- 증류수 시료는 여과하여 측정하지 않으므로 처음 제작한 시료를 지속적으로 측정

③ 실험 결과

- 본 실험을 통해 우리가 원했던 결과는 DO가 미량이나마 계속적인 증가 양상을 보이는 것이었으나 실험 기간이 증가하며 초기 실험 조건이 변화하여 여러 가지 오차가 발생했다.
- 측정장비의 보정과 교체 및 기후 변화에 따른 실온의 변화 등이 영향을 미쳐 DO의 수치 변화가 일어났다.
- OER실험 결과를 보더라도 기온 변화에 대한 DO의 수치가 상당량 변화하는 것을 알 수 있다.
- ORC™은 time-release이고 기존 문헌을 보아도 장시간(약 6개월)에 걸쳐 반응이 일어나므로 실험용기 내에 포화되어 있던 발생된 산소가 대기 중으로 배출되기 때문에 초기치에 대한 지속적인 증가량을 측정하는데 있어서 오차가 발생했다.
- 이 실험에서 우리가 알 수 있는 것은 그림 4.1.1-1,2,3,4에서 나타나듯이 시료가 물과 반응하여 산소가 발생하고 온도와 관계가 있으며 여과에 의한 증가는 그다지 확연하지 않음을 알 수 있다.
- 증류수의 경우에서 물의 양과 ORC™의 양을 달리하여 측정하였으나 별다른 차이가 없었으며 보다 다양하고 온도가 일정하게 유지되는 조건에서 정밀하게 실험할 필요성을 확인시켜 주었다.
- 결과적으로 본 실험에서 우리는 ORC™이 물과 반응하여 산소를 발생시키고 장기간에 걸쳐 반응한다는 사실을 확인하였다. 하지만 본 실험만으로는 현장에 활용할 구체적인 방법을 도출해내기 어렵고 현장조건에 보다 비슷한 실험을 통해 구체적으로 연구해 볼 필요성을 확인하였다.

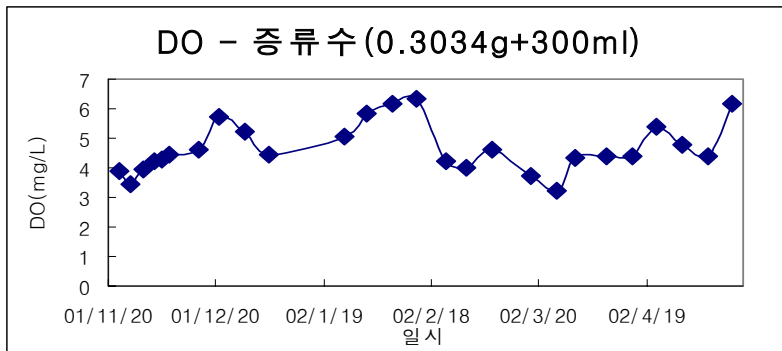


그림 14. 증류수 300ml + ORC™ 0.3g

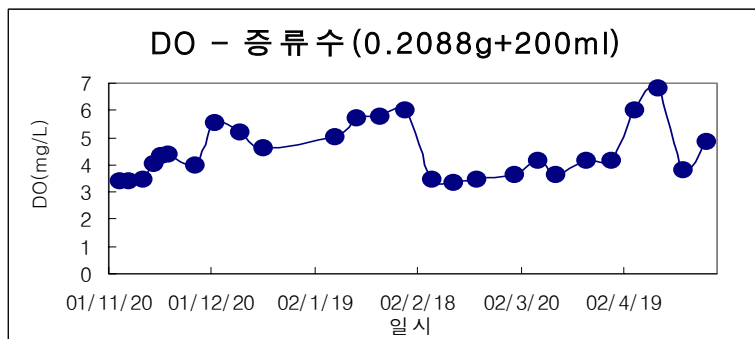


그림 15. 증류수 200ml + ORC™ 0.2g

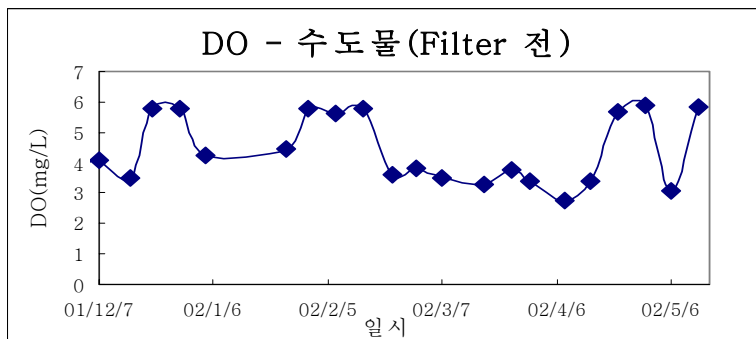


그림 16. 수도물 300ml + ORC™ 0.3g

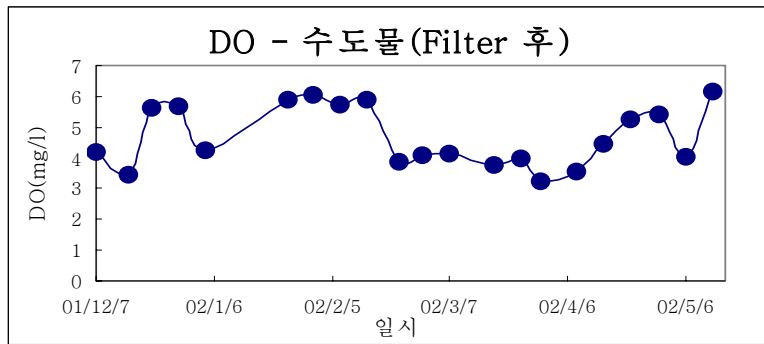


그림 17. 수도물 300ml + ORC™ 0.3g을 여과한 것.

(나) OER 실험 II

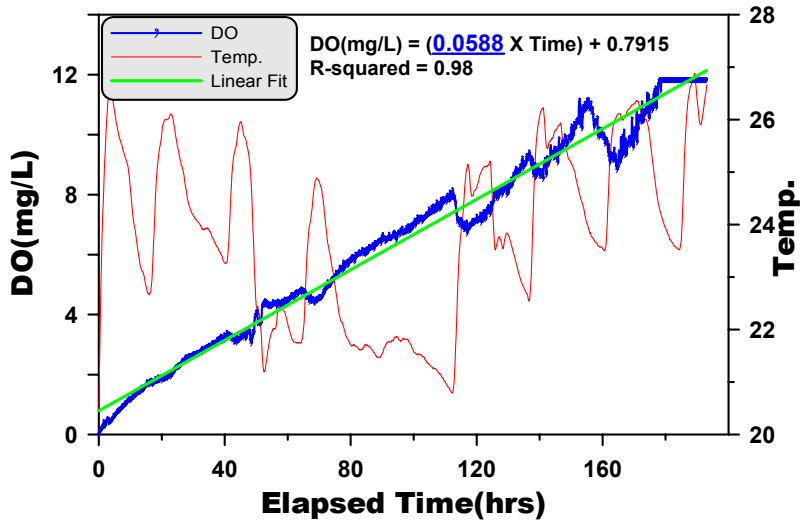
500ml 삼각플라스크에 증류수와 ORC™ 그리고 magnetic stirrer를 넣은 후 OTD Diver를 삽입하여 플라스크에 고정시킨 후 일정속도로 Stirring을 실시하였다.



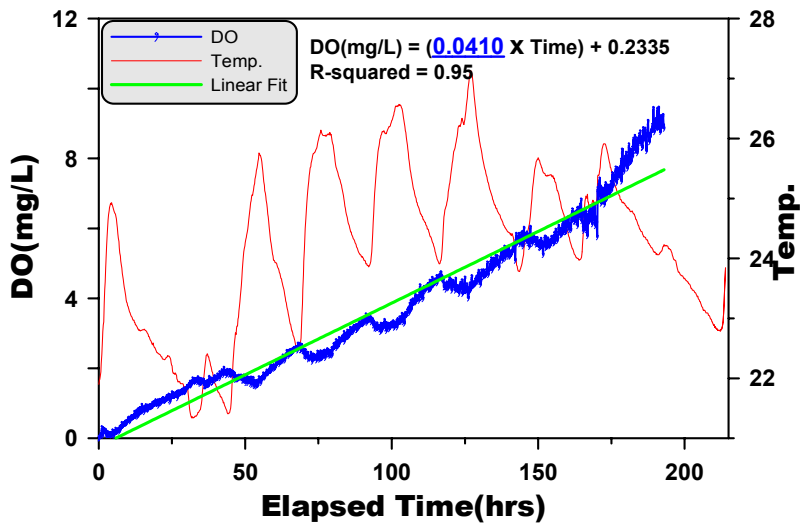
사진 4. OER 실내실험 Setting.

ORC(MgO_2)에 의한 산소 생성능을 실내실험을 통해 고찰하였다. 삼각플라스크에 500mL 물을 채우고 30g(2회)과 10g(1회) MgO_2 분말을 투입하였고, magnetic stirrer를 이용하여 MgO_2 의 침전을 방지하고 고루 반응하게 하였다.

이 때 DO는 OTD-Diver를 이용하여 측정하였고, 이와 동시에 수온변화도 측정하였다. 이 실험은 항온상태를 유지하지 않고, 실온에서 시행하였다.



(A)



(B)

그림 18. OER 실험 결과: 증류수 500mL + MgO₂ 30g.

위 그림은 증류수 500mL에 MgO₂ 30g을 넣은 후, 약 8일간 반응시킨 결과이다. DO 생성속도는 각각 0.0588mg/L/hr와 0.0410mg/L/hr로 계산되었다. 두 결과의 차이는 (A)보다 (B)가 더 높은 평균온도를 유지한 결과에서 비롯된 것이며, 실험 결과에서 수온과 DO의 inverse correlation의 관계를 잘 확인할 수 있다. 두 실험 모두 대기압 조건에서 실행하지 않고 밀폐된 상태에서 진행되어 다소 DO가 과포화되는 양상을 확인할 수 있었다.

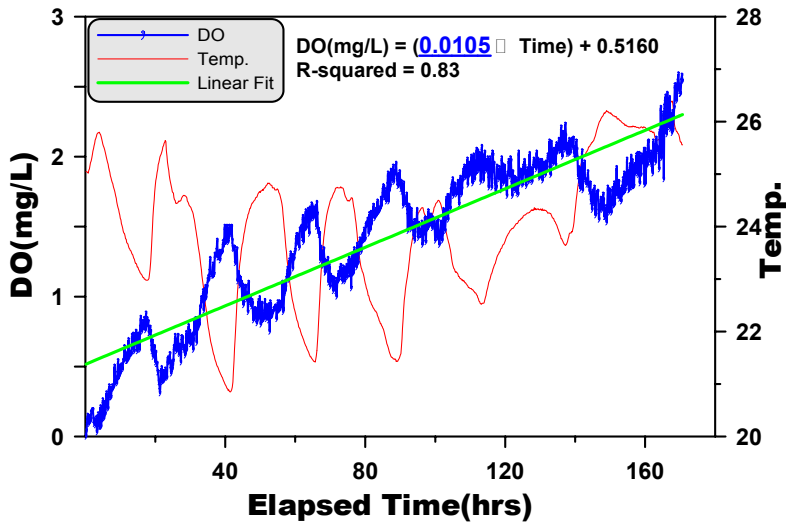


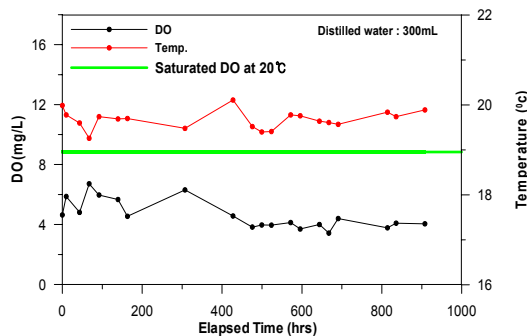
그림 19. OER 실험 결과: 증류수 500mL + MgO₂ 10g.

위 그림은 증류수 500mL에 MgO₂ 10g을 넣은 후, 약 7일간 반응시킨 결과이다. DO 생성속도는 각각 0.0105mg/L/hr로 계산되었다. 이는 위의 30g 결과의 4~5배 더 작은 결과이며 실험 기간 동안의 평균온도는 위의 두 경우에 비해 약 1°C 정도 더 낮게 유지되었다. 수온과 DO는 역시 inverse correlation의 관계를 나타내며 마찬가지로 밀폐된 상태에서 진행되었다.

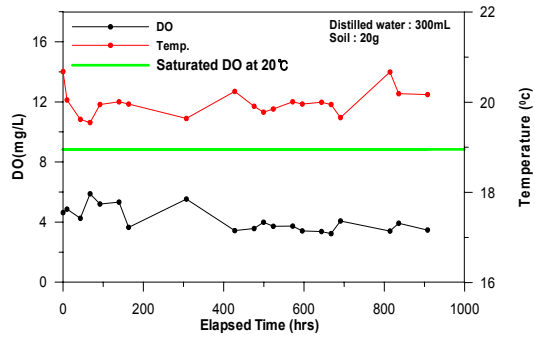
(다) OER 실험 III

지하수는 수온의 변동폭이 작은 특성을 가지고 있다. 이러한 점을 고려하여 20°C 항온에서 38일간 DO생성능 실험을 실시하였다. 시료는 총 4개군으로 1군은 300mL 증류수 시료 1개(A), 2군은 300mL 증류수에 토양 20g을 첨가한 시료(B), 300mL 증류수에 약 100g의 토양을 첨가한 시료(C), 3군은 300mL 증

류수에 약 90g의 ORC를 원주형으로 제조하여 투여한 시료(D)와 94.5g을 투여한 시료(E)로, 4군은 토양 20g에 ORC를 88.4g 첨가한 시료(F), 모래10g, ORC 89.6g인 시료(G), 모래 10g, ORC 90g인 시료(H)로 구성된다. (그림 20)은 실험 결과를 도시한 결과로 1군인 시료(A)는 약 4mg/L의 값으로 안정된 결과를 나타내고, 2군인 시료(B)와 (C)는 첨가된 토양에 부착된 미생물의 산소 소비 양상을 보이다 약 3mg/L에서 안정된 양상을 보인다. ORC를 투여하지 않은 1군과 2군의 시료는 20℃ 용존산소 포화선인 8mg/L에 크게 미치지 못하는 3~4mg/L정도에서 하향안정화 추세를 보인다. 물과 ORC만이 첨가된 3군은 상온측정과 산소가스의 방출의 오차를 감안해도 약12~13mg/L로서 20℃ 용존산소 포화선을 크게 상회한다. ORC가 더 많이 투여된 (E)시료가 더 적게 투여된 (D)시료에 비하여 DO가 낮은 이유는 상기의 이유에 기인한다고 추측된다. 물, 토양, ORC가 모두 투여된 4군은 약 11~12mg/L의 DO치를 나타내어, 서로 큰 차이를 보이지 않는다. 생성된 산소가 토양 미생물에 의해 소비되고 있으나, 소비되는 산소의 양보다 생성되는 산소의 양이 더 많음을 알 수 있다. 일반적으로 발생하는 산소의 양은 ORC의 양과 상관관계가 있음을 가만할 때 현장주입시 미생물의 대사에 필요한 충분한 양의 산소를 공급할 수 있을 것으로 사료된다. 또한 ORC에 의한 DO 생성이 매질특성에 크게 영향을 받는 것은 아니며, 반응 자체가 매우 안정적이므로 현장에 매우 적합한 것으로 평가할 수 있다.

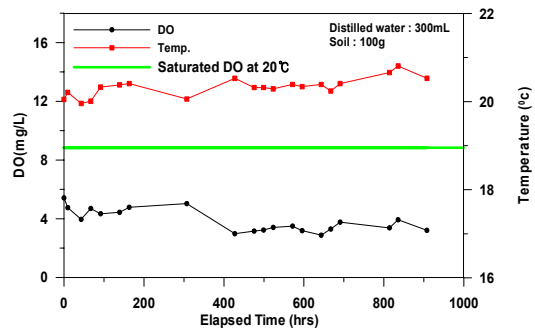


(A)

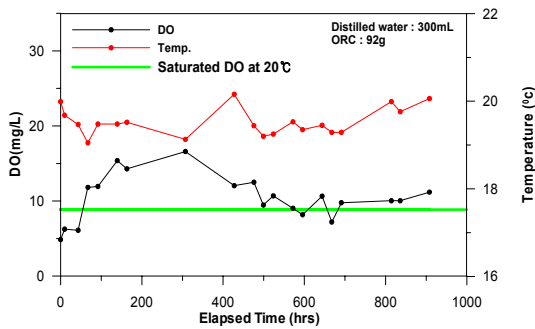


(B)

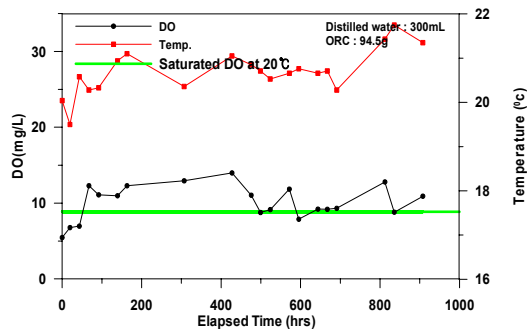
그림 20. 20°C 항온 OER 실험 결과(Opened System).



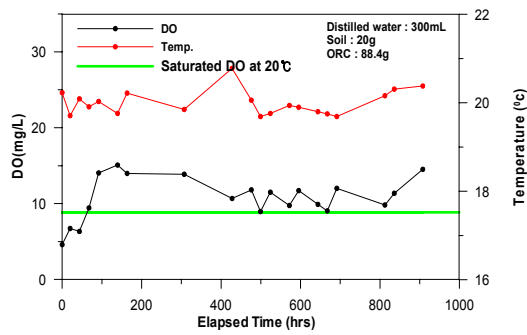
(C)



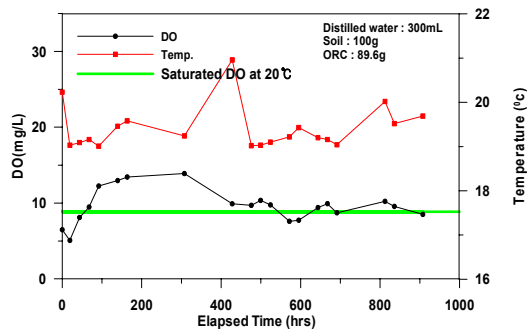
(D)



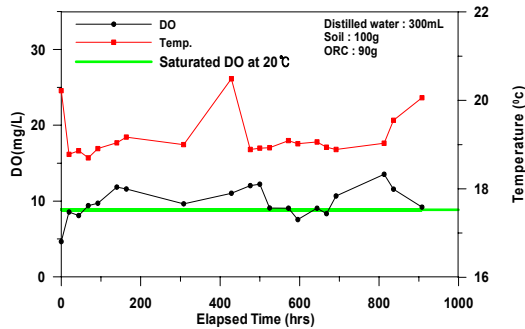
(E)



(F)



(G)



(H)

그림 20. (계속).

(2) TCE(Trichloroethylene)분해능 실험

호기성 자연저감 촉진제인 ORC를 이용하여 Trichloroethylene(TCE)의 분해 효율을 검토하였다. 1L 시료병에 매질과 함께 Powder phase의 ORC를 혼합한 후 TCE에 오염된 물을 주입하여 1개월간 측정하였다. 이 실험은 15°C 항온으로 실시하였으며, 충청북도 증평의 혐기성 지하수를 이용하였다. 별도의 미생물은 첨가하지 않았으나, 미생물의 탄소원으로는 메탄을 첨가하였다. 시료분석은 5일 간격으로 총 6회를 실시하였다. (그림 21)는 시험기간동안의 TCE의 분해를 보여주는 그래프이다. 초기에 약 5000ppb였던 TCE의 농도가 30일 경과후 4000ppb정도로 떨어져, 약 20%의 분해효율을 보이고 있다. 메탄을 첨가하지 않았을때의 분해율은 약 10% 정도였다. 이것은 ORC가 Cometabolism을 촉진시킨다는 증거의 하나이다. 발생되었음을 알 수 있다. 또한 ORC의 Oxygen Release는 완전히 소비될 때까지 일정한 비율로 산소를 방출하여 분해함을 보여준다. TCE의 분석은 서울대학교 농업생명과학대학 부설 농업과학공동기기센터(NICEM)에서 수행하였다.

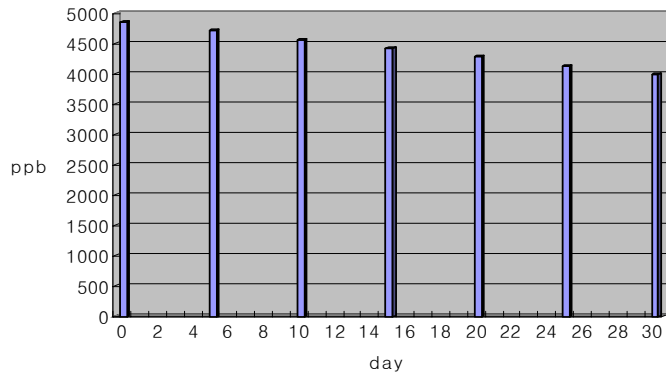


그림 21. 15°C 항온 TCE 분해능 실험 결과

다. 결론

지하수중의 난분해성 유기오염물질인 TCE의 효과적인 정화처리를 위해, 호기성 자연저감 촉진제 Oxygen Release Compound를 이용하여 산소발생능 및 분해능 시험을 실시하였다. ORC는 매질의 영향을 거의 받지 않으나 수온 변동에 취약함을 나타내어, 층적관정을 이용한 저감에서는 계절적 영향이 있을 것으로 예상된다. ORC로의 TCE 분해는 발생하는 산소의 양에 따라 다양하게 발생하나, 미생물의 cometabolic activity에 의한 저감이 가장 우세하였다. ORC의 산소발생능을 실험하기 위해 물, 물-토양, 물-ORC, 물-토양-ORC의 4개 군으로 나뉘 20°C 항온에서 약 1000여 시간동안 실험한 결과, ORC를 투여하지 않은 1군과 2군은 약 3~4mg/L에서 DO가 안정되어 20°C 용존산소 포화선인 8mg/L에 미치지 못하였고, ORC를 투여한 3군과 4군에서는 포화선을 약 3~4mg/L 초과하는 수치를 나타내었다. 2군과 4군에서는 토양미생물에 의한 영향이 나타나지만, 4군에서는 그 영향이 훨씬 작음을 알 수 있다.

ORC는 염소계유기화합물(VOCs) 뿐만 아니라 석유계 탄화수소(Petroleum Hydrocarbons)등의 분해에도 뛰어난 효과를 갖는다. ORC는 안정적이며 장기적인 산소방출능력으로 최근 국내 및 해외에서 많이 연구되어지고 있는 미생물을 이용한 생물복원기술(Bioremediation)에 많은 역할을 할 것으로 기대된다.

3. 참고문헌

- 농림부, 1997, 농업용수수질관리지침.
- 농림부, 2000, 농업용수수질관리지침.
- 농림부, 1997, 농업용수 수질개선 시험사업보고서.
- 농림부, 1998, 농업용수 수질개선 시험사업보고서(II).
- 농림부, 1999, 농업용수 수질개선 시험사업보고서(III).
- 농림부, 2000, 농업용수 수질개선 시험사업보고서(IV).
- 부진효, 조성민, 1999, TiO₂ 박막의 원자층 성장에 관한 연구, Journal of the Korean Institute of Chemical engineers Vol. 37 615-617.
- 정상철, 김상채, 서성규, 2001, 화학기상증착법으로 제조한 TiO₂ 막의 광촉매 활성, Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers Vol. 39 385-389.
- 이창훈, 박찬진, 김성현, 2001, UV/TiO₂ 시스템을 이용한 수용성 질석유의 분해 특성에 관한 연구, Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers Vol. 9 245-250.
- 문정의, 김성준, 박영규, 1998, 난지도 침출수의 단독 처리를 위한 광촉매 반응 시스템의 적용, Journal of Korean Society of Environmental Engineers Vol. 20 1791-1801.
- R. Alnaizy, A. AkgermanU, 2000, Advanced oxidation of phenolic compounds, Advances in Environmental Research, Vol. 4 233-244.
- 丁興鎬, 2000, 半導體性材料, TiO₂ 를 이용한 廢水中金屬- EDT A 착화물의 光觸媒分解, 博士學位論文.
- 成耆雄, 2000, 水中TiO₂系光觸媒反應에 의한 窒素- 含有有機化合物의 分解特性 및 窒素原子電荷依存性, 博士學位論文.
- EPA, 1993, perox-pureTM Chemical Oxidation Technology Applications Analysis Report, EPA/540/AR-93/501.
- Muhammad Shariq Vohraa, Keiichi Tanaka, 2002, Photocatalytic degradation of nitrotoluene in aqueous TiO₂ suspension, Wat. Res. Vol. 36 59-64.
- J.A. Herrera Melian, J.M. Dona Rodr guez, A. Viera Su arez, E. Tello Rend on, C. Vald es do Campo, J. Arana, J. P erez Pena, 2000, The photocatalytic disinfection of urban waste waters, Chemosphere Vol.

41, 323.

- I.M.ButterField, P.A.Christensen, T.P.Curtis, J. Gunlazuardi, 1996, Water Disinfection Using An Immobilised Titanium Dioxide Film In A Photochemical Reactor With Electric Field Enhancement, *Wat. Res.* Vol. 31, No. 3, 675-677.
- Daniel C. Schmelling, Kimberly A. Gray, Prashant V. Kamat, 1996, The Influence of Solution Matrix on The Photocatalytic Degradation of TNT In TiO₂ Slurry, *Wat. Res.* Vol. 31, No. 6, 1439-1447.
- Reynaldo D. Barreto, Kimberly A. Gray and Krista Anders, 1994, Photocatalytic Degradation of Methyl-tert-Butyl Ether In TiO₂ Slurries : A Proposed Reaction Scheme, *Wat. Res.* Vol. 29, No. 5, 1243-1248.
- I-Wei Huang, Chia-Swee Hong and Brian Bush, 1996, Photocatalytic Degradation of PCBs In TiO₂ Aqueous Suspensions, *Chemosphere* Vol. 32 No. 9, 1869-1996.
- Dingwang Chen and Ajay K. Ray, 1998, Photodegradation Kinetics Of 4-Nitrophenol In TiO₂ Suspension, *Wat. Res.* Vol. 32 No. 11, 3223-3234.
- Andrew Mills, Ahmed Belghazi and Derek Rodman, 1996, Bromate Removal From Drinking Water By Semiconductor Photocatalysis, *Wat. Res.* Vol. 30 No. 9, 1973-1978.
- Yunfu Sun, Gilbert M. Brown and Bruce A. Moyer, 1995, TiO₂ Mediated Photooxidation of Trichloroethylene And Toluene Dissolved In Fluorocarbon Solvents, *Chemosphere*, Vol.31 No. 6, 3575-3584.
- Qingdong Huang, Chia-Swee Hong, 2000, TiO₂ photocatalytic degradation of PCBs in soil-water systems containing Quoro surfactant, *Chemosphere*, Vol. 41, 871-879.
- Laurence LE Campion, Charles Giannotti and Jamal Ouazzani, 1998, Photocatalytic Degradation of 5-Nitro-1,2,4-Triazol-3-One NTO In Aqueous Suspension of TiO₂ Comparison With Fenton Oxidation, *Chemosphere*, Vol. 38, No. 7, 1561-1570.

- Chia-Swee Hong, Yongbing Wang, and Brian Bush, 1997, Kinetics and Products Of The TiO₂ Photocatalytic Degradation Of 2-Chlorobiphenyl In Water, *Chemosphere*, Vol. 36, No. 7, 1653-1667.
- Sanlavilley., Guittonneau S., Mansour M., Feicht E.A., Meallier P. and Kettrupa, 1996, Photosensitized Degradation of Terbutylazine In Water, *Chemosphere*, Vol. 33, No. 2, 353-362.
- Walter Z. Tang and Huren An, 1995, Photocatalytic Degradation Kinetics and Mechanism of Acid Blue 40 By TiO₂/UV in Aqueous Solution, *Chemosphere*, Vol. 31, No. 9, 4171-4183.
- M.Bideau, B. Claudel, C. Dubien, L. Faure, H. Kazouan, 1995, On the immobilization of titanium dioxide in the Photocatalytic Oxidation of spent waters, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 91, 137-144.
- L. Muszkat, L. Bir, L. Feigelson, 1995, Solar photocatalytic mineralization of pesticides in polluted waters, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 87, 85-88.
- Kun-Chang Huang, George E. Hoag, Pradeep Chheda, Bernard A. Woody, Gregory M. Dobbs, 2001, Oxidation of chlorinated ethenes by potassium permanganate: a kinetics study, *Journal of Hazardous Materials* B87, 155-169.
- Yoshifumi Kado, Mahito Atobe, Tsutomu Nonaka, 2001, Ultrasonic effects on electroorganic processes - Part 20. Photocatalytic oxidation of aliphatic alcohols in aqueous suspension of TiO₂ powder, *Ultrasonics Sonochemistry* 8, 69-74.
- Alfonso Vidal, 1997, Developments In Solar Photocatalysis For Water Purification, *Chemosphere*, Vol. 36, No. 12, 2593-2606.
- C. Domnguez, J. Garc, M.A. Pedraz, A. Torres, M.A. Galan, 1998, Photocatalytic oxidation of organic pollutants in water, *Catalysis Today* 40, 85-101.
- W. F. Jardim, S. G. Moraes and M. M. K. Takiyama, 1996, Photocatalytic

- Degradation of Aromatic Chlorinated Compounds Using TiO₂: Toxicity of Intermediates, *Wat. Res.* Vol. 31, No. 7, 1728-1732.
- John C. Crittenden, Junbiao Liu, David W. Hand and David L. Perram, 1996, Photocatalytic Oxidation of Chlorinated Hydrocarbons In Water, *Wat. Res.* Vol. 31, No. 3, 429-438.
- T. Ohno, K. Fujihara, S. Saito, M. Matsumura, 1997, Forwarding reversible photocatalytic reactions on semiconductor particles using an oil/water, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 45, 169-174.
- Ge Chen, George E. Hoag, Pradeep Chedda, Farhad Nadim, Bernard A. Woody, Gregory M. Dobbs, 2001, The mechanism and applicability of in situ oxidation of trichloroethylene with Fenton's reagent" *Journal of Hazardous Materials* B87, 171-186.
- Anna-Karin Axelsson, Lawrence J. Dunne, 2001, Mechanism of photocatalytic oxidation of 3,4-dichlorophenol on TiO₂ semiconductor surfaces, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 144, 205-213.
- Troy Schmidtke, Daniel White, and Craig Woolard, 1991, Oxygen release kinetics from solid phase oxygen in Arctic Alaska : *Jornal of Hazardous Materials* B 64 157-165.
- Koenigsberg, S. S., and C. A. Sandefur, 2001, The Efficacy of Oxygen Release Compound : A six year review : Sixth Annual In-site and On-site Bioremediation Conference, San Diego, CA.
- Wilkin, R. T., M. S. McNeil, C. J. Adiar, and J. T. Wilson, 2001, Field measurement of dissolved oxygen : A comparison of Methods: *Fall GWMR*, 124-132.

제 5 절 폐류를 이용한 농업용 저수지의 수질개선 기법개발

1. 생물학적 복원의 배경

가. 생태공학적인 자연정화방법

인구증가, 산업화, 도시화와 더불어 우리는 환경오염이나 환경문제를 극단적으로 단순화시키는 방향으로 해결책을 마련해 왔으며, 생태계의 전반적인 관점에서 문제를 다루어오지 못했다. 에너지와 자원 집약적인 기술적 측면을 강조한 환경오염 해결방안은 오염물질의 완전한 제거를 목표로 추구해 왔으나 이는 실제로 완전한 제거(무방출)가 아니라 또 다른 형태의 오염물질로 전환시키는 문제를 낳고 있고 있으며 지속적인 화석연료의 소모, 화학약품의 사용 및 2차적 오염물질을 발생한다는 한계성을 지니고 있다. 호소의 부영양화를 유발하는 오염물질인 질소와 인을 완전히 제거하지 못하는 오폐수처리기술은 처리과정에서 유기물을 무기물로 바꾸어 수역에 방류함으로써 부영양화에 의한 녹조현상을 조장시키고 있다(신 등, 2000). 에너지와 자원집약적 그리고 대량의 처리를 추구하는 기술적 해결방안은 지구적 관점에서 물질의 재순환을 고려하지 못하여 환경오염에 의한 생태계의 교란이나 파괴에 대해서는 올바른 접근방법이나 대안이 제시되지 못하였다. 이에 생태계에 대한 근본적인 한계를 가지고 있는 공학적방법을 극복하고 보완하여, 긴 시간을 통해 형성되는 자연생태계와 그 속에 생존하는 생물들의 상호의존적(생태적) 가치를 동시에 추구함으로써 생태계의 지속가능성을 목표로 하는 학문과 그의 적용이 미래의 환경문제와 자연과 인간의 공생이라는 측면에서 매우 중요한 의미를 가진다.

미생물이나 어패류와 같은 생물 그 자체를 이용하는 생물학적인 방법까지 포함하는 생태공학적인 기술은 생물과 환경이 포함된 자연생태계 또는 생태계 내의 생물적 구성요소들을 이용하고, 생태계의 가장 중요한 기능중의 하나인 물질의 순환과 이에 관련된 자연의 정화작용을 이용하는 기술이다(표 1). 이러한 기술은 적은양의 보조에너지를 이용한 인위적인 환경조작으로 시작되나, 중추적인 에너지원은 자연으로부터 온다는 점에서 기존의 공학적 방법과 차이를 보인다(Odum, 1989). 환경문제를 생물을 이용하여 접근하는 새로운 각도에서의 환경문제를 해결하기 위한 방법이라는 점과, 기존의 공법에 비해 유지관리 비용 및 설치비용이 상대적으로 적게 들고, 기존의 기술들은 생태계를 등한시하기 때문에 생태계나 자연과는 단절되었으나, 인간사회와 생태계가 공존할 수 있는 구조가 모색되고 있다는 장점들은 기존공법들의 문제점들의 대안으로 제시될 수 있

을 것이다(표 1).

【표 1】 환경공학적 기술과 생태공학적 기술의 비교

구 분	환 경 공 학 (Environmental engineering)	생 태 공 학 (Ecological engineering)
단 위	처리 및 부대시설 (폐하수, 분뇨처리장, 하수관거 등)	생물, 생태계, 지역
학문적 원리	환경공학	생 태 학
가동 에너지원	화석연료	자연, 태양에너지
처리대상 물질	유기물, 부유성 고형물질(SS), 영양염	유기물, 부유성 고형물질, 영양염류, 중금속, 병원균
정화효과에 대한 수질기준	BOD, COD, DO, SS	BOD, COD, DO, SS, TN, TP, 중금속, 대장균
운전조건	어 려 움	쉬 움
처리효율	높 음	낮음~높음
기술상의 장점	<ul style="list-style-type: none"> · 보편화된 방법 · 대규모 처리 가능 	<ul style="list-style-type: none"> · 유기물 이외에 부영양화 원인물질인 인산과 질소 처리 가능 · 유지 관리비가 적게 들 · 설치비가 상대적으로 적음
기술상의 단점	<ul style="list-style-type: none"> · 설치비가 매우 많이 듦 · 유지비가 많음 · 관리를 위한 전문지식 필요 · 운전조건 조작 필요 · 영양염류 제거 곤란, 효율적인 유기물질의 처리 후에도 부영양화 가능성 큼 	<ul style="list-style-type: none"> · 기존 처리시설에 비해 넓은 부지 필요 · 아무 곳이나 설치하기 어려움 · 개발과 적용사례의 부족

(자료: 황, 2002)

생태공학은 다음의 요소들을 지니고 있어야 한다. 1) 생태학에 근간을 두고 있어야 한다. 2) 생태계와 인간과의 상호작용의 가능성들을 모두 포함한다. 3) 공학적인 디자인을 포함한다. 4) 윤리적인 자각이 바탕에 깔려 있어야 한다. 이는 생태공학이 기존의 공학적이 공법들로부터 기본윤리 및 기능적인 장점들을 이어나가고 있음을 보여주는 한편, 이러한 수용이 생태학적 개념의 바탕 위에서 이루어지고 있다는 것을 보여준다. 따라서 생태공학의 기반을 이루는 생태학적 시각으로의 환경문제의 접근은 기존의 공학적 공법들과 뚜렷한 구분을 짓는 특성이라 할 수 있다.

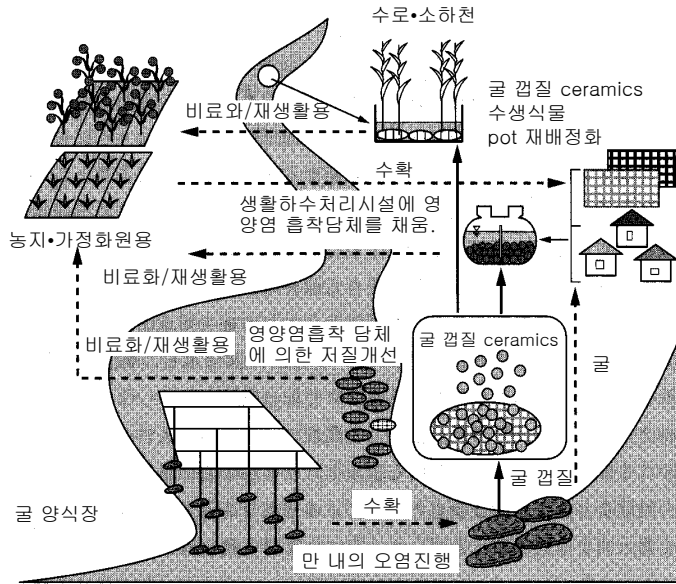
생태공학의 기초가 되는 생태학적 특성으로는 자기조직화(self-organization), 자기 지탱(self-support) 및 자정작용(self-purification) 등을 들 수 있다(odum

1971). Mitsch and Jorgensen(1989)는, ‘자기조직화’가 가능한 (capability of ecosystem to self-organize) 자연의 특성은 자연이 공학적인 역할을 수행하게 되는 중추적인 기능을 담당하며, 따라서 전체 설계의 핵심적인 부분을 담당하는 중요한 특성으로 설명하고 있다. 생태계에서 자연적 혹은 인위적인 교란에 의해 변화가 발생할 때 시스템 내 생물 종들은 적응여부에 따라 선택되거나 도태되며 최종적으로 먹이사슬의 구조와 기능이 변하게 된다. Odum(1989)은 새로운 환경에 대한 적응능력을 ‘자기조직화(self-organization)’라고 하였으며, Ma and Yan(1989)은 ‘자정능력(self-purification)’으로 표현하였다. 생태계는 변화에 따른 구성생물들의 천이과정을 통해 성숙의 단계로 나아가며, 구성요소들 간의 연결이 수적으로 증가하고, 복잡해지게 된다. 천이단계 중 성숙기에 들어선 생태계는 복잡한 연결 관계를 가지며, 외부교란에 대한 내성이 강해지게 된다. 이러한 특성들을 이용하여 인간의 간섭을 최소화 하는 한편, 생태계의 자기설계(self-design)를 최대화 하는 것이 생태공학의 주된 목표이다.

나. 수질개선을 위한 생태공학적 방법들

생태계 내에서 각 원소의 순환과 그의 속도를 이해하는 것이 생태공학에 적용에 있어 매우 중요한 사항이다(황, 2002). 이러한 순환과 그 속도에 대한 이해는 생태계의 특성을 이해하는 것이 전제가 되어야 한다. 이러한 특성을 통해 오염물질을 재순환(recycling)하여 이용하는 것이 생태공학의 기본개념이며, 이를 통해 인간은 오염물질을 저감시키고 자원을 절약한다는 이득을 얻는다. 예를 들어, 육상생태계를 이용한 영양물질의 재순환은 최소의 비용으로 연약한 생태계를 보호하는 매우 효과적인 수단이 될 수 있으며, 수생태계로 방류되는 자원의 복구를 유도할 수 있다. 그림 1은 생태계에서 영양염류를 포함한 물질순환이 어떻게 이루어지는 질 수 있는 지를 잘 보여준다.

수질 개선을 목표로 시행되는 생태공학적 기술들은 적용 지점에 따라 오염원에서의 관리(Source control)와 자연수면에서의 생물관리(Biomanipulation)로 대별될 수 있다. 각 지점들이 가지는 환경적 특성과 처리 대상물질은 상이하게 되며, 그에 따라 적용하는 공법 들 또한 달라진다(표 2). 예로, 일정한 유속에서 가장 효율적으로 영양염을 흡수하여 성장에 이용하는 부착조류와 같은 생물은 정체 수역인 호수 내 보다는 일정한 유속을 가지고 있는 유입구나 유출 구에서의 적용에 더욱 적합하다(박, 2002). 이는 기법의 적용에 있어 대상오염물질을 제거하는 생리 기작을 지니고 있는 생물의 선별적 투입의 중요성과 더불어 투입하고자하는 대상지의 환경이 생물의 서식지로 적합한지에 대한 평가가 선행되어야 함을 의미한다. (표2)는 사례에 따른 생태공학 기술들의 적용범위를 보여준다.



【그림 1】 지역 자연 또는 폐자원을 활용한 순환형 정화시스템의 모식도 (예) (자료: 류 등, 2002)

【표 2】 생태공학의 분류와 사례

구조적·방법적 분 류	사례 또는 종류	사례별 목적
Mesocosm	Biosphere II (Oracle, Arizona)	지구를 시뮬레이션하고 우주공간에서의 생물(인간)의 거주가능성 시험
	실험실 규모 어항, 연못, 습지, 수로 등	기존의 생태계를 축소하여 자연생태계에서의 현상을 조절과 관리를 통해 분석 및 예측
생 태 계	저류지	저류 및 침전을 통한 오염물질 저감
	습지	자원의 재순환, 환경오염저감 및 처리(오폐수, 석탄광, 중금속)
	식재토양시스템	중금속, 화학합성물질 제거(phytoremediation)
	인공연못	어패류양식을 통한 오염물질 재순환
	인공부도	호소위의 경관 창출 및 수질개선, 생물서식지 제공
	바이오톱	생물서식공간 및 다양성 확보, 먹이사슬을 통한 환경정화
지역시스템	생태공원	생물서식공간 및 다양성 확보
	농업생태계 (농경지, 용배수로)	수변경관의 복원, 경관창출, 수질개선
	산림생태계	토양침식방지, 산림의 효율적 관리
	갯벌생태계	생태계 복원
	하천생태계	수변경관의 복원, 수질개선
	호소생태계	수변경관의 복원, 수질개선
구조물 또는 설비	토양침식방지 펜스	토양침식 방지
	부도	경관창출, 수질오염저감
	집축여재생물막	하천수질오염 저감
	녹조펜스	호소의 녹조제어
	인공폭기시스템	호소의 녹조제어, 유기물 분해
	인흡착설비	인 흡착, 제거를 통한 부영양화 저감
	라이밍(Liming)	수중의 pH 상승을 통한 환경회복
	차광막	호소 녹조성장 억제
생 물	패류	호소의 부유물질, 영양염 및 조류제어
	어류	호소의 부영양화 및 조류제어
	(부착)조류	하천, 호소의 영양염 제거
	동물플랑크톤	호소의 조류제어
	저서생물	먹이사슬을 통한 유기물 제거

(자료: 황, 2002)

1) 수생식물

수질개선을 위해 사용되는 수생 생물은 다양한 영양단계와 생활형을 나타내고 있으며, 그에 따른 적용분야도 여러 가지로 세분화 된다. 사용되는 수생식물은 정수식물, 부엽식물, 침수식물, 부수식물로 구분되며 적용가능 기간, 영양염류의 제거능, 유기물의 제거능, 수확 및 운반의 용의성에 있어서 서로 차이를 보인다(표 3). 정수식물의 경우 근대의 발달도가 높으며 밀생한다는 특성에 기인하여 미생물에 의한 유기물의 처리능력이 높으나, 성장속도가 느리며 체내의 인, 질소 함량이 다른 식물들에 비해 상대적으로 적다는 단점들이 있다. 부수식물인 부레옥잠은 수처리능력이 뛰어나나 과밀하게 성장한 경우는 수표면에서 공기와의 산소유통을 차단하여 용존산소를 결핍을 유발하는 한편, 내한성이 낮아 국내의 자연수역에서는 적용이 시기적으로 제한적이고 수분함량이 높아 운반이 쉽지 않으며, 좁개구리밥의 경우, 이와 같은 문제점은 갖지 않으나 생체량이 작고 근대발달이 적어 제거능이 상대적으로 떨어진다는 단점을 지니고 있다. 정수식물인 미나리는 내한성이 커서 국내의 기후조건에 매우 적합할 뿐만 아니라 처리대상수가 유해물질을 포함하지 않으면 식용이 가능하다. 부엽식물과 침수식물은 자연습지에서 다양한 영양구조의 한 구성원으로서 중요한 역할을 하나 수처리용 식물로는 효과가 적다.

2) 인공습지

선진국에서는 하천, 댐 및 호수의 수질개선을 위해 인공 습지 등의 시스템을 많이 활용하고 있으나 국내에는 최근에 활용이 시도되고 있는 실정이다. 인공습지는 점원 오염물 및 비점오염물 처리에 이용되고 있으며 북미에서는 하·폐수를 처리한 후 고도처리수준으로 처리하기 위해 자유흐름형 인공습지를 주로 사용하고 있으며, 유럽은 하·폐수를 2차처리 수준으로 처리하기 위해 지하유출형 인공습지를 일반적으로 사용한다. 인공습지를 통한 오염물질의 처리는 습지에서 나타나는 여과, 토사방지, 산소생성, 영양염류의 순환등과 같은 특성을 이용하여 (Haberl *et al.*, 1995) storm water, 매립지 침출수, 산업, 농경폐수, 광산폐수 등의 다양한 오염물질을 감소시키는 것이 목적이다(Kadlec and Knight, 1996). 주요 처리 오염물질로는 질소, 인 및 부유물질(SS) 및 등으로 호소에 대량으로 유입 시 부영양화를 유발하는 영양물질들이다. 또한 Zn, Pb 및 Cu 와 같은 중금속등도 광산폐수와 같은 경우 처리 항목에 포함되기도 한다. 습지 내에서 오염물질은 토양에 의한 흡착, 토양미생물에 의한 분해, 식재한 정수식물 및 부착조류 등에 의한 흡수에 의해 제거된다.

국내에서 인공습지를 이용하여 하·폐수를 처리한 사례로는 실험적이 규모로 연구한 예가 있으며 (윤 등, 1997) 현재 시화호 유입하천인 반월천과 동화천의 호 유입부에 대규모 인공습지가 조성되고 있다. 국내에서 수질정화를 위한 인공습

지 연구자료는 빈약한 상태로 연구의 유입수 특성과 조건이 다르고 이에 따른 제거율에도 큰 차이가 있으므로 오염물질의 제거율을 그대로 적용하기에는 무리가 있다. 그러나 대부분의 문헌자료에서 인공습지의 오염물질 제거율이 BOD 64~86%, TN 15~50%, TP 20~80%의 범위에 있는 것으로 나타난다(표 4) (경기개발연구원, 2001).

【표 3】 수처리식물의 적용성

구분항목	세분항목	정수식물				부엽식물		침수식물		부수식물		
		갈대	줄	애기부들	미나리	마름	연꽃	새우가래	검정말	좀개구리밥	생이가래	부레옥잠
유기물 제거능	근대발달도(大型, 稠密)	○	○	○	○	△	△	×	×	△	△	○
	산소결핍도(低)	△	△	△	×	○	○	○	○	○	○	×
	잔사생물 부착도(高)	○	○	○	○	△	△	△	△	×	×	△
영양염류 제거능	생체량(高)	○	○	○	△	△	△	△	△	×	×	○
	질소, 인 함량(高)	×	×	×	△	△	△	○	○	○	○	○
	증식속도(高)	×	×	×	△	△	×	×	×	○	○	○
재배	지하경(小型)	×	×	×	○	△	×	△	△	○	○	○
	내한성(高)	△	△	△	○	△	△	△	△	○	△	×
수집	생육수심(淺)	△	△	△	○	×	×	×	×	○	○	○
운반	수분함량(低)	○	△	△	△	△	△	×	×	×	×	×
재이용	사료, 비료 전환도(高)	○	△	△	△	△	△	△	△	○	○	○

주:() 안의 조건을 만족할수록 적용성 큼; 적용성 ○ 양호 △ 보통 × 불량.

(자료:공 1997)

【표 4】 인공습지 국내사례

구분	유입량 (m ³ /d)	체류 기간 (day)	유입수 농도 (mg/l)			유출수 농도 (mg/l)			제거율(%)		
			B	T	TP	B	T	TP	B	T	TP
			O	N		O	N		O	N	
농공단지 폐수처리	0.2 (m ³ /m ² / d)	1.05	-	14.0	0.5	-	8.2	0.1	56	41	50
실험시설 (건국대)	2.5	1.38	14	11	18	48	83	7	70	20	50
	1.0	3.46	3	3	.8	.1	.7	8			
군부대 생활 하수처리	30.8	2	10	32	4.8	67.5	11.3	0.3	64.5	34.5	18.3

(자료 : 경기개발연구원, 2001.)

3) 생물학적 조작

자연 상태에서 생물군집의 조절에 의한 수질관리에 관한 연구는 1950년대 말을 전후하여 주로 유류를 중심으로 시작되었는데, Shapiro 등(1975)은 이를 'Biomaniipulation' 이라 명명하고 "Biomaniipulation이란 수질개선을 위한 자연산 수생생물군집의 관리" 라고 정의하였다. 현재 진행되고 있는 대부분의 생물학적 제어는 일련의 먹이 연쇄에서 포식자의 증식을 인위적으로 도모하여 제거하고자 하는 대상(식물플랑크톤, 수생식물 등)의 섭식을 증대시키는 방법으로 이루어지고 있으며, 어류를 제거하여 식물플랑크톤을 섭식하는 동물플랑크톤의 개체수를 증가시키거나, 왕성한 여과율을 가지는 조개류의 이용, 그리고 초어의 방류등이 대표적이 예이다.

동물플랑크톤의 개체수 증가를 위해 포획되어야 하는 어류는 주로 바닥에 서식하는 잉어와 농어, 장어들이다. 어류를 포획하는 방법은 예인망, 자망, 투망을 이용하여 어류가 무리를 지어 다니고 낮은 수온 때문에 활동성이 적어지는 겨울에 어획하는 것이 좋으며, 동물성 플랑크톤의 증가를 위해서 어류는 최대한 30~60kg/ha정도로 제한되어야 한다. 조개를 사용하는 경우는 수중에 존재하는 식물플랑크톤외 다른 부유물질 또한 제거할 수 있고, 중금속과 같은 독성물

질도 제거할 수 있다. 그러나, 이러한 가능성은 상대적으로 얇은 수체에서 이루어진 실험결과를 바탕으로 한 것이다. 수초를 제거하기 위해 초어(Grass carp)를 이용하는 것은 비교적 저렴하고 생태계에 대한 영향이 적은 생물학적인 방법이다. 그러나, 이러한 방법은 단지 수초만을 대상으로 하기 때문에 섭식과정 중의 영양염류의 용출로 인해 조류의 성장이 증가할 수 있다.

2. 패류를 이용한 수질개선기법 연구

가. 연구의 필요성 및 목적

최근 농경지 유역에서의 생산활동 증대에 따라 주변하천과 폐쇄성 정체수역인 농업용 저수지에 오염물질이 증가하여 수질이 악화되는 경향을 보이고 있다. 특히, 강우기간 중에는 유역에 퇴적되어 있던 많은 양의 오염물질이 저수지로 들어오게 되며, 이들은 저수지의 부영양화 즉, 조류의 번성(수화현상), 물고기의 폐사 등의 문제를 야기하고 있다. 1998년 농업용수 수질측정망 중에서 저수지 수질을 분석한 결과 환경정책기본법의 호소수질 환경기준 IV등급(농업용수 해당)을 초과하는 저수지 시설은 47개소로 30.3% 불과하였다. 농업용수에 대한 수질복원기술은 많이 연구되고 있지만 아직 초기단계로, 수처리효율이나 수처리기간이 체제화되어 있지 못하여 실제 적용에는 어려움이 많은 실정이다. 특히 일반적으로 농업용수원의 수질은 도시하수와는 달리 오염 농도가 상대적으로 낮고 대용량이며, 수질오염원의 대부분은 유역에서 발생하는 비점오염원이 차지한다는 특성을 지닌다. 또한 농업용수에 부유물질 함량이 높은 경우 농업용수의 취수에 지장을 주며 관개 시 규산 등의 무기질 미립자에 의해 토양의 통기성과 투수성이 불량해져 작물 뿌리 신장 저해, 작토층의 이상환원으로 근부병 유발, 작물생육 저해 등을 유발한다. DO가 낮은 용수를 관개하면 토양중 산소보급이 부족, 뿌리의 산소호흡 저해, 토양의 환원화가 촉진되어 H₂S 및 기타 유해물질이 생성됨으로써 수도생육 장애를 유발하기도 한다. BOD가 높을 경우 토양이 환원되어 농작물 뿌리 생육억제, 양분흡수 저해, 뿌리부패, 작물생육장애를 일으키며, 벼에 대한 질소과잉 피해는 과번무, 도복, 등숙불량, 이병율 증가 등으로 알려져 있어 양질의 식량을 안정적으로 공급하기 위해서는 농업용수의 수질개선이 필요한 실정이다.

조개류는 여과능력이 강하고 다양한 크기의 먹이를 거의 무차별적으로 섭식하는 습성을 가지고 있으며(Heath et al. 1995, Hwang 1996), 한강과 낙동강 수계에서 흔히 발견되는 채첩(*Corbicula fluminea*)은 미국 플로리다의 여러 호수에서 발견되고 있으며, 이들이 많이 서식하는 호수에서는 물의 투명도가 그렇지

않은 호수에 비해 높게 관찰되고 있다. 조개의 여과능력을 수질개선에 이용하고자 하는 노력이 최근 유럽에서 시도되고 있다. Reeder *et al.*(1989)은 얼룩말조개의 여과섭식 능력을 계산하여 독일의 두 호수에서 얼룩말조개의 현 생체량으로 한 달에 최소한 한 두 번은 호수 전체의 물을 filter할 수 있음을 보고하였으며, 생물학적 조절프로그램에 조개의 이용을 시도하였다. Smit 등 (1993)은 네덜란드의 댐을 막아 만든 담수호(Lake Volkerakmeer)에서 수질관리를 위한 방법으로 호수의 유입부에 네트를 설치하여 얼룩말조개들이 쉽게 부착하여 서식할 수 있는 공간을 마련함으로써 이들 조개를 “생물 filter”로 이용하고자 시도하였다. 초기 연구의 결과는 네트에 부착하여 서식하는 조개들이 호수내의 부영양화를 효과적으로 조절하는 가능성을 보였으며(Reeder *et al.*, 1989), 부영양화 조절효과의 정도는 네트에 부착하는 조개의 수에 의존하는 것으로 나타났다(Reeder and Vaate, 1992).

최근 북미와 유럽에서는 얼룩말조개(*Dreissena polymorpha* Pallas)가 조류를 섭식함으로써 호수의 투명도를 증가시키고, 엽록소 *a* 농도를 감소시킬 수 있는 효과적인 섭식자로 알려져 있다(Reeders *et al.*, 1989). 국내에 분포하고 있는 담수산 조개들과 Veneroida 또한 담수시스템 내 생태적 과정에 큰 영향을 미칠 것으로 판단되며, 이러한 조개들은 또한 중요한 여과섭식자들이 될 수 있을 것이고 더구나 퇴적층을 교란시키는 생활상으로 인하여 저서환경에도 직접적인 영향을 줄 수 있을 것이다.

본 연구는 담수산 패류를 이용해 부영양화된 중 소규모의 농업용저수지 수질을 개선하기 위한 기법을 도출하기 위해서 시도되었다. 이러한 목적을 위해 담수산 패류간의 여과능력을 비교 조사하였고, 인위적으로 조성된 환경에 적용함으로써 생물학적 오염개선기술의 적용가능성을 검토하였다.

나. 사례연구

1) 국내사례

아직까지 국내에서 이루어진 연구는 패류의 분포상(김 1998), 또는 일부종에 대한 계통학적 분류(이 등, 1997) 및 오염물질이 패류의 대사생리에 미치는 영향(정 등, 1998)과 같은 분포 및 생리적인 측면의 연구가 대부분이다. 국내에서 이루어진 환경의 변화와 채첩의 생리작용과의 관계에 대한 연구들은 오염원의 유입과 여수작용의 변화에 관한 연구가 정 등(1997)과 최 등(1998)에 의해 이루어졌다. 카드뮴, 구리 및 수은을 대상으로 중금속오염이 참재첩(*Corbicula leana*)의 대사생리에 미치는 영향에 대한 연구결과 17℃와 22℃의 수온에서의 반수치사농도가 수온을 첨가한 경우에 가장 높은 것으로 나타났다(정 등

1998).

【표 5】 카드뎴, 구리 및 수은첨가 시 17℃, 22℃의 수온에서 참재첩(*Corbicula leana*)의 96hr-LC₅₀.

중금속	96hr.-LC ₅₀ (ppm)		큰 개체들과 작은 개체들간의 LC50의 비율
	큰 개체	작은 개체	
카드뎴	10.15	7.45	1.3
	(8.29)	(5.94)	(1.4)
구리	10.20	8.71	1.2
	(8.35)	(7.08)	(1.2)
수은	2.62	1.63	1.6
	(1.87)	(1.15)	(1.6)

* ()는 22℃의 수온에서의 결과를 나타냄.(자료:정 등, 1998)

중금속 별 독성은 수은>카드뎴>구리의 순위로 나타났으나 독성의 영향은 수온 등과 같은 다른 물리적 인자들의 영향을 받는 것으로 나타났다. 수은의 경우 17℃와 22℃의 수온에서 작은 개체구의 96hr.-LC₅₀는 1.63 ppm이었으며 큰 개체구에서의 96hr.-LC₅₀는 2.62 ppm 및 1.87 ppm 으로 나타나 22℃의 경우에는 낮은 농도에서 독성의 영향이 더 강한 것으로 나타났다. 이와 같은 연구 결과들은 중금속 화합물의 이온성분들이 패류의 아가미에 작용하여 호흡장애를 일으켜 여수작용과 배설작용을 저해시켜 수질개선효과를 떨어뜨리며, 심한 경우 생존에 영향을 주어 생태계의 불균형을 초래하는 것으로 나타났다.

최 등(1998)은 환경오염원이 담수산 조류인 *Cyrtomonas ovata*의 증식과 참재첩(*Corbicula leana*)의 섭식률에 미치는 영향에 대한 연구를 Glucose, 복합비료, NH₄Cl을 사용하여 실시하였다. 이 실험에서 *Cyrtomonas ovata*의 경우, Glucose를 제외한 나머지 오염물질들에 의해 증식이 현저하게 증가하는 것으로 나타났다. 반면, *Cyrtomonas ovata*를 먹이 원으로 하는 참재첩의 경우 오염물질의 첨가에 따른 섭식률의 차이가 거의 없는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 오염물질의 유입은 참재첩의 섭식활동에 필요한 대사에 영향을 미치지 않으나, 먹이원의 증식을 유발하여 생태적인 변화를 초래함을 의미한다(표 6).

【표 6】 Glucose, 복합비료, NH₄Cl의 첨가에 따른 참재첩 (*Corbicula leana*)의 조류(*Cryptomonas ovata*)에 대한 섭식률의 변화

오염물질	농도 (mg/l)	섭식률 (No. of cells ($\times 10^4$ /ml)ind./hr.)	
		큰 개체 T	작은 개체 T
대조군		1.41 \pm 0.60	2.40 \pm 0.58
glucose**	30	1.51 \pm 0.86*	2.85 \pm 0.06*
	50	1.48 \pm 0.10*	2.85 \pm 0.44*
	70	1.48 \pm 0.25*	2.65 \pm 0.26*
	90	1.36 \pm 0.21*	2.49 \pm 0.23*
	110	1.35 \pm 0.43*	2.41 \pm 0.26*
복합비료**	90	1.52 \pm 0.48*	2.41 \pm 0.11*
	117.5	1.46 \pm 0.23*	2.34 \pm 0.29
	130	1.40 \pm 0.62*	2.30 \pm 0.30
	150	1.30 \pm 0.20*	2.30 \pm 0.27*
	170	1.24 \pm 0.28*	2.31 \pm 0.36*
NH ₄ Cl**	1	1.40 \pm 0.42*	2.67 \pm 0.40*
	5	1.37 \pm 0.25*	2.60 \pm 0.42*
	10	1.32 \pm 0.34*	2.15 \pm 0.16*
	15	1.32 \pm 0.18*	2.00 \pm 0.41*
	20	1.28 \pm 0.61*	2.12 \pm 0.14*

T 3반복의 오차범위

*작은개체군 과 큰 개체군간의 섭식률은 큰 차이를 보임

**오염물질의 첨가에 따른 섭식률의 변화는 나타나지 않음

(자료:최 등, 1998)

국내에서 이루어진 생리적인 측면에 기초한 담수산 패류에 대한 연구들이 오염물질의 제거에 적용하기 위한 기법의 개발에 기반이 되는 지식들을 제공한다 하더라도, 실제 적용을 위해서 필요한 설계인자의 도출을 위해서는 생리적 측면의 연구와 더불어 생태적 측면에 대한 더욱 많은 연구가 요구된다. 즉, 패류를 이용하여 수질개선을 이루고자 할 때에는 대상이 되는 호수나 하천의 전반적인 육수학적 지식 및 생태학적 정보들의 수집이 선행되어야 할 것이다.

2) 국외사례

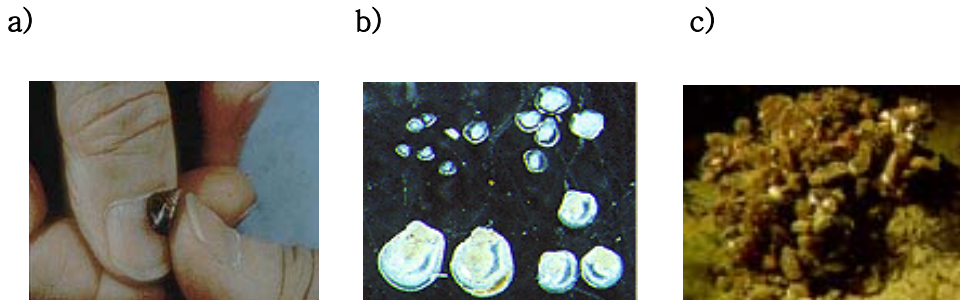
패류에 의한 수질개선효과와 관련된 연구는 대부분 해양성 패류를 대상으로 이루어져 있고 일부 연구들이 담수산 패류, 특별히 얼룩말 조개를 대상으로 진행되고 있다. 최근에 연구된 담수산 패류에 대한 많은 연구는 얼룩말 조개의 (*Dreissena polymorpha*; Pallas, 1771) 기능적인 영향에 대해 초점을 두고 있다 (예: Mellina, Rasmussen & Mills, 1995; Maclsaac, 1991; Strayer *et al.*, 1999). 본 연구에서는 생리적 측면 뿐 만 아니라 생태계 내에서의 기능적 측면에서 많은 연구가 진행된바 있는 얼룩말 조개를 이용한 수질개선사례를 소개하고자 한다.

가) 얼룩말 조개의 특성

얼룩말 조개는 폴란드의 발칸반도가 그 원산지로서, 최고 성장 크기가 50mm인 조개이다(그림 2a). 수심이 2~7m의 얇은 민물에 서식하며, 생식은 주로 봄이나 여름(수온에 따라)에 2년 된 암컷이 배출한 난자들을 수컷이 체외수정하여 번식한다. 암컷은 일 회 생산 주기 시 40,000개 이상의 난자를 배출시킬 수 있으며 수정된 난자는 3~5일 만에 유충의 형태를 이룬다. 유충에서 젊은 성충, 성충의 단계로 성장하고(larvae, juveniles, and adult), 유충은 자유 유영(free-swimming) 하며 20~20℃의 수온분포가 최적조건으로 알려져 있다. 젊은 성충의 단계는 강 바닥에서 시작되며, 이때 족사를 이용, 정착하기 알맞은 지질을 찾기 시작한다. 폐각, 족사 등을 이용하여 바위 등에 부착하여 사는 고착형(sessile type)의 생활을 하며(그림 2c), 영양물을 외투막, 아가미, 순환 등을 이용, 물을 여과시키며 영양물의 섭취 및 불필요한 물질의 배설을 하는 여과 섭식자이다.

Erie 호의 경우 1988년 처음 유충과 성충이 관찰된 후 1989~1990년 사이 대규모 번식이 있었으며, 이때 유충의 밀도는 10배 증가한 것으로 나타났다 (Wu and Culver, 1991; Leach, 1993). Huron호의 Saginaw에서는 얼룩말 조개의 첫 출현이 1990년에 발견되었고 1991년까지는 큰 증식이 관찰되지 않았었다 (표 7). St. Clair 호의 경우에서 볼 수 있듯이 얼룩말 조개는 빠르게 번식하며 (Hebert *et al.*, 1989), Huron호의 Saginaw만과 Erie호와 같이 플랑크톤이 풍부한 서식지에서는 1,000 ind/m²의 높은 밀도로 서식한다. Huron호의 Saginaw만에서 얼룩말 조개의 생육단계별 개체증가 경향은 매우 불규칙하여 서로의 상관관계를 산출해내기 어려웠다. 얼룩말 조개 서식지의 기질, 화학적, 물리적 특성에 따라 큰 차이를 보이며 (Dermott and Munawar, 1993; Mellina and Rasmussen, 1994) 매년 개체수의 변화도 외부로부터 유입되는 요인들과 밀도에 의존하는 물질들에 의해 큰 차이를 보인다(Dermott and Munawar,

1993; Mellina and Rasmussen, 1994).



【그림 2】 얼룩말 조개의: a) 성충, b) 다양한 생육단계, c) 얼룩말조개 군집 사진.

【표 7】 Saginaw bay, Lake Huron에서의 얼룩말 조개 (*Dreissena polymorpha*)의 유충, 어린 조개, 성충의 년 간 밀도변화

년 \ 성장기	유충	어린조개	성충
1991	최저밀도	최고밀도	증가
1992	증가		증가
1993	증가		최저밀도

(자료:Nalepa *et al.* 1995)

나) 얼룩말 조개의 수질 개선 효과

얼룩말 조개는 빠른 번식 속도의 특성 이외에도 주목할 만한 점은 먹이 포획 방법이다. 얼룩말 조개는 물의 여과를 통해 먹이를 포획하는 과정에서 거의 모든 종류의 부유물질들을 여과하며, 불필요한 물질들은 pseudofeces의 형태로 배설하는 습성이 있다 (Ten Winkel and Davids, 1982). 이들이 여과할 수 있는 입자들의 크기는 $0.7\mu\text{m}^3 \sim 750\mu\text{m}^3$ (Sprung and Rose, 1988; Ten Winkel and Davids, 1982) 이며 1일 동안 여과하는 물의 양은 표 8에 제시된 바와 같이 조개의 번식이 있었던 1992년에 비해 개체수가 감소한 1993년에 여과율이 감소한 것과 같이 (Fanslow *et al.*, 1995) 개체수와 밀접한 관련이 있으며, 대략 1마리 당 하루 1리터 정도로 보고되고 있다. 오대호(Great Lake)에서 얼룩

말 조개의 출현과 함께 일어난 물의 투명도 향상, 엽록소 농도의 감소현상, 및 플랑크톤의 감소 현상은 조개의 여과작용에 기인한 것 (Hebert *et al.* 1991; Holland, 1993; Leach, 1993; Nicholls and Hopkins, 1993)으로 이들의 뛰어난 수질 향상 효과를 보여주는 좋은 예 이다. St. Clair호에서도 얼룩말 조개의 출현과 함께 식물 플랑크톤과 chlorophyll 의 감소와 더불어 물의 투명도가 증가되었다 (Holland, 1993; Leach, 1993; Nichols and Hopkins, 1993; Nalepa *et al.*, 1993). Erie호에서 얼룩말 조개의 출현과 함께 총인농도 및 식물 플랑크톤의 밀도는 감소하는 경향을 나타냈다(Holland, 1993; Nicholls and Hopkins, 1993). 얼룩말 조개의 서식이 이루어진 후 Erie 호의 서쪽에서는 100%의 투명도 향상과 82~92%의 식물 플랑크톤의 감소하였고 (Holland, 1993), Erie 호의 북 쪽의 경우 90%이상의 식물 플랑크톤 감소하였다 (Nicholls and Hopkins, 1993).

【표 8】 Saginaw bay, Lake Huron에서 의 얼룩말 조개의 (Zebra mussel) 여과율

년	1992	1993
여과율	Ambient × 1.3	Ambient × 0.2

(자료:Nalepa *et al.* 1995)

다) 얼룩말 조개의 섭식에 따른 수체내 영양염류의 농도변화

얼룩말 조개의 식물 플랑크톤의 포식과 투명도 향상효과에 의한 투광도의 증진과, 배설물들의 침전 현상은 수중 생태계의 물질 순환과 먹이망에 변화를 야기한다. 패류 섭식활동으로 인해 수층으로부터 퇴적층으로 침강된 입자성 형태의 인과 질소중의 일부는 이온형태의 인과 질소로 전환되어 다시 수층으로 용출되거나, 패류의 섭식 활동 중에 직접 적으로 암모니아등과 같은 무기이온이 수층으로 용출된다(표 9. 10) (Yamamuro and Koike, 1993; Quigley *et al.*, 1993; Gardner *et al.*, 1995). 조개의 섭식 과정 중에 배출되는 질소의 양이 인에 비해 상대적으로 높은 것으로 알려져 있다(Hecky and Kilham 1988). Yamamuro and Koike(1993)은 일본 기수호에 서식하는 일본재첩(*Corbicula japonica*)가 섭식과정 중에 배출되는 암모니아가 ($4.5\text{mgm}^{-1}\text{d}^{-1}$) 섭취한 먹이원의 약 43%이며, feces와 pseudofeces형태로 배출되는 질소($4.6\text{mgNm}^{-1}\text{d}^{-1}$)와 거의 비슷한 수준임을 제시하였다.

【표 9】 Hatchery Bay, Western Lake Erie에서의 암모니움, 질산염, 실리카의 년 평균증가량 .

항목	년 평균 질소	암모니움(NH ₄)	실리카(SiO ₂)	SRP
증가율 (%)	38	20	51	17

(자료:Holland *et al.*, 1995)

【표 10】 얼룩말조개(*Dreissena polymorpha*)의 유입 전, 후 Saginaw bay의 TSS, POC, PP 및 PS변화

항목 년도	TSS	POC	PP	PS
1991 (유입 전)	11.5 mgℓ ⁻¹	1.43 mgCℓ ⁻¹	20.4 mgPℓ ⁻¹	1.52 mgSiO ₂ ℓ ⁻¹
1992~1993 (유입 후)	4.4 mgℓ ⁻¹	0.79 mgCℓ ⁻¹	11.2 mgPℓ ⁻¹	0.77 mgSiO ₂ ℓ ⁻¹

(자료: Fanslow *et al.* 1995)

라) Erie호에서 수질 및 생태계의 변화 : 얼룩말 조개 발생 전·후

Erie호는 부영양화가 심하고, 1950년대와 60년대에는 조류의 bloom이 일어나는 등 조류의 밀도가 높은 호수중의 하나이다(Davis 1968, Beeton 1969). 1970년대에는 하수처리장에서 인의 제거 및 인이 포함된 세제의 사용 규제를 통하여 인총량의 감소에 성공하였다 (Phosphorus Management Strategies Task Force, 1980). 이러한 시기에 인의 감소에 의한 식물 플랑크톤의 감소가 western basin에서 나타났다 (Nicholls *et al.*, 1980). 1988년에 처음으로 Western basin에서 얼룩말 조개의 유충과 성충이 발견되었고, 1988~1989년과 1989~1990년 사이 밀도가 각각 10배 증가하였다. Erie호의 경우 얼룩말 조개의 등장과 함께 식물 플랑크톤과 chlorophyll의 감소, 투명도가 증가하였다 (Holland, 1993; Leach, 1993; Nichols and Hopkins, 1993; Nalepa *et al.*, 1993). Erie호의 western basin의 플랑크톤 밀도는 1960년대 5,000 A.S.U (Areal Standard Units)/ml 가 1980년대에는 1,000 A.S.U로 감소하였으며 인의 유입도 >50%로 감소하였으나, central과 eastern basin에서는 이와 같은 변화가 일어나지 않았다. 하지만 1988~1990년, 얼룩말 조개의 유입과 함께 >90%의 식물 플랑크톤의 감소가 4개 관측지 모두에서 일어났다. 반면, 얼룩말 조개의 유입이 없었던 Southern Lake Huron의 경우, 이와 같은 식물 플랑크톤

의 감소현상이 일어나지 않았다. 이와 같은 변화로 Erie호는 물의 투명도가 높아져 빛이 물 속 깊이 까지 들어와 침엽 식물 및 저층 생물들의 식생 및 환경에 변화를 야기하였으며, 얼룩말 조개의 배설물은 수계의 용해 영양물질을 증가시키는 한편 영양물질의 순환 및 먹이망의 변화를 야기시켰다.

다. 국내 담수산패류의 형태학적 특징과 서식환경

국내에 널리 서식하는 민물조개에는 재첩종과(*Corbicula fluminea*), 석패과(Unionidae)에 속하는 말조개(*Unio (Nodularia) douglasiae*) 및 홍합과(Mytilidae)에 속하는 민물담치(*Limnoperna fortunei* Dunker)등이 있다. 이들은 각각 서식환경과 오염에 대한 내성 및 여과율에 있어 차이를 보인다.

1) 재첩과 (Corbiculidae)

한국산 *Corbicula*속 이매패류에 대한 분류는 매우 혼돈된 종의 기재 양상을 보이고 있다. Morton(1979)는 아시아계의 모든 *Corbicula*속 이매패류를 담수종(*C. fluminea*)과 기수종(*C. fluminalis*) 2종으로 분류하였으나, Hobe(1990)는 일본산 *Corbicula*속 이매패류를 7종으로 분류하였다. 국내에서는 Martens(1905)가 4종을 기록한 이래 Kwon(1990)이 6종, Choe와 Yoon(1997)이 9종으로 기재하고 있다. *Corbicula*속의 이매패류는 중간형태가 유사하고 종내 형태적 변이가 다양하여 현재까지도 분류학적 논란의 대상이 되고 있다. 본 연구에서는 Kwon(1993)의 분류체계를 따랐다.

재첩과에 속하는 종들은 일반적으로 크기가 중형으로 껍질이 딱딱하고 유패는 일반적으로 녹색을 띠며 성장맥이 뚜렷하여 윤곽을 형성한다. 내면은 백색, 자색, 보라색등으로 다양하다. 각정 아래에 3개의 주치가 있고 전후에 긴 측치가 있다. 수관이 발달하였으며 난태생 또는 난생을 하고 담수산 기수산이 있다.



재첩

(*Corbicula fluminea*)



참재첩

(*Corbicula leana*)



콩재첩

(*Corbicula felnouilliana*)



얇은 재첩



공주재첩



점박이 재첩

(*Corbicula papyracea*) (*Corbicula papyracea colorata*) (*Corbicula portentosa*)

【그림 3】 재첩과(Corbiculidae)의 조개 종.

가) 재첩 (*Corbicula fluminea*)

각피는 광택이 나고 황갈색 또는 흑색으로 색깔, 크기등에서 지역에 따라 변이가 심하다. 대형종으로 윤맥이 뚜렷하고 인대가 크며 각정에서 후방 아래로 능각이 있어 전체적으로 뒤쪽이 발달하였다. 내면은 옅은 붉은 보라색 바탕에 흰색이고 외투흔이 있다. 주치는 3개이고 측치가 크고 두껍다. 주로 모래가 많은 진흙 바닥에 서식한다. 낙동강 하류에 다산하며 전라남북도와 충남을 거쳐 한강까지 분포한다.

나) 참재첩 (*Corbicula leana*)

각고가 45mm 가 넘는 대형도 있다. *C. fluminea producta*와 동일종으로 본다. 각피는 옅은 녹색을 띄고 검은 갈색이며 성장맥이 뚜렷하다. 인대는 재첩보다 작고 전체 모양이 정삼각형에 가깝다. 주치가 3개, 측치가 전 후방으로 뻗어 있는데 모두 재첩보다 작고 가늘다. 껍질의 안쪽은 짙은 보라색이다. 주로 모래가 많은 진흙 바닥에 서식한다.

다) 콩재첩 (*Corbicula felnouilliana*)

각경이 각고보다 길다. 윤맥(성장맥)이 듬성듬성하고 체색이 노랗다. 교치가 발달하고 외투흔과 폐각근이 뚜렷하고 안쪽은 회백색이며 껍질은 두꺼운 편이다. 일반적으로 모래가 많은 곳에서 서식하며, 유기물질이 많이 포함되어 있지 않은 점토성 저니질에서도 간혹 볼 수 있다. 한강, 금강 등에 분포하고 있으며 특히 한강에서는 해수가 약간 혼합되는 하류에 다산하는 것으로 기록되었으나 지금은 서식밀도가 극히 낮아 멸종되어가고 있는 종으로 알려지고 있다(이와 김, 1997; 김, 1998).

라) 얇은 재첩 (*Corbicula papyracea*)

소형종으로 얇은 황갈색 바탕에 녹색을 띠고 있다. 각편이 얇으며 성장맥이 가늘고 폭이 좁아 조밀하다. 패각의 내면은 보라색 또는 진한 보라색을 띠고 있다. 개체수는 많지 않으며 모래가 많은 진흙바닥에 서식한다. 국내 서식이 의심되는 종이다(이와 김, 1997).

마) 공주재첩 (*Corbicula papyracea colorata*)

크기는 얇은 재첩과 비슷하나 패각이 적갈색이고 성장맥이 약하게 나타난다. 광택이 나고 내면은 붉은색을 약간 띠는 얇은 보라색이다. 방사상으로 여러개의 띠(보통 9개)를 갖는 것도 있다. 모래가 많은 진흙 바닥에 서식하며 모래만 있는 곳에서도 산다.

바) 점박이 재첩 (*Corbicula portentosa*)

소형재첩으로 껍질은 얇은 녹색 바탕에 황색 또는 회색을 띤다. 얇은 재첩보다 껍질이 더 얇고 성장맥이 더 가늘고 조밀하다. 껍질의 전면에 점들이 산재하고 내면은 붉은 보라색이고 흰색과 보라색의 띠가 있다. 모래가 많은 진흙바닥에 서식하며, 모래만 있는 곳에서도 산다. 국내서식이 의심되는 종이다(이와 김, 1997).

2) 석패과 (Unionidae)

우리나라에 6속 10종이 서식하며 중국, 일본에도 유사종이 분포한다. 껍질은 중대형이고 나형 또는 가늘고 긴 것도 있다. 각정부는 침식되기도 하고 작은 돌기가 많이 퍼져 있기도 한다. 각정은 앞쪽으로 기울어지고 뒤쪽은 넓어진다. 인대는 뒤쪽에 있다. 교치는 주치와 우측치가 있으나 없는 종도 있다. 껍질은 두꺼운 편이며 안쪽은 강한 진주광택을 내고 아가미는 보육낭으로 작용하며 glochidium이라는 유생을 생성하는 것이 본과의 특징이다.



말조개 (*Unio (Nodularia) douglasiae*)



작은말조개 (*Unio (Nodularia) douglasiae sinuolatus*)



칼조개 (*Lanceolaria acortyncha*)

【그림 4】 석패과(Unionidae)의 조개 종.

가) 말조개 (*Unio (Nodularia) douglasiae*)

패각은 두껍고 크며 검은색을 띠고 있어 다른 유사종과 구분된다. 각정은 앞쪽

으로 치우쳐 있고 태각 부위에만 작은 돌기들이 있다. 성장맥이 나타나고 적갈색의 인대가 뚜렷하다. 껍질의 안쪽은 외투흔이 뚜렷하고 은백색의 광택을 낸다. 주치와 측치는 각각 우각에 하나(큰 것) 좌각에 둘(작은 것)이 있다. 강이나 호수에서 채집이 되고 진흙이나 모래가 섞인 흙에서 서식하며, 수심 60-80cm에서 주로 채집된다. 전국 각 하천에서 흔히 볼 수 있다.

나) 작은말조개 (*Unio (Nodularia) douglasiae sinuolatus*)

소형이고 껍질이 얇으며 각피는 검은 갈색이고 내면은 창백한 은빛 진주 광택을 낸다. 각정고보다 각고가 높아 각정에서 후방으로 솟는다. 각정부가 마멸되어 진주층이 나출되기도 한다. 진흙이 많은 곳에 살며 말조개의 서식처와 동일하다.

다) 칼조개 (*Lanceolaria acrotynga*)

칼 모양을 하고 길이가 200mm가 넘는 것도 있다. 길이에 대한 높이의 값이 1/4에 가까워 매우 긴편이고, 각정은 앞쪽으로 치우쳐 있고 뒤쪽으로는 길고 굽은 능선이 있으며 끝이 갑자기 좁아져서 뾰족하게 칼의 모양을 이룬다. 강이나 호수의 약간 깊은 곳에 서식하며 모래가 섞인 흙에 산다. 남한강, 북한강 금강 상류에 분포하고 있다.

3) 홍합과 (Mytilidae)

우리나라에서 해산(홍합과)으로는 진주담치를 포함하여 10여종이 있고 민물산으로는 1속 1종이 서식한다. 바위나 돌 틈에 밀생을 하며 시멘트벽(담이나 발전소)에 많이 붙어살기도 한다.

가) 민물담치 (*Limnoperna fortunei* Dunker)

족사로 부착하는 특징으로 인해 큰 바위 사이나 시멘트 관 등 거칠고 틈이 있는 곳에 잘 부착하고 큰 하천 중하류의 유속이 느린 곳의 바위 틈에 끼어 밀생한다. 각정은 전방으로 치우쳐 있고 후방으로 오면서 점점 넓어지면서 아래로 굽어지는데 각 폭이 커서 중앙부분이 튀어나와 있다. 껍질은 매끈하고 검은 보라색을 띤다. 인대가 있고 족사로 돌이나 바위 틈에 착생한다. 성장맥이 뚜렷하고 내면은 보라색의 진주 광택을 낸다. 임진강, 한강, 금강, 영산강, 섬진강, 낙동강에 분포하며, 강부수성수역에서 주로 출현한다. 고착성생물로 수질오염보다는 물리적 조건의 선택성이 큰 것으로 알려져 있다.



민물담치 (*Limnoperna fortunei* Dunker)

【그림 5】 홍합과(Mytilidae)의 조개 중.

라. 토착성 후보종 패류선정 연구

비교적 수심이 얇고, 정체된 수역인 농업용저수지를 대상으로 수질개성의 목적을 위한 생물학적 수질개선 공법에 사용할 국내 토착성 패류 선정실험을 실시하였다. 선정기준은 1) 국내에서 확보가 용의하며, 2) 오염된 수체에서 높은 적응능력을 가지는 종들 가운데 3) 여과능력이 가장 뛰어난 반면 4) 배설에 의한 영양염의 배출이 가장 적은 것으로 하였다.

1) 실험방법

북한강 지류에서 채집된 재첩(*Corbicula fluminea*; C.f), 참재첩(*Corbicula leana*; C.l), 말조개(*Unio douglasiae*; U.d)의 섭식율과 수체내 영양염 농도의 변화에 대한 조사가 2001년 4월에 실험실에서 실시되었으며 실험수로는 실험 당일 채수된 부영양호(일감호)의 물이 사용되었다. 동물플랑크톤을 제거하게 위해 200 μ m망으로 여과한 부영양호의 물을 잘 혼합 한 후 1.5 l 용량의 12개 플라스틱 용기에 1 l 씩 담았다. 동일한 방법으로 처리된 부영양호의 물이 조개를 첨가하기 전의 수체 내 영양염과 엽록소 a 그리고 부유물질 농도를 측정하는데 사용되었다. 조개는 용기의 하단부에 설치된 망 위에 올려졌으며 실험은 조개 종류별 3반복 실시되었다. 24시간 경과 후 하단부에 침강된 물질과 조개 배설물의 양을 측정하기 위해 먼저 상등수를 교란이 일어나지 않도록 싸이폰으로 채취하였다. 상등수는 수체내 영양염 농도와 엽록소 a 그리고 부유물질의 농도를 측정하는데 사용되었으며, 용기에 잔류하는 물은 모두 GF/F 여과지로 여과하여 건중량 측정에 사용되었다. 조개 첨가 전 후의 수체내 부유물질의 농도와 침강량은 대조군으로 사용된 처리구의 실험전과 24시간 후의 수체내 농도와 침강량의 차이와 조개가 처리된 각 처리구에서의 24시간 후의 수체내 농도와 침

강량 차이를 비교함으로써 섭식률을 계산되하였다.

조개간의 섭식율 비교를 위해 사용된 종은 비교적 오염에 대한 내성이 강한 것으로 알려진 참재첩 (*Corbicula leana*)과(Lee and Kim, 1997), 재첩 (*Corbicula leana*), 말조개였으며, 조개류는 실험에 앞서 GF/C여과지로 여과된 부영양호 물에서 이틀 정도 미리 배양되었다(그림 1). 실험 당일 부영양호에서 채수된 물을 200 μ m의 여과망으로 여과한 후 1.5l 플라스틱용기 12개에 각각 1.2l씩 담은 후 각각의 조개류를 한 마리씩 넣었으며 실험은 3반복으로 수행되었다. 조개를 넣어주기 전과 일정시간이(24 시간) 경과한 후에 12개의 용기에서 식물플랑크톤의 생물량과 수질변화(chl. a, TP, TN, SRP 및 NO₃-N)를 조사하기 위해 표층수를 채수하였으며, 조개류의 섭식활동에 의한 부산물로 나타나는 배설물(pseudofeces)을 회수하여 배설물의 양(SS), 총인 그리고 총질소양을 측정하였다



a)

b)

c)

【그림 6】 실험에 사용된 조개.

a) 재첩(*Corbicula fluminea*), b) 참재첩(*Corbicula leana*), c) 말조개 (*Unio douglasiae*)

4개의 용기에서 채수된 시료는 약한 산(acid)으로 세척된 GF/F 여과지로 여과하였으며, 여과지는 부유물질(Suspended Solids; SS) 농도와 엽록소 a 농도(chlorophyll a; Chl. a) 측정을 위해 냉동보관하였다. 여과액은 무기영양염(PO₄-P, NH₃-N, NO₃-N) 분석을 위해 사용되었으며, 염산으로 세척된 폴리에틸렌 시료병에 담아 분석 전까지 냉동 보관하였다. 총인(Total Phosphorus; TP)과 총질소(Total Nitrogen; TN) 분석을 위한 시료 200ml는 여과하지 않은 시료를 무기영양염분석을 위한 시료와 동일한 방법으로 보관하였다. 모든 분석은 시료 채수 후 한달 이내에 완료되었다.

수온(Temperature)은 현장에서 수온온도계를 이용해 측정하였고, 수소이온농도(pH)는 실험실에서 pH meter (RS-232/SDI-12)를 이용하여 측정하였다. 부

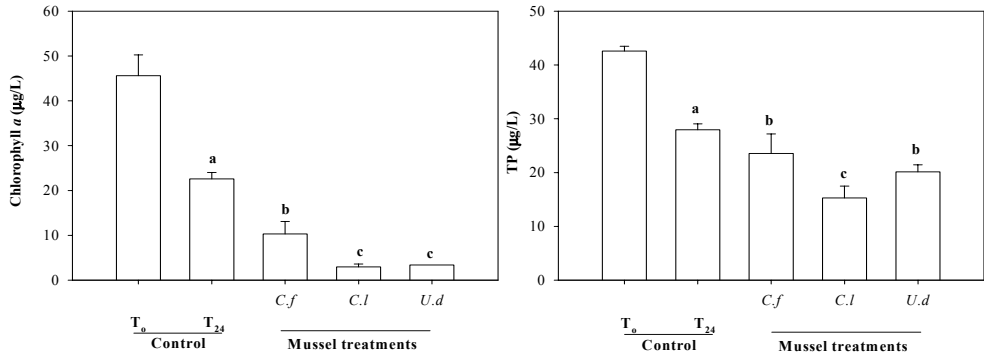
유물질(SS)은 여과 전 여과지의 무게와 여과후 100℃ Dry oven에서 건조된 여과지의 무게차로 부터 계산하였다. 측정이 된 여과지는 다시 500℃의 Dry Oven에서 30분간 연소시킨 후 무게를 측정하여 유기성(휘발성) 부유물질(VSS; Volatile Suspended Solids)의 양을 계산하였다(APHA, 1995). 용존무기인(SRP; PO₄-P)과 질산염(Nitrate; NO₃-N)은 ascorbic acid법과 카드뮴환원법으로 각각 측정하였으며, 총인과 총질소는 Potasium persulfate 분해 한 후 ascorbic acid법으로 인산이온 농도를, 카드뮴 환원법으로 nitrate의 농도를 각각 정량하였다 (APHA, 1995).

2) 결과

조개 종들간의 섭식에 따른 수체내 엽록소 농도와 총인의 뚜렷한 감소가 관찰되었다(그림 7) ($P < 0.05$, ANOVA). 24시간 동안 조개의 섭식활동에 의한 엽록소 농도의 가장 큰 감소는 참재첩과 말조개에서 나타났으며, 총인의 감소율은 참재첩(*Corbicula leana*)에서 가장 두드러졌다. 수체 내 부유물질의 감소는 참재첩과 말조개가 있는 처리구에서 관찰되었고 재첩에서는 대조구와 큰 차이가 없었다. 섭식에 의해 배설물의 형태로 침강된 부유물질의 양은 대조군에 비해 재첩과 참재첩이 첨가된 처리구에서 현저히 높았으며, 말조개가 있는 처리구와 대조구간의 유의적인 차이는 없었다($P > 0.05$, ANOVA) (그림 8).

실험 전·후 조개가 투입된 처리구에서의 엽록소 *a* 농도를 기초로 계산된 감소율(R)에서는 수층 내 부유물질에 대한 제거량이 가장 높았던 참재첩에서 가장 높았으며($1.59 \pm 0.18/\text{day}$), 조개의 크기가 고려된 여과율(FR)에서는 참재첩과 재첩이 각각 $0.63 \pm 0.06 \text{ ml AFDWmg}^{-1}\text{hr}^{-1}$, $0.64 \pm 0.21 \text{ ml AFDWmg}^{-1}\text{hr}^{-1}$ 로 차이가 없었으나 말조개의 경우는 식물플랑크톤의 감소율($R = 0.55 \pm 0.21/\text{day}$)과 여과율($0.25 \pm 0.10 \text{ ml AFDWmg}^{-1}\text{hr}^{-1}$) 모두 낮게 조사되었다($P < 0.05$, ANOVA) (그림 8). 말조개에 비해 상대적으로 크기가 작은 재첩이나 참재첩에서의 높은 여과율은 동일한 환경조건 하에서 조개의 여과능력은 조개의 크기 보다는 종에 따라 차이가 나며, 오히려 작은 크기의 조개일수록 여과능력이 뛰어날 수 있음을 의미한다(Franslow *et al.*, 1995; Hwang, 1996; Hwang, *et al.*, 2001). Hwang *et al.* (2001)은 부영양 수준의 조류 밀도하에서 참재첩의 여과율이 $0.24 \sim 0.87 \text{ ml AFDWmg}^{-1}\text{hr}^{-1}$ 의 범위이며, 동일한 조개 종이라 하더라도 조류

종 구성과 밀도의 차이는 여과율의 변화를 야기할 수 있음을 보고하였다.



【그림 7】 24시간 섭식 후의 수체 내 Chl-a 및 총인(TP)

* C.f, C.l, U.d 는 각각 재첩(*Corbicula fluminea*), 참재첩(*Corbicula leana*), 말조개(*Unio douglasiae*)를 나타내며 a, b, c 로 표기함. **a, b, c 는 대조군과 처리군 간의 통계적 차이의 유의성을 나타냄($P < 0.05$, ANOVA)

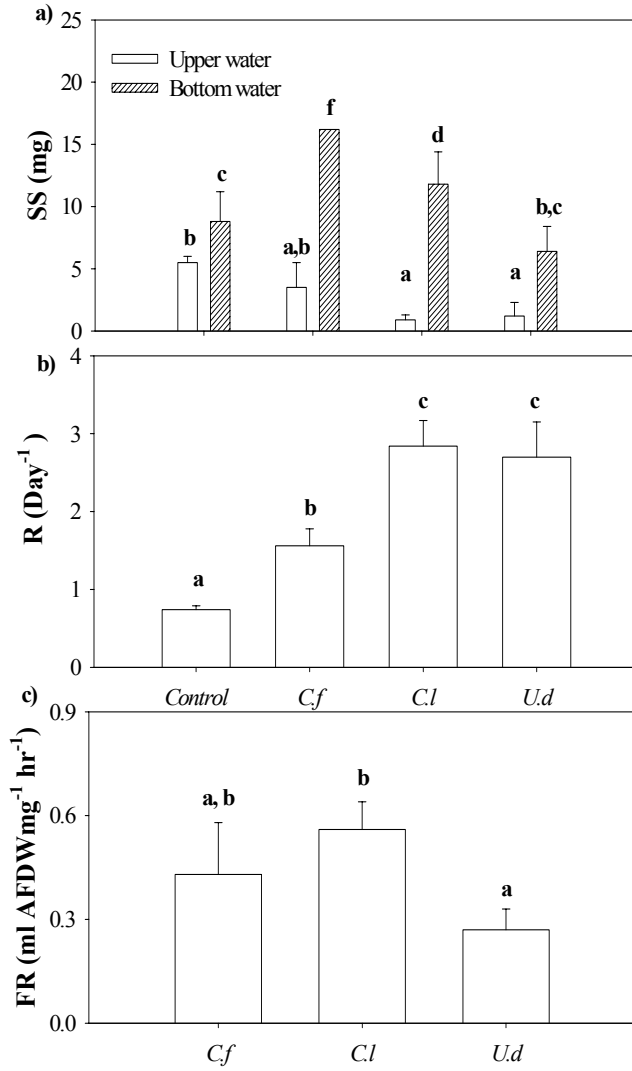
조개의 섭식에 따른 수중 내 무기영양염류의 증가와 더불어 조개 중간에 배출되는 농도의 차이도 관찰되었다(표 9). 아질산성 질소($\text{NO}_2\text{-N}$)는 재첩에서 다소 증가하였을 뿐 다른 처리구에서는 대조구와 비교해 큰 차이는 없었다($P > 0.1$, Student *t*-test). 그러나 암모니아성 질소($\text{NH}_3\text{-N}$)는 대조구에 비해 모든 처리구에서 현저히 증가하였고 말조개에서 가장 높게 나타났다. 용존인은 말조개에서 대조구에 비해 약 1.5배 증가한 것을 제외하고는 차이가 없었다($P > 0.05$, ANOVA). 조개들은 수중으로부터 섭취된 물질을 체내에 저장할 수 있는 능력이 있으며, 저장 시간은 말조개 등의 석패과(Unionidae) 조개가 1,790에서 2,849일 정도로 73~91일의 재첩과(Corbiculidae) 조개보다 상대적으로 긴 것으로 조사되고 있다(Lewandowski and Stanczykowska, 1975, Avolizi, 1976; McMahon, 1991). 본 연구에서는 체내 물질 저장시간이 상대적으로 긴 것으로 알려진 말조개에서 암모니아와 용존인의 배출량이 많았다. 이러한 상반된 결과는 조류에 대한 감소율을 나타낸 참재첩과 말조개가 처리된 곳에서 나타난 수중 내 암모니아와 용존인의 차이처럼 조개간의 소화력 차이에 기인된 것으로

생각할 수 있다. 그러나, 수중 물질순환에 대한 좀더 정확한 이해를 위해서는, 먹이원의 양과 질에 따라 배출되는 영양염의 차이 뿐 만 아니라 배출된 영양염을 이용하는 생물에 대한 특성까지도 같이 고려되어야 할 필요가 있다.

【표 9】 섭식 전(T₀) 과 24시간 섭식 후(T₂₄)의 용존 질소(NH₃-N, NO₂-N, NO₃-N) 및 무기인의 함량

	NO ₂ -N (μgN/l)		NH ₃ -N (mgN/l)		NO ₃ -N (μg/l)		PO ₄ -P (μg/l)	
	T ₀	T ₂₄	T ₀	T ₂₄	T ₀	T ₂₄	T ₀	T ₂₄
C	17.5±0.	18.4±0.41	0.05±0.	0.17±0.0	N.D.	N.D.	9.0±	
	1	^a	01	2 ^a			0	7.6±0.96 ^a
C.F.		22.6±0.92		0.30±0.0		N.D.		7.0±0.54 ^a
		^b		2 ^b				
C.L.		20.6±1.30		0.28±0.0		N.D.		6.8±0.62 ^a
		^{ab}		3 ^b				
U.D.		21.2±2.78		0.41±0.0				11.6±2.8
.		^{ab}		1 ^c		N.D.		4 ^b

*N.D.= 검출한계 이하 농도 (<0.02 mgN L⁻¹, < 2.2gP L⁻¹). **a, b, c 는 대조군과 처리군 간의 통계적 차이의 유의성을 나타냄($P < 0.05$, ANOVA). *** C.=control, C.F.=*Corbicula fluminea*, C.L.=*Corbicula leana*, U.D.=*Unio douglasiae*



【그림 8】 24시간 섭식 후 상층과 하층에서의 부유물질(a), 감소율(R) (b) 및 식물플랑크톤 여과율 (FR) (c).

* *C.f.*, *C.l.*, *U.d* 는 각각 재첩(*Corbicula fluminea*), 참재첩(*Corbicula leana*), 말조개(*Unio douglasiae*)를 나타내며 a, b, c 로 표기함. **a, b, c 는 대도군과 처리군 간의 통계적 차이의 유의성을 나타냄($P < 0.05$, ANOVA)

마. 토착성패류(참재첩)의 수질개선효과 연구

1) 조사대상호수의 수질특성

후보종으로 선택된 참재첩의 수질 정화능력을 시험하기 위해, 빈영양호의 특성을 가지고 있는 소양호와 과영양호의 특성을 가지고 있는 일감호의 시료를 대상으로 실내 실험을 실시하였다. 조사된 모든 항목의 결과 값을 통해 영양상태를 비교할 때 일감호는 소양호에 비해 높은 단계에 있었다(표 11, $P < 0.001$). 총 질소와 용존성인의 경우는 두 호수간의 큰 차이는 없었으나($P > 0.2$), 총인과 질산성 질소농도는 뚜렷한 차이를 나타냈다($P < 0.0005$). 일감호의 높은 엽록소 a 농도를 고려할 때 일감호의 낮은 질산성질소는 조류에 의해 빠르게 흡수 이용되고 있으며, 성장제한요소로 작용할 수 있음을 의미한다. 비슷하게 두 호수 모두에서 낮은 용존인 농도는 식물플랑크톤의 성장을 제한할 수 있을 정도로 낮게 유지되고 있었다.

두 호수에서 출현한 식물플랑크톤 종 구성과 생물량은 현저한 차이를 나타냈다(표 11, 그림 9). 소양호에서 6월과 7월에 우점한 종은 침강률이 높은 규조류와 군체를 형성하는 *Dianobryon divergence*, *Mallomonas* sp. 등의 와편모조류였으나 8월과 9월에는 남조류인 *Microcystis aeruginosa*가 우점하였다. 반면에 일감호에서는 조사기간 내내 남조류가 우점종으로 조사되었으며 주요 출현종은 *Microcystis aeruginosa*, *Oscillatoria* spp. *Lyngbya contarata* 군체를 형성하는 종들이었다. 일감호는 동일한 시기의 소양호에서 보다 식물플랑크톤의 현존량은 약 350~10,421배 생물량은 12~160배 높았다.

【표 10】 소양호와 일감호의 육수학적 특성 (2000년 6월 과 7월)

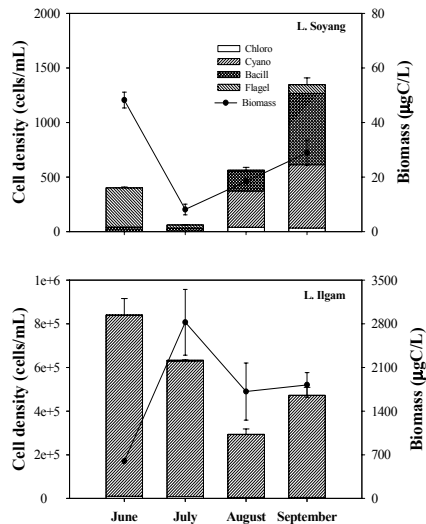
Lake	Date	S.D	Temp.	pH	Cond.	TN	NO ₃ -N	TP	SRP	Chl- <i>a</i>
		(m)	(°C)		μS/cm	mgL ⁻¹	mgL ⁻¹	μgL ⁻¹	μgL ⁻¹	μgL ⁻¹
Soyang	June	5.8	23.0	7.5	58.7	1.3	1.3	6.3	N.D	1.4
	July	3.5	26.4	7.6	58.5	1.3	1.2	6.9	N.D	4.0
	August	3.7	28.4	8.1	72.4	1.4	1.3	6.9	N.D	3.8
	Sep.	4.0	21.0	7.2	57.8	1.4	1.3	10.8	N.D	5.9
Ilgam	June	0.6	27.1	9.3	246.9	1.4	0.07	57.3	7.2	62.3
	July	0.4	28.2	9.0	209.4	1.7	0.02	65.9	3.5	84.1
	August	0.6	28.8	9.4	203.8	1.0	N.D	51.5	N.D	52.4
	Sep.	0.3	24.5	9.8	164.1	1.5	N.D	61.9	N.D	75.9

*N.D.= 검출한계 이하 농도 (<0.02 mgN L⁻¹, < 2.2gP L⁻¹)

【표 11】 소양호와 일감호의 식물플랑크톤 우점종 (2000년 6월~9월)

	빈영양호 (소양호)		과영양호 (일감호)	
	Cell density	Biomass	Cell density	Biomass
6월	<i>Dianobryon divergens</i> <i>Rhodomonas</i> sp.	<i>Mallomonas</i> sp.	<i>Oscillatoria</i> spp.	<i>Microcystis aeruginosa</i> <i>Peridinium</i> sp.
7월	<i>Melosira varians</i>	<i>Ceratium hirundinella</i>	<i>Microcystis aeruginosa</i> <i>Lyngbya contarata</i> <i>Apanocapsa delicatissium</i>	<i>Peridinium</i> sp.
8월	<i>Microcystis aeruginosa</i> <i>Melosira varians</i>	<i>Peridinium</i> sp.	<i>Oscillatoria</i> spp.	<i>Peridinium</i> sp.
9월	<i>Microcystis aeruginosa</i>	<i>Ochromonas mutabilis</i>	<i>Dactylococcopsis acicularis</i>	<i>Peridinium</i> sp.

* 전체 생물량의 5%이상을 차지하는 종을 우점종으로 하였음. ** 표의 위에서 부터 생물량이 큰 순으로 나열하였음.



【그림 9】 2000년 6월~9월 중 일감호와 소양호에서의 식물플랑크톤 현존량과 생물량. * Chloro, Cyano, Bacill, Flagel 는 각각 chlorophytes, cyanophytes, bacillariphytes, and flagellates를 나타냄.

2) 실험방법

조개의 섭식(여과)능력은 조개의 유무에 따른 식물플랑크톤 생물량의 변화를 측정하여 조사하였다. 시료는 6월(예비실험), 7월 및 9월에 중영양호(소양호)와 과영양호(일감호)의 표층수를 채수하여 사용하였다. 두 호수는 영양상태가 매우 다르며, 이에 따라 조개의 먹이원이 되는 조류의 밀도와 군집구조가 매우 상이하다. 본 연구는 조류의 군집구성과 밀도의 차이에 따른 조개의 섭식효과를 파악하고자 하였다.

참재첩 (*Corbicula leana*)이 실험에 사용되었고, 실험에 앞서 GF/C여과지로 여과된 일감호 물에서 이틀 정도 미리 배양되었다. 실험당일 일감호와 소양호에서 채수된 물을 200 μ m의 여과망으로 여과한 후 12ℓ 플라스틱용기 4개에 각각 10ℓ 씩 담은 후(그림 10) 2개의 용기에 배양중이던 참 재첩을 10마리씩 넣었다. 참재첩 (*Corbicula leana*)을 넣어주기 전과 24시간이 경과한 후에 4개의 용기에서 식물플랑크톤의 생물량과 수질변화(chl. *a*, TP, TN, SRP 및 NO₃-N)를 조사하기 위해 표층수를 채수하였다. 식물플랑크톤의 감소율(R:day⁻¹)은 식 1에 의해 계산되었다.

$$[\text{식 1}] \quad R = (\ln N_t - \ln N_0)/t$$

여기서, N₀와 N_t는 조개를 넣어주기 전과 조개를 넣고 24시간이 경과한 후의 식물플랑크톤의 현존량(cell/ml)이고, t는 경과시간(24hr)이다.

조개의 건중량과 유기물함량(Ash Free Dry Weight; AFDW)을 측정하기 위해 실험이 종료된 후 조개 근육을 껍질로부터 분리하여 500℃에서 태워 무게가 측정된 도가니에 담아 100℃에서 2틀동안 건조시킨 후 무게를 측정하였으며, 도가니의 무게차를 통해 조개의 건중량을 계산하였다. 측정이 된 도가니는 다시 500℃에서 30분간 태운 후 무게를 측정함으로써 유기물함량을 계산하였다. 각 용기의 식물플랑크톤 감소율과 조개의 유기물함량을 토대로 참재첩(*Corbicula leana*)의 여과율(FR; ml mgAFDW⁻¹ h⁻¹)을 식 2에 의해 계산하였다.

$$[\text{식 2}] \quad FR = V \times \ln(C/M)/(W \times t)$$

여기서, V는 실험에 사용된 호소수의 양이며, C와 M은 참재첩 (*Corbicula leana*)이 첨가되지 않은 용기와 첨가된 용기에서의 24시간 후의 세포밀도, W는 참재첩 (*Corbicula leana*)의 유기물함량(AFDW)이다.



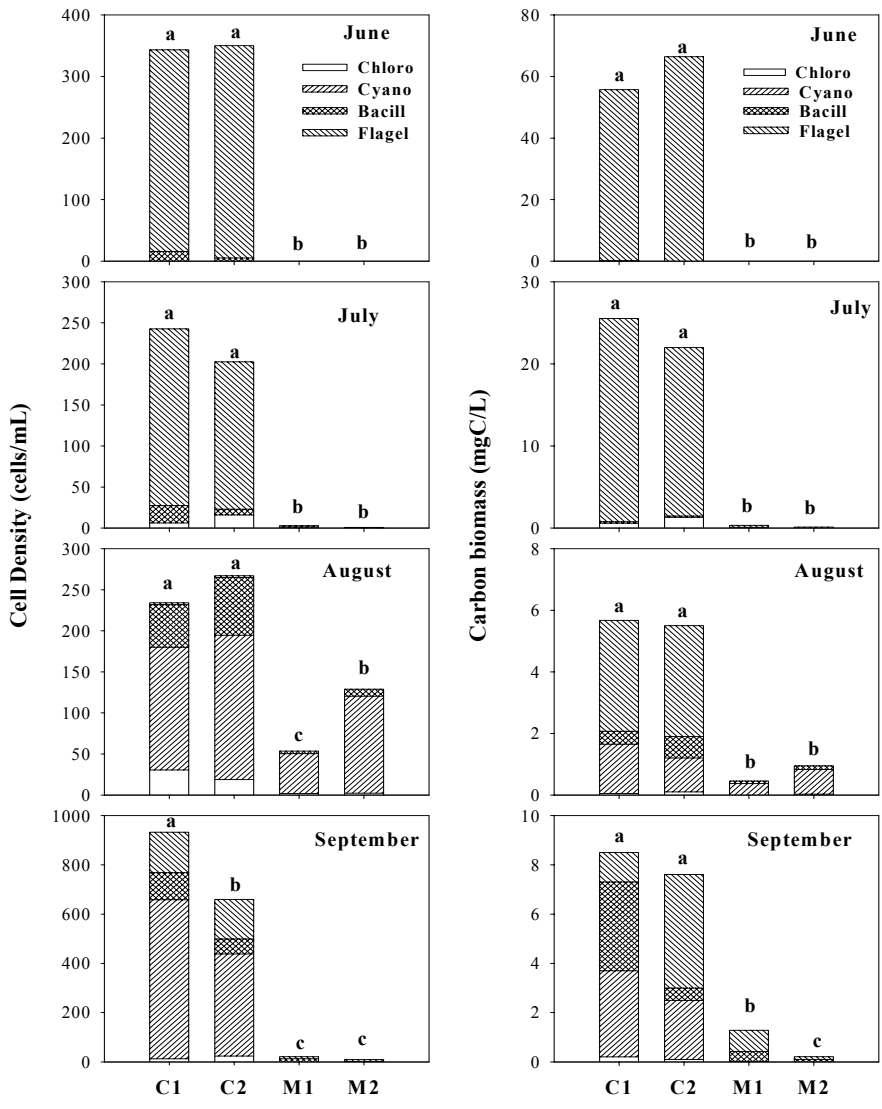
【그림 10】 토착성패류(참재첩)의 수질개선효과실험 사진

3) 결과

가) 식물플랑크톤에 대한 영향

소양호 시료를 이용한 실험에서는 조개의 섭식에 의한 식물플랑크톤의 세포밀도와 생물량의 뚜렷한 감소가 관찰되었다. 조개의 밀도가 1개체/1ℓ로 처리된 처리구에서는 참재첩 (*Corbicula leana*)이 있지 않은 대조군(control)에 비해 현존량과 생물량이 평균 90.2%와 94.3% 정도로 제거되는 것으로 조사되었다(그림 11). 이러한 결과는 대부분의 식물플랑크톤이 참재첩이 섭식하기에 적당한 크기였음을 의미한다 (Ten Winkel and Davids, 1982). 과영양호인 일감호에서는 총 식물플랑크톤 현존량과 생물량의 제거량은 각각 평균 44.7%와 43.0%로서 소양호에 비해 낮았으나, 7월을 제외한 모든 시기에서 식물플랑크톤의 현존량과 생물량은 뚜렷한 감소를 나타냈다 (그림 12).

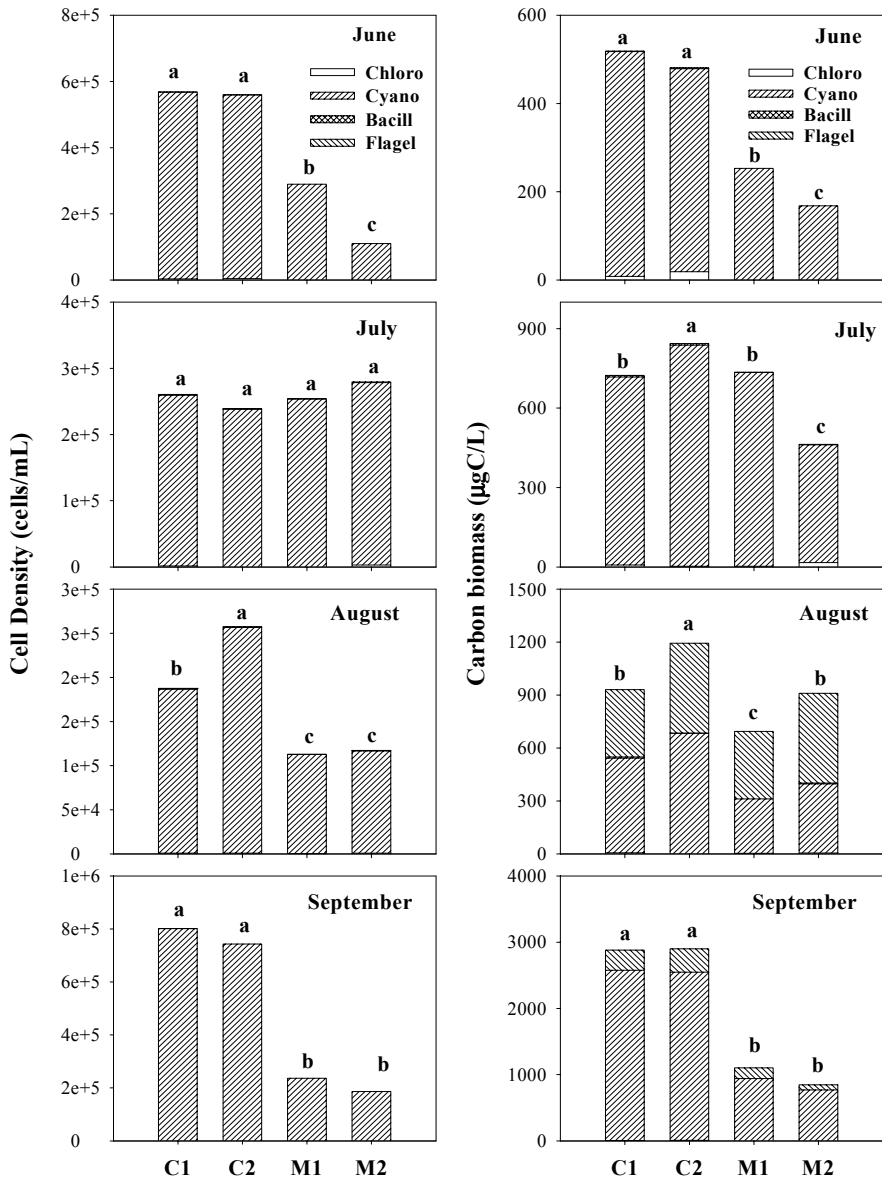
식물플랑크톤 그룹별 평균 감소율에 대한 조사에서 소양호는 남조류가 다소 적은 제거량(76%)을 보였을 뿐 대부분의 경우에 90%이상 제거되는 것으로 나타났다. 반면, 일감호에서는 남조류(44%)와 편모조류(31%)보다는 녹조류(70%)와 규조류(57%)에서의 제거량이 높게 나타남으로서 조개류의 조류종에 따른 차별적 섭식능력이 관찰되었다.



【그림 11】 빈영양호(소양호) 식물플랑크톤 현존량 및 생물량에 대한 참재첩(*Corbicula leana*)의 영향

*(C1: control 1, C2: control 2, M1: mussel addition 1, M2: mussel addition 2)

** a, b, c, 는 통계적 차이를 의미함 (p<0.05, ANOVA)

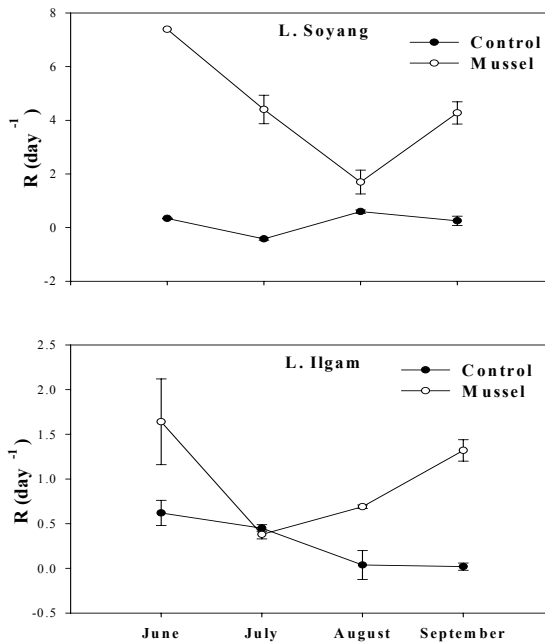


[그림 12] 부영양호(일감호) 식물플랑크톤 현존량 및 생물량에 대한 참재첩(*Corbicula leana*)의 영향.

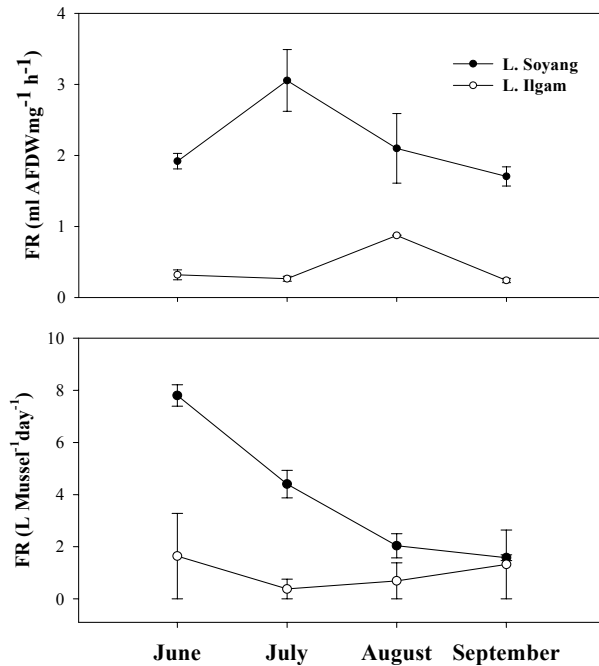
*(C1: 대조군 1, C2 : 대조군 2, M1 : 조개첨가 1, M2 : 조개첨가 2)

** a, b, c, 는 통계적 차이를 의미함 ($p < 0.05$, ANOVA)

참재첩 (*Corbicula leana*)의 여과섭식에 의한 식물플랑크톤 세포밀도의 감소율 (R)은 일감호(0.38 ~ 1.64)에 비해 소양호(1.70 ~ 7.39 day⁻¹)에서 약 6 배 높게 나타났으며, 소양호에서는 남조류가 처음 관찰된 8월에, 일감호에서는 7월에 가장 낮은 감소율을 나타냈다(그림 13). 실험에 사용된 참재첩의 유기물함량과 개체수를 토대로 계산된 여과율(ml/AFDWmg/hr 와 l/mussel/day)은 항상 소양호에서 높았다(Fig. 14). 참재첩의 개체수와 유기물함량에 대한 여과율과 세포 밀도의 감소율 사이의 나타난 차이는 계절에 따른 식물플랑크톤의 종 조성과 실험에 사용된 참재첩의 유기물함량 즉 크기에 기인한 것으로 생각할 수 있다. 그러나, 6월과 7월의 결과를 비교해 볼 때 6월에 실험에 사용된 참재첩의 유기물함량이 7월에 비해 2.6 ~ 3.7배 정도 높았으나, 여과율은(ml/AFDW mg/h) 오히려 6월보다 7월에 높았고, 일감호의 경우도 6월과 7월 사이에 여과율의 차이가 거의 없었다(그림 14). 이러한 결과는 참재첩(*Corbicula leana*)의 여과능력이 크기에 의존하지 않으며 오히려 작은 크기의 것일수록 여과능력이 뛰어날 수 있음을 의미한다.



【그림 13】 조개 (*Corbicula leana*)첨가 후 소양호와 일감호 식물플랑크톤 감소율 (R). (C: 대조군, M : 조개첨가조)



【그림 14】 소양호와 일감호 식물플랑크톤에 대한 조개(*Corbicula leana*)의 여과능율(FR).(C: 대조군, M : 조개첨가조)

참재첩의 섭식 활동에 따른 식물플랑크톤 탄소이동량(Carbon flux)은 비록 여과율이 일감호보다 소양호에서 높았지만 일감호의 식물플랑크톤의 생물량이 소양호에 비해 현저하게 높았기 때문에 일감호에서 약 3~40배 많았다(표 12). 탄소의 이동량과 생물량을 바탕으로 계산된 참재첩의 식물플랑크톤 여과량은 소양호의 경우 식물플랑크톤 생물량의 0.8~4.4배, 일감호의 경우는 0.4~1.6배 정도였다. 이 결과에서 알 수 있듯이 참재첩은 식물플랑크톤의 밀도가 높은 과영양호에서 보다 빈영양호에서 더욱 효과적인 섭식을 하며, 이는 조개의 여과효율이 식물플랑크톤의 밀도에 의해 결정되어질 수 있음을 의미한다. 또한 두호수의 식물플랑크톤의 종 우점종의 양상이 다른 것을 감안할 때 식물플랑크톤의 종에 따른 참재첩의 여과효율이 달라질 수 있는 가능성 보여준다(Hwang, 1996).

【표 12】 소양호와 일감호에서의 식물플랑크톤의 C-flux ($\mu\text{gC } \ell^{-1} \text{ h}^{-1}$) 및 생물량($\mu\text{gC } \ell^{-1}$)에 대한 C-flux의 비 (h^{-1})

	Lake Soyang			Lake Ilgam		
	Carbon Biomass (CB)	Carbon Flux (CF)	Percent CF/CB Ratio	Carbon Biomass (CB)	Carbon Flux (CF)	Percent CF/CB Ratio
June	48.2	363.7±0.4	75±41	596	977±282	164±47
July	7.1	31.6±3.8	444±54	2,825	1,070±136	38±5
Aug.	18.4	31.3±8.1	170±44	1,714	1,179±37	69±2
Sept.	28.9	123.1±12.6	426±43	1,820	2,379±210	131±12

* C-flux 는 carbon biomass 생산량과 조개의 filtering rate을 아래의 식에 대입하여 구하였다. ** $\text{CF}=\text{CB}\times\text{FR}\times(24\text{hrs/day})\times(1\ell/1000\text{ml})$. 조개의 C-flux 는 실험을 통해 얻은 여과율 (1개체당 1 L)을 사용하였다.

나) 영양염류의 변화

조개류의 식물플랑크톤 섭식에 따른 수체 내 인과 질소농도의 변화가 관찰되었다 (표 13). 조개의 섭식활동의 영향을 받은 처리구에서는 총인의 경우 5-34%의 감소가 나타난 반면 인산염 농도는 30-55% 증가하였다. 총 질소의 농도 또한 총인의 경우와 비슷한 경향을 나타냈으나, 질산성질소의 농도 변화는 관찰할 수 없었다. 이것은 소양호의 경우 질소가 질산성질소의 형태로 존재하고 일감호는 입자성 즉 조류의 형태로 존재하는 질소의 존재 형태와 관련이 있는 것으로 판단된다. 비록, 조개의 섭식에 의해 질소가 용출되었다 하더라도 소양호에서는 질소의 대부분이 질산성질소의 형태로 존재하기 때문에 큰 변화를 나타내지 않았을 것이고 일감호의 경우는 인과 더불어 질소가 식물플랑크톤의 성장을 제한할 정도의 낮은 농도로 존재하고 있었기 때문에 섭식되지 않은 조류에 의해 이용되었을 가능성이 높다. 본 연구에서 나타난 조개의 섭식활동에 따른 수체내 영양염류의 변화는 이와 비슷한 연구에서 나타난 결과와 일치한다 (Beaver et al., 1991).

【표 13】 소양호와 일감호 시료내의 조개 섭식활동에 따른 질소와 인의 변화

		NO ₃ -N (mgN ℓ ⁻¹)		Total nitrogen (mgN ℓ ⁻¹)		PO ₄ -P (μgP ℓ ⁻¹)		Total phosphorus (μgP ℓ ⁻¹)	
		T ₀	T ₂₄	T ₀	T ₂₄	T ₀	T ₂₄	T ₀	T ₂₄
Soyang (Sept.)	C	1.27±0.01	1.31±0.02	1.45±0.01	1.36±0.05	2.7±0	4.2±0	10.8±1.7	21.5±2.5
	M		1.29±0.00		1.64±0.01		6.5±0.8		14.1±0
Ilgam (July)	C	N.D	N.D	1.70±0.01	1.60±0	2.2±0	2.9±0	66.9±0	57.0±0.5
	M		N.D		1.45±0		4.5±0		51.2±0.5
Ilgam (Sept.)	C	N.D	N.D	1.45±0.01	1.30±0	2.7±0	4.9±0.8	60.0±1.3	62.7±2.2
	M		N.D		0.97±0		6.4±0		43.6±1.0

* C: control, M: mussel addition

바. 조개(참재첩)의 섭식율에 영향을 미치는 인자들에 관한 연구

여과 섭식율에 영향을 주는 여러 요소들을 이해하는 것은 매우 중요하다. 담수 생태계에서, 수온, 입자의 크기 그리고 농도, 유속 그리고 조개의 크기와 아가미의 모양은 모두 여과율에 영향을 주는 것으로 나타나고 있다. 수체내 유속 또한 여과율에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. Englund & Heino(1996)은 *Andonta anatina* 개체를 강과 호수 투입한 다음 여과능력의 지표로서 껍질의 움직임을 모니터링 하였다. 호수에서는 껍질 움직임의 일주기 양상이 나타났으나 강에서는 껍질 움직임의 변화가 더 활발한 것으로 나타났다. Englund & Heino (1996)는 흐르는 물에서 조개들이 에너지를 비축할 수 있고 흐름방향으로 방향을 전향함으로써 펌핑에 소요되는 에너지를 감소시킬 수 있음을 주장하였다.

아가미의 크기(Payne *et al.*, 1995; Lei, Payne & Wang, 1996)와 아가미 내 촉모(cirri)의 수와 구조적인 복잡성 또한(Silverman *et al.*, 1995, 1997) 여과 능력에 영향을 준다. Silverman *et al.* (1997)은 3개의 연못에 서식하는 것과 3개의 지류에 서식하는 unionid 종들 그리고 *Corbicula*의 *E. coil* (크고 실험실에서 배양된 박테리아)에 대한 여과율을 비교한 실험에서 아가미의 표면적용 기준으로 했을 때, 박테리아의 제거율은 강과 연못에 서식하는 종들이 비슷하였으나, 서로 다른 서식지에 서식하는 unionids 사이에는 매우 다르다는 것을 관

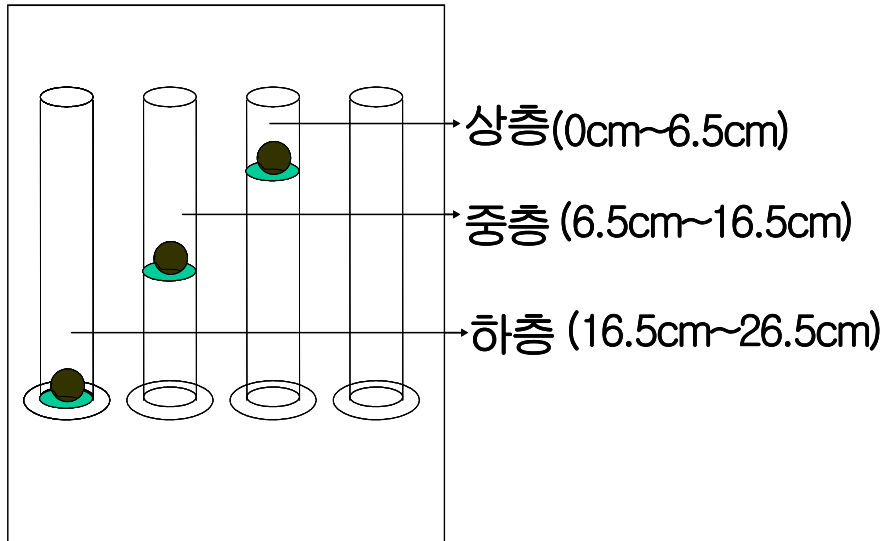
찰하였다. 실험에 사용된 종들의 아가미 구조에 대한 조사에서 하천에 서식하는 종들이 연못에 서식하는 종들에 비해 더 복잡하고 큰 촉모를 가지고 있는 것으로 밝혀졌다(정수 환경내 서식하는 종들이 촉모판 당 16개 이하의 촉모를 가지는 것과 비교해서 하천에 서식하는 종들은 촉모판 당 25개 이상의 촉모를 가짐). 강과 지천에 모두에서 발견되고 있는 *Corbicula* 는 unionids 종들중 어느 것 보다 더 높은 여과율을 나타내고 더 복잡한 촉모 구조를 가진다(촉모 판 당 32-42개의 촉모를 가짐; Sliverman *et al.*, 1995). 이러한 결과들을 바탕으로 할때 1) 모든 조개종들이 비슷한 섭식기작과 행동을 가진다고 가정할 수 없을 것이며, 2) 조개류는 서로 다른 서식지에서 서로 다른 먹이원을 이용할 수 으며, 3) 박테리아는 생산성이 적고 그늘지거나 혹은 탁한 하천과 같은 식물플랑크톤이 적은 서식지에서 조개의 중요한 먹이원이 될 수 있고 식물플랑크톤이 일반적으로 풍부한 호수와 연못에서는 상대적으로 그 중요성이 적을 것이다. 본 실험은 조개의 섭식에 영향을 미칠 수 있는 요소인 수온, 먹이의 농도, 그리고 수체내에서 조개의 수직적위치를 고려하여 조개의 섭식률을 도사 하였다.

1) 실험방법

실험에 사용된 참재첩은 북한강 상류에서 스테인레스 재질의 채집망을 끌어 채집하였다. 채집된 조개는 현장시료에 넣어 운반 후 수돗물을 담은 통에 옮겨 실험 전까지 관리 하였다. 실험실 보관 중 먹이로는 부영양호에서 채집한 식물플랑크톤을 사용하였으며, 보관 조에는 폭기조를 설치하여 지속적으로 산소를 주입시켜 주었다. 실험 전 조개들은 10일 이상 먹이의 공급을 중단 하였다. 채집한 조개 중 크기가 비슷하고, 먹이를 주입시켰을 때 활발한 섭식을 보인 개체들을 골라 실험에 사용하였다. 각 실험에 사용된 시료는 GF/C여과지에 여과한 부영양호 물을 사용 하였으며, 같은 호수에서 식물플랑크톤 net(65 μ m)을 사용하여 채집한 후 200 μ m 망에 통과시켜 대형 동물 플랑크톤을 제거한 후 사용 하였다.

참재첩의 섭식율에 대한 수온의 효과를 파악하기 위한 실험은 4 °C, 16 °C, 23 °C의 수온에서 시행하였다. 대조군을 포함한 각 변수는 2반복으로 시행되었으며, 수온은 수온계를 사용하여 시료의 교란 없이 30분 간격으로 측정하며 온도를 조절하였다. 시료는 동물을 제거한 부영양호의 물을 80 μ m Chl *a*로 농축 후, 각각 1.5L를 사용하였으며, 각각의 처리구에는 참재첩을 1개체씩 첨가 하였다. 참재첩의 유효 여과수심실험은 34.5 cm의 원통형 폴리에틸렌제질의 통에 시료 1L를 채운 후 조개를 각각 6.5 cm, 16.5 cm, 26.5 cm에 위치시킨 후 (그림 15) 12시간 후 각 층의 물을 채수하여 Chl의 분석하는 방법으로 실시하였다. 분석을 위한 시료는 상층, 중층, 하층에서 각각 싸이폰을 사용하여 채수 하였

다. (그림 15)



【그림 15】 여과수심에 따른 섭식률 변화실험

Chl 농도에 따른 섭식률 실험을 위해 부영양호에서 채집한 식물플랑크톤을 20 $\mu\text{g}/\text{l}$, 35 $\mu\text{g}/\text{l}$, 80 $\mu\text{g}/\text{l}$ 로 희석한 2L의 시료에 참재첩을 1마리씩 투입 한 후 0시, 5시, 10시, 25시, 55시간 후의 Chl 농도를 측정하였다.

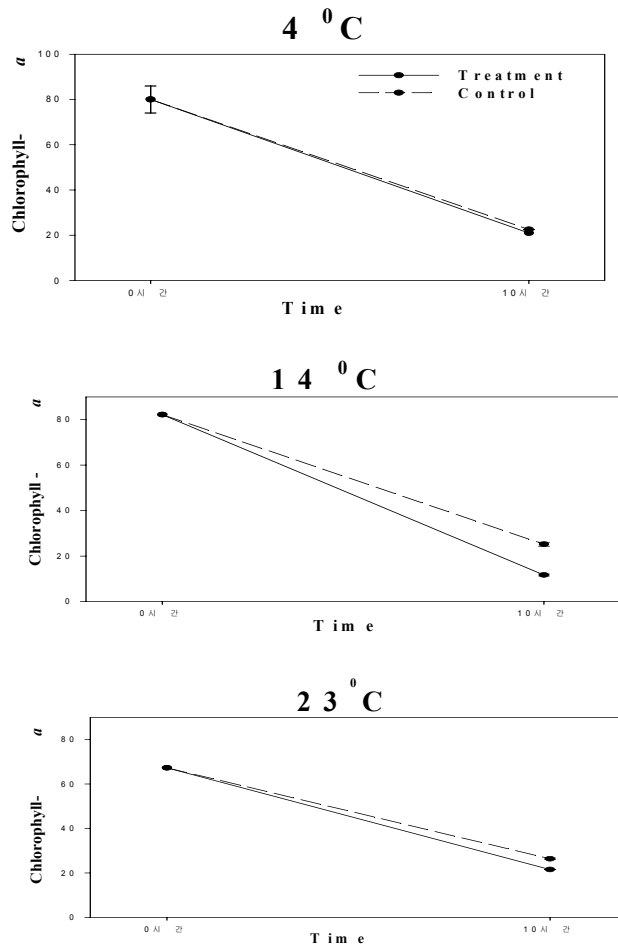
Chl *a*의 측정은 사이폰을 이용하여 채수한 조개 상층부의 물을 GF/F여과지에 여과 후 막자사발을 이용하여 분쇄 후 Aceton으로 추출하여 Standard Methods (APHA, 1995)에 따라 분석 하였다. 조개의 여과율은 측정된 Chl *a*을 측정하여 Reiders *et al.*(1989)의 공식에 대입하여 계산하였다.

2) 결과

가) 수온에 따른 섭식률 변화

본 연구에서 조사된 수온 범위(23 $^{\circ}\text{C}$, 14 $^{\circ}\text{C}$, 4 $^{\circ}\text{C}$) 중 14 $^{\circ}\text{C}$ 에서 가장 높은 섭식율이 나타났고, 4 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 폐각을 닫은 상태로 섭식이 거의 관찰되지 않아 가장 낮은 섭식율을 나타냈다 (그림 16). 조개의 여과율은 높은 수온에서 신진대사율이 증가됨으로 높게 나타난다(Lauritsen, 1986; Jorgensen, 1990). 그러나, 높은 섭식율을 나타내는 수온은 임계 범위가 있으며, 조개 종에 따른 적정수온범위에 차이가 있는 것으로 알려져 있다(Walz 1978; Reiders and Vaate 1990; Fanslow *et al.* 1995), 유럽에서 연구된 얼룩말조개의 최적 수온은 10 $^{\circ}\text{C}$ ~ 20 $^{\circ}\text{C}$ 로 보고 되고 있으며(Walz 1978; Reiders and Vaate 1990; Fanslow

et al. 1995), 이것은 본 연구에서 14°C에서 가장 높은 섭식율을 나타낸 결과와 일치한다. 이러한 연구결과는 식물플랑크톤에 대한 조개의 섭식율이 수온차에 따른 계절적인 변화를 나타낼 수 있음을 제시한다. 따라서, 수온은 조개를 이용하여 수질개선을 위한 기법을 적용하는 경우 조개의 투입시기 및 투입 수량을 결정함에 있어 중요한 요인이 될 수 있다. 즉, 봄과 가을철에는 조개의 섭식율이 높기 때문에 수온이 상승하는 여름에 비해서는 더 적은 개체수로도 동일한 수질개선효과를 얻을 수 있을 것으로 예측할 수 있다.

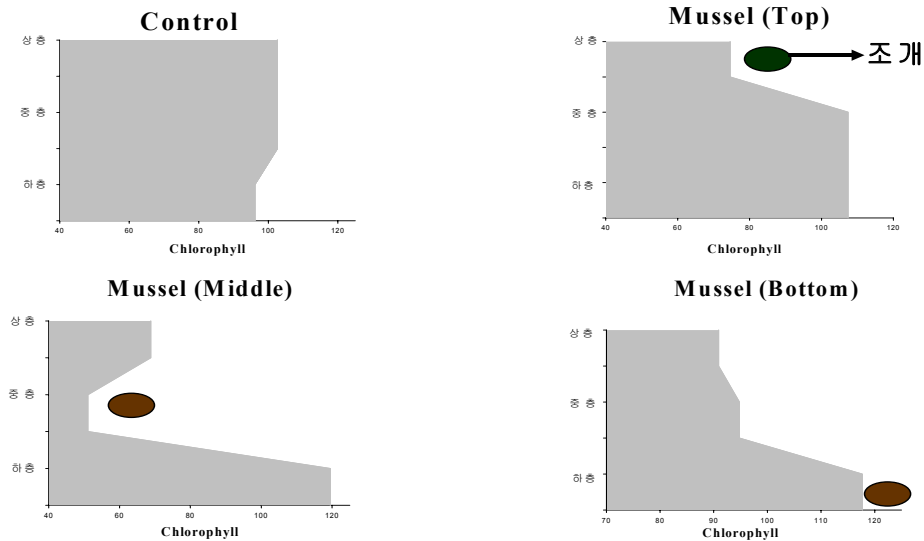


【그림 16】 수온에 따른 섭식률 변화실험

나) 수층내 조개 위치에 따른 여과율비교 및 유효여과수심

수체 내에서 조개의 위치를 달리하여 섭식실험을 실시한 결과, 참재첩은 수체의

중간에 위치할 때 가장 높은 섭식율을 나타내는 것으로 관찰되었다. 자연 상태의 호소는 수심이 낮은 경우 바람 등에 의한 수체 전체의 순환이 일어나, 여름철 성층화 현상이 발생한 경우, 또는 구조물을 설치하여 조개를 투입하는 경우에는 수체의 순환이 이루어지지 않을 수 있다. 이때 수체 내에서의 조개의 위치는 조개의 섭식이 영향을 미치는 범위를 고려하여 결정되어야 할 것이다. 실험결과 전 층에서 패류의 섭식활동에 따른 식물플랑크톤의 감소가 관찰되었으나 그 감소량에 있어서는 차이를 보임으로 조개의 섭식이 가장 효과적으로 수체에 영향을 미치는 적정 수심이 존재하는 것으로 나타났다. 또한, 조개가 바닥에 위치한 대조구에서는 중층의 Chl *a* 농도가 바닥보다 높은 것으로 미루어 볼때 조개의 siphon이 흡입할 수 있는 물은 조개의 주변에 위치한 물들에 국한됨을 보여준다(그림 17). 따라서 현장 적용 시 조개의 투입위치는 수층의 중간 부분에 위치하게 하는 것이 가장 적절한 방법으로 판단되며, 특히, 교란이 적은 수체에서는 수층 혼합을 유도할 수 있는 다른 기법과 병행하여 수행하는 경우 더 높은 수질개선효과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.



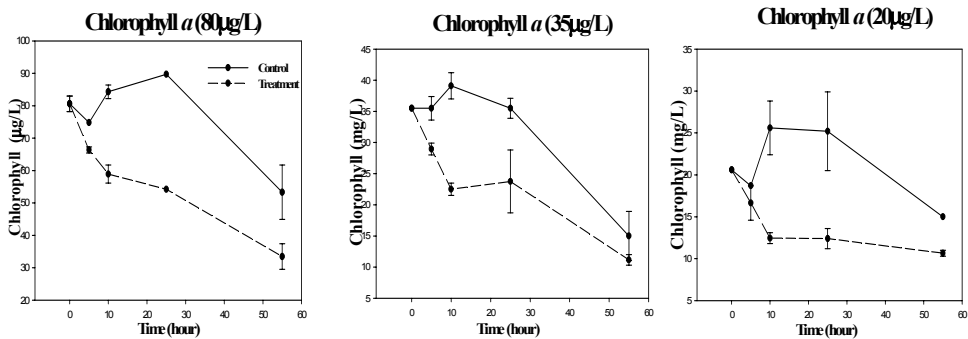
【그림 17】 여과수심에 따른 Chl *a* 감소량

다) 먹이농도에 따른 조개의 섭식을 변화

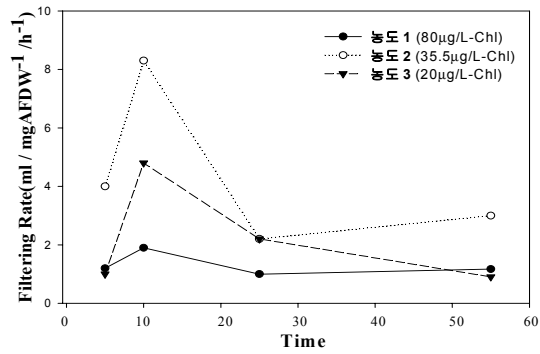
먹이농도에 따른 여과율의 변화를 조사하기 위해서 초기 엽록소 *a* 농도를 25, 35, 80 $\mu\text{g}/\text{l}$ 으로 조절하였다. 참재첩의 섭식활동에 따른 엽록소 농도의 감소는 초기 먹이 농도가 35 $\mu\text{g}/\text{l}$ 으로 조절된 처리구에서 가장 높게 나타났다 (그림

18). 여과율은 일반적으로 입자성 농도가 여과율이 감소하는 임계농도까지 농도가 증가함에 따라 증가하고 임계 농도 이상에서는 소화율(Hornbach *et al.*, 1984a; Burky *et al.*, 1985) 뿐 만 아니라 아가미의 막힘(Kryger & Riisgard, 1988)을 적절하게 조절함으로써 감소한다(Winter, 1978; Hornbach *et al.*, 1984a; Paterson, 1984; Burky *et al.*, 1985; Way *et al.*, 1990; Englund & Heino, 1996). 일부 unionids(*Elliptio complanata*)은 입자농도가 낮을 때 쉽게 소화함으로써 입자의 크기에 있어서 선택적 섭식능력을 가지고 있다(Paterson, 1984).

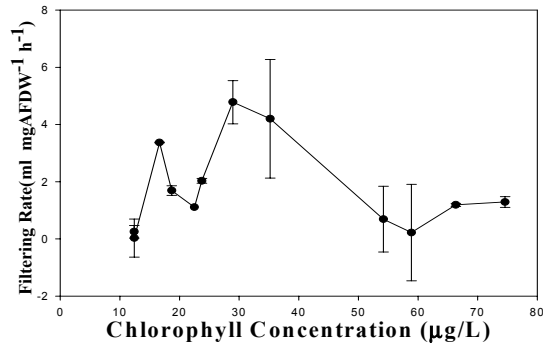
시간에 따른 여과율은 모든 처리구에서 실험초기(실험시작 후 10시간 경과)에 증가 하였으나, 25시간 이후부터는 서서히 감소하는 경향을 보였다(그림 19). 실험 초기에 높은 섭식율은 실험 전 먹이가 없는 상태에 존재하였기 때문에 실험초기 과다섭식이 야기되었을 가능성이 있다(그림 19). 이러한 결과를 토대로 할 때, 참재첩을 이용하여 수질을 개선하고자 하는 경우 대상 수체내 Chl *a* 의 적정 농도는 30 ~ 40 $\mu\text{g}/\ell$ 인 경우 가장 효율적일 것으로 판단된다.



【그림 18】 차별적인 먹이 농도에서 참재첩의 섭식활동에 따른 Chl. a 변화



【그림 19】 Chl-*a*농도 및 시간에 따른 참재첩의 섭식을 변화



【그림 20】 Chl-*a*농도에 따른 참재첩의 섭식을 변화

사. 현장 적용 연구

상기된 일련의 실내실험들은 조개가 수질에 미치는 영향이 긍정적임을 나타낸다. 그러나 복잡한 환경의 실제 호수를 대상으로 조개를 이용한 수질개선을 시도하는 경우, 최대의 효과를 유도하기 위해 해당호수의 환경 및 물리적인 특성을 인위적으로 조작하는 것이 어렵다. 따라서 다양한 규모의 현장검증 실험들이 적용에 앞서 선행된 필요가 있다.

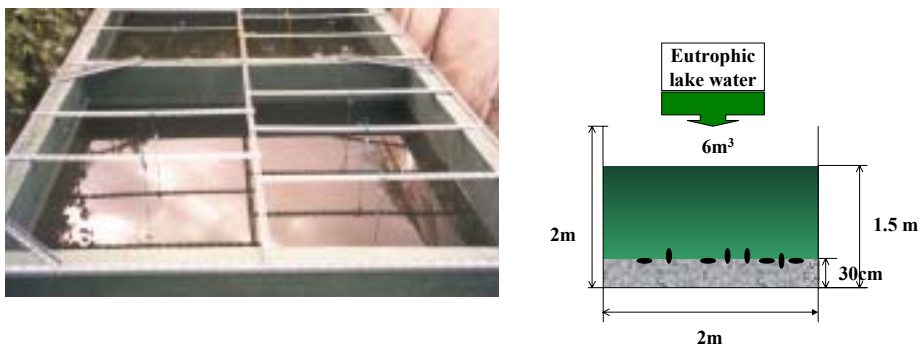
1) 실외 Enclosure 연구

실내실험을 통해 검증된 참재첩의 여과섭식에 따른 수질개선효과의 현장 적용 가능성을 검증하고 효율을 알아보하고자 enclosure규모의 실외실험을 실시하였다.

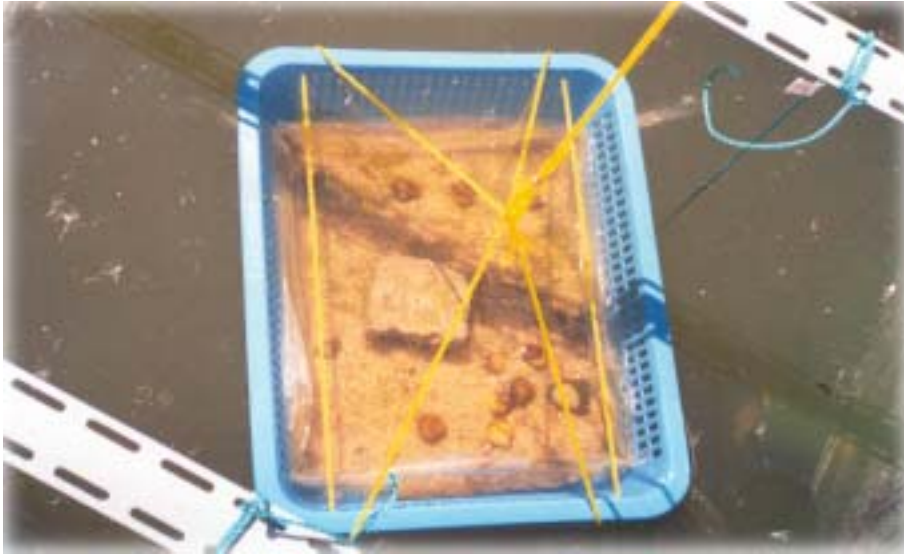
가) Pilot 조성 및 실험 방법

2001년 8월에 2개의 인공연못(enclosure, 가로 x 세로 x 깊이 = 2 x 2 x 2 m)을 설치하였고, 바닥에는 30 cm 두께로 모래를 채웠다(그림 20). 2001년 8월 6일에 부영양호에서 채수 한 6m³의 물을 채웠으며, 조류의 성장을 위해 생활하수를 8월 22일부터 26일까지 하루에 16ℓ씩 모두 80ℓ를 인공연못 모두에 첨가하였다(표 14). 2개의 인공연못은 조개를 투입하지 않은 곳은 대조구(control)로, 조개를 투입한 곳은 처리구(treatment)로 구분하였다.

2001년 9월 8일에 바닥에 모래를 채운 후 100개체의 조개를 분산시켜 담은 4개의 바구니를 1.3 m 수심에 설치하였으며(그림 21), 매일 조개의 생존 여부 및 수질분석을 위한 시료를 0.5 m 수심에서 사이폰을 이용하여 채수하였다. 조개의 생존율은 100%로 인공연못에서의 조개 생존 가능성이 확인됨에 따라, 2001년 10월 18일에는 바구니를 제거하고 새로운 500개체와 함께 (총 600개체) 처리구 바닥에 분산시켰다. 조개를 넣기 전까지는 1주일 1회, 600개체를 넣은 이후에는 2001년 12월 4일까지 1주일 3번 수질분석을 위한 시료를 10시에서 12시 사이에 채취하였고, 투명도는 매일 측정하였다. 수심에 따른 광도의 변화는 광도계를(Li-Cor LI-250) 이용하여 측정하였다.



【그림 20】 Pilot enclosure의 사진 (왼편) 및 개념도(오른 편)



【그림 21】 조개의 적응 능력실험을 위해 설치한 바구니

【표 14】 Enclosure에 인위적으로 첨가된 하수의 화학적 특성

Parameters	Unit	
Amount add	ℓ	80
Total P	mg/ℓ	11.4
Soluble reactive phosphorus (PO ₄ -P)	mg/ℓ	5.6
Total N	mg/ℓ	305.2
Amonium N (NH ₃ -N)	mg/ℓ	287.0
Nitrate N (NO ₃ -N)	mg/ℓ	0.86
Nitrite N (NO ₂ -N)	mg/ℓ	N.D
BOD	mg/ℓ	22.5
COD	mg/ℓ	221.1
Suspended solids (SS)	mg/ℓ	33.0

* (N.D.: 검출한계 이하, < 0.02 mgN/ℓ).

나) 조개의 섭식에 따른 수질변화

투명도, 엽록소 농도 그리고 1차생산력에 대한 조개의 섭식의 효과가 뚜렷히 관찰되었다 (그림 22). 100개체의 조개를 이용한 생존율 실험이 시작되는 시기에 두 실험구 내 투명도의 큰 차이는 없었다. 9월 24일 이후 대조구에서 투명도가 증가한 반면 처리구에서는 감소하였다. 600개체의 조개 투입 이후에는 처리구의 투명도가 0.48 m에서 1.2 m까지 증가하였고, 동일한 시기에 대조구에서는 1.2 m 였던 투명도가 11월 중순경에 0.75 m까지 감소하였다가 처리구와 비슷한 수준으로 다시 증가하였다. 100개체의 조개가 투입된 시기에 처리구와 대조구 사이에서 탁도를 비롯한 입자성물질의 뚜렷한 차이가 나타난 후에, 아질산성과 암모니아성 질소 그리고 용존인(SRP)이 서로다른 시기에 일시적으로 증가하였다. 이러한 용존성 물질의 증가는 조개가 600개체 투입된 이후에는 관찰된 바 없고, 지속성이 없었기 때문에 조개에 의한 영향이기 보다는 외부로부터 이 물질이 유입된 영향으로 사료된다.

처리구에서 투명도의 증가가 나타난 시기에 엽록소 농도 또한 최대 $87.3 \pm 4.5 \mu\text{g/L}$ 에서 시간의 경과에 따라 $25.0 \pm 0.5 \mu\text{g/L}$ 까지 지속적으로 감소하였던 반면, 대조구에서는 동일한 시기 동안에 초기 $17.4 \pm 0.5 \mu\text{g/L}$ 에서 최대 $36.7 \pm 3.4 \mu\text{g/L}$ 까지 증가하였다가 다시 비슷한 수준($22.3 \pm 1.0 \mu\text{g/L}$)으로 감소하였다. 식물플랑크톤 생물량의 감소와 더불어 식물플랑크톤의 1차 생산력도 두 처리구에서 비슷한 경향으로 감소하였다($r^2 > 0.54$, $n=54$, $P < 0.001$). 조개 600개체가 투입된 시기에는 처리구에서의 1차 생산력은 $106.3 \pm 8.8 \mu\text{gC L}^{-1}\text{hr}^{-1}$ 로 대조구에($43.8 \pm 0.0 \mu\text{gC L}^{-1}\text{hr}^{-1}$) 비해 2.5배 정도 높았으나, 11월 이후에는 대조구와 비슷한 수준까지 감소하였다($15.6 \pm 13.3 \mu\text{gC L}^{-1}\text{hr}^{-1}$) ($P < 0.05$, $n=6$, ANOVA).

조개는 입자성 물질에 대한 탁월한 여과능력을 가지고 있으며, 이러한 특성으로 인해 부영양 수역의 생물학적 수질정화자로서의 이용가능성이 검토되고 있다. 지금까지 알려진 바에 따르면, 먹이원에 대한 조개 종간의 포식형태가 서로 상이한데, 얼룩말 조개의 경우는 선택적 섭식을 하는 반면에, 본 연구에서 사용된 참재첩이나 재첩은 무차별섭식을 하는 것으로 알려져 있다(Hwang *et al.*,

2001; Lauritsen, 1986; Way *et al.*, 1990). 이러한 조개의 먹이원에 대한 선택성 유무 외에도 섭식능력에 영향을 주는 환경적인 요인으로서 비교적 낮은 수온(10 ~ 20°C)(Fanslow *et al.*, 1995; Reeders and Vaate, 1990; Walz, 1978), 정체수역 보다는 유속이 있는 환경에서의 섭식능력이 뛰어나다. 그 외에도 먹이원으로 이용되는 조류의 종조성 및 현존량 그리고 조개의 밀도도 섭식능력과 밀접한 관련이 있다(Winkel and Davids, 1982; Sprung and Rose, 1988). 남조류가 우점하는 시기의 *Corbicula leana*의 여과능력은 다소 낮아지며, 수체내 조류의 밀도가 높은 부영양상태 보다는 중영양 혹은 빈영양 상태의 환경에서 더 높은 여과능력을 나타낸다(Hwang *et al.*, 2001). 즉, 식물플랑크톤의 풍부도에 비해 조개의 밀도가 너무 낮은 경우는 식물플랑크톤 풍부도 감소와 수질 향상 대한 조개의 역할은 적을 것이며(Dame, 1996; Strayer *et al.*, 1999), 본 연구에서 100 개체가(25개체/m²) 투입된 이후의 수질변화가 없었던 것은 동일한 이유로 설명 될 수 있을 것이다. Walker and Walz(1998)는 본 연구에서 600개체가 투입된 시기의 밀도(125개체/m²)보다 2배 이상 높은 밀도로(350/m²) unionids가 존재하는 하천에서의 뚜렷한 수질향상을 보고한 바 있다. 조개가 투입된 처리구에서 용존산소는 11월 중순까지는 두 처리구사이의 큰 차이가 없었으며, 7mgO₂/L이상의 높은 수준으로 유지되고 있었다(그림 23). pH는 두 인공연못 사이의 차이가 11월 중순 이후에 나타났고, 처리구에 비해 대조군에서 높았다($P < 0.001$, $n=6$, Student *t*-test). 조개의 섭식에 따른 무기영양염의 뚜렷한 증가는 관찰되지 않았으며, 두 인공연못에서의 시간에 따른 변화는 거의 일치하였다($P > 0.3$, Student *t*-test).

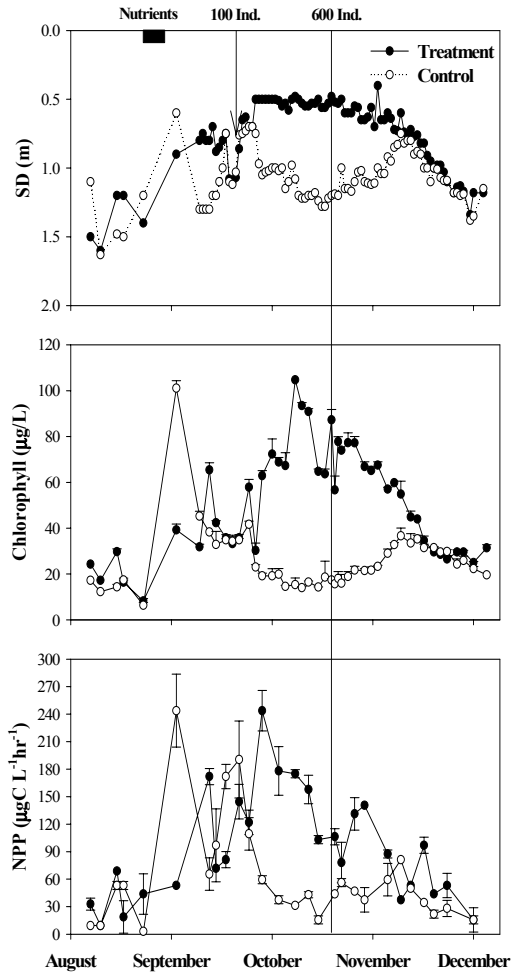
두 인공연못에서의 용존무기인(SRP) 농도는 하수주입 후 다소 증가하였다가 감소하였으며, 조개의 섭식에 따른 처리구에서의 농도 증가는 관찰되지 않았다(그림 23). 암모니아성 질소(NH₃-N)와 아질산성 질소(NO₂-N)는 처리구에 600개체의 조개가 투입된 이후부터 증가하였고(그림 23), 질산성 질소(NO₃-N)는 실험 내내 검출되지 않았다. 조개의 섭식과정 중에 인공연못에서 나타난 총인, 엽록소 농도 그리고 용존인은 감소한 반면, 아질산성 질소와 암모니아성 질소의 증가는 재첩과 참재첩의 여과능력에 대한 실내 실험에서 나타난 결과와 일치한

다(표 10).

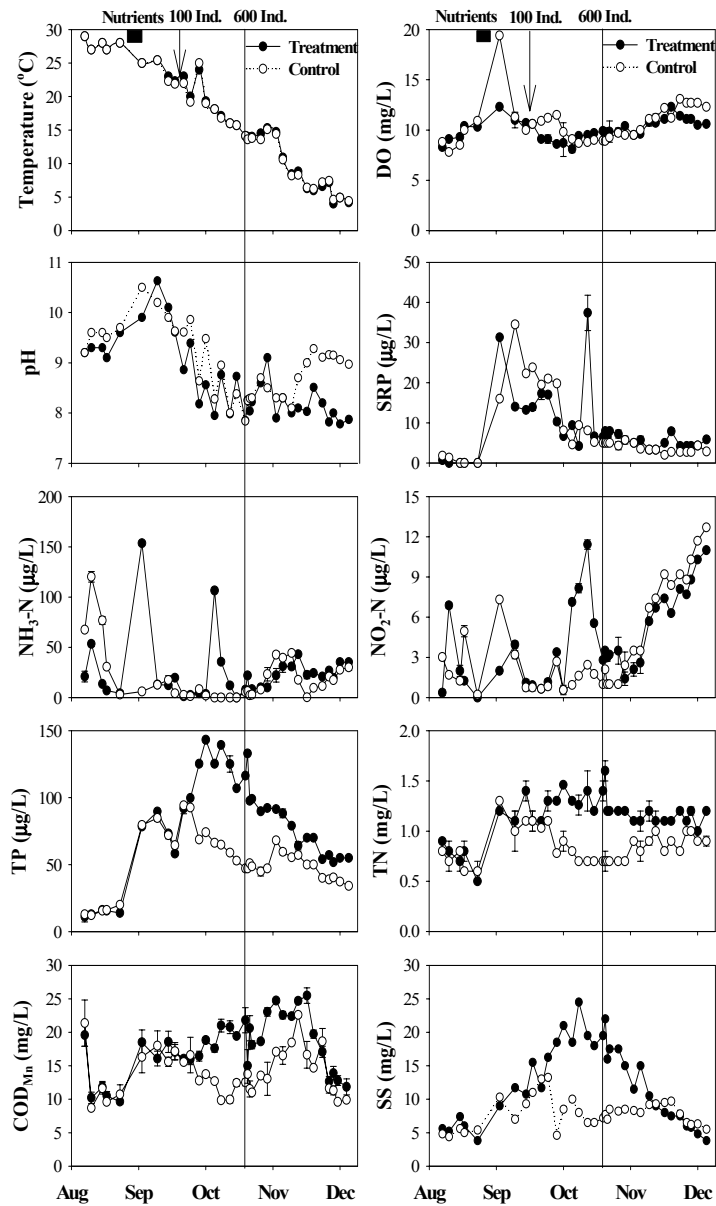
엽록소 농도와 1차생산력의 변화와는 달리 화학적산소요구량은 처리구에서 지속적으로 높았다(그림 23). 처리구의 영양상태는 대조구에 비해 높은 수준에 있었기 때문에 비록 조류의 양이 현저하게 감소하였다 하더라도, 식물플랑크톤 외에 박테리아, 원생동물 그리고 동물플랑크톤과 같은 다른 유기물형태의 생물들이 높은 생물량을 유지하고 있어 화학적산소요구량에 기여했을 가능성이 있다. 이러한 결과는 조개와 함께 동물플랑크톤에 의한 식물플랑크톤 생물량의 감소 가능성도 고려할 수 있다. 그러나, 연구 기간 동안 대조구에 비해 처리구에서의 동물플랑크톤 생물량이 높았으나($P < 0.01$, $n=15$, t -test), 식물플랑크톤 생물량이 현저히 감소하는 시기에 동물플랑크톤의 생물량의 감소와 더불어 크기가 큰 지각류로의 우점종의 변화가 나타나(자료 미 포함), 한편으로는 식물플랑크톤 뿐 만 아니라 동물플랑크톤 또한 조개의 먹이원으로 이용되었을 가능성이 있다. 조개는 식물플랑크톤 뿐 만 아니라 크기가 작은 *Polyathra remata*, *Keratella crassa* 와 같은 윤충류와 작은 요각류부터 심지어 길이가 400 μm 정도인 동물플랑크톤까지 얼룩말조개의 먹이원으로 이용될 수 있는 것으로 알려져 있다(Masclsaac and Sprules 1991, Shevtsova *et al.* 1986). Lake Huron의 Saginaw bay에서는 얼룩말 조개의 출현 이후 동·식물 플랑크톤 생물량이 동시에 감소되어 플랑크톤 생물량 감소에 대한 얼룩말 조개의 영향이 크다고 평가된바 있다(Bridgeman *et al.* 1995).

총인($r^2=0.73$, $n=32$, $P < 0.001$)과 부유물질($r^2=0.79$, $n=32$, $P < 0.001$) 농도의 변화는 엽록소 농도의 변화와 밀접한 관련이 있었다. 그러나, 엽록소 농도와 총질소, 총인과의 관계에서는 대조구의 경우 엽록소 농도가 총질소 농도($r^2=0.64$, $n=31$, $P < 0.001$)와 처리구에서는 총인 농도($r^2=0.72$, $n=32$, $P < 0.001$)의 변화와 상호 관련된 것으로 나타났다(그림 24). 실제 각 처리조의 수체내 무기영양염과 엽록소 농도 변화에서 엽록소 농도의 증가는 대조구에서는 수체내 암모니아성 질소의 증가 이후에, 처리구에서는 용존인의 증가 이후에 나타났다(그림 24). 이러한 결과는 대조구에서 질소가, 처리구에서는 인이 조류 성장에 제한인자로 작용했을 가능성을 제시한다. 조개의 섭식 과정 중에 암모니아 형태의 질

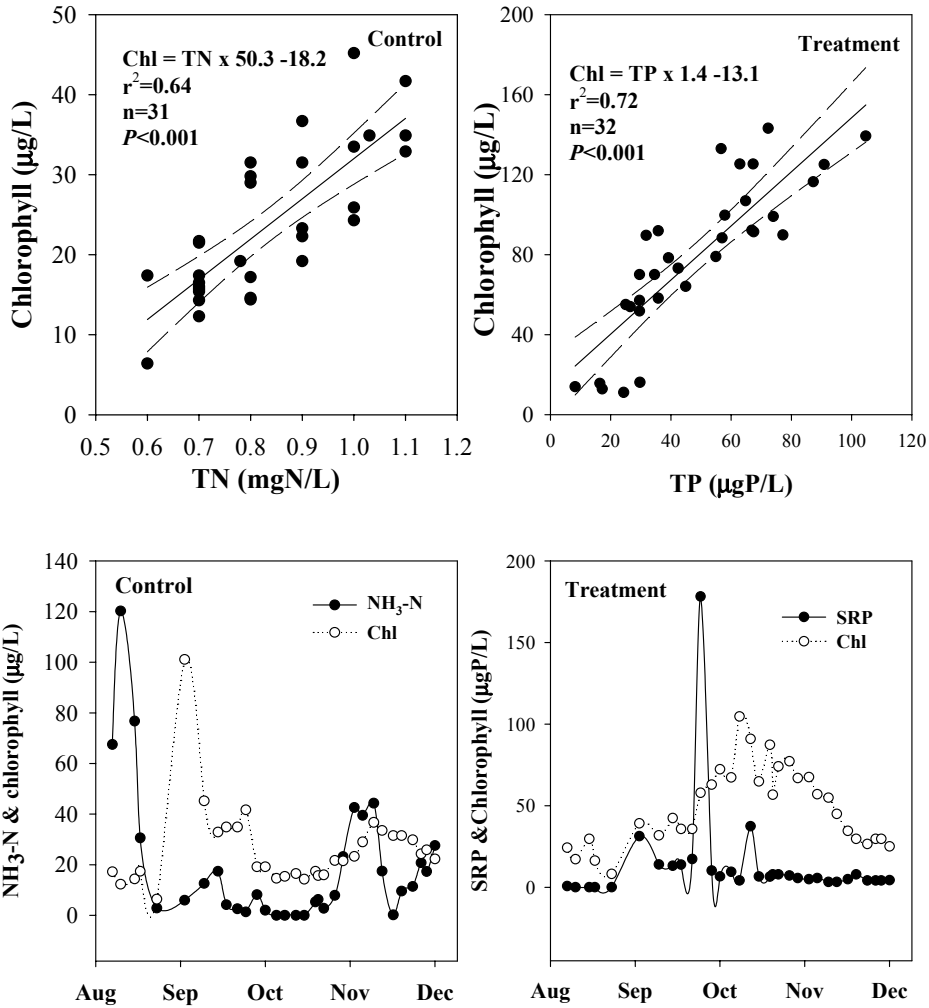
소가 우선적으로 배출되며(Burton, 1983), 조개의 섭식 과정 중에 배출되는 질소의 양이 인에 비해 상대적으로 높은 것으로 알려져 있다(Hecky and Kilham 1988). Yamamuro and Koike(1993)은 일본 기수호에 서식하는 *Corbicula japonica*가 섭식과정 중에 배출되는 암모니아가 ($4.5\text{mgm}^{-1}\text{d}^{-1}$) 섭취한 먹이원의 약 43%이며, feces와 pseudofeces형태로 배출되는 질소($4.6\text{mgNm}^{-1}\text{d}^{-1}$)와 거의 비슷한 수준임을 제시하였다. 이러한 결과를 토대로 할 때, 처리구에서는 조개의 섭식과정 중에 우선적으로 배출되는 암모니아 형태의 질소가 식물플랑크톤에 의해 이용됨으로써(Dame, 1996; Matisoff *et al.*, 1985) 상대적으로 더 많은 양의 인을 성장에 필요로 함에 따라 식물플랑크톤이 인 농도에 의해 제한된 반면, 대조구에서는 질소에 의해 제한되었을 것으로 생각할 수 있다.



【그림 22】 Enclosure내 투명도(SD), 엽록소 농도(chl.a+pheo.a), 및 순일차 생산량(NPP)의 변화. *Control: 대조군, Treatment: 조개첨가 조



【그림 23】 Enclosure 내 수온, 용존산소(DO), 수소이온(pH), 용존성 인 (SRP), 암모니아성 질소(NH₃-N), 아질산성 질소(NO₂-N), 총인(TP), 총질소 (TN), 화학적산소요구량(COD_{Mn}), 및 부유물질 농도의 변화(Control: without the mussel, Treatment: with the mussel)



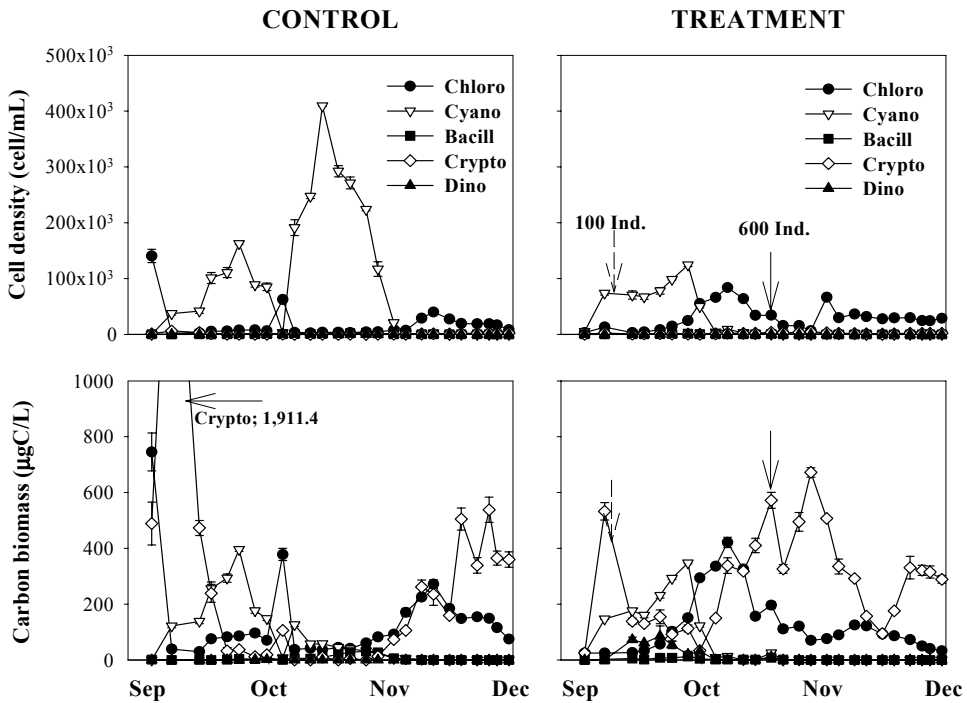
【그림24】 대조군과 조개 첨가조간의 총인(TP), 용존성 인(SRP), 총질소(TN), 암모니아(NH₃-N) 및 Chl a 의 변화

다) 조개의 섭식활동에 따른 식물플랑크톤 변화

인공연못에서 실험이 진행되는 동안 식물플랑크톤의 종 조성의 변화가 관찰되었다(그림 25). 인공연못 초기 조성 시에는 처리구와 대조구 모두에서 녹조류인 *Secenedesmus*가 우점하였으나 조개 100개체를 넣어준 9월 8일 이후에는 *Microcystis*와 *Merismopedia*와 같은 남조류가 우점종으로 출현하였다. 9월 말부터 *Microcystis*의 세포밀도가 점차 감소하면서 10월말까지 처리구에서는

다시 *Secnedeasmus*와 와편모조류인 *Crytomonas*가 우점종으로 나타난 반면, 대조구에서는 사상성 남조류인 *Oscillatoria*와 규조류인 *Synedra*가 우점하는 대조구와 처리구 사이의 종 조성의 차이가 나타났다. 그러나 11월에는 모두에서 *Selenastrum*와 *Crytomonas*가 실험종료 까지 우점종으로 나타났다. 대조구와 처리구 사이의 식물플랑크톤 세포밀도는 처리구에서 *Oscillatoria*(총 세포밀도의 95~99%)의 세포밀도가 급격한 증가한 10월을($P < 0.01$, $n=8$) 제외하고는 거의 비슷한 수준을 유지하였다($P > 0.4$, $n=11$). 식물플랑크톤의 생물량은 세포밀도의 변화와는 달리 10월에 대조구에 비해 처리구에서 더 높은 생물량의 보이며 처리구와 대조구 사이의 유의적인 차이를 나타냈다($P < 0.001$, $n=8$). 그러나, 600개체의 조개 투입이후 11월에는 처리구 생물량의 현저한 감소가 관찰되었고 실험 종료 시에는 처리구보다 더 낮은 수준을 유지하였다.

실험의 초기 두 enclosure 모두에서 남조류인 *Microcystis viridis*와 *M. aeruginosa* 등이 우점하였으나, 10월에는 대조구에서는 *Oscillatoria*로, 처리구에서는 녹조류와 와편모조류로 우점종이 변화되는 것으로 조사된 본 연구결과와 달리 Health et al.(1995)는 6일 동안 진행된 실내 실험을 통해 얼룩말 조개의 섭식 과정중에 규조류와 녹조류의 biovolume 감소율이 각각 60%, 40%로 biovolume의 변화가 없었던 cyanophytes와 cyptophytes에 비해 높게 나타남을 제시하였다. 얼룩말 조개가 밀생하는 Lake Erie에서도 얼룩말 조개의 섭식에 의한 남조류의 감소율이 다른 조류에 비해 적음이 관찰되었다 (Hwang, 1996). 그러나, 본 연구결과와 유사하게 Reeders et al.(1992)는 hyphotrophic pond에서 얼룩말 조개에(540 개체· m^{-2})의한 식물플랑크톤의 종 조성의 가장 큰 변화로 남조류가 출현하지 않는 것을 지적하였고 Nicholls and Hopkins (1993) 또한 Lake Erie에서 남조류의 감소를 관찰하였다. 비록 동일한 조개 종이 실험에 사용되었다 하더라도, 결과는 연구자들 사이의 다를 수 있다는 것은, 조개에 의해 야기된 식물플랑크톤 종 조성의 변화를 이해하기 위해서는 조개의 섭식에 의한 영향 뿐 만 아니라 그로인한 물질순환의 변화까지 고려되어야 한다는 것을 의미한다. 이러한 측면에서 생각해 볼 때, 본 연구에서 나타난 처리구에서의 남조류 소멸은 단순히 비선택적 섭식자인 *Cobicula*의 섭식활동에 의한 결과라기보다는(Boltovskoy, 1995) 처리구와 대조구내 식물플랑크톤이 서로다른 인자에 의해 제한되었던 것처럼 조개가 미생물 군집이 이용할 수 있는 용존영양염의 N:P ratio의 변화를 야기함으로써 잠재적으로 종 조성이 변화를 야기한 것으로 판단된다(그림 24)(Hecky and Kilham 1988).



【그림 25】 2001년 9월부터 11월 사이에 대조구와 처리구에서 관찰된 주요 식물플랑크톤 군집의 변화.

*Chloro, Cyano, Bacill, Cypto, Dino 는 각각 chlorophytes, cyanophytes, bacillariophytes, cryptophytes, and dinophytes을 나타냄

2) 호수 내 Mesocosm 연구

가) Mesocosm의 조성 및 실험 방법

자연상태의 호수에서의 조개를 이용한 수질개선의 기법의 적용 가능성 및 효율을 시험하고자 Mecocosm 규모의 실험 2003년 8월 2일부터 2003년 8월 16일까지 수행 하였다. 연구는 1) 자연상태의 조건하에서의 조개에 의한 수질개선효과 평가, 2) 배설물 처리를 고려한 기법 도출을 위한 목적으로 수행되었다. 자연상태의 조건하에서의 조개의 섭식활동에 따른 수질개선효과를 평가하기 위한 실험은 과영양호수인 일감호(건국대학교 내 위치)내에 설치된 2개의 Mesocosm에서 실시되었다. 처리구내 조개는 실내 실험에서 제시된 유효여과수심인 수체의 중간부분 0.3 m 수심에 투입하였다(그림 27). Mesocosm의 규모는 가로, 세로, 높이가 각각 3 m, 3 m, 1.5 m 이며 바닥에는 자연 발생한 모

래층이 형성되어 있으며 평균 수심은 0.5 m이다(그림 26). 실험은 비교실험의 형태로 이루어졌으며 대조구와 처리구, 해당 호수의 물을 정기적으로 채수하여 분석하였다.

실험이 실행되고 있는 해당호수는 도시 내에 위치한 과영양 인공호로 표15 와 같은 육수학적 특성 및 영양상태를 나타낸다.

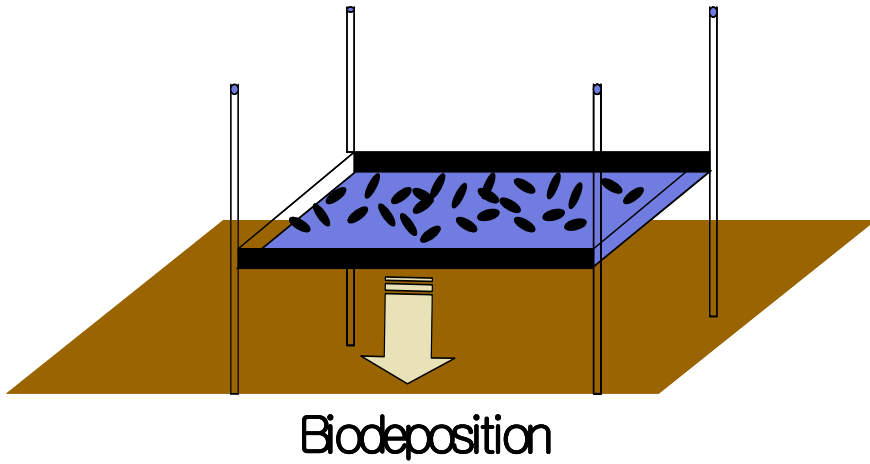
【표 15】 일감호의 육수학적 특성 및 영양상태

항목	평균수심	표면적	체류시간	Chl.a	부유물질	총인	총질소
	1.6 m	55.66 1 m ²	288일	13.2 μg/L~ 128 μg/L	11 mg/L~ 54 mg/L	37.1 μg/L~ 128.1μ g/L	1.0 mgN/L ~ 2.8 mgN/L

(자료: 김 등, 2003)

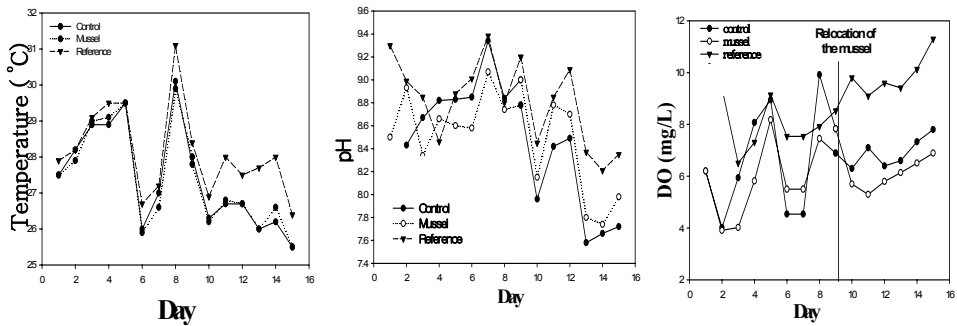


【그림 26】 현장 Mesocosm 사진



【그림 25】 Mesocosm내에 설치한 구조물 개념도

나) 수온, pH, conductivity, DO



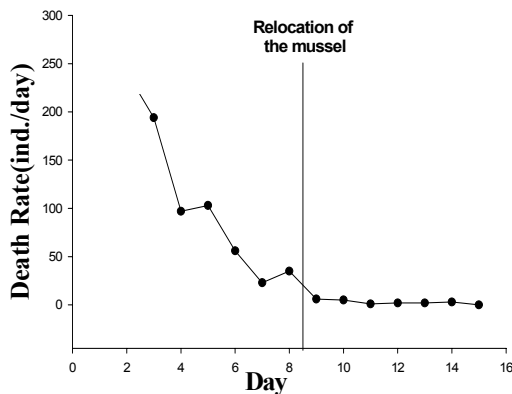
【그림 26】 처리구, 대조구 및 reference에서의 수온, pH 및 용존산소(DO)의 변화

실험기간 중의 수온은 26°C ~ 31°C를 나타냈으며, 처리구, 대조구, 호소간의 유의한 차이는 나타나지 않았다. pH는 7~9사이를 보였으며, 처리구, 대조구, 호소간에 큰 차이는 나타나지 않았다. 용존산소의 경우, 처리조의 산소가 대조구에 비해 낮은 경향을 나타냈으며, 이는 조개의 호흡에 의한 산소의 소모와, 식물플랑크톤의 감소에 의한 영향으로 사료된다. mesocosm과 호소의 DO차이는

구조물에 의한 바람의 차단으로 mesocosm 에서의 바람에 의한 폭기가 없었던 것에 기인 한 것으로 생각되어지며 따라서, 호소 수에서 실험기간동안 높게 나타났다.

다) 조개의 폐사율

조개의 투입 첫날 200개체이상의 폐사가 발생하였으나 폐사율은 매일 반감하여 5일 후부터 안정되기 시작하여, 8일 이후에는 5개체 미만의 폐사율을 나타내었으며 15일과 16일에는 100%의 생존율을 나타냈다. 실험초기의 높은 폐사율은 급격한 환경의 변화로부터 오는 스트레스에서 기인 한 것으로 사료된다. 폐사체는 수체로부터 매일 제거되었으며, 처리구에서 조개를 대조구에 위치시키는 시기의 폐사율을 >4 개체/일 로 조개가 해당 수체에 적응을 마친 상태를 보였다.



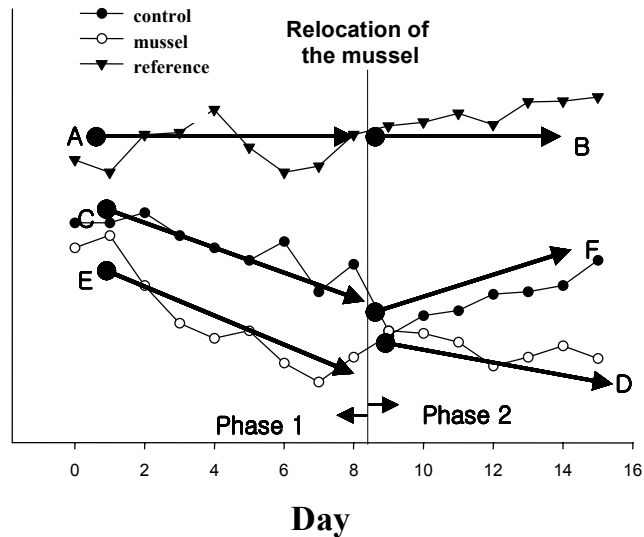
【그림 27】 실험기간 중 조개의 폐사

라) 영양염의 변화

실험 초기의 높은 폐사율과, 실험 9일에 처리구의 조개를 대조구로 옮김으로 인해 실험 조건에 있어 9일을 기준으로 전 후 간 다소 차이를 보였다. 투입한 조개의 높은 폐사율을 보인 초기 9일(phase 1)은 폐사체의 부식에 의한 다량의 용존성 유기물의 증가가 있었으며, 9일 이후(phase 2)에서는 조개가 수체에 적응한 상태로 낮은 폐사율(>4/day)을 보였다. 또한, 9일 이후 처리구의 조개를 대조구로 옮김으로써, 대조구와 처리구가 바뀌었으며, 새로운 처리구는 대조구와 비교해 상대적으로 높은 영양상태와 조류의 밀도가 높은 상태에서 실험이 시작되었다. 따라서 phase 1에서의 처리구(C)와 대조구(E)는 대조실험의 성격

을 가지나, phase 2에서의 대조구는 (F) 조개의 제거 후 수질의 변화를 관찰하기 위한 전 대조구 (E)와의 전 후 비교실험의 성격을 가진다. Phase 2에서의 대조구 또한 (D), 조개의 투입 전 (C) 후의 비교실험의 성격을 띠고 있다. 또한, 초기의 높은 폐사율로 인해 phase 1의 대조구 (E)의 영양염의 증가와 phase 2의 대조구 (D)에서의 영양염 증가 양상의 차이는 각각 폐사체의 부식과 조개의 배설에 의한 영향으로 판단되었다.

Phase 1의 호소수 (Reference: A)와 대조구는 (C) mesocosm의 비교는 자연상태의 호수와 mesocosm의 유사정도를 판단하는 비교 자료로 사용되었다. Phase 2에서의 호소수 (Reference: B)와 phase 2의 대조구 (F)는 조개의 제거 후 mesocosm의 물이 원상태로 복원되는 정도를 알아보는 지표로 사용하였다. Phase 1의 처리구는 (E) 대조구 (C)와 비교하여 조개에 의한 수질개선 효과를 알아보는 비교실험을 하였다. Phase 2의 처리구 (D)는 phase 1의 대조구 (C)와 비교하여 조개에 의한 수질개선 효과를 전, 후 비교를 통해 알아보았다.

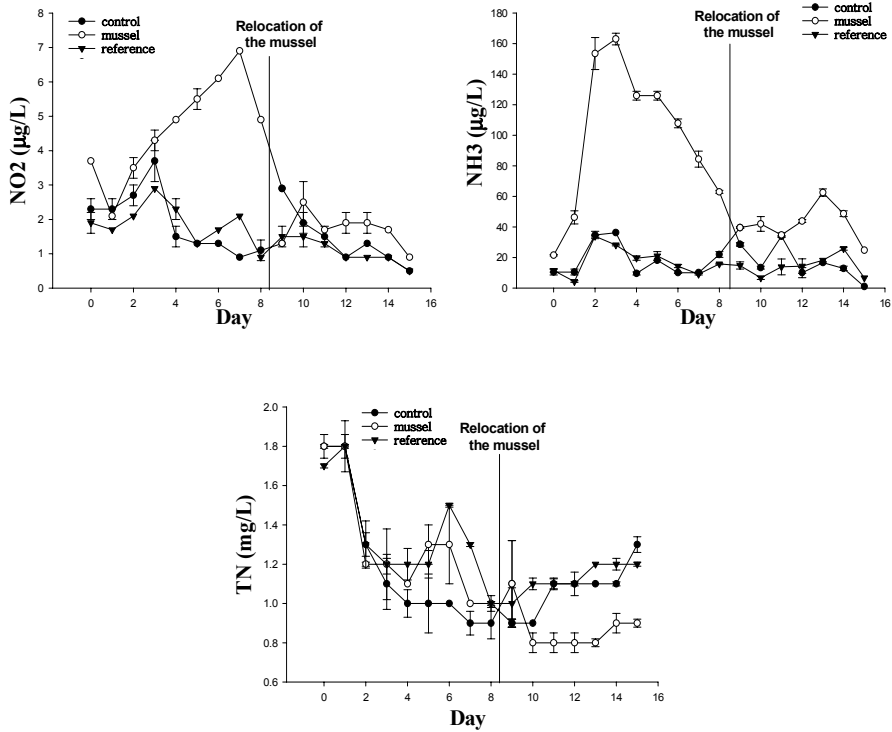


【그림 28】 조개 폐사율과 처리구의 교체에 따른 Mesocosm 결과 개념도

마) 질소

용존상태의 질소는 실험기간 중 처리구에서 증가하는 경향을 보였으며, reference 및 대조구보다 높은 농도를 보였다. 아질산성 질소와 암모니아성 질소의 경우, phase 1의 처리구에서 높은 증가를 보여 대조구와 비교해 각각 최고 2배와 5배이상 높게 나타났다. 암모니아의 경우, 첫날 조개의 대량폐사 3일 후 최대 농도가 발생하였으며 폐사율의 감소와 함께 점차 줄어드는 경향을 보였으며 이는 Jennifer (1997)의 corbicula의 집단폐사에 따른 암모니아의 용출 증가결과와 일치한다. 아질산성 질소의 경우, 암모니아와 반대로 점진적인 증가추세를 보이며, 실험 7일에 최대치를 보인 후 폐사량이 안정됨과 동시에 급격한 감소를 보였다.

Phase 2의 대조구에서도 암모니아와 아질산성질소의 증가가 관찰 되었으나 phase 1에서와 같은 극단적인 증가는 나타나지 않았다. 또한 phase 2에서의 아질산성 질소와 암모니아성 질의 최대농도는 비슷한 시기에 발생하였다는 점에서 phase 1에서와 상이한 기작을 보인다. 이러한 차이는 phase1에서는 폐사체의 부패에 따른 용출이, 그리고 phase 2에서는 조개의 배설이 두 영양염의 발생원으로 작용하였기 때문인 것으로 사료된다. 이와 함께, 식물플랑크톤의 감소에 의한 용존성 질소의 소모가 대조구에 비해 상대적으로 감소한 것 또한 처리구에서의 용존영양염의 증가에 기여한 것으로 생각되어진다. Phase 1에서의 대조구와 reference 사이의 암모니아 및 아질산성 질소의 농도 및 변화는 유사하여 mesocosm에 의한 영향은 없었던 것으로 사료된다. 총 질소의 경우, Phase 1,2 모두 처리구에서 감소하는 경향이 나타났으며, phase 2에서는 대조구에서 보다 낮은 농도를 유지 하였다. 이는 조개의 섭식활동에 의한 입자성 질소의 제거에 기인한 것으로 판단된다. Phase 1의 대조구의 총인은 reference와 비교하여 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 mesocosm이 바람을 차단하여 입자성 질소의 침전을 가속화시킴으로서 나타나는 현상으로 생각되어진다. 이러한 침전 작용은 phase 1의 대조구에서의 엽록소 a.감소와 비교해 볼 때, 식물플랑크톤 보다는 무생물적 입자성 질소에 크게 작용한 것으로 사료된다. 따라서, phase 2의 처리구와 대조구에서의 증감은 식물플랑크톤의 증가와 감소에 의해 나타난 것으로 사료된다.



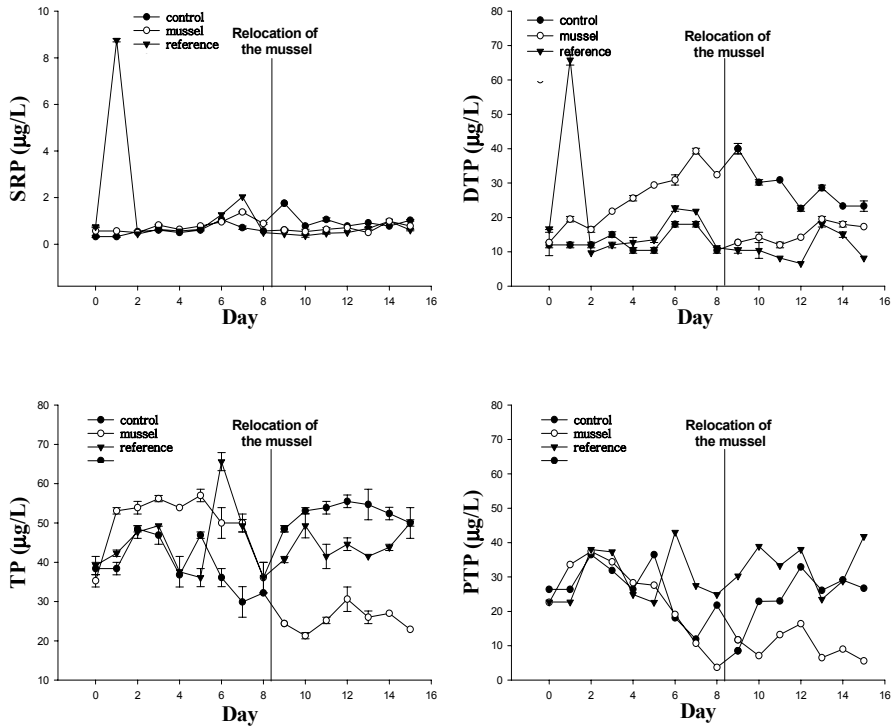
【그림 29】 처리구, 대조구 및 reference에서의 질소의 변화

바) 인

인은 phase 1,2의 처리구에서 입자성 인은 감소하는 경향을 보였으며, 용존성 인은 지속적인 증가를 보였다. phase 1과 2의 처리구에서의 용존성 인의 증가 경향은 유사하게 나타났으나, 농도에 있어서 phase 1의 처리구에서 phase 2의 처리구보다 2배 가량 높게 나타났다. SRP의 경우, phase 1, 2의 처리구와 대조구, 그리고 reference에서 모두 용존성 총인과 유사한 변화를 보이나, 서로간의 농도차이는 나타나지 않았다. TP의 경우, phase 1에서는 교체 전 3일간을 제외하고는 특별한 감소가 나타나지 않았으나, phase 2에서는 입자성 인과 동일한 감소 현상을 나타냈다. 이는 조개의 집단 폐사에 의한 용존성인의 농도가 phase 1에서 높은 데에서 기인한 것으로 생각되어진다.

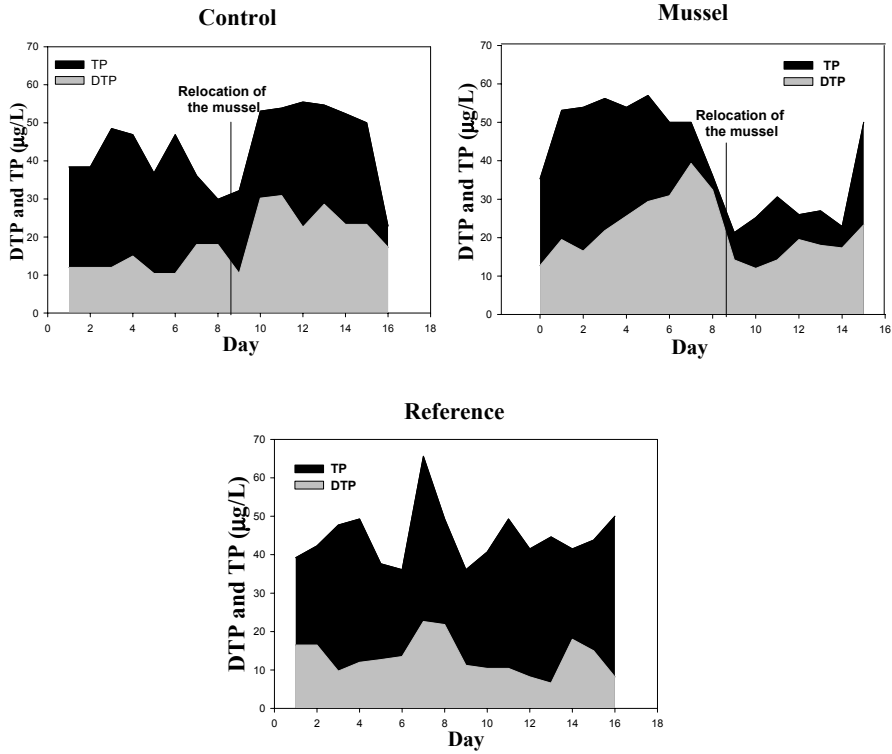
대조구와 reference의 경우, 용존성 총인은 phase 1에서 유사한 변화와 농도를 보였으며, phase 2에서는 대조구의 용존성 총인이 reference의 농도변화와 유사한 경향을 보이며 감소하는 것이 나타났다. 따라서, phase 2에서의 용존성 총인의 증가는 조개의 배설에 의한 것으로 사료되며, phase 1, 과 2에서의 농

도차이는 조개의 배설이외의 원인, 즉 폐사체의 부패에 따른 용출에 인한 것으로 생각되어진다.



【그림 30】 처리구, 대조구 및 reference에서의 인의 변화

결과적으로 조개에 의한 인의 동태는 섭식에 의한 입자성 인의 감소와, 배설에 의한 용존성인의 증가로 결론지어질 수 있다. 그림 33에서 보는 바와 같이 조개를 투입한 처리구의 전체적인 인의 농도는 감소하는 한편, 용존성 인의 비는 상대적으로 높아짐을 알 수 있다.

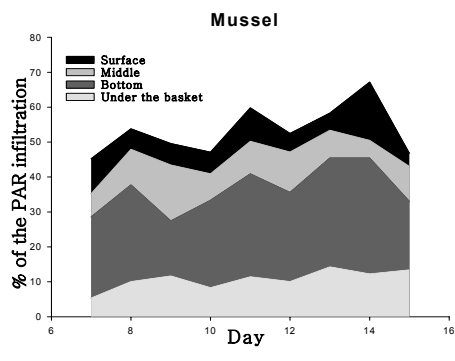
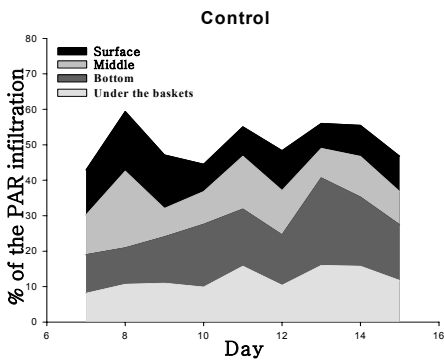
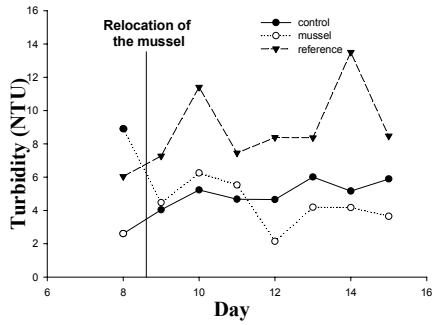
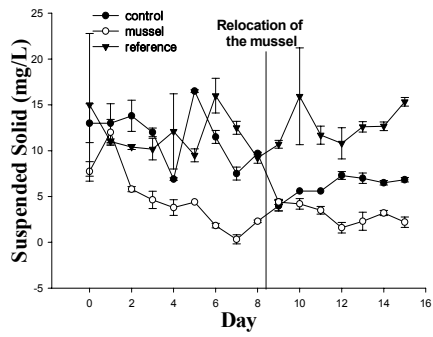
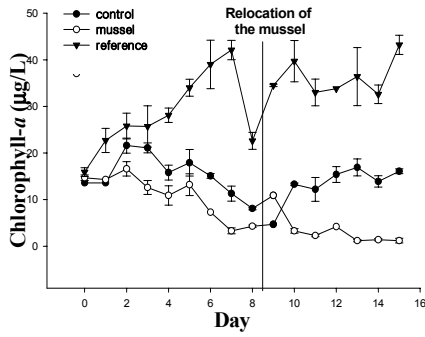


【그림 31】 처리구, 대조구 및 reference에서의 총인 과 용존성 인의 변화

사) 엽록소 a, 부유물질 및 turbidity 변화

엽록소 a와 부유물질 및 탁도는 phase 1 과 2의 처리구에서 모두 뚜렷한 감소를 나타냈으며, 조개의 제거 후에는 증가하는 경향을 보였다. 부유물질의 경우, 조개의 투입과 함께 급격한 감소를 보인 후 낮은 농도가 유지되었으며, 엽록소 a는 phase 1의 처리구에서 초기 5일 이후에 큰 폭의 감소 후 낮은 농도가 유지되었다. Phase 2의 처리구에서도 엽록소 a의 급격한 감소는 조개의 투입 후 2일에 관찰되었다. 이러한 부유물질과 엽록소 a간의 차이는 식물플랑크톤의 1차 생산력 과 조개의 섭식상태에 의해 나타나는 것으로 사료된다.

Phase 1의 대조구와 reference를 비교해 볼 때, 부유물질의 경우 농도 변화폭이 일정한데 비해, 엽록소 a의 경우는 상이한 양상을 보이며, 이는 mesocosm에 의한 영향을 보여주는 것이라 사료된다.



【그림 32】 처리구, 대조구 및 reference에서의 엽록소 a, 부유물질, 탁도 및 광도의 변화

3. 결론 및 제언

가. 담수산 조개의 국내 분포현황

농업용저수지의 수질개선을 위한 처리기법으로서 조개를 이용한 기술의 적용을 위해서는 조개의 확보 측면이 매우 중요하다. 본 연구가 진행되는 동안 앞서 보고 된 국내 담수산 조개의 서식현황 자료와 탐문 조사결과 담수산 조개의 주요 서식지로서 북한강 가정리 일대와 춘천호 상류지역에는 주로 말조개가 분포하고 있었으며, 본 연구에 사용된 참재첩과 재첩은 섬진강 유입지류 분포하고 있었다. 북한강 가정리 일대 본 연구 초기만해도 말조개 뿐 만 아니라 재첩과 참재첩의 주요 서식지였으나, 2001년 이 지역에 대한 준설이 이루어짐에 따라 현재는 재첩이 소수만 존재하고 있다. 또한 경기도 남이섬 부근에는 재첩, 참재첩, 말조개의 주요한 서식지 였으나 상류에 하수종말처리장이 건설 된 이후 지금은 말조개를 제외하고는 거의 소멸된 상태이다. 조개의 서식지에 대한 인위적인 환경교란으로 개체수가 급격히 감소한 이러한 지역내 수질에 대한 연구가 진행된 바 없으나 Erie호의 사례를 토대로 할 때 현재의 수질은 조개가 서식하기 전에 비해 상당히 악화되었을 것으로 예측된다. 담수산 조개는 국내 뿐만 아니라 세계적으로 전 세계적으로 감소하고 있고 멸종위기에 있다 (Bogan, 1993). 이러한 현상은 북미에 있는 하천들에서 주장되고 있으며, 실제 북미산 담수산조개 종들의 70% 이상이 멸종위기에 있는 것으로 고려되고 있다 (Williams *et al.*, 1993; Neves *et al.*, 1997)

따라서, 본 연구를 토대로 조개의 서식지에 대한 보전방안과 더불어 이러한 지역을 중심으로 생태계 변화에 대한 더 많은 연구가 요구된다.

나. 국내 담수산 조개의 여과율 비교

영양상태가 다른 두 호수에서 식물플랑크톤 군집에 대한 담수산 패류의 섭식효과를 조사하기 위한 실험에서 총질소와 총인 그리고 엽록소 *a* 농도가 일감호에 비해 상대적으로 낮고, 와편모 조류가 우점하였던 소양호에의 조개 존재하에서의 총 식물플랑크톤의 감소율이 $1.70 \sim 7.39 \text{ d}^{-1}$ 로 남조류가 우점하였던 일감호에서 보다 높았다($0.38 \sim 1.64 \text{ d}^{-1}$). 시간에 따른 식물플랑크톤의 변화를 바

탕으로 한 패류의 유기물함량에 따른 여과율 (FR; $\text{ml mgAFDW}^{-1} \text{h}^{-1}$)은 일감호 (0.24 ~ 0.88)에서 보다 소양호 (1.70 ~ 3.06)에서 높았다. 조개 개체 당 여과율 ($\ell \text{ mussel}^{-1} \text{ day}^{-1}$)은 소양호에서 1.6 ~ 7.8 ℓ , 일감호에서 1.7 ~ 3.0 ℓ 로 나타났다 ($P < 0.05$). 생물량에 대한 C-flux로 고려할 때, *Corbicula leana*는 소양호의 경우 식물플랑크톤 현존량의 0.8 ~ 4.4배를, 일감호에서는 0.4 ~ 1.6배를 섭식하는 것으로 조사되었다. 패류의 섭식 활동으로 인해 인의 농도가 조개가 없는 용기에 비해 30 ~ 50% 증가하였다. 이러한 결과들은 참재첩(*Corbicula leana*)의 여과 섭식 활동이 식물플랑크톤의 밀도와 군집구조에 따라 차이가 있음을 의미하며, 매우 부영양화된 호수에서도 참재첩의 높은 여과율을 나타냄으로서 국내 소규모의 부영양화된 호수에서 수질관리에 담수패류를 이용할 수 있는 가능성을 제시하였다.

다. 생물학적 수질개선에 이용가능한 후보 담수산 조개종

참재첩(*Corbicula leana*)과 재첩(*Corbicula fluminea*) 그리고 말조개의 (*Unio(Nodularia) douglasiae*) 식물플랑크톤에 대한 여과율과 섭식과정 중에 feces와 pseudofeces와 같은 형태의 영양염 배출율을 고려할 때, 참재첩이 가장 효과적인 여과 섭식자였다. 참재첩은 엽록소 농도와 총인과 같은 입자성 물질에 대한 제거율이($0.63 \pm 0.06 \text{ ml AFDWmg}^{-1}\text{hr}^{-1}$) 높게 나타난 반면, 섭식에 따른 수중 내 암모니아성 질소($\text{NH}_3\text{-N}$) 농도는 체내 물질 저장시간이 상대적으로 긴 것으로 알려져 있는 말조개에 비해 낮게 나타났으며, 식물플랑크톤의 성장을 제한하는 영양염류인 용존인은 말조개에서 대조구에 비해 약 1.5배 증가한 것을 제외하고는 차이가 없었다($P > 0.05$, ANOVA).

라. 섭식율에 영향을 주는 요인

참 재첩의 여과율은 수온, Chl *a*의 농도, 및 수체 내에서의 패류의 위치따라 차이를 보이는 것으로 나타났다. 수온의 경우, 참재첩의 섭식활동이 가장 왕성한 수온은 14 $^{\circ}\text{C}$ 로 나타났으며, 24 $^{\circ}\text{C}$ 와 4 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 섭식이 감소하는 것이 관찰 되었다. 이는 봄철과 가을 철의 수온이 참재첩의 섭식활동에 가장 적합한 수온임을 나타낸다. Chl *a*의 농도에 따른 섭식 활동의 변화에서는 30 ~ 40 $\mu\text{g}/\ell$ 의 농도까지 섭식활동의 증가가 관찰 되었으나, 이 후에는 감소하는 경향이 나타났다. 이와 같은 결과로 미루어 볼 때, 조개의 투입이 해당 호소의 Chl *a*농도가 일반적으로 낮게 나타나는 시기인 봄철과 가을철의 조류 대발생 이전에 실시되

는 것이 바람직하다고 판단되어진다.

참재첩의 유효 여과수심실험의 경우, 참재첩은 10 cm이하의 수심에 가장 활발히 먹이를 섭식하며, 수체의 중간 부분에 위치하는 경우에 섭식기작을 통한 침전현상이 최대화 되는 것으로 나타났다. 따라서 수체의 순환이 이루어지지 않는 경우와 조개에 의한 침전효과와 증강시키기 위한 방안으로 구조물의 이용을 통해 조개의 위치를 수체의 중간 부분에 위치시키는 것이 바람직 할 것으로 사료된다.

마. 현장 적용을 통한 담수산 조개의 수질개선효과 검토

1) 실외 Enclosure 연구

실외 Enclosure에 조개 투입 후 실내 실험에서 나타난 결과와 동일하게 엽록소, 총인, 부유물질과 같은 입자성 물질의 감소가 관찰되었다. 600개체의 조개가 투입된 처리구에서, 엽록소 농도와 순 1차 생산력은 $87.3 \pm 4.5 \mu\text{g/L}$ 와 $106.3 \pm 8.8 \mu\text{gC L}^{-1}\text{hr}^{-1}$ 에서 대조구와 거의 동일한 수준인 $25.0 \pm 0.5 \mu\text{g/L}$ 와 $15.6 \pm 13.3 \mu\text{gC L}^{-1}\text{hr}^{-1}$ 까지 감소하였다($P < 0.05$, $n=6$, ANOVA). 엽록소 농도의 감소와 동시에, 투명도는 0.48m에서 1.2m 까지 향상되었고, 부유물질과 총인 농도는 각각 $22 \pm 1.0 \text{ mg/L}$ 에서 $7.5 \pm 0.5 \text{ mg/L}$, $133 \pm 0.8 \mu\text{g/L}$ 에서 $70 \pm 0.0 \mu\text{g/L}$ 까지 감소하였다($P < 0.001$, $r^2 > 0.71$, $n=11$). 비록 처리구에서 SRP 농도의 약간의 감소와 무기질소 ($\text{NH}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$)의 증가가 관찰되었다 하더라도, 대조구의 농도와 비교할 때 유의적인 차이는 없었다.

조개의 섭식활동 중에 식물플랑크톤의 현존량과 생물량의 감소 뿐 만 아니라 우점종의 변화가 나타났다. 조개 600개체가 투입된 이후 대조구와 처리구에서 우점하였던 *Microcystis viridis*와 *M. aeruginosa* 는 대조구에서는 *Oscillatoria*로, 처리구에서는 녹조류와 와편모조류로 우점종이 변화하였다. 본 연구에서 나타난 처리구에서의 남조류 소멸은 *Cobicula*의 직접적인 섭식활동에 의한 결과라기보다는(Boltovskoy, 1995), 섭식활동에 따른 수체내 물질순환의 변화로 인해 나타난 결과로 판단 되었다(Hecky and Kilham 1988). 실외 enclosure에서 조개에 섭식활동중에 나타난 영양염류와 식물플랑크톤 종 조성의 변화는 *Corbicula*가 입자성물질을 조절함에 있어 중요한 역할을 수행하며, 남조류가 대량 발생하는 호소의 수질관리를 위해 생물학적 수질조절자로서 적용할 수 있음을 제시한다.

2) Mesocosm 연구

조개가 투입된 처리구에서의 총인, 엽록소 a, 부유물질의 감소 및 용존성 영양물질의 증가가 phase 1, 2에서 나타났다. 이는 조개의 여과 섭식이 수체내의 입자성 물질의 제거에 기여하며, 수체의 영양염의 거동을 바꾸게 된다는 연구 결과들(Jørgensen, 1990)과 일치한다. 조개에 의한 입자성 영양물질의 제거는 총 인과 질소의 감소를 유발하였으나 배설과 폐사 등으로 인해 상대적으로 용존성 영양염은 증가하는 경향을 나타내었다(그림 29, 30, 31). 또한 용존성 영양물질과 입자성 영양물질의 비를 높여주는 결과를 보였다(그림 31). 또한 조개에 의한 식물플랑크톤 섭식은 식물로 흡수되는 용존 영양염을 수체에 잔존하게 하거나 조개에 의해 섭식되어지지 않는 다른 생물(예: 대형 침수식물, 부착조류 등)에 흡수되어 이용되었을 것이라 사료된다. 따라서 다른 생물에 의한 용존영양염의 이용이 없다면, 수체내에서의 용존성 영양염의 농도와 입자성 영양염과의 비는 상승할 것으로 생각되어진다.

위에서 언급한 바와 같이 조개에 의한 수체내의 입자성물질을 제거는 물의 탁도를 감소시켜 빛의 투과율을 향상시킨다. (그림 32). 이와 같은 환경의 변화는 호수 바닥에서 서식하는 부착조류와 침수식물의 성장에 유리한 조건으로 작용한다. 또한 경쟁자인 식물플랑크톤의 제거(그림 32)와 용존영양염의 증가는 이들의 성장을 더욱 유리하게 한다 (Haven *et al.* 2001)

실제로 연구 종료 후 phase 2의 처리구의 바닥에서 부착조류가 대량 증식하였으며(그림을 이용한 생물학적 수질개 36), 이후 침수식물의 대량발생이 관찰되었다(그림 33). 이와 같은 천이 과정은 자연상태에서 물의 투명도의 향상과 함께 나타나는 현상중 하나로서(Philips *et al.* 1993, Steinman *et al.* 1997) 수체내의 영양염의 흐름의 상당부분을 침수식물로 전환시키는 현상을 야기한다 (Havens, *et al.* 2001).

조개에 의한 이러한 환경적 변화는 입자성 영양물질 및 조류의 제거와 같은 1차적인 외에도 침수 식물 및 부착조류를 이용한 2차적인 생물학적 처리에 유리한 조건을 제공한다는 점에서 주목할 만 하다. 조개에 의한 입자성물질의 제거 후 대형 수생식물을 이용한 2차적인 용존영양염의 제거는 향후 심도 있는 연구가 있어야 할 것으로 사료된다.



【그림 33】 물의 투명도향상과 함께 대조구에서 자생한 부착조류와 침수식물

바. 농업용수수질기준에 의거한 폐류의 수질개선능력의 평가

농림부에서 실시한 전국 농업용수 수질 측정망 조사 보고서에 의하면 2001년도에 농업용수 수질기준(표 16)을 초과하는 호소는 COD를 기준으로 할 때 전체호소의 17.3%로 나타났으며, 인천·경기 지역이 가장 심각한 상태를 나타내었다(36.2%). 각 항목별 초과현황으로는 전체 수질기준 미달인 총 492개 호소 중 총인이 66개로(13.4%) 가장 많았으며, COD(17.3%), pH(10.2%), 총질소(7.7%), 전기전도도(0.8%)순으로 나타났다(농림부 2001). 이와 같은 조사결과는 농업용수의 수질개선 필요성과 함께 폭넓은 적용이 가능한 농업용수의 수질개선 기법을 마련하고자 할 때 제거물질의 우선순위를 시사한다 할 수 있다.

【표 16】 농업용수 수질환경기준

수역	구분	등급	기준(mg/ℓ)					수소이온농도(pH)
			화학적 산소요구량(COD)	부유물질량(SS)	총인(T-N)	총질소(T-P)	용존산소(DO)	
호소	생활환경	IV	8이하	15이하	0.1이하	1.0이하	2이상	6.0 ~ 8.5

*총인·총질소의 경우 총인에 대한 총질소의 농도비율이 7미만인 경우에는 총인의 기준은 적용하지 않으며, 그 비율이 16이상일 경우에는 총질소의 기준은 적용하지 않는다. (자료:환경정책 기본법 제2조, 별표1)

본 실험에서 조개의 투입과 함께 가장 뚜렷한 감소가 관찰된 항목은 총인과 부

유물질(SS)이었으며, 총질소와 COD의 경우는 대조군과 비교할 때 약간의 감소 후 증가가 억제되는 현상을 보였다. pH의 경우 대부분 조개의 투입 후 감소 후 농업용수 수질 환경기준인 6.0~8.5를 나타내었다(그림 23). 이는 조개의 여과 섭식과정에 의해 수체중의 입자성 물질과 함께 영양물질들이 제거되었음을 보여주며, 그 중 입자성 인의 감소가 활발하게 일어났음을 보여준다. 또한 농업용수 수질기준항목에는 있지 않으나 부영양화에 의한 대표적인 현상인 수화현상을 유발하며, 체내에 다량의 인을 함유하고 있는 식물플랑크톤의 감소(Chl-a)는 수체내의 총인과 총질소의 감소와 통계적 유의성을 나타냈다($p < 0.001$, ANOVA). 이는 총인과 총질소의 감소가 조개의 식물플랑크톤의 섭식에 의한 간접적인 효과와 관계가 있음을 시사한다. 이와 더불어 부유물질의 경우에도 인의 감소와 유사한 감소추세를 보였으며 이는 식물플랑크톤의 제거를 통한 인의 제거와 함께 입자성 인의 제거 일어났음을 보여준다.

이와 같은 결과들은 조개를 이용한 농업용 저수지의 수질개선 기법이 농업용수 환경기준이 요구하고 있는 항목들에 대한 직접적인 효과를 나타내며, 따라서 기법의 적용의 타당성을 보여주는 것으로 사료되어진다.

사. 조개를 이용한 수질개선기법의 현장적용에 대한 종합적 제언

조개를 이용한 수질개선은 조개가 호수내의 물질순환의 기작에 관여함으로서 이루어진다. 호수내로 유입되는 영양물질 중 인의 경우, 인은 1차적으로 식물플랑크톤에 흡수된 후 조개에 섭식되어지며, 배설물의 형태로 호수의 바닥 층으로 침전되어지게 된다. 따라서 수체내의 식물플랑크톤과 인의 농도는 감소하게 되며, 상대적으로 퇴적되는 인의 양은 증가하게 된다. 즉 조개는 호수내의 침전을 가속시킴으로 수체의 수질 개선을 유도하는 것이다. 수질 개선에 이용되는 조개의 또 다른 생리적 기작은 배설과 더불어 섭식과정 중 발생하는 조개의 에너지 소모 및 생체량의 증가이다. 섭식된 조류의 일부는 조개의 신진대사중의 에너지원으로 사용되어 열에너지로 변화하여 소모되어지며 일부는 번식과 생체량의 증가에 이용되어진다. 즉 1차적인 생리기작은 인(호수내에서 제거대상이 되는 물질)의 화학적 특성 및 수체내에서의 위치를 변화시킴으로서, 2차적인 특성은 인의 형태(인에서 조개의 생물량으로) 및 본질적인 특성을(인에서 열에너지, 또는 엔트로피로)바꾸어 수질의 개선에 기여한다.

조개를 이용한 수질개선의 기법 개발 시 고려되어야 할 또 다른 중요한 측면은, 인간의 물이용 면에서 조개가 호소수질에 미치는 부정적인 측면에 대한 고려이다. 실험결과 조개는 배설작용을 통해 영양염들을 배출 하는 것으로 나타났으며, 재첩의 경우에는 퇴적층을 교란 시키며 생활하는 생활특성상 퇴적층으로부터

터의 영양염의 재용출을 유발할수 있고 폐사 후 사체의 부패를 통해서도 수질을 악화 시킬 수 있는 가능성이 있다. 따라서 조개를 이용한 수질개선방안의 기법적인 개발의 초점은 상기한 호소내에서 조개가 물질순환에 기여하는 2가지 기작(섭식과 배설)을 최대한 발휘할 수 있도록 환경을 조성하는 한편, 조개가 환경에 미치는 부정적인 영향들을 최소화하는 하는 것에 맞추어져야 할 것이다. 자연 상태의 호소에서 조개를 이용한 생태공학적 기법을 적용하는 경우 대상호수의 환경조건에 가장 적합한 종의 조개를 선택하는 것이 기법의 개발을 위한 첫 번째 과제다. 패류는 620만 년 이전부터 지구상에서 존재해 왔으며 (Richard, 1996), 현재에 이르기 까지 성공적으로 변화하는 환경에 적응하며 진화해 왔다. 그 과정 중에 많은 종 분화가 일어났으며, 현재 지구상에 가장 많은 종을 가지고 있는 생물로 생각되어지고 있다. 각 각의 종들은 여과섭식이라는 기작을 제외하고 그들만의 독특한 생활상을 가지며, 각기 다른 환경에 적응하도록 진화 되어왔다. 이러한 특성들은 생물을 이용한 수처리측면에서 조개가 주는 다양한 선택의 여지로 생각 되어질 수 있다. 이러한 생활상의 차이의 한 예로 재첩과와 석패과의 민물담치의 경우, 재첩은 고운 모래바닥을 선호하는 반면(Scott E. *et al*, 1985)민물담치의 경우에는 딱딱한 기질에 붙어 사는 기착성 패류라는 서식 특성을 가진다. 이와 같은 특성은 모래기질의 호소지역에서는 재첩의 이용이, 그리고 자갈이 많은 하천, 또는 시멘트 제질의 수로에서는 민물담치의 적용이 유리함을 보여준다.

그 외에 고려되어야 할 선택종의 특성은 적용하는 호소의 환경에 따라 달라 질 수 있으나 다음의 조건들을 충족시킬 수 있어야 한다. 1) 국내에 널리 분포되어 있으며, 채집이 간편하여야 한다. 2) 오염된 수체에서의 서식이 가능하도록 강한 내성을 지닌 종이어야 한다. 3) 다른 종을 공격하는 특성을 가지고 있지 않아야 한다. 4) 높은 섭식율을 보이는 반면 배설율이 적어야 한다. 5) 높은 밀도로 서식하여야 한다. 이 모든 조건을 갖추는 종의 확보가 힘든 경우에도 1~3의 조건을 충족시키는 종을 찾는 것이 바람직하다.

본 실험에 사용된 재첩종의 경우 서식지의 조건이 최적상태인 경우 11.522 개체 /m² 의 높은 밀도로 서식하는 것이 보고 된바 있으며(Graney *et al*. 1980), 그 중 참재첩은 다른 종들에 비해 오염에 대한 내성이 강한 것으로 알려지고 있다. 섭식율과 배설율에 있어서도 실내 실험을 통해 조사한 결과 비교된 2종의 이매패(재첩, 말조개)보다 우수한 후보 종으로 판단되었다.

투입종의 선정 후, 기법의 설계시 고려하여야 할 점들은 다음과 같다. 1) 적정 투입개체수를 결정 하여야 한다. 2) 적절한 투입시기를 결정하여 공법을 적용한다. 3) 필요한 경우 추가와 수확을 통해 재체수를 조절하여준다. 4) 필요한 경우 구조물을 제작하여 효율을 높이도록 한다.

적정 투입 개체수는 선택한 조개종의 여과율과 해당 수체의 규모 및 수질상태에 의해 결정되어지게 된다. 조개의 여과율은 종간의 차이 이외에도 호소의 수질 상태, 수온, 조개의 수체 내에서의 위치등에 의해 영향을 받는 것으로 나타났다.

본 연구에 사용된 참 재첩의 경우, 빈 영양상태의 호수(소양호)와 부영양상태의 호수(일감호)의 비교실험에서 참재첩 (*Corbicula leana*)의 여과섭식에 의한 식물플랑크톤 세포밀도의 감소율은 일감호(0.38 ~ 1.64)에 비해 소양호(1.70 ~ 7.39 day⁻¹)에서 약 6 배 높게 나타났으며, 조류의 종의 변화에 따른 섭식율의 변화는 있어서는 남조류의 발생시 가장 낮게 나타났다. 또한 수온에 따른 섭식율의 변화는 14℃의 수온에서 23℃와 4℃에서 보다 높은 섭식률을 나타나 섭식활동의 최적 수온이 있음을 나타내었다. 또한 Chl *a*의 농도변화에 따른 섭식률의 변화를 보면 30 ~ 40μg/l인 경우 가장 효율적인 섭식이 이루어 지는 것이 관찰 되었다.

투입 시기는 투입개체 수를 최소화 시킬 수 있는 기간에 이루어지는 것이 가장 바람직 할 것으로 생각되며 이는 조개들 또한 외부로부터 호소 내로 유입되는 영양물질의 한 형태라는 점에서 기인 한다. 조개를 구성하고 있는 물질들이 폐사 후 용출되어지는 물질들에서 알 수 있듯이 호소의 수질개선을 위해 제거대상이 되는 영양물질인 인을 다량 함유하고 있다. 따라서 외부로부터 투입되는 조개의 생체량은 어떤 의미에선 외부로부터 유입되는 인의양으로 간주되어질 수 있겠으나 조개가 폐사하여 분해 되지 않은 인은 수체와 완전히 분리되어 있으며 혐오감을 주지 않을뿐더러 인간의 생활유익하게 이용되어진다는 점에서 오염물질로 분리되지 않는다. 따라서 최소한의 개체를 투입하여 번식을 유도하는 것은 잠재적 영양염인 조개의 유입을 최소화하는 한편 수체내의 인을 불활성화 되고, 이용이 용의한 형태인 조개의 생체량으로 변환유도하기 위한 것이다. 또한 경제적 측면에서도 투입하는 조개의 개체수를 최소화하는 것이 타당하다고 사료된다. 그러나 이는 조개의 여과율과 처리하고자 하는 대상 호수의 수량과의 관계를 그리고 제거대상물질 혹은 대상생물의 자연번식능력 등을 고려하여 적절한 효과를 도출할 수 있는 조개밀도를 우선적으로 고려한 후에 결정되어야 한다. 본 연구의 과정 중에서 사망한 조개의 몸체는 어류에 의해 쉽게 섭식되어 제거되어지는 것이 관찰되었고, 이는 조개의 사체가 반드시 부패하여 영양염의 용출대상으로만 작용하지는 않음을 의미하며 어류가 접근하기 어려운 지역에 위치하는 경우를 제외하고는 이들이 어류의 먹이원으로 쉽게 제거될 수도 있음을 시사한다. 따라서 투입하는 조개의 밀도는 그것이 높은 밀도라 할지라도 기대하는 수질개선효율을 맞출 수 있는 밀도를 고려하는 것이 바람직하다고 결론을 내린다.

조개의 생체량으로 변환된 수체내의 인은 수확을 통해서 제거 되어질 수 있다. 조개의 수확 시에는 과도한 수확으로 인해 수체 내에서 조개가 가지는 수질개선의 기능적 역할이 상실되지 않도록 주의 하여야 한다. 수확된 조개는 식용 및 사료로 등으로의 재이용이 용이 할 것으로 생각 된다.

구조물의 제작을 통한 조개의 수질개선 효과의 증대는 조개를 수체의 중간 부분에 위치시킴으로서 여과효율 및 침전 효과를 높일 수 있는 한편, 배설물들의 축적에 의한 조개의 스트레스를 줄일 수 있으며, 침전된 배설물의 수거를 통해 호소내의 영양물질의 제거가 가능하다는 점에서 긍정적인 검토가 이루어져야 할 부분으로 생각된다. 또한 부위를 이용한 구조물을 사용하는 경우 수심이 깊은 호수 중앙에서의 조개투입이 가능해지게 될 것이다. 하지만 인공적인 구조물이 호소 내에 설치되는 경우, 이로 인한 생태적인 변화에 대한 예측이 어려우며, 구조물의 지속적인 관리가 필요하다는 단점이 있다. 따라서 구조물의 설치는 제한적으로 이루어져야 하며, 기법의 적용은 가능한 자연적인 서식환경의 교란을 최소화 하는 방향으로 이루어지는 것이 바람직하다.

Mesocosm을 이용한 현장 적용실험 중에 발생한 부착조류와 침수식물은 조개를 이용한 수질개선 기법으로 제거가 어려운 용존성 인을 이용하는 생물인 한편 수질악화를 유발하는 생물이 아니며 수확 및 제거가 비교적 간단하다는 점에서 주목할 만 하다. 조개의 투입 시 나타나는 대표적인 현상들은 1) 투명도의 증가, 2) 식물플랑크톤의 감소, 및 3) 용존영양염의 증가를 들 수 있다. 이러한 환경의 변화는 대형 침수식물의 성장에 유리한 조건들이다. 따라서 조개에 의한 환경의 변화 및 입자성 영양염의 제거 후 2차적으로 대형 수생식물의 성장을 유도하여 인위적인 천이를 유도하는 방법은 대상수역에서 용존성 영양물질의 제거가 함께 도모되어야 하는 경우 긍정적으로 검토되어질 수 있는 부분으로 생각되어진다.

본 연구를 통하여 패류(참재첩)을 이용한 수질관리의 가능성은 검증되었으며, 적용시 필요한 인자들의 도출이 이루어졌다고 사료되나, 장기간의 적용 시 발생할 수 있는 문제점들 및 유지관리차원의 기법개발연구는 앞으로 추가 연구 되어져야 할 부분으로 생각되어진다. 또한 패류를 이용한 수질개선 및 관리기법의 보다 폭넓은 적용을 위해 재첩 종을 제외한 다른 조개 종들의 생리적 특성과 생태공학적 기법 적용가능성에 대한 연구도 필요할 것으로 사료된다.

4. 참고문헌

공동수, 1997 대형 수생생물을 이용한 수질개선 기법의 현황과 전망. 과학재단 학연산연구

- 교류회, 198:1~50.
- 김호섭, 황순진, 고재만. 2003. 도심의 얇은 인공호인 일감호의 수질변화특성과 퇴적환경의 평가. 한국육수학회지 36(2): 161-171
- 농림부·농업기반공사. 2001. 2001농업용수 수질측정망조사 보고서. pp. 66-88
- 류재근, 정명숙, 황순진(역). 2002. 환경생태공학. 도서출판그루. pp.2-54
- 김재진. 1998. 한강하류의 패류 분포상. 한국패류학회지 14:161-166.
- 박구성. 2003. 사상성 부착조류의 성장 동태학과 영양염제거에 관한 연구.
건국대학교 지역건설환경공학과 석사학위논문.
- 신재기, 조주래, 황순진, 조경제. 2000. 경안천 ~ 팔당호의 부영양화와 수질오염 특성. 한국육수학회지 32:79-91.
- 윤춘경, 권순국, 김형국. 1997. 인공습지에 의한 농촌오수처리에 관한 연구.
한국농공학회지. 39:56-63
- 이준상, 김종범. 1997. 한국산 재첩속(*corbicula*) 이매패류의 계통분류학적 연구.
한국동물분류학회지 13:(3)233-246
- 정의영, 신윤경, 최문술. 1997. 새만금호의 수질예측과 그에따른 대책 I. 환경오염원이 참재첩 (*Corbicula leana*)의 여수작용 및 산소소비에 미치는 영향. 한국패류학회지 13: 203-210
- 정의영, 신윤경, 최문술. 1998. 새만금호의 수질예측과 그에따른 대책 II. 담수수질 정화처리자인 참재첩 (*Corbicula leana*)의 대사생리에 미치는 중금속 오염원의 급성독성 영향. 한국패류학회지 14:51-59
- 최문술, 정의영, 신윤경. 1998. 새만금호의 수질예측과 그에따른 대책 3. 환경오염원이 담수산 미세조류 *Cryptomonas ovata*의 증식과 참재첩 (*Corbicula leana*) 섭이율에 미치는 영향. 한국패류학회지 14:167-172
- 황순진, 2002. 생태공학의 이해와 전망. 한국농공학회지 제44권 제3호 3-17
- APHA. 1995. Standard Methods for the water and wastewater, 18th ed. American Public Health Association, Washington DC.
- Avolizi R. J. (1976) Biomass turnover in populations of vivipatrous sphaeriid clams: comparisons of growth, fecundity, mortality and biomass production. *Hydrobiol.* 51, 163-180.
- Beaver, J. R., T. L. Crisman and R. J. Brock. 1991. Grazing Effects of an Exotic Bivalve (*Corbicula fluminea*) on Hypereutrophic Lake Water.

Lake and Reserv. Manage. **7**: 45-51.

- Beeton, A. M. 1969. Changes in the environment and biota of the Great Lakes. In *Eutrophication: Causes, Consequences, Correctives*, pp. 150-187. National Academy of Sciences, Washington, D. C.
- Belanger, S. E., J. L. Farris, D. S. Cherry, and J. Cairns, Jr. 1985. Sediment preference of the freshwater Asiatic clam, *Corbicula fluminea*. *The Nautilus* **99**: 66-73.
- Bogan A.E. 1993. Freshwater bivalve extinctions (Mollusca:Unionidae): a search for causes. *American Zoologist*, **33**:599-609.
- Boltvoskoy, D., I. Izaguirre, and N. Correa. 1995. Feeding selectivity of *Corbicula fluminea* (Bivalvia) on natural phytoplankton. *Hydrobiologia* **312**:171-182.
- Bridgeman T. B., G. L. Fahnenstiel, G. A. lang, and T. F. Nalepa. 1995. Zooplankton grazing during the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) colonization of Saginaw Bay, Lake Huron. *J. Great Lakes Res.* **21** : 567-573.
- Burky A.L., Benjamin R.B., Convert D.G. and Detrick J.R. 1985. Seasonal responses of filtration rates to temperature, oxygen availability and particle concentration of the freshwater clam *Musculium partumeium*(Say). *American Malacological Bulletin.* **3**: 201-212.
- Burton R. F. 1983. Ionic regulation and water balance. pp. 291-352. In: *The Mollusca*. (A. S. M. Saleuddin and K. M. Wilbur eds.). Academic Press, New York.
- Choe, B. R. and S. H. Yoon. 1997. Mollusca. In : List of animals in Korea. *The Korean Society of Systematic Zoology*, Seoul Korea.
- Dame R.F. 1996. Ecology of marine bivalves: An ecosystem approach. CRC Press, Boca Raton, 254pp.
- Davis, C. C. 1968. Plants in Lakes Erie and Ontario, and changes of their

- numbers and kinds. In *Proceedings of the Conference on Changes in the Biota of Lakes Erie and Ontario*, ed. R. A. Sweeney, pp. Bull. *Buffalo Soc. Nat. Sciences* **25**:18-44.
- Dermott, R., and M. Munawar. 1993. Invasion of Lake Erie Offshore sediments by *Dreissena*, and its ecological implications. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **50** : 2298-2304.
- Englund V.P.M. and Heino M.P. 1996. Valve movement of the freshwater mussel *Anodonta anatina*: a reciprocal transplant experiment between lake and river. *Hydro-biologia*, **328**: 49-56.
- Fanslow, D. L., T. F. Nalepa and G. A. Lang, 1995. Filtration rates of the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) on natural seston from Saginaw Bay, Lake Huron. *J. Great Lakes. Res.* **21**: 489-500.
- Habe, T. 1990. A list of non-marine mollusks in Japan. *Hitachiobi*, **56** : 3-7.
- Havens, K. E., J. Hauxwell, A. C. Tuler, S. Thomas, K. J. McGlathery, J. Cebrian, I. Valiela, A. D. Steinman, Soon-Jin Hwang. 2001. Complex interactions between autotrophs in shallow marine and freshwater ecosystems: implications for community responses to nutrient stress. *Environmental Poll.* **113**:95-107
- Heath, R. T., G. L. Fahnenstiel, W.S. Gardner, J.F. Cavaletto, and Hwang, S-J. 1995. Ecosystem-level effects of zebra mussel (*Dreissena polymorpha*): An enclosure experiment in Saginaw Bay, Lake Huron. *Journal of Great Lakes Research* **21**: 501-516.
- Herbert, P. D. N., B. W. Muncaster and G. L. Mackie. 1989. Ecological and genetic studies on *Dreissena polymorpha* (pallas): a new mollusc in the Great Lakes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **46** : 1587-1591.
- Hebert, P. D. N., C. C. Wilson, M .H. Murdoch and R. Lazar. 1991. Demography and ecological impacts of the invading mollusc,

- Dreissena polymorpha* . *Can. J. Zool.* **69** : 405-409.
- Haberl. R., R.Perfler and H. Mayer., 1995. Constructed Wetlands in Europe. *Wat. Sci. Tech.*. **32**:305-315.
- Hecky, R. E., and P. Kilham. 1988. Nutrient limitation of phytoplankton in freshwater and marine environments: A review of recent evidence on the effects of enrichment. *Limnol. Oceanogr.* **33**: 796-822.
- Holland, R. E. 1993. Changes in plankton diatoms and water transparency in Hatchery Bay, Bass Island area, western Lake Erie since the establishment of the zebra mussel. *Journal of Great Lakes Research* **19**: 617-624.
- Hornbach D.J., Way C.M., Wissing T.E. and Burky A.J. 1984a. Effects of particle concentration and season on the filtration rates of the freshwater clam, *Sphaerium striatinum* Lamarck (Bivalvia:Pisidiidea). *Hydrobiology*, **108**: 83-96.
- Hwang, S.-J. 1996. Effects of zebra mussel (*Dreissena polymorpha*): on phytoplankton and bacterioplankton : Evidence for size-selective grazing. *Korean Journal of Limnology* **29**: 363-378.
- Hwang, S.-J., H.-S. Kim, and J.-K. Shin. 2001. Filter-Feeding Effects of a freshwater Bivalve(*Corbicula leana* PRIME) on phytoplankton. *Kor. J. Limnol.* **34**: 298-309.
- Hwang, S.-J., Kim, H-S., Choi, K.-H., Park, J.-H., and Shin., J.-K. 2002. Comparison of Filtering Abilities of Korean Freshwater Bivalves and Their Filtering Effects on water quality. *Korean Journal of Limnology* **35**: 91-102.
- Jennifer L. S. 1997. The effect of dieoffs of asiatic clams (*Corbicula fluminea*) on native freshwater mussel (Unionidae) pp. 34-38. thesis for Ph.D. Virginia Polytechnic institute and State University, Blacksburg, VA.

- Jorgensen C.B. 1990. *Bivalve Filtrter Feeding:Hydrodynamics, Bioenergetics, Physiology, and Ecology*. Olsen and Olsen, Fredensborg, Denmark.
- Kadlec. R.H. and R.L. Knight. 1996. Treatment wetlands. CRC Lewis Publishers. Beea Raton, Florida.
- Kwon, O. K., G. M. Park and J. S. Lee. 1993. Coloured shells of korea. Academy publishing company. Seoul Korea.
- Kwon, O. K. 1990. Illustrated Encyclopedia of Fauna & Flora of korea. Mollusca(I), 32. Ministry of education, seoul Korea.
- Kryger,J. and H. U. Riisgrd. 1988. Filtration rate capacities in six species of European freshwater bivalves. *Oecologia* **77**: 34-38.
- Lauritsen D. D. 1986. Filter-feeding in *Corbicula fluminea* and its effect on seston removal. *J. North Amer. Benthlo. Soc.* **5**: 165-172.
- Leach, J. H. 1993. Impacts of the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) on the water quaility and fish spawning reefs in western Lake Erie. In : *Zebra Mussels Biology, Impacts, and Control*, eds. T.F. Nalepa and D.W. Schloesser, pp. 381-398. Boca Raton, Florida: Lewis Publisher/CRC Press.
- Lee, J.-S. and J.-B.Kim. 1997. Systematic study on the genus *Corbicula* (Bivalvia: Corbiculidae) in Korea. *The Korean of Systematic Zoology* **13**: 233-246. (In Korean).
- Lei J., Payne B.S. and Wang S.Y. 1996. Filtration dynamics of the zebra muussel, *Dreissena polymorpha*, *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Aciences*, **53**: 29-37.
- Lewandowski K., and A. Stanczykowska. 1975. The occurrence and role of bivalves of the family Unionidae in Mikolajskie Lake. *Ekologia Polska*, **23**: 317-334.
- Lorenzen, C. J. 1967. Determination of chlorophyll and pheo-pigments:

- spectrophotometric equation. *Limnol. Oceanogr.* **12**: 343–346.
- Ma Shijun and Yan Jingsong. 1989. Ecological Engineering for treatment and utilization of wastewater,. In: Mitsch, W.J. and S.E. Jorgensen, eds. *Ecological Engineering:An Introduction to Ecotechnology*. J. Wiley and Sons, Inc., New York. pp. 185–217.
- Martens, E. 1905. Koreanische Ssswasser–Mollusken. *Zoologischen Jahrb chern, suppl.* **8** : 23–70.
- Masclsaac. H. J., and J. H. Sprules. 1991. Ingestion of small-bodied zooplankton by zebra mussels (*Dreissena polymorpha*): Can cannibalism on larvae influence population dynamics ?. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* **48** : 2051–2059.
- Matisoff, G., J. B. Fisher, and S. Matis. 1985. Effect of microinvertebrates on the exchange of solutes between sediments and freshwater. *Hydrobiol.* **122** : 19–33.
- McMahon, R. F. 1991. Mollusca:bivalvia. In : Ecology and Classification of north American Freshwater Invertebrates(Eds. J. H. Thorp and A. P. Covich), pp. 315–390. Academic Press, New York.
- Mellina, E., and J. B. Rasmussen. 1994. Patterns in the distribution and abundance of zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) in rivers and lakes in relation to substrata and other physicochemical factors. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **51**: 1024–1036
- Mitsch, W. and S.R. Jorgensen. 1989. Ecological engineering: An introduction to ecotechnology. John Wiley & Sons. New York. 472 pp.
- Morton, B. 1979. Corbicula in Asia. In : Proceeding of the first international Corbicula symposium, Texas Christian University, Fort Worth, Texas 1977. ed. J. D. Britton. Texas Christian University Research Foundation, Fort Worth. 15–38.

- Nalepa, T.F., J.A. Wojcik, D.L. Fanslow, and G.A. Lang, 1995. Initial Colonization of the Zebra Mussel (*Dreissena polymorpha*) in Saginaw Bay, Lake Huron: Population Recruitment, Density, and Size Structure, *J. Great Lakes Res.* **21**(4): 417-434, *International Association of Great Lakes Research*, 1995.
- Nalepa, T. F., Cavaletto, J. F., Ford, M., Gordon, W. M., and Wimmer, M. 1993. Seasonal and annual variation in weight and biochemical content of the zebra mussel, *Dreissena polymorpha*, in Lake St. Clair. *Journal of Great Lakes Research* **19**: 541-552.
- Neves R. J., Bogan A. F., Williams J. D., Ahlstedt S. A. and Hartifield P.W. 1997. Status of the aquatic mollusks in the southeastern United States: a downward spiral of diversity. in: *Aquatic Fauna in Peril: the Southeastern Perspective* (Eds G.W. Benz and D.E. Collins), pp. 43-86. Special publication 1, Southeast Aquatic Research Institute, 554 pp. Decatur, GA, U.S.A.
- Nicholl, Standen, D. W., and G. J. Hopkins. 1980. Recent changes in the near-shore phytoplankton of Lake Eries western basin at Kingsville, Ontario. *J. Great Lakes Res.* **6**:146-153.
- Nichols, K.H., D.W. Standen, G. J. Hopkins and E. C. Carney. 1977. Declines in the near-shore phytoplankton of Lake Eries western basin since 1971. *J. Great Lakes Res.* **3**:72-78.
- Nicholls, K. H., and Hopkins, G. J. 1993. Recent changes in Lake Erie (north shore) Phytoplankton: cumulative impacts of phosphorus loading reductions and the zebra mussel introduction. *Journal of Great Lakes Research* **19**:637-647.
- Odum, H.T. 1971. *Environment, Power and Society*. Wiley, New York, 331pp.
- Odum, H.T. 1989. *Ecological Engineering and self organization*. In W.

- Mitsch and S.E. Jorgensen. eds. Ecological engineering: An introduction to ecotechnology. John Wiley & Sons. New York. pp 70-101.
- Paterson C.G. 1984. A technique for determining apparent selective filtration in the freshwater bivalve *Elliptio complanata* (Lightfoot). *Veliger*, **27**:238-241.
- Payne B.S., Lei J., Miller A.C. and Hubertz E.D. 1995. Adaptive variation in palp and gill size of the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) and Asiatic clam (*Corbicula fluminea*). *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, **52**:1130-1134.
- Reeders, H. H., A. Bij de Vaate, and F.J. Slim. 1989. The filtration rate of *Dreissena polymorpha* (Bivalvia) in three Dutch lakes with reference to biological water quality management. *Freshwater Biol.* **22**: 133-141.
- Reeders, H. H. and A. Bij de Vaate. 1990. Zebra mussel (*Dreissena polymorpha*): a new perspective for water quality management. *Hydrobiol.* **200/201**: 437-450.
- Reeders, H. H. and A. Bij de Vaate. 1992. Bioprocessing of polluted suspended matter from the water column by the zebra mussel (*Dreissena polymorpha* Pallas). *Hydrobiol.* **239**: 53-63.
- Reeders, H. H., A. Bij de Vaate, and R. Noordhuis, 1992. Potential of the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) for water quality management. In : T. F. Nalepa and D. W. Schloesser (eds), *Zebra Mussels-Biology, Impacts, and Control*, Lewis Publishers, London. pp. 439-451.
- Richard F. Dame, Ph.D., 1996. Ecology of marine bivalves: an ecosystem approach. CRC Press. PP 3-4.
- Scott E. Belanger, Jerry L. Farris, Donald S. Cherry, and John Cairns, Jr. Sediment preference of the freshwater asiatic clam, *Corbicula fluminea*. *The Nautilus* **99(2-3)**:66-72.

- Shevtsova L. V., G. A. Zhdanova, V. A. Movchan, and A. B. Primak. 1986. Experimental interrelationship between *Dreissena* and planktic invertebrates. *Hydrobiol. J.* **22** : 36-39.
- Silverman H., Archberger E.E., Lynn J.W. and Dietz T.H. 1995. Filtration and utilization of laboratory-cultured bacteria by *Dreissena polymorpha*, *corbicula fluminea* and *Carunculina texasensis*. *Biological Bulletin*, **189**:308-319.
- Silverman H., Nichols S.J., Cherry J.S., Archberger E., Lynn J.W. and Dietz T.H. 1997. Clearance of laboratory-cultured bacteria by freshwater bivalves:differences between lentic and lotic unionids. *Canadian Journal of Zoolpgy*, **75**:1857-1866.
- Smith, V. H. 1983. Low nitrogen to phosphorus ratios favor dominance by blue-green algae in lake phytoplankton. *Science* **221**:669-671.
- Soon-Jin Hwang, Karle. Havens and Alan D. Steinman. 1998. Phosphorus kinetics of planktonic and benthic assemblage in a shallow subtropical lake. *Freshwater Biol.* **40**:729-745
- Sprung, M. and U. Rose. 1988. Influence of food size and quality of the feeding of the mussel *Dreissena polymorpha*. *Oecologia* **77**:526-532.
- Strayer D. L. 1999. Effects of alien species on freshwater mollusks in North America. *J. Amer. Benthologi. Soc.* **17**:81-94.
- Strayer, D. L., N. F. Caraco, J. F. Cole, S. Findlay, and M. L. Pace. 1999. Transformation of freshwater ecosystems by bivalves. *Bioscience* **49**:19-27.
- Ten Winkel, E. H. and C. Davids. 1982. Food selection by *Dreissena polymorpha* Pallas (Mollusca: Bivalvia). *Freshwater Biol.* **12**:533-558.
- Walz, N. 1978. the energy balance of the freshwater mussel *Dreissena polymorpha* PALLAS in laboratory experiments and in Lake

- Constance: I. Pattern of activity, feeding, and assimilation efficiency. *Arch. Hydrobiol./Supp.* **55**:83-105.
- Way, C. M., D. J. Hornbach, C. A. Miller-way, B. S. Payne, and A. C. Miller. 1990. Dynamics of filter feeding in *Corbicula fluminea* (Bivalvia: Corbiculidae). *Can. J. Zoo.* **68**:115-120.
- Walker M., and N. Walz. 1998. Can mussels control the plankton in rivers? – a planktonological approach applying a Lagrangian sampling strategy. *Limnol. Oceanogr.* **43**:753-762.
- Williams J.D., Warren M.L., Cummings K.S., Harris J.L. and Neves R.J. 1993 Conservation status of freshwater mussels of the United States and Canada. *Fisheries*, 18, 6-22.
- Winter J.E. 1978. A review of the knowledge of suspension-feeding in lamellibranchiate bivalves, with special refrence to artificial aquaculture systems. *Aquaculture*, **13**: 1-33.
- Wu, L., and D. A. Culver. 1991. Zooplankton grazing and phytoplankton abundance: and assessment before and after invasion of *Dreissena polymorpha*. *J. Great Lakes Res.* **17**:425-436.
- Yamamuro, M and I. Koike. 1993. Nitrogen metabolism of the filter-feeding bivalve *Corbicula japonica* and its significance in primary production of a brackish lake in Japan. *Limnol. Oceanogr.* **38**:997-1007.

제 6 절 환경동위원소 기법을 이용한 지하수 오염경로 분석기술 개발

1. 안정동위원소기법의 적용성 검토

가. 산소와 수소 동위원소의 이용 연혁

산소 및 수소 안정동위원소(^{18}O 와 ^2H)는 물의 구성원소로써 수문순환 연구에서 유용하게 활용되는 가장 이상적인 추적자이다. 물을 구성하는 동위원소들은 변화가 적은 추적자이기 때문에, 계절에 따른 강수의 동위원소 함량이 지하수의 유동로를 따라 변화하는 지하수의 동위원소 특성에 반영되게 된다. 그러므로 동위원소는 추적자로써 지하 대수층의 체류시간 및 지하수의 함양특성을 평가하는 데 유용하게 이용될 수 있다. 국외에서는 오래전부터 수리지질학 연구에 적용함으로써, 지하수의 함양특성, 체류시간, 지표수와 지하수의 상관관계 등 지하수의 유동체계를 밝히는 활발한 연구결과들이 제시되고 있다. 국내에서도 최근에 지하수에 대한 지화학적 연구와 관련하여 동위원소가 적용되어, 지하수의 기원, 지하수의 함양지역 및 체류시간 등에 대한 해석결과를 제시하고 있다.

나. 우리나라 강우의 산소-수소동위원소 특성

강수의 산소와 수소 동위원소 성분 변화는 기후의 변화와 매우 밀접하게 관련되어 있다. 강수의 산소와 수소 동위원소비를 변화시키는 요인은 빙물의 응축 온도, 기단의 기원 그리고 강수시 발생하는 증발과 주변 습기와의 동위원소 교환 반응을 들 수 있다. 우리나라 강수의 안정 동위원소 조성은 기온과 강수량에 의하여 모두 영향을 받아 뚜렷한 계절적 변화를 보여주지는 않는다. 강수량이 적은 계절(봄, 가을, 겨울)에 내린 강수는 주로 기온에 의하여 영향을 보이며, 강수량이 많은 여름철에 내린 강수는 온도보다는 강수량에 더 큰 영향을 보인다. 하지만, d 값(deuterium excess)에 의하여 여름에

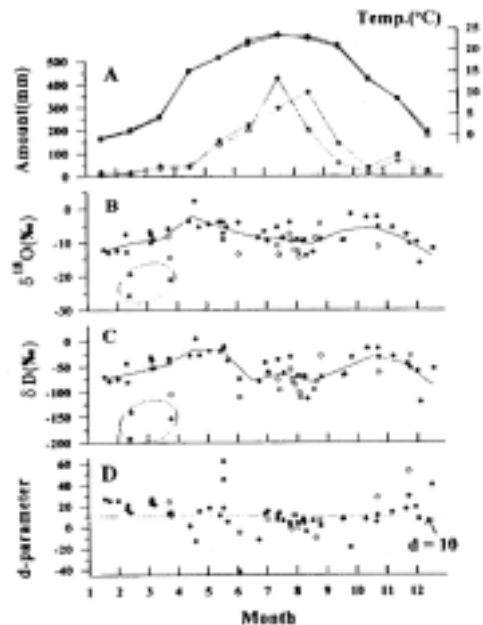


그림 409. 대전지역의 동위원소 조성변화

내린 강수($d < \sim 10$)와 다른 계절에 내린 강수($d > \sim 10$)은 비교적 잘 구분된다. 그림 1은 대전 지역 강우의 안정동위원소 값으로 전형적인 우리나라 강우의 동위원소 조성변화를 잘 보여준다.

다. 안정동위원소를 이용한 지하수의 함양과정 평가방법

산소와 수소동위원소 조성을 이용한 지하수의 함양과정은 많은 연구자들에 의해 서로 다른 방법으로 연구되고 평가되어져 왔다. 평가방법은 동위원소의 조성비의 혼합을 이용한 방법과 동위원소 조성의 계절적 변화를 이용한 방법으로 크게 나눌 수 있다.

우선적으로 동위원소 조성비의 혼합을 이용한 함양과정 평가는 아래의 간단한 질량보존 방정식에 기반하고 있다.

$$\delta_1 Q_1 + \delta_2 Q_2 + \delta_3 Q_3 + \dots = \delta_f (Q_1 + Q_2 + Q_3 + \dots)$$

지하수의 함양은 단지 강수만이 아니라, 관개수나 생활하수, 오폐수 등에 의해서 이루어진다. 만약 이들의 동위원소 조성값이 각각 다르게 나타나고, 일정기간동안 큰 변화를 보여주지 않는다면, 각각의 함양 기여도는 질량보존방정식에 의하여 간단하게 계산될 수 있다. 또한, 위의 질량보존 방정식은 강우만에 의한 함양과정을 평가하는 데도 이용될 수 있다. 폭우에 의하여 많은 물이 토양과 지하수로 유입될 경우, 강우 전의 지하수 δ 값과 강수의 δ 값, 강우 후의 혼합된 지하수의 δ 값을 이용해 강우에 의한 함양비를 계산할 수 있다.

다음으로 동위원소의 조성 변화를 이용하여 함양과정을 평가할 수 있는데, 주로 계절에 따른 강우의 주기적인 동위원소 조성변화 신호를 이용하는 것이다. 폭우에 의해 한번에 많은 물이 토양으로 침투되는 경우를 제외하고는 일반적으로 강우가 토양으로 침투하여 지하수면까지 도달하는 데는 일정 정도의 통과시간(transit time)이 소요된다(그림 2). 통과시간은 토양매질의 특성과 불포화대 두께, 침투되는 물의 양 등에 따라 다르게 나타난다. 강우의 동위원소 조성이 시기와 계절에 따라 뚜렷한 차이를 보여준다면, 동위원소 조성의 변화는 지하수의 함양수가 어느 시기에 지표로 침투된 물인지를 파악하여, 함양과정을 밝히는데 매우 유용하게 이용될 수 있다.

우리나라에서는 앞에 언급

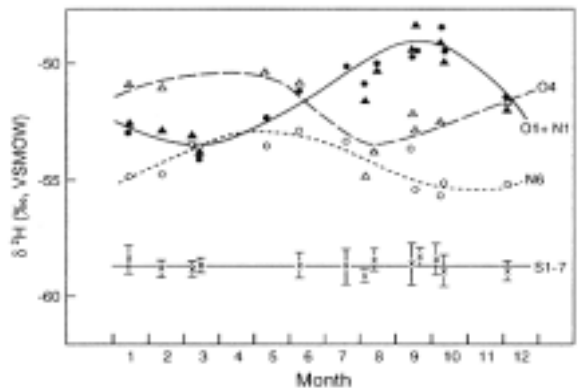


그림 410. 두 관정간의 동위원소값의 변화

한 것처럼 동위원소의 계절적 변화가 아주 뚜렷하지는 않지만, 일정 정도의 δ 값의 차이를 이용하여 볼 수 있으며, d 값을 이용하는 방법도 고려될 수 있다.

라. 환경동위원소를 이용한 지하수의 오염경로의 추적

환경동위원소를 이용하여 오염경로와 이동경로자체를 평가하는 것을 매우 유용한 방법이다. 질소동위원소나 탄소동위원소와 같은 것은 오염원을 직접적으로 지시할 수 있으며, 또한 그 오염 연령에 대해서도 밝혀줄 수 있다. 한편, 산소와 수소 안정동위원소는 지하수의 오염원과는 직접적인 상관관계를 갖지는 않는다. 하지만, 지하수 오염원의 유입이 많은 경우 지하수의 함양과정과 직접적인 과정을 갖을 수 밖에 없다는 사실을 이용하여, 산소수소동위원소를 이용하여 오염원을 추정하고, 이동경로를 추적할 수 있다.

농촌지역에서의 비점오염원의 지하수로의 유입은 강우에 주로 관개수나 강우에 의해 이루어지게 된다. 전형적인 농촌지역의 경작지에서, 오염물의 유입은 대부분 봄과 여름 경작기간에 과잉하게 살포되는 비료와 시비에 의한 것이다. 따라서, 오염물의 지하수로의 유입은 봄-여름 강우로부터 토양으로 침투되는 물의 지하수로의 함양과 동시에 이루어지게 된다. 안정동위원소 조성값의 계절적인 변화는 오염물의 토양내 침투시기와 지하수 유입시기를 규명하는 데 유용하게 이용될 수 있다.

산소수소 동위원소는 점오염원을 추적하는데도 이용될 수 있다. 점오염원이 오염물자체만을 유출시킬 경우에는 추적이 불가능하지만, 일반적으로 이용되는 생활하수나 공장폐수와 같이 많은 양의 물을 통해 이루어진다면 추적이 가능하다. 그러한 곳에서 이용되는 물은 주로 다른 지역에 있는 강의 댐에서 끌어오는 것이 일반적이고, 이들은 그 지역의 지하수와는 분명히 구분되는 동위원소 조성을 갖는다. 따라서 산소수소 동위원소를 이용하여 점오염원의 유출지점을 추적할 수 있다.

한편 동위원소 값의 공간적인 분포는 시간에 따라 변화하므로, 이들의 변화는 지하수의 이동경로를 추적할 수 있게 해준다. 또한 두지점 이상에서의 동위원소값 변화 경향의 지연시간을 계산하면 지하수의 수평적인 이동 속도를 알 수 있으므로, 오염원이 이동경로도 파악할 수

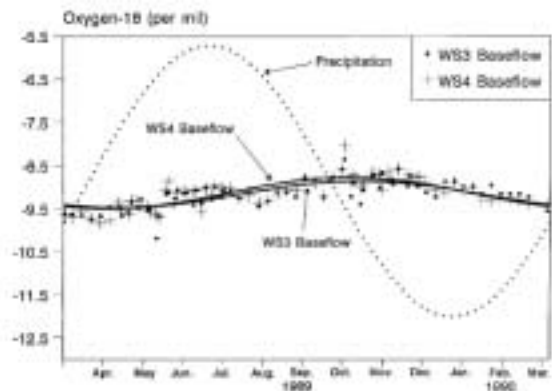


그림 411. 강우와 지하수의 동위원소 분포관계

있게 해준다(그림 3).

2. 대상지역 지하수의 동위원소 분석

가. 연구지역의 지형과 관정의 분포

연구대상지역은 충청북도 괴산군 증평읍에 위치한 문화마을로 동쪽과 서쪽은 구릉을 이루어 비교적 고도가 높고 북동쪽으로는 고도가 낮아 경작지로 이용되고 있다. 지역내에서 동쪽에 위치한 삼기천은 북쪽으로 흘러 보감천에 합류한다. 주변 지질은 주로 중생대 쥐라기의 반상화강암으로 이루어져 있으며, 분지는 제4기 충적층으로 이루어져 있다. 연구지역은 과거에는 하천이었으나, 1995년에 1-2m가량 복토된 후 문화마을이 조성되었다. 마을을 조성하면서 마을 생활오수를 자체 처리하기 위해 토양식 오수정화기를 설치하였는데, 이로 인해 주변 관정의 수질이 악화되었다. 1999년-2000년 2년동안 이 지역의 오염상태가 조사되었으며, 질산오염물 정화시설로 투수성 반응벽체가 설치되었다. 그림 4는 연구지역의 위치와 관정의 분포상황을 보여준다. 총 28개의 관정이 설치되어 있으며, 반응벽체는 W00-11의 위치에 설치되어있다.

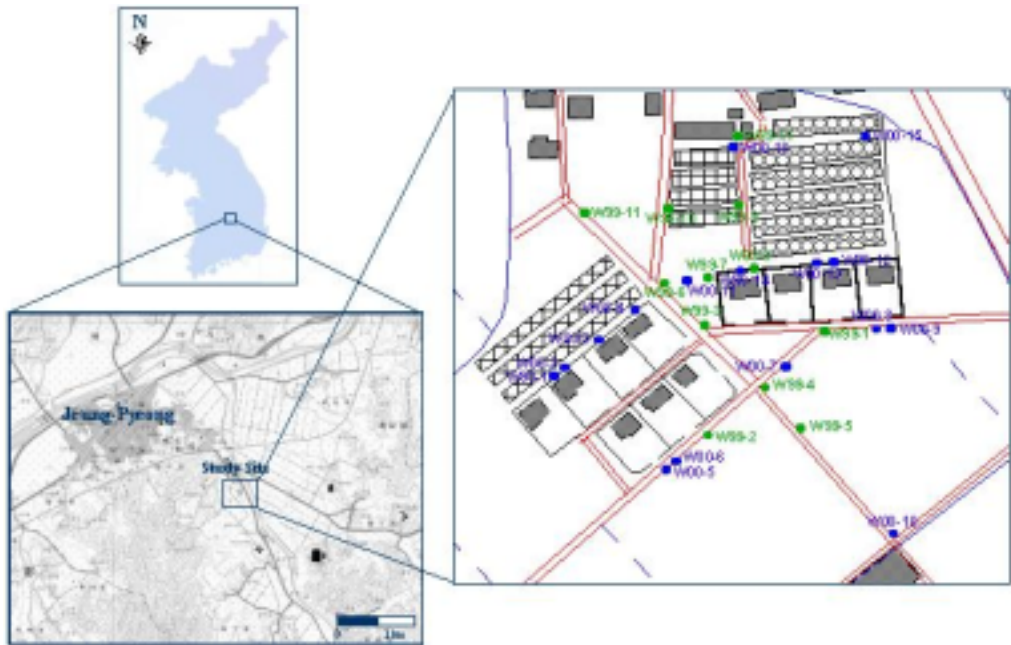


그림 412. 연구지역의 위치

나. 연구지역의 지하수의 동위원소 분석

산소와 수소 동위원소 분석을 위한 시료 채취는 2001년 11월부터 2002년 9월까지 수행하였다. 2001년 11월부터 2002년 5월까지는 매일 시료를 채취하였으며, 2002년 8월초와 2002년 9월말에 추가적인 시료채취를 수행하였다. 지하수 시료는 지하수면 아래 10~30cm에서 진공핸드펌프를 이용하여 채취되었으며(그림 5), 20ml 병에 담아 공기가 들어가지 않게 밀폐하였다. 채취된 시료의 수는 관정상태와 조건에 따라 시기마다 다소간의 차이가 있다.

동위원소 분석을 위한 강우를 채취하기 위하여 연구지역 내에 강우채집기를 설치하였으며(그림 6), 채취기간동안의 전체 강우를 포집하여 시료를 채취하였다. 지하수의 동위원소값과 비료를 위하여 연구지역 동쪽의 하천 상류와 하류에서도 지하수와 동일한 시기에 시료를 채취하였으며, 잠재적 지하수 함양원인 생활용수와 관개수, 하수도 몇차례 채취하였다. 채취된 시료는 냉장보관하였다. 동위원소 조성 분석은 기초과학지원연구원에 의뢰하여, 안정동위원소 질량분석기(VG prism II)로 분석하였다. 채취된 시료의 산소 동위원소 분석결과는 표 1에, 수소 동위원소 분석결과는 표 2에 나타나 있다.



그림 413. 지하수 시료 채취과정



그림 414. 현장에 설치된 강우 수집기

표 1. 산소 동위원소 분석 결과

site	01/11/28	01/12/26	02/1/23	02/2/19	02/3/22	02/4/24	02/5/30	02/6/3	02/9/28
w99-3	-7.7	-7.6	-7.9	-7.8	-8.0	-7.4	-6.8	-6.9	-7.7
w99-5	-8.8	-8.6	-8.5	-8.4	-8.2	-8.1	-7.5	-7.2	-8.7
w99-6				-7.5	-7.4	-7.6	-7.3	-6.1	-8.5
w99-8								-6.6	
w99-9	-7.8		-7.7		-7.5	-6.8	-7.1		-6.8
w99-10									-9.0
w99-11	-7.6	-7.6	-7.4	-8.0	-7.4	-6.7	-7.3	-6.1	-7.4
w99-12	-7.2	-7.3	-7.4	-7.4	-7.4	-7.1	-4.9	-5.6	-8.2
w00-1	-8.0		-7.5	-7.6	-7.5	-7.5	-6.0	-6.2	-8.3
w00-5	-7.6	-7.5	-7.6	-7.5	-7.4	-7.5	-6.8	-6.0	-8.1
w00-6								-5.6	
w00-7	-7.3	-7.3	-7.4	-7.4	-7.2	-7.5	-5.5	-5.8	-8.0
w00-9	-7.4		-7.4		-7.9		-7.1	-5.4	-7.4
w00-10			-8.6		-7.5	-7.8	-7.1		-8.3
w00-12								-5.6	
w00-13	-7.6	-7.4	-7.5	-7.5	-7.4	-7.6	-6.5	-6.0	-7.6
w00-15	-7.6	-7.5	-7.9	-7.7	-7.7	-7.6	-6.7	-5.6	-7.6
w00-16								-7.6	
PRB-s1								-8.8	
PRB-s4	-8.7	-8.8	-9.0	-8.9	-9.0	-9.0	-9.0	-9.0	-9.1
PRB-s5						-7.5			-7.3
PRB-s6						-7.9			-7.9
reservoir(road)						-6.8		-7.1	
reservoir(PRB)						-7.3		-6.1	-7.8
stream(up)	-8.0		-8.0		-7.1	-7.2	-6.0	-6.7	-8.2
stream(down)	-7.8	-8.1	-7.9	-7.7		-6.7	-4.6		-8.1
domestic water					-9.6				-10.6
septic tank			-9.5					-9.0	
foultry farm			-7.6		-7.6		-7.1		
rain			-8.0	-14.8	-7.2	-2.6	-5.0	-8.0	-11.2

표 2. 수소 동위원소 분석 결과

site	01/11/28	01/12/26	02/1/23	02/2/19	02/3/22	02/5/30	02/8/3	02/9/25
w99-3	-57	-56	-57	-56	-57	-46	-53	-56
w99-5	-67	-63	-57	-59	-58	-52	-56	-61
w99-6				-52	-51	-50	-48	-61
w99-8							-50	
w99-9	-58		-57		-55	-52		-49
w99-10								-63
w99-11	-55	-52	-55	-55	-53	-49	-48	-56
w99-12	-52	-51	-57	-52	-54	-34	-49	-60
w00-1	-59		-54	-54	-53	-43	-51	-57
w00-5	-56	-53	-54	-51	-52	-47	-49	-58
w00-6							-46	
w00-7	-54	-48	-53	-49	-52	-40	-46	-58
w00-9	-56		-49		-56	-47	-46	-52
w00-10			-58		-50	-50		-59
w00-12							-47	
w00-13	-57	-52	-54	-54	-49	-45	-49	-56
w00-15	-54	-51	-54	-56	-56	-44	-47	-56
w00-16							-59	
PRB-s1							-64	
PRB-s4	-64	-58	-61	-61	-60	-60	-65	-67
PRB-s5								-52
PRB-s6								-57
reservoir(road)							-47	
reservoir(PRB)							-54	-57
stream(up)	-57		-58		-47	-44	-51	-58
stream(down)	-57	-56	-55	-55		-39		-58
domestic water					-64			-74
septic tank			-67				-64	
poultry farm			-54		-52	-37		
rain			-58	-98	-42	-28	-61	-82

3. 동위원소 분석을 통한 지하수 연령 및 오염유입률 분석

가. 동위원소 분석자료의 관정조건에 의한 영향성 검토

1) 동위원소값과 불포화대두께와 관계

지표로 침투한 강우가 불포화대를 통과하여 지하수에 도달하는 데 걸리는 시간의 차이에 의해 동위원소값의 분포가 영향을 받고 있는지를 평가하기 위하여, 관정 불포화대의 두께와 산소동위원소 분석값의 상관관계를 그래프로 도시하였다.

전체 자료를 통괄하여 보면 높은 상관관계는 아니지만, 불포화대 두께가 얇을수록 산소동위원소 조성값이 무겁게 나타난다. 그러나, 각각의 시기에는 동위원소 조성값은 불포화대 두께에 상관없이 불규칙한 분포를 보여준다. 이는 봄, 여름시기에 강우에 의해 지하수가 함양되어 지하수위가 올라 불포화대 두께가 감소하고, 한편으로는 산소동위원소 조성값 또한 강우의 동위원소 조성값 변화에 영향을 받아 계절별로 변화하기 때문이다. 따라서 동위원소 조성값은 불포화대 두께에 의해서 영향을 받기는 하지만 그것은 계절적 영향을 반영일 뿐 각각의 관정조건에 의한 영향이 아님을 확인할 수 있다.

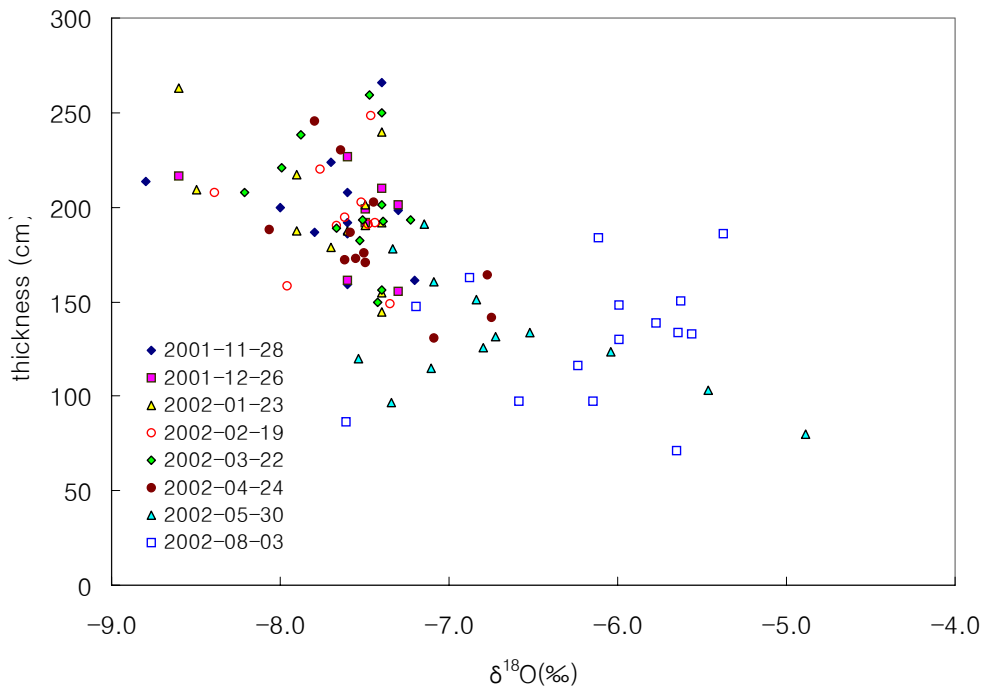
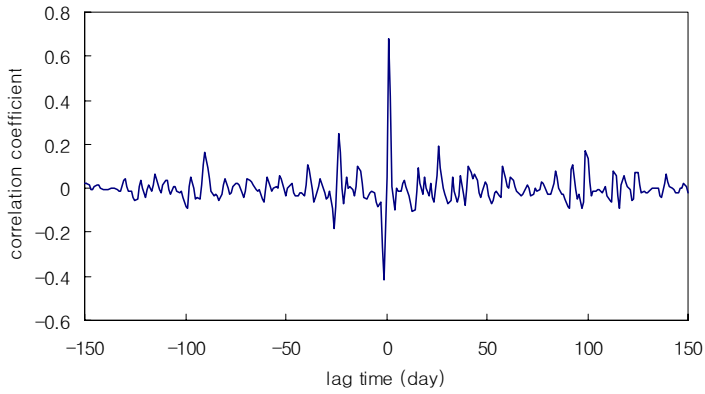
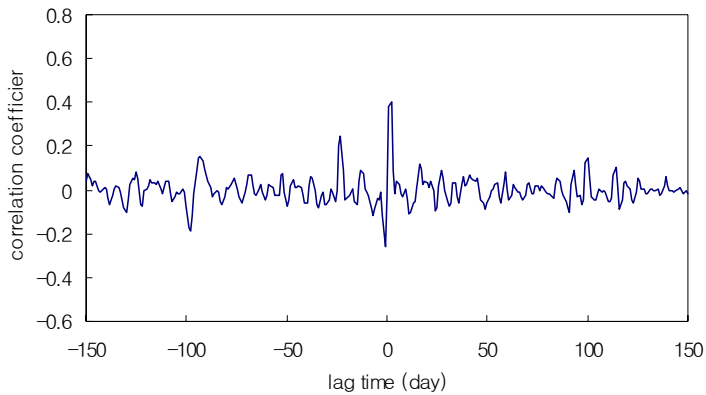


그림 7. 불포화대 두께와 산소동위원소 조성값의 관계

좀더 정확하게 강우의 불포화대 통과시간을 알아보기 위해 연구지역에
 서의 지하수위 장기관측자료와 강우량 자료를 이용하여 교차상관관계를 분석하
 였다(그림 8). 전체 계절의 자료를 이용해 계산된 지연시간은 1~2일로 나타났
 다. 계절별로는 늦겨울에는 5일, 봄에는 2일, 여름에는 1일, 가을에는 2~3일의
 지연시간을 나타내었다. 따라서 대다수의 강우 침투수는 선택적 흐름경로로 수일
 내에 지하수로 함양됨을 확인할 수 있다.



a) 지하수 관정 w00-13



b) 지하수 관정 w00-5

그림 8. 지하수위와 강우와의 교차상관관계

2) 동위원소값과 관정의 물기둥 두께와 관계

일반적으로 지하수는 지하수면에서 심부로 갈수록 그 연령이 증가하는 층상의 연령분포를 갖는다. 따라서 지하수 시료를 일정한 깊이, 즉 지하수면 하부 10~30cm에서 채취하여 관정 깊이에 의한 동위원소 조성의 영향을 최소화 하였다. 그렇더라도 전체 관정 내의 지하수와 혼합되어 그 영향이 존재할 수 있으므로 이를 확인하기 위하여 관정내 물기둥 깊이와 산소동위원소값의 관계를 그래프(그림 9)로 도시하여 상관관계를 분석하였다. 그래프를 도시해본 결과 전 시기를 통괄한 자료는 동위원소 물기둥 두께에 의한 상관관계를 거의 나타내지 않았다. 그러나, 각각의 시기를 따로 바라보면 두께이하의 물기둥 두께를 가질 경우에 물기둥의 두께가 증가함에 따라 동위원소조성이 무거워지는 것을 관찰할 수 있다. 수위가 상승하기전 시기인 겨울과 봄에는 물기둥 두께가 0~100cm인 경우에 그러한 경향이 나타나며, 많은 양의 강우에 의해 수위가 최고조로 상승하는 여름시기에는 일부자료를 제외하고는 그러한 경향이 나타난다. 여러 조건에 의해 정량적인 분석은 여의치 않지만, 강우에 의한 함양수와 지하수와의 혼합과정에 의해 나타나는 결과로 사료된다. 결론적으로 일단 물기둥 두께가 얇은 관정의 분석자료값 공간적인 분포를 분석하는데 다소간의 주위가 필요하다고 할 수 있으며, 우기 자료에 대해서는 추가적인 검토가 필요하다.

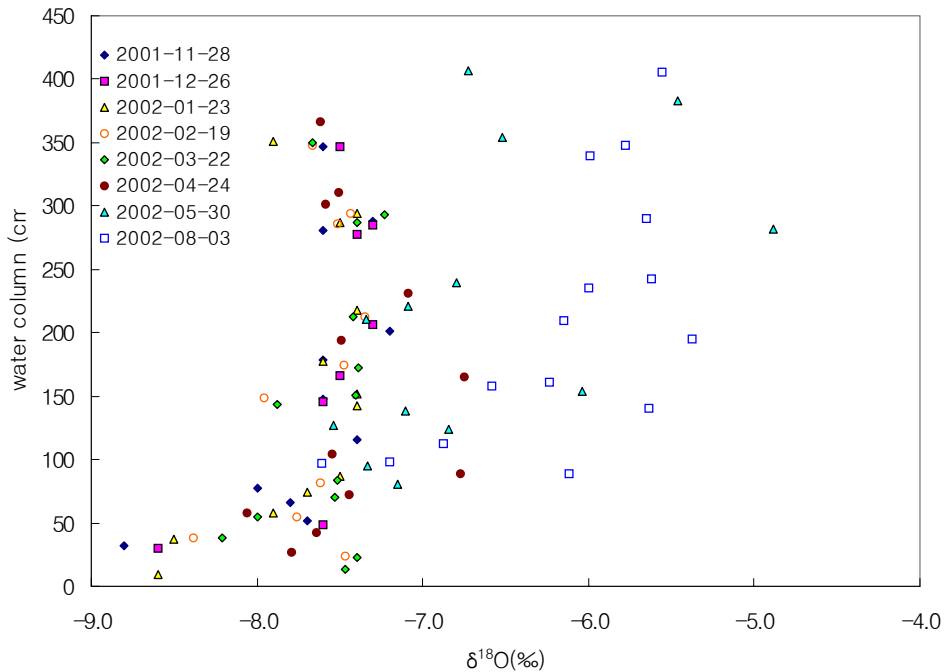


그림 9. 관정 물기둥 두께와 산소동위원소 조성값의 관계

나. 동위원소 값의 변화경향 분석

1) 공간적인 변화

연구지역 지하수의 동위원소 분석값의 공간적인 변화를 분석하기 위하여, 산소와 수소 동위원소분석 결과 중 전체기간에 걸쳐 주기적으로 분석이 이루어진 자료를 중심으로 시료의 채취지점과 동위원소 값의 관계를 그래프로 도시하였다(그림 10). 전체적으로 보면 시간의 경과에도 불구하고 그 나타나는 형태가 유사하고 우기를 제외하고는 지점별 변화 폭이 크지 않음을 확인할 수 있다. 지하수 동위원소 값의 공간적인 위치에 따른 영향은 관정마다 물기둥의 두께와 불포화의 두께가 다르기 때문이다. 특히 물기둥의 두께가 얇은 관정의 경우 상대적으로 많이 가벼운 조성값을 가짐으로써 전체적인 경향을 주도한다. 그러나, 나머지 관정에서의 조성값은 관정조건과 위치에 크게 영향을 받지 않고 시간적으로 변화하고 있음을 확인할 수 있다.

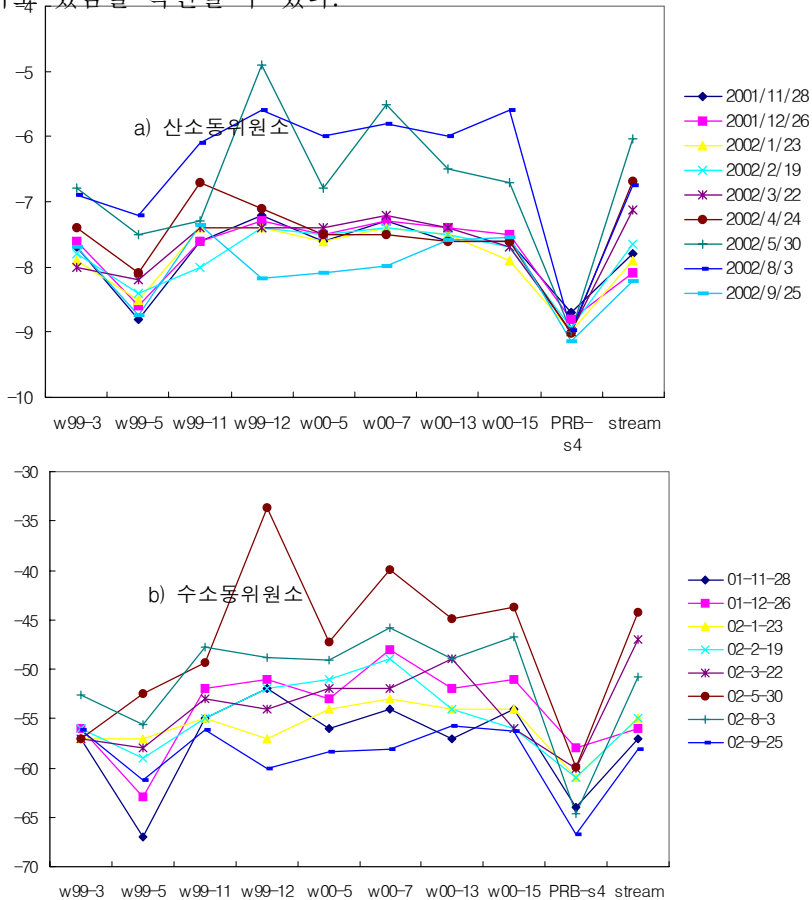


그림 10. 위치에 따른 동위원소 조성값의 변화

2) 시간적인 변화

시간에 따른 동위원소 조성값의 변화를 분석하기 위하여 각각 관정별로 시간에 따른 동위원소 값의 변화를 그래프로 나타내었다(그림 11). 전반적인 조성값은 건기인 겨울과 초봄동안에는 거의 일정한 값을 가지다가 봄과 초여름에 다량의 강우가 내리고 난 후에 조성이 무거워지는 것을 확인할 수 있다. 이는 대기중의 온도가 따뜻해짐에 따라 강우에서의 온도효과(temperature effect)가 지하수에 반영되는 것이다. 한편, 8월에 500mm이상의 강우가 내린 후에는 지하수의 동위원소 조성이 급격하게 가벼워지는 것을 확인할 수 있다. 이는 강우의 우량효과(amount effect)에 의한 영향이 지하수에 반영되기 때문이다. 가벼워진 지하수 동위원소의 조성은 겨울과 봄시기에 나타나던 값과 거의 일치한다.

전반적인 지하수의 산소동위원소 조성값과 확연히 다른 변화 경향을 보여주는 것은 PRB-s4시료의 분석값이다. 다른 값들이 계절적인 변동을 갖으면서 변화하는데 이 값은 거의 일정한 조성을 보여준다. 이는 PRB-s4 과정의 지하수의 기원이 일반적인 지하수와 다름을 보여주는 것이다. 한편 w99-5의 분석값은 다른 지점에 비해 조성이 상대적으로 가볍게 나타나는데 겨울에서 봄시기에 지속적인 상승 경향을 보여준다. 이러한 경향은 조성값은 다르지만 하천수와 유사한 경향이다. 이 관정은 물기둥이 얇은 관정으로 강우에 의해 직접적으로 영향을 받기 때문으로 간주된다. 나머지 과정의 지하수에서는 w99-11에서 상대적으로 큰 변동을 제외하고는 거의 비슷한 변화 형태를 보여준다.

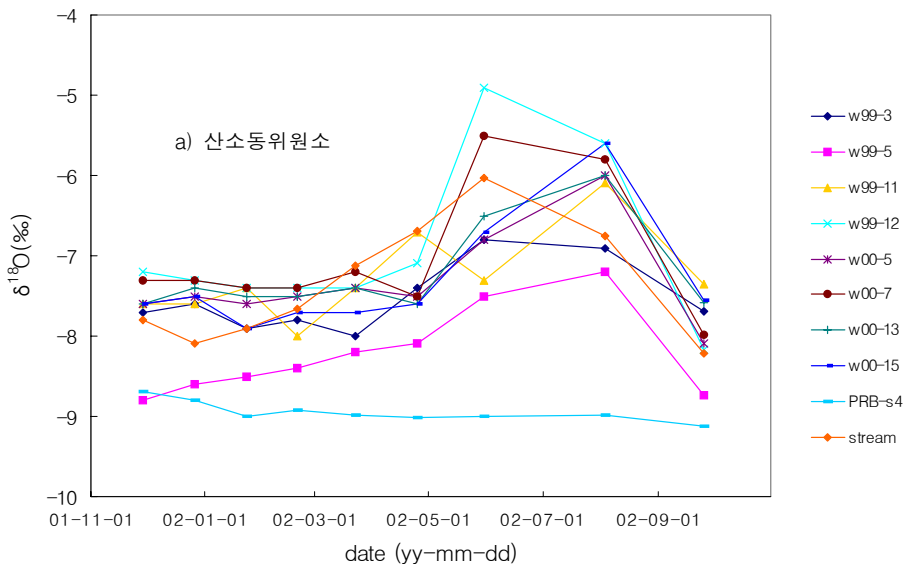


그림 11. 시간에 따른 동위원소 조성값의 변화 (뒷면 계속)

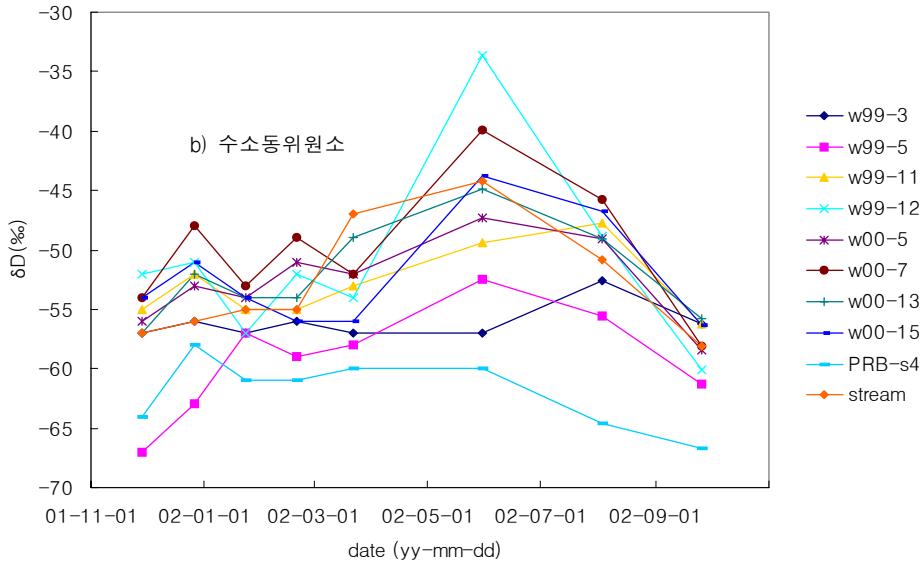


그림 11. 시간에 따른 동위원소 조성값의 변화

다. 동위원소 분석을 통한 지하수 연령 및 오염유입 평가

1) 산소-수소 동위원소 조성변화를 연령 및 함양 평가

지하수의 평균연령은 강우의 동위원소 조성과 지하수의 동위원소의 변화의 시간적인 지연에 의해서 구해질 수 있다. 그러나, 현 연구의 연구지역의 대수층은 천부 대수층으로, 앞서 강우자료와 지하수위 변화자료간의 교차상관관계 분석결과에서 보았듯이 강우의 지하수로의 함양은 선택적 흐름경로(preferential flow)를 통하여 수일 내에 빠르게 일어난다. 따라서 사실상 지하수 연령의 정량적인 계산은 불가능하다. 따라서 분석된 강우값 대신 일반적인 남한의 강우의 특성을 이용하여 지하수의 연령에 관계되는 어느 시기의 강우가 지하수를 구성하는 지를 분석하였다. 분석을 위해서 산소동위원소와 수소동위원소 조성값이 지구 순환직선(GMWL, Global Meteoric Water Line)와 비교했을 때 놓여지는 위치를 이용하였다(그림 12).

2001년 11월 지하수의 동위원소 조성은 GMWL의 하부에 도시되는데, 전형적인 여름강우가 표시되는 부분으로 이 시기 천부 지하수는 주로 지난 여름의 강우로 이루어져 있음을 알 수 있다. 2002년 1월의 지하수 조성은 GMWL 부근으로 약간 이동하여 도시된다. 이러한 변화는 겨울의 강우가 지하수로 함양되어 가는 과정을 나타내는데 강수량이 적으므로 그 영향은 미비하다. 2002년 3월의 지하수의 조성은 전에 비하면 산소-수소 조성이 모두 약간 무거워지는 것을 확인할 수 있으며 GMWL에도 좀더 근접하는데 날이 점차 풀리면서 나타나는 강

우의 온도효과가 반영된 것이라고 할 수 있다. 2002년 5월의 동위원소 조성은 이전의 미세한 변화와 다르게 확연하게 변화하는데, 산소와 수소 조성 모두가 크게 무거워진다. 반면 GMWL에서의 거리는 이전시기와 거의 동일하다. 이는 온도 효과를 나타내는 봄 강우가 지하수로 다량 함양되었음을 나타내는 것이다. 2002년 8월초의 동위원소 조성은 다시 크게 변화하는 데 산소동위원소 조성은 무거워진 반면 수소동위원소 조성은 가벼워진다. 따라서 GMWL에서도 상당히 멀어진다. 이는 북태평양 기단의 영향을 받은 여름강우의 지하수로의 함양은 반영하는 것이다. 2002년 9월말에 지하수 조성은 가장 큰 변화를 보이는데 산소와 수소 동위원소 조성이 크게 가벼워져 겨울 지하수와 거의 동일한 성분을 갖게된다. 이는 8월시기에 폭우가 집중되면서 강우의 우량효과가 지하수에 그대로 반영된 것이라고 할 수 있다. 이시기의 대다수의 지하수는 이 강우에 의해 구성된 것이 명확하며, 그러한 조성은 다음해 봄에 비가 많이 내리기 전까지는 그대로 유지될 것임을 유추할 수 있다.

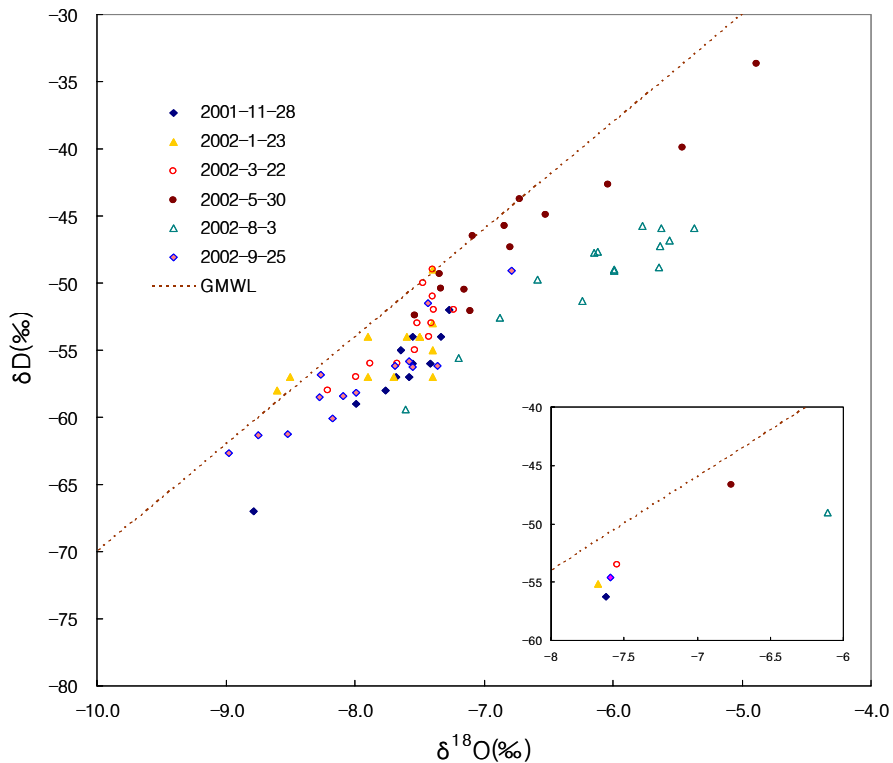


그림 12. 지하수의 동위원소 조성과의 변화

2) 지하수 함양과정에서 오염물의 유입기작 분석

지하수로의 오염물의 유입은 지하수면 부근의 천부지하수에 이루어지는 것이므로, 강우와 관개수의 동위원소 조성값의 변화를 이용하여 지하수 함양비를 구하면 각각의 시기 지표 질소오염물의 지하수로의 주요한 유입기작을 분석할 수 있다. 이때 이용되는 식은 질량보존 방정식의 간단한 변형식으로 천부지하수에서 새로 함양된 강우 또는 관개수가 차지하고 있는 비로 아래와 같이 계산될 수 있다.

$$Q_n/Q_t = (\delta_t - \delta_0) / (\delta_n - \delta_0)$$

표 3. 강우와 관개수에 의한 지하수 함양비

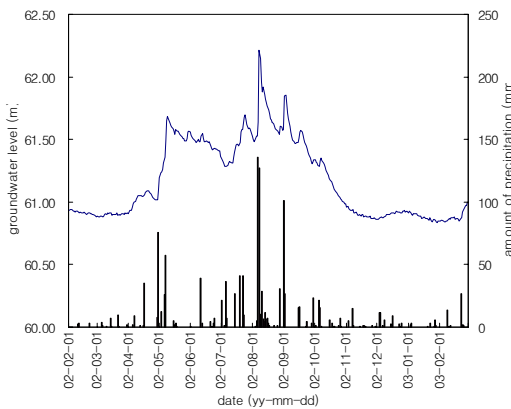
Range of date	Amount of rain	$\delta^{18}O$ before rain	$\delta^{18}O$ of rain	$\delta^{18}O$ after rain	$\delta^{18}O$ of irrigation water	Recharge ratio by rain	Recharge ratio by irrigation
1/24 - 2/19	15.5	-7.68	-14.76	-7.61		n	
2/20 - 3/22	27.4	-7.61	-7.15	-7.55		0.134	
3/23 - 4/24	50.5	-7.55	-2.59	-7.45	-7.21	0.021	0.303
4/25 - 5/31	190.4	-7.45	-5.00	-6.76	-4.65	0.280	0.245
6/1 - 8/2	244.1	-6.76	-8.02	-6.11		n	
8/3 - 9/25	545.9	-6.11	-10.61	-7.93		0.405	

여기서 δ_0 는 사건이전의 동위원소 값이고, δ_n 은 강우 또는 관개수의 값, δ_t 는 사건이후의 값이다(고용권 외, 2001). 각 시기 산소동위원소 조성값을 이용하여 계산된 천부지하수에서 강우와 관개수가 차지하는 함양비는 표 2와 같다. 2월의 함양비는 적은 강우량로 인하여 제대로 계산되지 못했으며, 3월의 강우에 의한 함양비는 0.13가량이다. 4월과 5월 기간동안 이 지역에는 일정량의 강우가 내리며, 논경작지에 광범위하게 관개가 이루어지는데, 4월에는 강우에 의한 함양비는 0.02가량이며, 관개수에 의한 함양비는 0.30가량이며, 5월에는 각각 0.28과 0.245이다. 이는 강우가 적게 내리면서 관개가 이루어지는 4월에는 지하수의 함양이 거의 관개수에 이루어지며, 오염물의 유입도 그와 동시에 이루어짐을 시사하는 것이다. 5월 시기에는 상당량의 강우가 동반되면서, 관개수와 함양수에 의한 비가 모두 크게 나타났는데, 이 지역의 관개가 주로 하천수를 이용하여 이루어진 점을 감안하면 과대평가가 존재함을 고려하여야 한다. 6~7월 기간의 함양비는 계산되지 못하였다. 8월의 폭우에 의해 많은 양의 지하수가 함양되었는데 천부지하수에서 이시기 강우가 차지하는 비는 0.405이다.

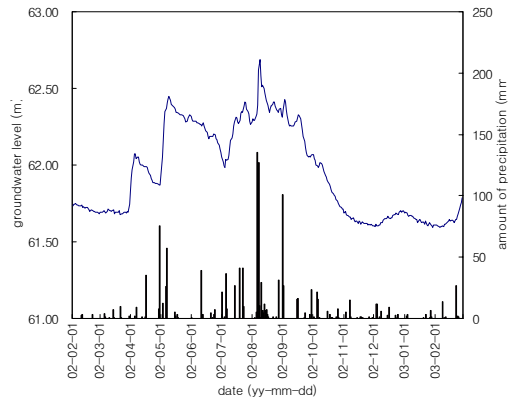
4. 동위원소 분석을 통한 오염경로 분석기술 확립

가. 지하수 유동형태에 대한 분석

지하수의 오염경로를 파악하기 위해서는 지하수 유동계를 파악하여 수 두구배, 지하수 이동 속도 등을 구하는 것이 선차적이다. 매달 1회에 걸쳐 연구 지역의 전체관정에서 수위를 측정하였다. 2001년 11월에서 2002년 3월에 걸쳐서는 지하수위 변동이 거의 나타나지 않았으나, 2002년 4월, 5월에 걸쳐 수위가 상승하고 이후 6월, 7월 동안의 수위는 전반적으로 하강한다. 8월은 많은 강우로 인하여 수위가 다시 크게 상승하고 9월 이후에는 하강한다. 그림 13은 연구 지역의 지하수위 장기관측 결과이다.



a) 지하수 관정 w00-13



b) 지하수 관정 w00-5

그림 13. 연구지역 지하수위 장기관측 결과

지하수위의 지속적인 변화에도 불구하고 연구지역 전반에 걸친 지하수 유동형태는 거의 변화하지 않고 일정하게 나타난다. 연구지역 내의 전체 관정의 지하수위를 바탕으로 등수위도를 작성할 수 있는데 그림 14는 2002년 1월과 2002년 7월의 등수위도이다. 등수위도를 바탕으로 지하수의 유동을 해석하면, 일단 전반적인 흐름방향은 남남서에서 북북동방향이다. 한편 연구지역의 북쪽에서는 양계장에서 물을 이용하기 위하여 지속적인 양수가 이루어지고 있어 그 영향이 등근 형태로 나타난다. 등수위선에 수직인 방향의 관정거리와 수위차이를 이용하여 구한 수두 구배(hydraulic gradient)는 6.5×10^{-3} 으로 나타났다. 선행연구에 보고된 수리전도도(hydraulic conductivity)의 평균값은 대략 10m/day인데 이를 이용하면 23.7m/yr의 흐름율(flow rate)을 얻을 수 있다. 대공질 매질의 자유면 대수층

의 일반적인 유효공극율은 0.1~0.2의 값을 갖는데 이를 이용하여 지하수 선이동속도(linear velocity)를 계산하면 대략 119~237m/year의 값을 얻을 수 있다.

좀 더 광역적인 전체적인 지형을 고려하여 지하수의 유동계를 파악하고, 양수정에 의해 영향을 받고 있는 구간을 설정하기 위해서 정류상태의 지하수 유동계 모델링을 수행하였다(그림 15). 모델링 수행결과 광역적으로 지하수는 남서에서 북서 방향으로 이동하며 연구지역 부근에서 지하수의 흐름방향이 남남서에서 북북동으로 바뀌는 것으로 나타났다. 또한 전체 연구지역의 1/3가량 면적의 지하수는 양수정으로 포획되어 양수되는 것으로 나타났다. 오수처리기에서 유출이 있었다면 오염의 확산은 양계장 양수정에 의하여 저감되었을 것으로 추측된다.

그림 14. 연구지역 지하수의 등수위도

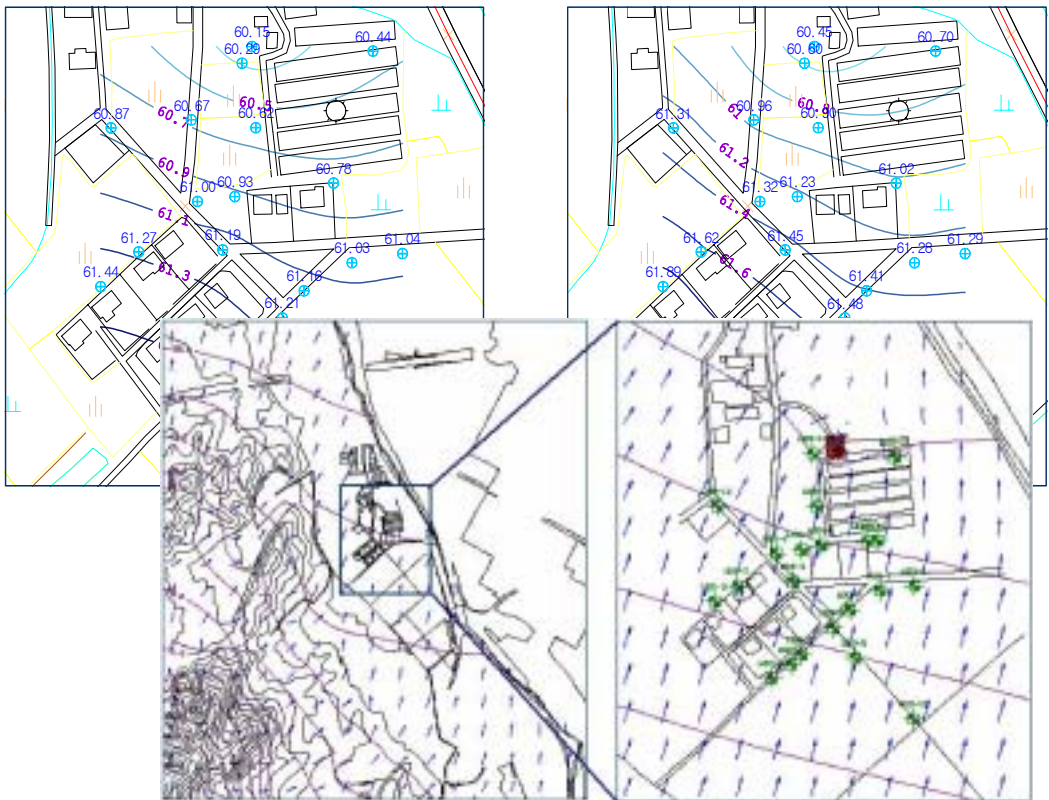


그림 15. 지하수 모델링 결과

나. 동위원소 분석값을 통한 오염경로 분석

1) 공간적인 동위원소 조성값의 변화를 이용한 지하수 유동 분석

지하수의 동위원소 조성값은 공간적으로 다소간의 차이를 가지며, 그러한 분포경향은 시간에 따라 그 형태가 이동 또는 변화하는데, 그 변화를 분석하면 연구지역에서의 지하수 유동계와 함양형태를 분석할 수 있다. 지하수의 유동형태는 오염된 지하수의 이동에 관련되는 이동방향과 이동속도를 분석하는데 귀중한 기초 자료이다. 실제 연구지역에서도 지하수의 산소-수소동위원소 조성값의 분포형태는 시간에 따라 이동하며, 그 형태도 다소간 변화한다. 그림 16은 산소

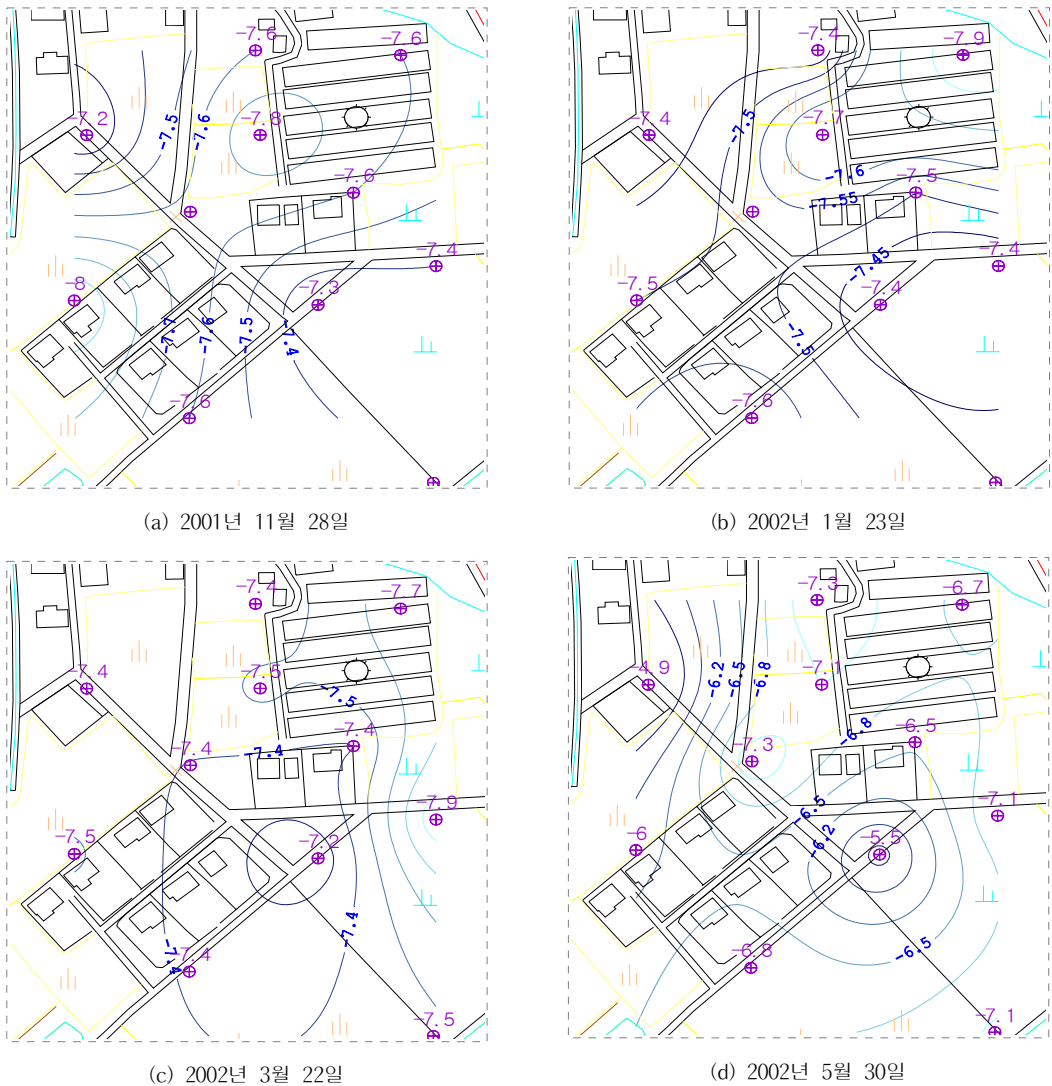


그림 16. 산소 동위원소 조성값의 공간적인 분포와 변화 (뒷면 계속)

동위원소 조성값의 공간적인 분포와

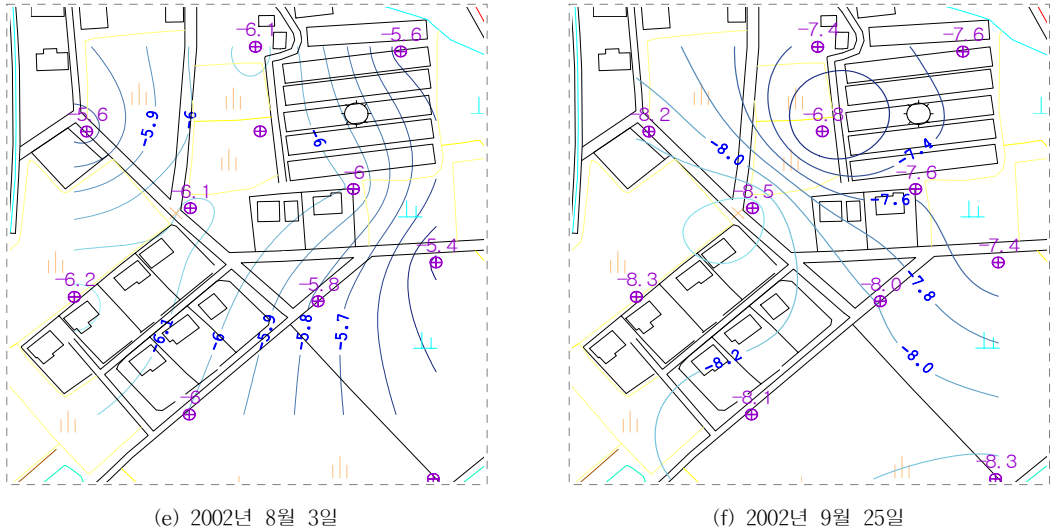


그림 16. 산소 동위원소 조성값의 공간적인 분포와 변화

그 변화를 보여주는 그림이다. 지하수위의 변동이 적은 11월말부터 3월 말까지는 동위원소 조성값의 분포는 그 형태는 유사하나 남서쪽에서 북동쪽으로 이동하는 경향을 뚜렷하게 보여주고 있다. 그러나, 지하수위가 갑자기 상승하는 4월 이후 분포형태에 뚜렷한 변화가 나타난다. 비록 여름시기에도 건기와 유사한 지하수 이동형태가 미약하게 관찰되지만, 강우에 의한 많은 함양수가 지하수 유동계와 동위원소 분포 형태에 의해 강한 영향을 받아 분포의 분석은 어렵다. 참고로 그림에서는 동위원소 조성값의 분포와 변화를 시각적으로 보이기 위해서 국지적으로 큰 편차를 갖는 지점을 제외하였으며 격월로 나타내었다. 수소 동위원소 조성값의 공간적인 분포와 그 변화 경향 또한 산소와 유사하게 남서쪽에서 북동쪽으로의 이동경향을 보인다(그림 생략).

이와 같은 동위원소 조성값의 변화 경향을 정량적으로 평가하기 위하여 각 관정의 동위원소 조성값의 변화를 이용하여 교차상관관계(cross-correlation)를 분석하였다. 교차상관관계는 두 시계열자료에서 지연시간(lag time)에 따른 상관성을 분석하는 기법인데, 아래와 같이 나타내어진다.

$$r(d) = \frac{\sum_i |(x_i - m_x)(y_{i-d} - m_y)|}{\sqrt{\sum_i (x_i - m_x)^2} \sqrt{\sum_i (y_{i-d} - m_y)^2}}$$

여기서 d는 지연시간이며, x_i 와 y_i 는 두 개의 시계열자료이고, m_x 와 m_y 는 두 시계열 자료의 평균이다. 상관계수가 극점(peak)을 갖는 시간을 구하여 지

하수의 이동방향과 이동속도를 계산할 수 있다. 그림 17은 각 관정에서의 산소 동위원소 조성값의 변화를 시계열 자료로 이용하여 두개 관정 사이의 교차상관 관계를 분석한 결과 중 일부를 도시한 것이다. 이때 분석값 사이의 공백은 선형으로 채워졌으며, 각 분석시점의 지하수

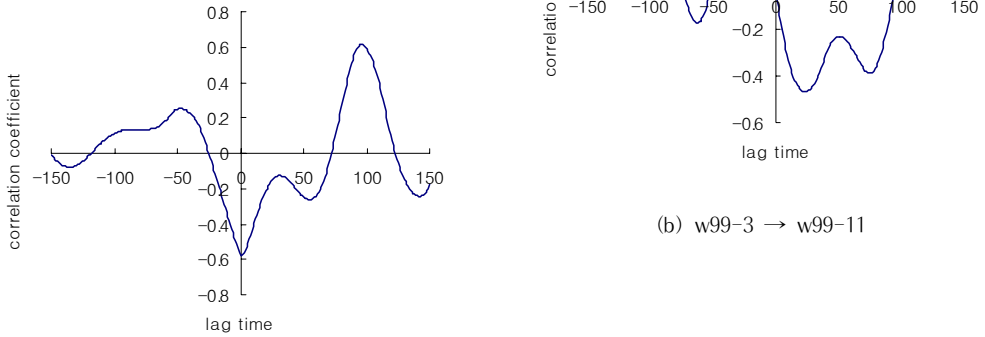


그림 17. 산소동위원소 조성값을 이용한 교차상관관계 분석
a) w00-1 → w99-11

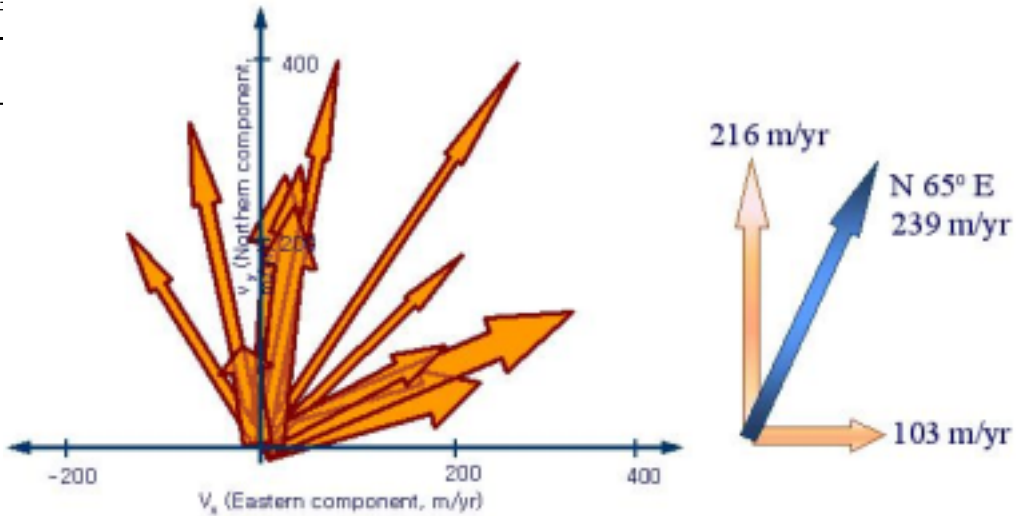
동위원소 조성값 평균을 각각의 관정값에서 빼내어서 시계열 자료를 만들었다. 표 4는 전체 교차상관관계 분석결과를 이용하여 각각에 해당하는 지하수 속도벡터를 계산한 것을 보여준다. x는 y는 각각 동쪽과 북쪽 방향이며, 음부호(-)는 반대편 즉 서쪽과 남쪽 방향을 뜻한다.

교차상관관계로 구한 속도벡터를 이용하여 연구지역 전체의 지하수 이동속도를 구하기 위하여 각성분에 교차상관관계 계수로 가중치를 주어서 지하수의 이동방향과 속도를 계산하였다. 그림 18에는 화살표로 속도벡터의 방향과 크기를 나타내고 두께로서 상관계수를 표현하였다. 이를 통하여 계산된 지하수의 이동방향은 N63°E 이며, 이동속도는 239m/yr이다. 북쪽성분은 216m/yr이고, 동쪽성분은 103m/yr이다. 이는 유효공극율이 0.1인 경우의 모델링 결과와 잘 들어 맞는다.

2) 산소동위원소값을 이용한 오염원과 오염경로 파악

그림 11의 시간에 산소동위원소 조성값의 변화를 관찰하다보면, 연구지역의 다른 관정과 뚜렷하게 구분되는 두 지점을 관찰할 수 있다. w99-5와 PRB-s4의 동위원소 분석값인데, 전 연구기간에 걸쳐서 값의 뚜렷한 차이를 나타낸다.

우선 w99-5번 관정에서 지하수의 산소 동위원소 조성값은 다른 지점의 지하수보다 1~2%가량 낮게 나타나는데, 이는 관정이 설치된 부근에 강우의 선택적



w99-12 1999-11 산소동위원소 조성값 0.3327한 지하수 2011 동속도 백 39.49 방향과 99.78 109.74

침투경로가 존재할 가능성이 높다. 일반적인 강우 등이 침투과정에서 증발산 (evapotranspiration)에 의하여 동위원소 조성값이 커지는데, 이 지점에서는 그러한 영향을 적게 받아서 일 것이다. 게다가 이 지점은 여름시기 유일하게 ‘먹는 물 수질 기준’을 넘어서는 질산성 질소 농도를 나타낸 지점이므로 선택적 이동경로를 통한 지하수 함양이 지표의 오염물을 지하수로 빠르게 이동시켰을 것이다. 한편 소규모 반응벽체 뒤쪽에 위치한 PRB-s4에서 채취된 동위원소 조성값은 연구기간동안 통틀어 -9%가량으로 거의 일정하게 나타났는데, 이는 국지적으로 일정한 조성의 외부기원수가 유입되는 경우에만 가능하다. 그러므로, 댐 등으로 부터 유래하는 일정한 성분의 물의 유입 즉 상수도 기원의 물의 유입이 존재한다는 것이다. 특히 1999년

7월 이 지점에서 질산성 질소의 농도가 가장 높게 나타났던 것을 고려하면, 암모니아성 질소의 농도가 높은 정화조 또는 부근의 오수관이 지하수의 주된 오염원이었음을 추정할 수 있다. 이러한 사실의 확인을 위해 연구지역 상·하수도과 정화조에서 물시료를 채취하였

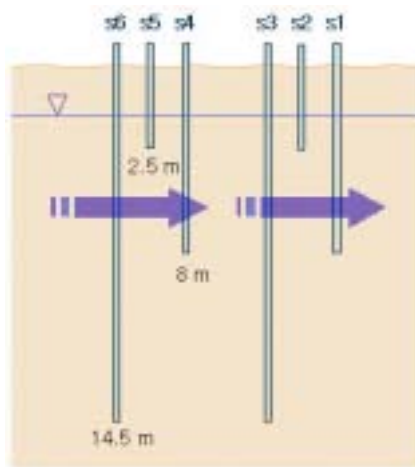


그림 19. 반응벽체 뒤측 관측정의 모식도

표 5. PRB-s4와 관련된 시료의 동위원소 조성값

Sample	02-1-23	02-3-22	02-4-24	02-5-30	02-8-3	02-9-25
PRB-s1					-8.8	
PRB-s4	-9.0	-9.0	-9.0	-9.0	-9.0	-9.1
PRB-s5			-7.5			-7.3
PRB-s6			-7.9			-7.9
septic tank	-9.5				-9.0	
domestic water		-9.6				-10.6
sewage			-8.6			

으며, 50cm가량 떨어져 깊이가 다르게 설치된 관정인 PRB-s5와 PRB-s6, 같은 깊이의 PRB-s1에서도 시료를 채취하여 동위원소 분석을 수행하였다. 분석결과 상·하수도의 산소 동위원소 조성값은 PRB-s4 관정보다 낮은 값을 보였으며, 정화조는 약간 높은 값을 보였다(표 5). 상·하수도의 산소 동위원소 조성값이 약간 나타난 것은 PRB-s4에서 지하수와 혼합을 고려하면 적정한 것이며, 정화조에서도 오랜 지체시간에 의한 분별화 과정을 고려할 수 있다. 그러나, 바로 옆에 깊이가 다르게 설치된 PRB-s5(깊이 2.5m)와 PRB-s6(깊이 14.5m)는 전혀 다른 값을 보였다. 반면에 같은 깊이를 갖는 PRB-s1은 유사한 값을 보였다(그림 19). 이러한 사실을 종합적으로 고려하면, PRB-s4의 스크린이 설치된 지점인 지표아래 4~8m 구간에서 채널형태의 물이 지속적으로 유출되고 있으며, 과거에는 그것을 따라 고농도 오염물의 유출이 있었다고 추정할 수 있다. 그러나, 현재로서는 누출지점의 정확한 위치를 판단하기는 어렵다.

제 7 절 현장추적자시험을 이용한 농촌지역 지하수 오염 경로 추적기술 개발

1. 현장 추적자시험의 적용성 검토

가. 현장추적자시험의 이용 연혁

추적자 시험은 지하매질의 관심 지점간의 연결성을 확인하거나 대수층의 용질이동 특성을 반영하는 물리, 화학, 생물학적 변수를 추정하고자 할 때 수행되어온 시험이다. 지하 매질의 연결성을 확인하는 목적으로는 주로 카르스트 지형에서 수행되어 왔으며, 암반대수층에서 관찰되는 큰 규모 단열의 연결성을 확인하는데도 이용되고 있다. 현재에는 자연에 노출된 인위적인 많은 오염물들이 어떤 과정과 경로로 지하매질을 이동하는지에 대한 정보인 분산계수와 이동속도의 산정에 주되게 이용되고 있다.

나. 추적자 선택

추적자를 선택할 때는 일반적으로 추적자 시험의 목적, 매질의 형태, 추적자 농도의 측정범위, 추적자의 물리, 화학, 생물학적 성질 등을 고려해야 한다.

◦시험의 목적 - 단순히 지하수의 흐름 경로를 알아보기 위해서는 어떤 종류의 추적자를 써도 무관하지만, 지하수의 속도, 공극률, 분산계수를 구하고자 할 때는 보존성 추적자를, 용질의 속도와 분배계수를 구하고자 할 때는 비보존성 추적자를 사용하는 것이 바람직하다.

◦매질의 형태 - 카르스트 지형의 경우 형광염료, 포자, 삼중수소를 주로 사용한다. 다공질 매질에서는 다양한 추적자를 사용할 수 있으나, 염료나 입자물질 추적자는 거의 사용하지 않는다. 파쇄암반 역시 다양한 추적자를 사용할 수 있다. 그러나 파쇄암반에서 염료와 입자물질의 추적자는 때에 따라서만 유용할 수 있다.

◦추적자 농도의 측정 범위 - 추적자를 선택하기 전에 그 지역의 지하수에 분포하는 추적자의 배경농도를 반드시 알아두어야 한다. 그리고 주입된 추적자가 지하수와 혼합하여 희석되는 현상을 고려하여 주입하는 추적자의 농도와 양을 결정해야 하는데, 이 때는 주입형태, 주입정과 관측정과의 거리, 분산도, 공극률과 수리전도도 등을 고려한다.

◦추적자의 성질 - 지하수와 혼합되어 지하수의 밀도나 점성에 영향을 주는 추적자는 그 농도와 양을 조절해야한다. 예를 들어, 염소의 경우 농도가 3000ppm 이상으로 높으면 밀도효과를 낼 수 있다. 추적자의 용해도, 지하수내에서의 안정

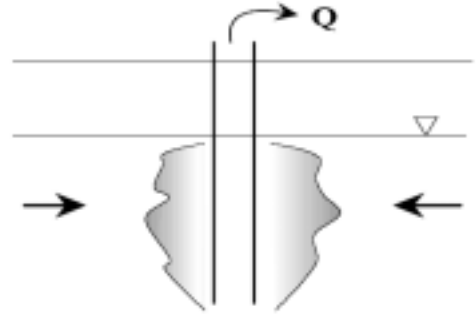
성, 흡착과 관련한 성질 등은 추적자를 포함한 지하수의 유동에 영향을 준다. 그러나 다른 측면에서는 지하수내에서 이온 교환, 흡착, 탈착, 생분해, 방사성 붕괴 등을 겪는 추적자를 사용해서 이러한 물리·화학·생물학적 반응을 하는 특정 오염물의 유동을 보다 잘 이해할 수도 있다.

다. 추적자 시험의 종류

1) 단공 추적자 시험 (Single-well tracer tests)

가) 단공 주입-양수 시험 (Single-well injection-withdrawal test)

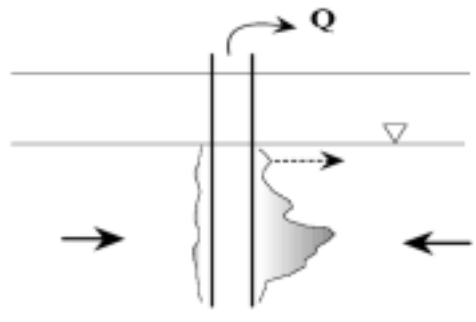
Mercado가 1966년에 사암 대수층에서 주입된 추적용액의 퍼져 나가는 형태를 연구하기 위해서 처음으로 제시한 방법이다. 지하수 흐름 조건은 방사상의 발산과 수렴이고, 자연적인 지하수 흐름속도를 무시할 정도로 크다고 가정한다.



(a) 주입-양수시험

나) 표류-양수 시험 (Drift-pumpback test)

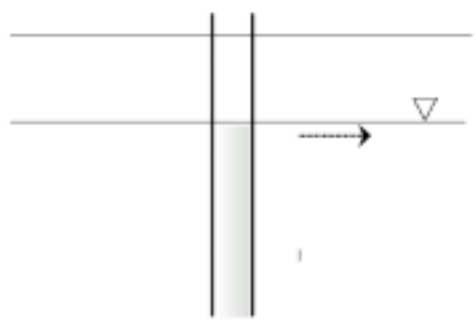
추적자를 한 관정에 주입시킨 후 어느 정도의 시간이 흐른 후에 다시 같은 관정에서 양수를 하면서 회수되는 지하수의 추적자 농도 변화를 관찰한다는 점은 단공 주입-양수 시험과 비슷하다. 그렇지만, 앞의 방법과 비교할 때 표류-양수 시험의 가장 큰 특징은 추적 용액의 주입방법에 있다. 앞의 방법이 추적 용액을 압을 가하여 주입함으로써 자연적인 흐름 장을 교란시키는 반면에, 이 방법은 추적자를 주입하는 과정에서 흐름 장을 교란시키지 않고 자연적인 수두구배 하에서 추적자를 함유한 지하수가 흘러가게 한다.



(b) 표류-양수시험

다) 점희석 시험 (Point-dilution test)

모든 추적자 시험에서 주입정에 추적 용액을 주입하는 행위는 점희석 시험의 수행 기회를 제공한다. 점희석 추적자 시험을 다른 추적자 시험 전에 실시하면



(c) 점희석 시험

그림 20. 단공 추적자 시험

보다 자세하고 유용한 정보를 얻을 수 있다. 이 추적자 시험방법에서 다양한 깊이의 농도변화를 관측하면 관측정 주변 수리전도도의 수직 측면도를 얻을 수 있다.

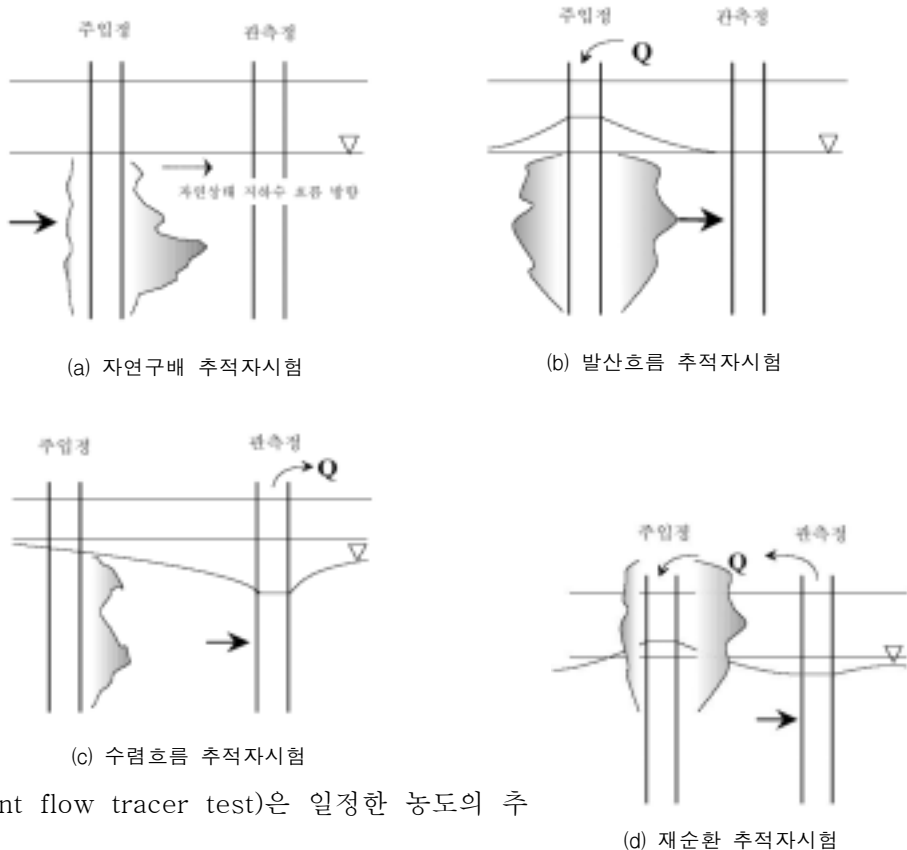
2) 다공 추적자 시험 (Multi-well tracer tests)

가) 자연 구배 추적자 시험 (Natural gradient tracer test)

적은 양의 추적자를 지하수계로 유입시켜 지하수의 자연적 흐름에 따라 추적자가 흐르도록 하여 그 흐름을 파악하는 시험방법이다. 치밀한 샘플링 지역 망 구축이 요구되지만, 특별한 장비의 설치는 요구되지 않는다. 그러나 장기간의 시간이 요구되므로 주입정과 관측정 사이의 거리가 먼 경우에는 자제하는 것이 좋다. 이 시험은 한 개의 주입정과 한 개 이상의 관측정이 필요하다.

나) 가압 구배 추적자 시험 (Forced gradient tracer test)

가압 구배 추적자 시험은 자연 구배 추적자 시험과 다르게 강제 주입이나 양수 등의 압을 가하여 시험을 수행하는 것이다. 흐름 형태에 따라 발산 흐름, 수렴 흐름, 재순환 추적자 시험으로 구분된다. 발산 흐름 추적자 시험



(divergent flow tracer test)은 일정한 농도의 추

적 용액을 주입하여 주입정 주위에 천이방사상 흐름을 만들어 주변에 방사상으로 배열된 여러 개의 관측점에서 농도 변화를 관찰하는 방법이다. 수렴 흐름 추적자 시험(convergent flow tracer test)은 양수정에서 지속적으로 양수하여 방사상의 수렴 흐름 하에서 수행하는 방법이다. 재순환 추적자 시험(recirculating tracer test)은 정상상태를 유지하기 위해 한 공에서는 양수하고 다른 공에서는 같은 속도로 주입하면서 이루어지는 시험방법이다.

라. 추적자의 종류

일반적으로 추적자로 이용되는 물질은 크게 이온, 입자, 염료, 방사선 추적자 등으로 구분될 수 있다. 이온은 가장 많이 이용되는 추적자로서 이용시에는 현장 또는 매질에서의 배경농도를 반드시 고려하여 선택하여야 한다. 양이온은 치환이 잘 일어나므로 주로 음이온 이용된다. 입자추적자로는 포자나 박테리아 등이 있으며, 염료로는 형광염료나 광화표백제 등이 있고, 방사선 추적자로 트리튬, 요오드(^{131}I), EDTA- ^{51}Cr 등이 있다.

1) 이온

이온은 가장 많이 사용되는 추적자로서 염소(Cl^-), 브롬(Br^-), 요오드(I^-), 황산이온(SO_4^{2-})과 같은 음이온과 리튬(Li^+), 암모늄(NH_4^+), 마그네슘(Mg^{2+}), 칼륨(K^+)과 같은 양이온과 유기음이온이 있다. 대부분의 음이온은 대수층 매질에 영향받지 않지만, pH가 낮은 경우에는 주변의 점토광물과 이온 교환을 할 수도 있다. 반면에 양이온은 이온교환 과정을 통해서 점토 광물과 쉽게 반응하여 잘 사용되지 않는다. 주입이온의 농도는 현장에서 검출되는 농도가 배경농도보다는 크면서도 높은 농도에 의해 밀도효과가 일어나지 않을 정도이어야 한다.

◎염소 - 밀도효과를 피할 수 있고, 점토가 적은 곳에서 유용하다. 배경농도가 높기 때문에 측정가능한 농도를 얻기하기 위해서는 많은 양이 사용되어야 한다. Davis 외(1980)는 밀도효과를 줄이기 위해서는 염소의 주입 농도가 3000ppm을 넘지 말아야 한다고 보고했다. 비교적 보존성이 좋은 추적자이며, 가격이 저렴하고 안정적이다. 농도는 적정방법, 전기전도도 측정, 이온선택전극으로 측정할 수 있다.

◎브롬 - 자연상에서 1ppm 이하의 매우 낮은 배경농도를 갖고있기 때문에 염소보다 낮은 농도의 주입용액을 사용할 수 있다. 가장 일반적으로 널리 쓰여지는 이온 추적자로서 생물학적으로 안정하고, 침전이나 흡착에 대해서도 안정하다. 분석방법은 전기전도도나 이온선택전극을 이용한 저렴한 방법에서부터 중성자활성 분석 또는 액체크로마토그래피와 같은 다소 비싼 방법까지 다양하다.

◎요오드 - 자연상에 존재하는 배경농도가 0.01ppm 이하로 매우 낮은데, 수착되는 정도가 매우 심하고, 미생물의 활동에 영향받는다.

◎질산염, 암모늄 - 질산염이나 암모늄은 반응성 추적자이다. 일반적인 추적자가 매질의 물리적 특성을 파악하기 위해 사용된다며, 질산염이나 암모늄은 침투나 이동과정에서의 지화학적 반응을 파악하기 위해 사용된다. 질산염은 자연상에서 수~수십 ppm의 배경농도를 가지므로, 시험시 반드시 고려되어야 한다. 질산염의 농도는 이온선택전극으로 측정가능하며, 암모늄은 시료를 채취하여 분석해야 한다.

2)염료

염료는 가격이 비교적 저렴하고, 사용하기도 쉬우며 효과적이기 때문에 지표수와 지하수를 추적하는데 많이 사용되어져 왔다. 일반적으로 사용되는 염료 추적자에는 fluorescein, pyranine, lissamine FF, rhodamine B, rhodamine WT, 과 sulfo rhodamine B를 포함한 형광염료와 photine CU와 amino G acid 를 포함한 광학 표백제가 있다. 장점으로 검출도가 매우 높고, 독성이 낮으며, 현장에서의 빠른 분석이 가능하다. 또한 매우 낮은 농도까지 감지될 수 있기 때문에 주입 농도가 낮아도 된다. 그러나, 부유 물질, 온도, pH, 탄산염 함유량, 염분 그리고, 발사된 형광 빛이 다른 광물에 흡수되는 “quenching”, 흡착, 광화학적, 생물학적 감소에 따라 측정되는 염료의 농도가 달라진다는 단점이 있다.

◎Rhodamine WT - 오렌지색을 띠며, 다른 염료에 비해 가장 보존적인 추적자로서 측정 가능한 단위가 0.1ppb로 염료 중에서 가장 낮고, 광화학적, 생물학적 붕괴비와 흡착이 작아 많은 정량적인 자료를 얻고자 하는 추적자 시험에서 많이 쓰인다. 주로 투수도가 좋은 모래나 자갈 층에서 많이 사용된다.

◎Fluorescein - uranin, sodium fluorescein, pthalien으로도 불리지는데, 녹색을 띤다. 대부분의 녹색 염료와 같이 이 염료도 배경농도가 매우 높아 분석 민감도가 떨어지고, 광화학적 감쇄와 흡착이 높아 주입용액의 양이 많아야 한다는 단점이 있다. 그리고 pH에 심하게 영향받아 산성 하에서 색이 연해지고, 염분이 높을수록 형광이 약해지며, 산화물질과 부유 물질에 영향받는다

마. 추적자시험의 해석 방법

추적자 시험은 일반적인 수리시험과 마찬가지로 자극에 대한 반응을 관찰하는 시험법이다. 추적자 시험은 대수층에 추적자를 주입하는 과정과 대수층에서 추적자가 시간과 공간에 대해 반응하는 과정으로 구성된다. 추적자의 시간과 공간에 대한 반응을 해석함으로써 구하고자 하는 매개 변수들의 값을 추정할 수 있다. 추적자 시험의 결과를 해석하는 것은 수리시험의 결과를 해석하는 것과 유사한 과정을 거치게 된다. 우선 적절한 모델을 선택하는 단계(진단, diagnosis)가 필요하고, 그 모델에 의해 계산된 농도이력곡선(breakthrough)과 시험에 의해 얻어진 곡선이 잘 맞을 때까지 매개 변수들을 조정하는 과정(parameter

estimation)을 밝는다.

수리시험과 접근법이 유사함에도 불구하고 추적자 시험의 해석은 실질적으로 많은 어려움을 내포하고 있다. 분산과 확산이 유체의 흐름에서 매질의 불균질성에 의한 영향을 걸러주는 반면, 추적자 시험에서는 용질이 주로 이송에 영향을 받기 때문에 매질의 불균질성 영향을 걸러주지 못하기 때문이다. 매질의 불균질성을 보다 현실적으로 반영하기 위해 유체흐름과 용질의 이동을 모의하기 위해 수치모델을 이용할 수 있으나, 대부분의 경우 간단한 이송-확산 방정식의 해를 이용하여 해석한다.

2. 현장 추적자시험의 연구지역

농촌지역에서 지하수의 오염경로를 추적하기 위한 추적자 시험을 수행하기 위해서는 목적에 부합하는 시험대상지역을 선정이 중요하다. 특히 현장 추적자 시험은 현장조건에 따라서 시험방법과 추적자의 종류가 선택될 수밖에 없기 때문에 목적에 부합하는 대상지역을 제대로 선정하는 것의 중요성은 더 크다고 할 수 있다.

선정기준에서 우선적으로 고려하여야 할 지점은 우리나라의 농촌지역의 토지이용형태를 대표할 수 있어야 한다는 것이다. 농촌지역은 크게 거주지역과 경작지역, 목축지역으로 구분할 수 있으며 경작지는 논농사지역 밭농사지역으로 구분될 수 있다. 따라서 추적자 시험의 대상지역은 이러한 토지이용 조건을 대표할 수 있어야 한다.

다음으로 고려되어야 할 지점은 대수층의 매질조건이다. 우리나라의 대수층은 크게 천부의 다공질 매질과 그 하부의 대다수를 차지하는 단열매질로 크게 구분할 수 있다. 물론 농촌지역의 오염물의 유입은 대부분 천부의 다공질 매질 대수층에서 이루어지지만 대다수의 대수층은 단열암반으로 이루어져 있으므로 반드시 고려하여야 한다.

그 외에도 기존에 설치된 관정의 존재여부와 접근가능성 등을 고려하여야 하며, 기존에 오염이 보고된 이력이 있는지도 판단의 근거로 작용할 수 있다.

연구에 선정된 부지는 충북 증평의 ‘문화마을’과 강원도 춘천의 ‘농업과학기술원 시험부지’, ‘강원대 농장 시험부지’이다. 충북 증평의 ‘문화마을’은 현재 환경동위원소를 이용한 연구가 진행되고 있는 지역이면서도 농촌의 토지이용형태인 경작지와 거주지, 목축지인 양계장이 존재하여 다양한 조건을 일시에 만족



그림 22. 충북 증평 “문화마을”

시킬 수 있는 지역이다. 또한 이전에 오염이 보고된 사례가 있다. 단점은 좁은 지역에 다양한 이용조건이 주어져 있으므로 해석에 주위가 요구된다. 이 지역에는 30여 개의 기존 설치관정이 존재하는 데 모두 천부의 다공질매질에 설치되어 있다. 그림 22는 증평 문화마을의 전경 사진이다.

강원도 춘천의 ‘강원도 농업과학기술원 시험부지’와 ‘강원대 농장 시험부지’는 현재 농장물을 재배하는 밭에 위치하고 있다. 농업과학기술원 시험부지에는 30m깊이의 3개의 층적층 관정과 100m깊이의 3개의 단열암반 관정이 육각형 형태로 설치되어 있다. 그림23은농업과학기술원 시험부지의 사진으로 양수시험을 수행하는 사진이다. 강원대 농장 시험부지는 5개의 층적층 관정과 6개의 단열암반 관정이 한쌍씩 (+)형태로 설치되어 있다. 그림24는 농장 연구부지의 관정설치 모습이다. 춘천의 두 연구부지의 관정들은 단공추적자 시험과 다공추적자 시험 모두에 적합하게 이용될 수 있도록 설치되어 있다.

3. 현장추적자 시험을 통한 농촌지역 지하수 오염추적기술 확립

가. 단공 주입-양수 시험 (Single well Injection-withdrawal test)

오염물의 거동(transport)에서 확산정도를 결정짓는 매체상수인 분산계수(dispersivity)를 산정하기 위해서 충북 증평 문화마을의 자유면 대수층 관정에서 단공 주입-양수 시험을 수행하였다(그림 25). 시험에 이용된 추적자는 비반응성 추적자로 광범위하게 이용되는 브롬이온이다. 약 40L의 추적자 용액을 소형수증펌프를 이용하여 30여분동안 주입하였고, 같은 펌프를 이용하여 주입종료이후 바로 양수하였으며 매 5분단위로 추적자의 농도를 측정하였다.

대수층의 분산계수는 주입-양수정에서의 양수단계의 농도변화자료로부터 얻어질 수 있는데, 전체 주입부피와 양수부피의 비에 대한 상대적인 농도 그래프를 이용하여 다음 식으로부터 추정할 수 있다.

$$\alpha = \frac{3U_I^{1/2}[\Delta(U_P/U_I)]^2}{32\pi^{3/2}(b\theta)^{1/2}}$$

U_I = 전체 주입부피[m³]

U_P = 시간에 따른 양수부피[m³]

b = 대수층 두께[m]

θ = 공극률[-]

$\Delta(U_P/U_I) = 0.5C_0$ 에서 접선과 $C/C_0=0.0$ 과

1.0인 선의 교차점사이 무차원 양수부피 증가분



그림 25. 단공 주입-양수 시험 (증평 문화마을)부지

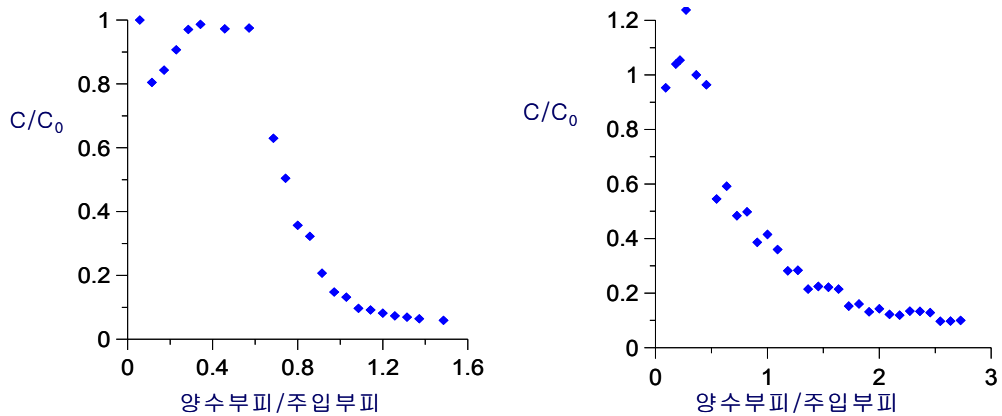


그림 26은 두 관정에서의 시험결과를 농도와 시간의 그래프가 아니라, 표준화

그림 26. 단공 주입-양수 시험 결과 (농도이력곡선)

부피와 상대농도의 그래프로 나타낸 것이다. 그 결과를 위의 식을 이용하여 구한 분산계수는 각각 약 4.87×10^{-4} , $6.62 \times 10^{-3} \text{m}$ 이다. 얻어진 결과에 다소간의 차이가 존재하는 것은 관정이 설치된 위치의 대수층 조건의 국지적인 차이에 기인한 것으로 추정된다.

나. 단공 표류-양수 시험 (Single well drift-pumpback test)

1) 다공질 매질 대수층 (porous medium aquifer)

지하수내 오염물의 이동속도에 결정적인 경향을 미치는 지하수의 이동속도를 파악하기 위하여, 춘천지역 농업 기술원 부지의 자유면 대수층(깊이 30m)에서 단공 표류-양수시험을 수행하였다(그림 27). 표류-양수시험은 주입-양수시험과 유사한데 주입이후에 일정시간의 표류시간을 갖음으로써 자연적인 수두구배(hydraulic gradient)에서 추적용액이 흘러갈 수 있도록 하는 것이다. 이로 인해서 지하수의 이동속도를 구할 수 있게 해준다. 마지막 단계의 양수 또한 주입-양수시험과 동일하다. 시험에 이용된 추적자는 보존성이 높고, 검출한계가 낮은 형광색소인 Rodamine WT이다(그림28). 여기서 지하수의 이동 속도는 대수층의 투계(b)와 유효공극률(n_e)을 알 때, 다음 식을 이용



그림 27. 단공 표류-양수 시험 (농업기술원 연구부지)



하여 계산할 수 있다.

$$v = (Qt_p / \pi b n_e)^{1/2} / t_*$$

Q = 양수율[m³/s],

t_p = 양수하기 시작한 후 질량의 중심이
회수될 때까지 걸린 시간[day],

n_e = 유효공극률[-],

t* = 표류시간[day],

그림 29은 추적용액을 주입하고 24시간동안 표류한 이후에 양수하면 측정된 농도를 양수후 지연시간과 추적자농도의 그래프로 나타낸 것이다. 그 결과를 위의 계산식을 이용하여 지하수의 이송속도를 계산하면 약 1.91m/day의 값을 얻을 수 있다.

그림 28. Rodamine WT 추적용액과 농도측정장치

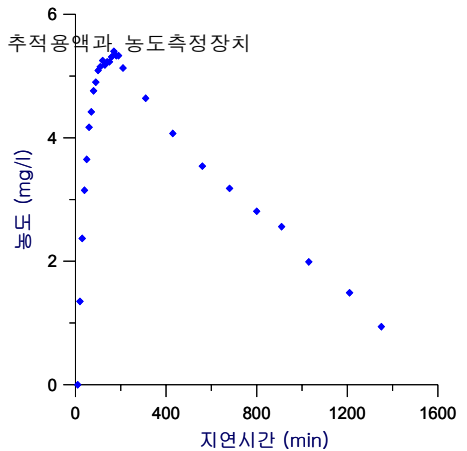
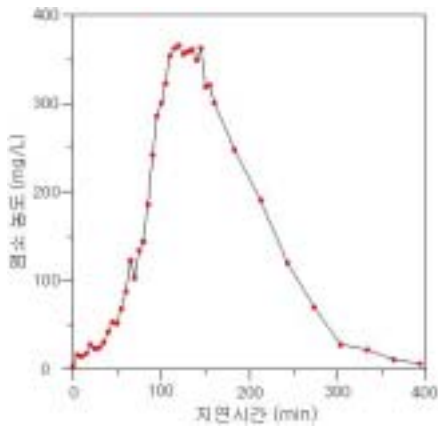


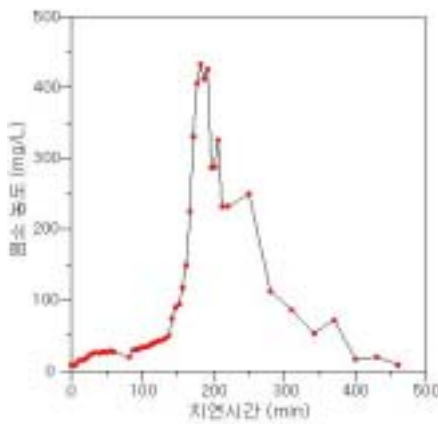
그림 29. 표류-양수 시험결과 (농업기술원)

2) 단열암반 대수층 (fractured rock aquifer)

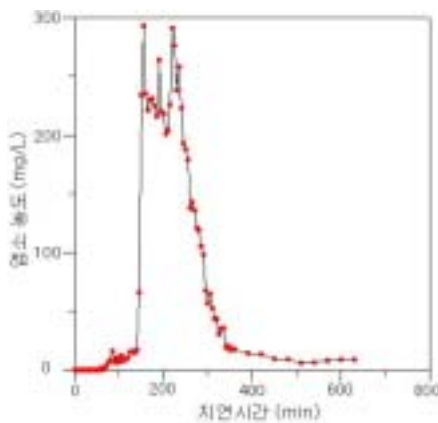
단열 암반 대수층에서도 지하수의 이송속도를 분석하기 위하여 표류-양수 시험을 수행하였다. 시험은 춘천 강원대 농장부지의 관정에서 수행하였다(그림 30). 추적자로는 비반응성 음이온인 염소이온을 사용하였다. 500L의 추적자용액을 1시간30분동안 주입하고, 일정시간 표류이후에 주입율과 같은 양수율로 양수를 하면서 농도를 측정하였다. 농도 측정은 염소전극을 이용하여 현장에서 측정하였으며, 전기전도도 또한 같이 측정하였다. 시험에서는 단지 단열암반 대수층에서 지하수의 이동속도를 분석하는 것 외에도 표류시간이 바뀔 때 따라 지하수의 이동속도 측정값에 어떠한 차이가 나타나는가를 분석하기 위하여 동일한



(a) 3시간 표류



(b) 6시간 표류



(c) 12시간 표류

하였을 때 R^2 이 약 0.996으로 매우

그림 31. 표류-양수 시험결과 (강원대 농장)

관정에서 표류시간을 3시간, 6시간, 12시간으로 각각 다르게 하여 시험을 수행하였다. 시험결과는 앞서 다공질 매질에서의 시험과 동일한 식을 이용하여 지하수 이동속도를 분석하였다. 그림 31은 각각 표류시간별로 양수시작 후에 염소농도를 시간에 따라 나타낸 그림이다. 전기전도도(EC)를 측정값도 거의 동일한 형태를 보인다. 각각의 시간별 지하수의 이동속도는 3시간 표류일 때 19.7m/day, 6시간일 때 9.49m/day, 12시간일 때 3.80m/day이다. 표류시간이 증가함에 따라서 지하수의 이동속도가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 다소 큰 주입율로 인하여 관정 주변의 대수층에 수두구배에 변화가 생기고 이로 인하여 지하수의 이동속도가 빨라졌기 때문으로 추측된다. 따라서 자연상태의 수두구배를 교란시키지 않도록 주위하고 충분한 표류시간을 갖을 때 정확한 지하수의 이동속도를 구할 수 있다는 것을 알 수 있다. 따라서 이론적으로는 정확하지는 않지만, 세 측정값으로 추세선을 분석하였다(그림 32). 거듭제곱으로 맞춤(fitting)

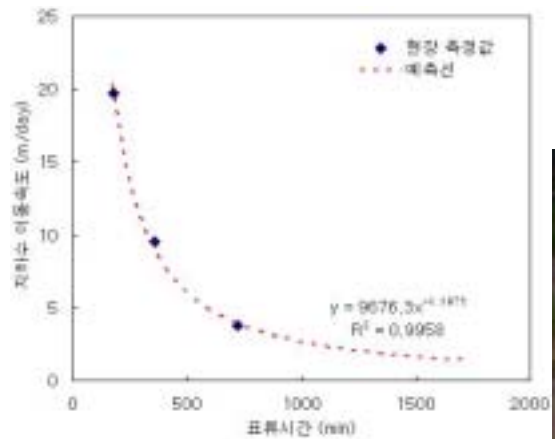


그림 32. 측정값을 통한 지하수 이동속도 예측
그림 30. 단공 표류-양수시험 (강원대 농장)

잘 맞았다. 대략 1일정도 경과하였을 때 자연 수두구배 하의 지하수 이동속도를 얻을 수 있다고 가정하고 계산하면 대략 1.72m/day의 지하수 이동속도를 얻을 수 있다.

다. 점희석 시험 (Point-dilution test)

지하수 이동속도를 구하는 추적자 시험으로는 표류-양수시험 외에 점희석시험이 있다. 비록 전체 대수층이 아니라 관정이 설치되어 있는 부분의 지하수 이동속도를 구하는 것이지만 표류-양수시험에 의해 구해진 지하수 이동속도가 적절한 값인지 비교하기 위해서 적절하게 이용될 수 있다. 점희석 시험은 춘천 농업기술원 연구부지의 표류-양수시험을 실시한 관정에서 수행되었다(그림 33). 시험방법은 간단한 데 관정 내에 일정량의 추적자 용액을 넣고 희석되는 과정을 측정하는 것이다. 추적자로는 비반응성인 염이온인 염소이온이 사용되었으며, 소형 핸드펌프를 이용하여 주기적으로 시료를 채취하였고, 염소 이온전극으로 현장에서 농도를 측정하였다.

점희석 시험에서 지하수 이동속도는 아래 식으로부터 계산될 수 있다.

$$v = -(V/At) \ln(C/C_0)$$

V = 시험구간의 부피[ft³],

A = 시험구간의 단면적[ft²],

t = 시간[days],

C = 시간 t 일 때 추적자의 농도[ppm],

C_0 = 초기 추적자의 농도[ppm],

그림 34는 관정 내의 희석되는 염소농도를 시간에 따라 나타낸 것이다. 일부 초기 자료를 제외하고는 이론식과 동일한 지수함수(exponential)형태로 농도가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 앞 식을 이용하여 지하수 이동속도를 구하면 약 1.94m/day의 값을 얻을 수 있는 데, 이는 표류-양수시험으로 구해진 값과 잘 일



그림 33. 점희석 시험 (농업기술원 연구부지)

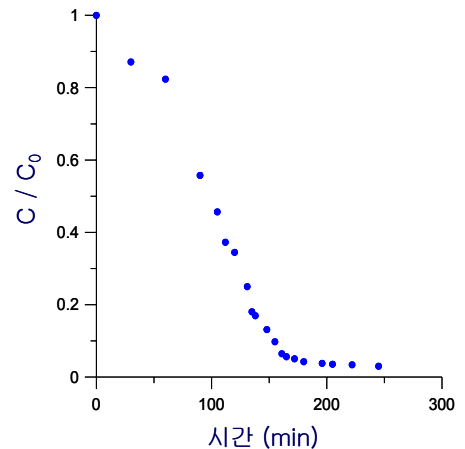


그림 34. 점희석 시험 결과치한다.

라. 수렴흐름 추적자 시험 (convergent flow tracer test)

다공추적자 시험은 단공 추적자 시험에 비하여 좀 더 넓은 영역의 수리상수를 구할 수 있다. 특히 매질의 특성인 분산계수(dispersivity)를 산정하고자 할때, 단공 주입-양수 시험에 비해 보다 정확한 값을 얻을 수 있다. 가장 이상적인 방법은 자연수두구배 추적자 시험이나 현장에서 지하수의 흐름 방향에 정확히 맞는 관정의 배치가 요구되므로 조건상 수렴흐름 추적자 시험을 춘천 강원대 농장 부지의 관정에서 실시하였다. 농장부지의 관정의 배치는 그림 35와 같다.

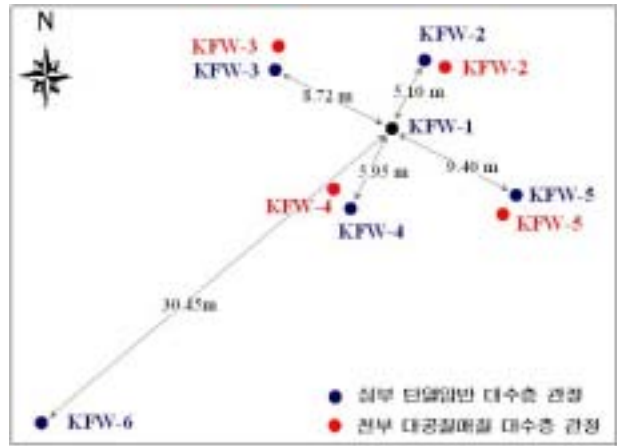


그림 35. 춘천 강원대 농장 관정 배치도

추적자 시험은 단열암반 대수층을 대상으로 실시되었는데 KFW-1번 관정에서 지속적으로 양수를 하여 지하수 수두구배를 안정시키고, 다른 관정에서 추적자 용액을 주입하는 방식으로 수행되었다. 추적자로는 비반응성 음이온이로 배경치가 낮은 브롬을 이용하였다. 10m내에 있는 4개의 관정에서 순차적으로 추적자 용액을 주입하였는데, KFW-2번과 KFW-3번 관정에서 주입한 추적자 용액은 검출된 반면, KFW-4번과 KFW-5번 관정에 주입된 추적자 용액은 검출되지 않았다. 이는 양수량이 적었거나 단열의 연결성에 문제가 있었던 것으로 추정된다. 수렴흐름 추적자 시험의 결과는 Moench(1989)가 발표한 라플라스 변형해(Laplace transform solution)를 이용하여 수치적으로 계산할 수 있으나 다소 복잡하므로, 일반적으로 추적자 시험 해석 프로그램인 CATTI에서 수렴흐름 순간주입 형태의 근사해로 계산할 수 있다. CATTI에서 type curve matching에 이용되는 근사해는 다음과 같다.

$$C(r, t) = \frac{\Delta M}{2Q\sqrt{\pi a_L u t^{3/2}}} \exp\left(-\frac{(r-ut)^2}{4D_L t}\right) \exp(-\lambda t)$$

r = 주입정과 관측정 사이의 거리[m],

ΔM = 단위 단면적 당 주입한 추적자의 질량[kg],

Q = 양수량[m³/s]

a_L = 종분산도[m],

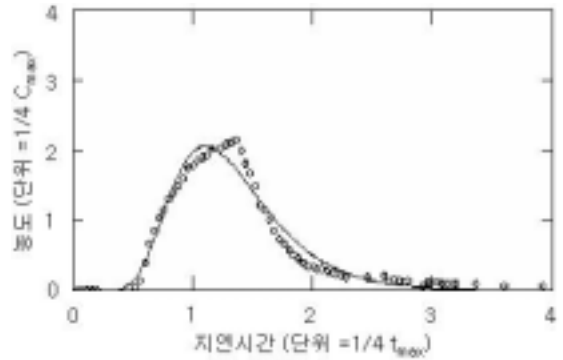
$D_L (= a_L u)$ = 종분산계수[m²/s],

u = 평균선속도[m/s],

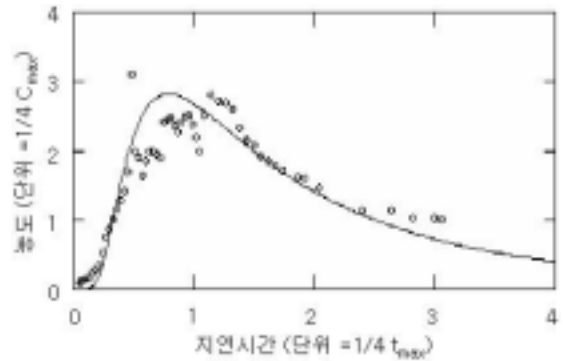
λ = 붕괴비[1/s]

그림 36은 수렴흐름 추적자 시험결과를 CATTI를 이용하여 matching한 결과이다. 일반적으로 얻어지는 결과는 정점을 중심축으로 할때 거의 좌우대칭이며 후반부에 tailing이 나타나는 형태인데, 이번 시험에서는 농도가 상승하는 형태에 비하여 하강하는 형태가 급격하게 떨어지는 양태를 보였다. KFW-2 관정에서 추적자 용액을 주입하였을 때 얻어진 수평분산계수(longitudinal dispersivity)

는 0.33m이며, 유효공극율(effective porosity)은 0.0007이다. KFW-4 관정에서 주입했을 때 얻어지는 수평분산계수는 3.5m이며, 유효공극율은 0.00055이다. 일반적으로 분산계수는 시스템의 크기가 증가함에 따라 로그형태로 증가한다고 알려져 있지만, 그렇다고 하더라도 실제 시험결과는 다소간 많은 차이를 보여주고 있다. 이의 해석을 위해서는 좀 더 많은 조사가 요구된다.



(a) KFW-2 관정에서 주입



(b) KFW-3 관정에서 주입

마. 현장 추적자시험을 통한 지하수 오염 추적

그림 36. 수렴흐름 추적자 시험결과

지하수에서 오염원의 위치와 확산정도를 파악하기 위해서는 지하수에서 오염물질의 거동에 직접적으로 관련된 상수를 제대로 파악하는 것이 매우 중요하다. 지하수의 거동에 관련되는 상수는 지하수의 선이동속도(linear velocity), 분산계수(dispersivity)이며, 추가적으로 지연인자(retardation factor)와 저감속도(decay rate) 등이 있다. 이러한 상수들은 현장조건에 따라서 다르게 나타나는 데 현장추적자 시험은 이러한 상수들을 현장에서 직접 조사하여 산정하는 효율적인 방법이다. 본 연구에서 수행된 것처럼 현장추적자 시험 중 표류-양수시험과 점회석시험은 상호보완적으로 이용하면 지연인자를 고려한 오염물질의 이동속도를 실제 현장에서 정확하게 분석할 수 있다. 또한 단공 주입-양수 시험과 수렴흐름 추적자 시험을 상호보완적으로 이용하면 오염물의 퍼지는 정도인 분산계수를 현장에서 정확하게 파악할 수 있다. 오염물질의 저감에 관련된 상수는 push-pull 시험인데, 본 연구과제에서는 시간과 재정상의 문제로 수행하지 못하였다.

제 8 절 수치모델링기법을 이용한 지하수 수질변동 및 오염영향구간 설정

1. 지하수 수치모델링 기법의 적용성 검토

가. 지하수 모델

지하수 모델은 복잡한 지하수 수문과 지하수 유동 및 지하수 화학, 오염물질의 거동 등을 단순화시켜 수학적으로 표현하는 것이며, 수치 모델링은 그 모델을 수치적으로 풀어내는 것이다. 일반적으로 지하수 모델에서는 유동과 오염물질의 거동을 모사하기 위해 질량보존과 지하수 유동지배식(flow equation)을 이용한다. 지하수 모델을 현장의 상황에 맞게 적절하게 구성하기 위해서는 해당지역을 파악하고 실제 관측(real world) 자료에 기초하여 수행하는 것이 기본적으로 중요하다.

일반적으로 지하수 모델을 사용하는 이유와 목적은 다양한데 대략 다음과 같다. 우선 설정한 가설을 확인하고 취급하고 있는 대수층에 대한 지식을 개선하고, 대수층 내에서 일어나고 있는 물리·화학 및 생물학적인 현상, 즉 거동과 운명(transport and fate)을 이해하게 한다. 한편 오염된 지하수의 정화방법 등을 평가·설계하고 위해성 여부를 평가하며, 예상되는 제반활동으로 인해 추후발생 가능한 여러 가지 현상들을 평가 예측할 수 있게 한다. 또한 불균질, 이방성 대수층에서는 우물보호계획을 수립하고 공공 급수용 우물설치 대안을 조사할 때 유용하게 이용되어 지하수 자원을 합리적으로 관리하는데 도움을 준다.

나. 지하수 수치 모델

지하수 수치모델은 유동(flow) 및 거동(transport)방정식의 수치 및 전산해를 이용하는 것인데, 전체 흐름장(flow field)를 소규모의 셀로 세분한 다음, 지하수 흐름의 지배식인 편미분 방정식을 t 시간대의 제반 변수와 $t \pm \Delta t$ 시간대에 신규로 예측한 변수 수두인자 사이에 차이를 이용하여 근사적으로 해를 구하는 방법이다.

지하수의 유동과 오염물질의 거동현상을 해석하는데 이용되고 있는 대표적인 수치방법으로는 유한차분법(FDM, finite difference method), 유한요소법(FEM, finite element method), 경계요소법(BEM, boundary element method), 해석요소법(AEM, analytic element method) 등이 있다.

다. MODFLOW

MODFLOW는 세계적으로 가장 널리 이용되고 있는 지하수 유동모델로써 미국 지질연구소(USGS, U.S. Geological Survey)의 Michael McDonald와 Arlen Harbaugh가 1983년에 개발하였으며 1988년에 전체 package가 완성되었다. 일반적으로 MODFLOW는 포화대에서 지하수흐름과 다공질 매질 대수층, 일정한 유체의 온도와 밀도를 가정한다. 따라서 염수침입과 같은 밀도류나 비수용성액체(NAPL, Non Aqueous Phase Liquid)와 지하수의 다상이동, 파쇄매질에서의 이동, 이방성의 방향성이 일정하지 않는 지하매질에는 적용이 어렵다.

MODFLOW가 이용될 수 있는 분야로는 우선 용수분야가 있는데, 우물 상호간의 간섭현상을 규명하고 우물장 설계하며 최적지하수 관리에 이용될 수 있다. 지질공학분야에서는 댐의 누수나 사면배수, 개착시 굴토공사의 배수 등을 예측할 때 이용될 수 있으며 터널 유입수 및 압력변화, 배수시 부등침하를 예측할 때도 이용된다. 최근에는 환경오염 및 정화 설계분야에도 폭넓게 이용되는데, 지하수의 이동시간과 취수정 보호지역의 규명에 이용되며 취수정 포획구간의 분석, 정화 시스템 설계와 환경영향평가에도 이용된다.

라. MODPATH

MODPATH는 MODFLOW에서 사용할 수 있게 고안된 후처리(post-processing) 프로그램으로써, 1990년 미국 지질연구소(USGS)의 David Pollock이 개발하여 보급되었다. MODPATH는 준해석적(semi-analytical) 입자추적방식을 사용하므로 각 유한차분 격자 내에서 입자의 이동경로의 해석적인 계산을 가능하게 하였다.

MODPATH는 주로 지하수의 이동을 통해 오염물질입자의 이동경로(pathline)와 이동시간을 계산하는데 이용된다. 최초에는 정류상태(steady-state)로만 계산이 가능하였으나 1994년 이후 부정류상태에서도 모사가 가능하다. 그러나, MODPATH는 부정류 흐름계 처리시 불안정한 측면이 존재하며, 단순한 선형유속을 보존한 경우에만 준 해석학적 입자추적 가능하다. 한편 오염물질 자체의 거동을 푸는 것이 아니므로 흐름모사 분석에는 충분할 수 있으나 오염물질 경로 분석에는 불충분하다.

마. MT3D (A Modular 3-Dimensional Transport Model)

MT3D는 모듈식의 3차원 용질 이동모델인데 Chunmaio Zheng에 의해 1990년에 최초로 개발되었다. MT3D는 지하수 흐름계에서 오염물질의 3차원 거동을 이송(advection), 분산(dispersion), 유원/유출(sink/source) 혼합, 흡착(sorption), 원소 붕괴(decay)를 이용하여 모의하는 수치모델이다. MT3D는 처음에는 입자추적기술을 사용하지 않고 완전히 질량보존을 이용하여

즉 eulerian방식에 의해 효과적이고 빠르게 계산을 수행하였다. 그러나, 계산과정에서 상당한 수치적 분산이 발생하여 후에 입자추적방식(lagrangian)을 적용하였다. 대표적으로 3가지 혼합된 입자추적기술이 있는데, MOC(method of characteristics)는 시간경과에 따라 많은 set의 움직이는 입자를 추적하는 방법이며, MMOC(modified Method of characteristics)은 각 셀의 중심점에서 역방향으로 일개 입자를 추적하는 방법이며, HMOC(hybrid method of characteristics)은 MOC와 MMOC의 장점을 적용한 방법이다.

MT3D의 장점은 산업체나 규제기관에서 선호한다는 것이며, MODFLOW와 직접연계되어 있다는 것과 3D에서도 비교적 소용량의 메모리로 충분히 계산이 가능하다는 것이다. 단점은 time stepping이 매우 느리며, 상당히 불규칙한 격자(grid)나 불균질 공극과 두께가 다른 지층들에 적용할 때 상당한 수치오차 발생할 수 있다는 것이다.

바. RT3D (Reactive Transpore in 3-Dimensions)

RT3D는 반응성(reactive) 다종(multi-species) 용질 이동의 모의에 이용되는 모델로써 T. Prabhakar Clement에 의해 최초 개발되었다. RT3D는 생물학적, 화학적인 반응이 존재하는 3차원 지하수 대수층에서 다수의 용질에 대한 농도의 분포를 예측가능하게 하는데, 이송(advection), 분산(dispersion) 및 반응(reaction) 순서에 따라 오염물질의 시공간적인 농도분포 계산한다.

RT3D에서 몇가지 반응 모듈이 내장되어 있어 BTEX와 염화용제로 오염된 지역의 자연저감 예측하는데 유용하게 이용될 수 있다. 내장된 모듈은 호기성 BTEX 분해, 순차적인 전자수용체 경로로의 BTEX 분해, Monod kinetic을 이용한 BTEX 분해, PCE/TCE의 순차적인 분해, 호기 및 혐기상태에서 PCE와 PCE 붕괴산물의 분해, BTEX와 염화용제 오염원의 분해, Rate Limited 흡착 모형 등이다. 이외에 사용자가 정의 모듈 등이 있다.

2. 지하수 오염 모델의 구성

가. 개념 모델 (Conceptual model)

농촌지역에서 지하수에 오염물질이 유입되었을 때 오염물질이 어떻게 거동하며 지하수의 수질이 어떻게 얼마나 변화하는 지를 예측하기 위하여 농촌 지역 지하수오염 개념모델을 구성하였다. 일단 지하수 오염물질로는 현재 농촌 지역 지하수를 가장 많이 오염시키고 있다고 보고되고 있는 질산성질소를 선정하였다. 질산성 질소의 지하수로의 유입 형태를 크게 두가지로 가정하였는데, 하나는 농경지 등에서 과다하게 살포된 비료 등이 봄·여름시기 강우와 관개수에 의해

지하수로 유입되는 형태이며, 다른 하나는 거주지역 내의 정화시설에서 유출과 가축 축사에서 배설물 등에 의한 지하수의 오염형태이다. 지하수로 유입된 질산성 질소는 지하수 내의 미생물에 의해 탈질(denitrification)되거나 희석(dilution)되어 자연 저장된다.

나. 수학 모델 (Mathematical model)

개념 모델에서 설정된 지하수의 이동과 지하수에서의 오염물질의 거동과 운명을 수치적으로 모의하기 위해서는 수학적 모델을 구성하여야 한다.

우선 지하수 유동방정식은 아래와 같다.

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(K_{xx} \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_{yy} \frac{\partial h}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_{zz} \frac{\partial h}{\partial z} \right) - W = S_s \frac{\partial h}{\partial t}$$

여기서, K_{xx} , K_{yy} , K_{zz} = x,y,x 방향의 수리전도도이고, h = 전체수두이며, W = 유입과 유출이고, S_s 는 비저류량(specifi storage), t 는 시간이다.

오염물질의 거동과 운명에 관련된 지배방정식은 아래와 같다.

$$\frac{\partial(\theta C)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\theta D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (\theta v_i C) + q_s C_s + \sum R_n$$

여기서 C 는 수용액상 농도이며, θ 는 매질의 공극율, t 는 시간, x_i 는 거리, D_{ij} 는 수리역학적인 분산계수, v_i 는 선이동속도, q_s 는 유입과 유출, C_s 는 유입과 유출의 농도, $\sum R_n$ 은 화학반응 term이다.

여기서의 화학반응 term은 비가역적 생분해라고 생각하면 아래와 같다

$$\sum R_n = -\lambda \left(C + \frac{\rho_b}{\theta} C_s \right)$$

여기서 $\lambda = \ln 2 / t_{1/2}$ 이고 $t_{1/2}$ 는 반감기이다.

다. 수치 모델 (numerical model)

개념 모델을 적용할 지역으로는 동위원소를 이용한 지하수 오염연구를 수행한 충북 증평 문화마을 주변으로 선정하였다. 이 지역은 조그만 마을주변에 광범위하게 농경지가 존재하며, 마을내에는 소규모 오수처리시설과 양계장이 존재한다. 서쪽은 산으로 동쪽은 하천으로 경계가 지워져 있어 경계를 설정하기 유리하다. 수치모델에 입력된 값은 선행연구 보고서(농림부, 2001)를 인용하였다. 유동 모델에 입력된 상수들은 표 6과 같다. 수평 분산(dispersivity)계수로는 package 내의 default값인 10m를 입력하였으며, 일차분해 속도상수는 $10(\text{day}^{-1})$ 을 입력하였다.

그림 37은 Visual MODFLOW를 이용하여 모델링 대상 영역과 격자

(grid)을 구성한 모습이다. 우측의 녹색은 하천을 경계로하여 inactive cell로 설정하였다. 양수정과 수위 관측정, 농도예측지점은 관정형태로 표시되어있다. 관정이 밀집된 지역이 문화마을이다.

표 6. 지하수 유동모델링시 사용된 주요 상수값

지층	변수	수리전도도(m/day)		비산출량 S_y	비저류량 $S_s(m)$	공극율 (θ)
		수평	수직			
충적대수층		10	2	0.25	-	0.35
암반대수층		0.01	0.002	0.2	0.00001	0.25

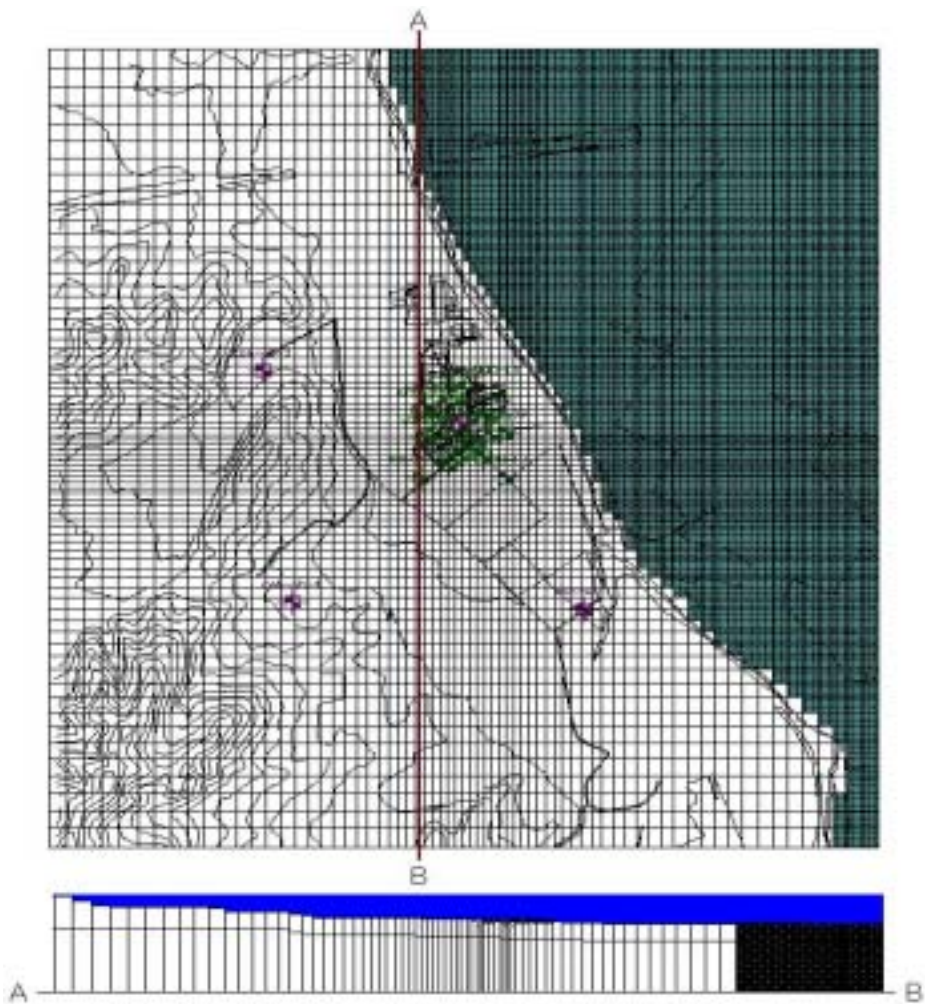


그림 37. 모델링 영역과 격자(grid)

3. 모의 결과

가. 지하수 유동해석

Visual MODFLOW를 이용하여 지하수의 유동을 분석하였다. 연구지역의 지하수위는 수직적인 상하강이 존재하지만 연중 같은 형태의 지하수위 분포를 가지므로 정류(steady-state)로 모의를 수행하였다. 그림 38은 모의된 등수위도의 분포와 지하수의 이동방향 벡터를 보여주고 있다. 그림 39의 (a)는 문화마을에 집중적으로 설치된 관측정 위치과 등수위도를 보여주며, (b)는 모의로 계산된 지하수위값과 실제 측정된 수위값을 비교한 것인데 잘 들어맞는다는 것을 보

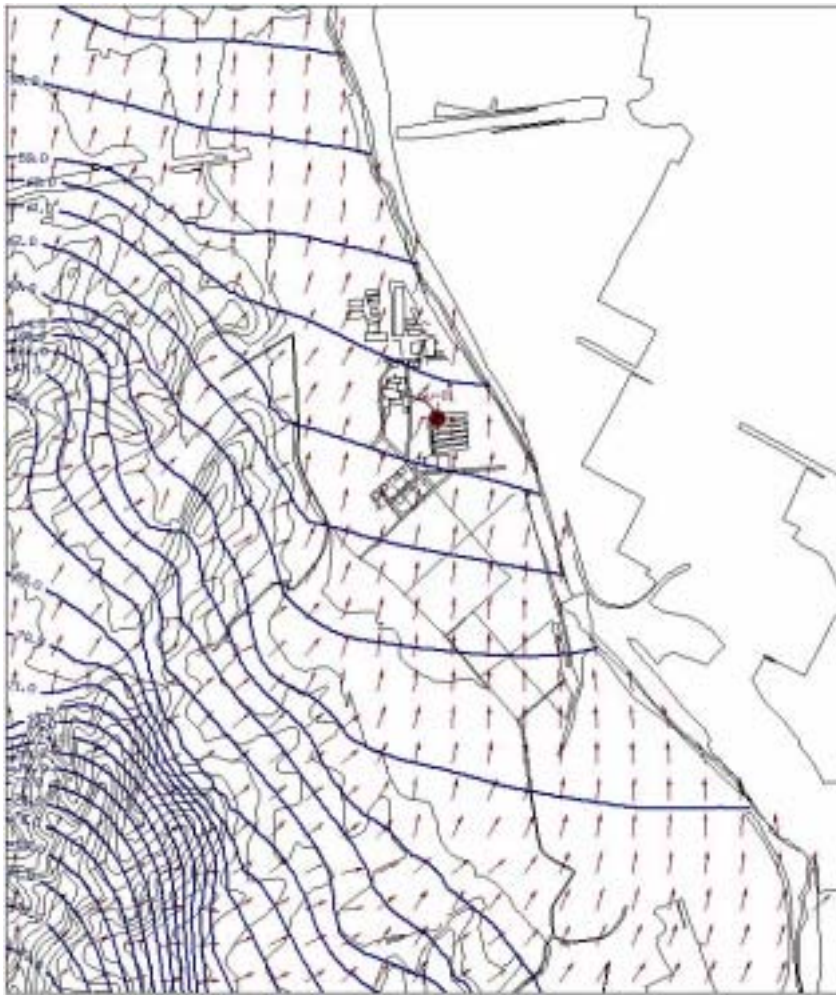
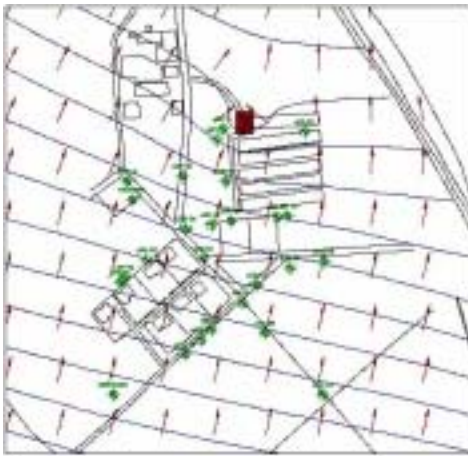


그림 38. 모의된 등수위도와 속도 방향벡터

여주고 있다.



(a) 수위관측점의 위치와 등수위도

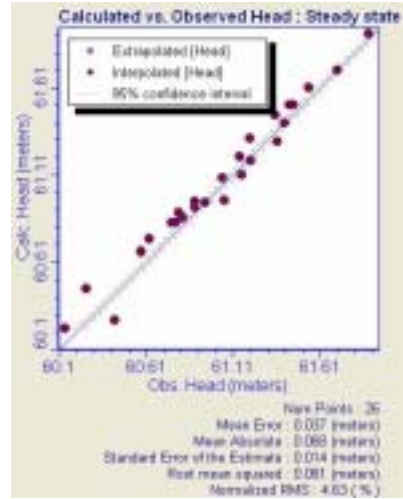


그림 39. 수치적으로 계산된 지하수위와 관측된 수위 값과 계산값 비교

그림 40은 MODPATH를 이용하여 천부지하수에서 입자의 이동이 어떻게 일어날지를 예측한 것이다. 곡선은 입자의 이동경로와 방향을 나타내며, 화살표 사이의 거리는 1년동안의 입자의 이동거리이다. 입자의 이동속도는 산악지형에서 보다 평지에서 수배이상 빠르다. 입자의 이동경로를 보면 천부 지하수와 지하수내 물질은 산에서는 그 지형에 의해 이동방향이 변하며, 평지에서는 북서방향 또는 북북서 방향으로 이동하여 하천으로 유입되는 것을 확인할 수 있다. 특징적으로 문화마을 부근으로 이동한 지하수는 마을내 양수정으로 포획됨을 확인할 수 있다.

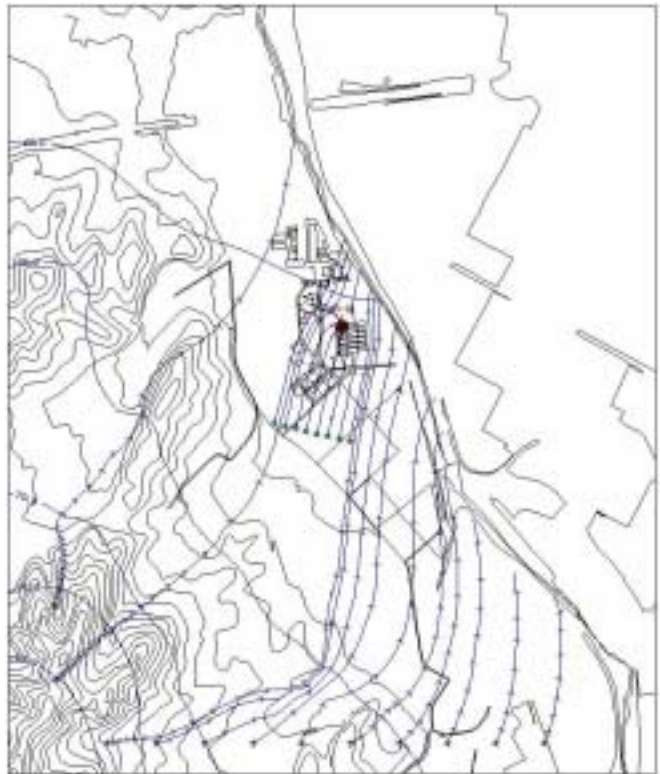


그림 40. MODPATH를 이용해 모의한 pathline

나. 비점오염원(non-point source)에 의한 지하수 오염

질산성 질소와 같은 농촌지역 오염물질은 강우와 관개수에 의하여 비점 오염원 형태로 지하수로 유입되어 이동확산되며, 과정에서 자연적인 저감을 겪는다. 따라서 여기서는 수치모형을 통하여 농경지에서의 과도한 비료살포와 시비로 인한 오염물의 유입과 거동 및 운명을 예측하여 보았다. 모의에서는 지하수의 질산성 질소의 배경치를 5mg/L로 가정하였으며, 농경지에서 유입 외에 산에서의 소규모 유입을 가정하였고, 생활거주지에서의 유입은 무시하였다.

그림 41은 MT3D에서 First-order irreversible decay 모듈을 이용하여 1년간



(a) 4월말



(b) 6월말



(c) 8월말



(d) 다음해 2월말

의 질산성 질소농도 분포의 모의한 결과이다. 모의는 3월에 초기치 5mg/L를 입

력하고 수행하였으며, 3~4월동안에는 오염물의 유입이 없다고 가정하였고, 5~6월동안에 강우와 관개수에 의한 상대적으로 중저농도의 오염물 유입을, 7~8월동안에 중고농도의 다량의 오염물 유입을 가정하였다. 9월 이후부터 다음해 2월까지는 오염물의 유입이 없다고 가정하였다. 4월말의 그림은 경작인 본격화되기 전에 지하수에서 질산성 질소가 자연저감에 되는 모습을 보여주고 있다. 또한 6월

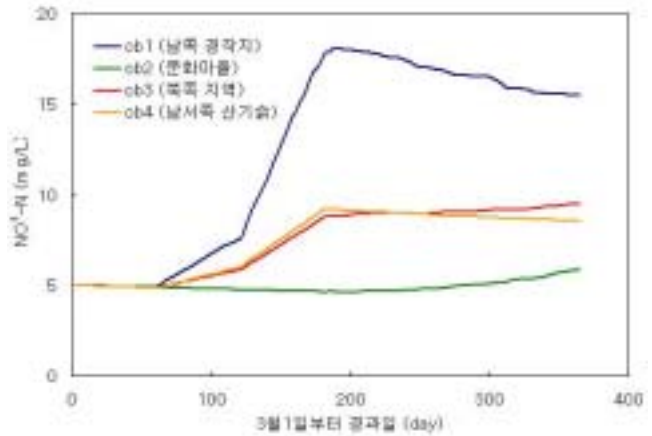


그림 42. 비점오염원 누출에 따른 각지점에서의 농도변화

말과 8월말의 농도분포는 경작이 본격화되고 다량의 강우가 내림에 따라 경작지에서 질산성 질소 오염원이 유입되고 모습을 잘 보여주고 있다. 다음해 2월말의 그림은 그 후 6개월동안 지하수의 질산성 질소 농도가 꾸준히 자연적으로 저감된 것을 보여주고 있다. 그러나, 자연저감이 일어나더라도 초기의 농도상태와 비슷하게 낮아지지는 못하였다. 이는 한번 모델에서의 다소간의 결함을 고려하더라도 본격적인 오염이 일어난 지하수의 자연저감에는 다소간 시간이 걸릴 수 밖에 없음을 알려준다.

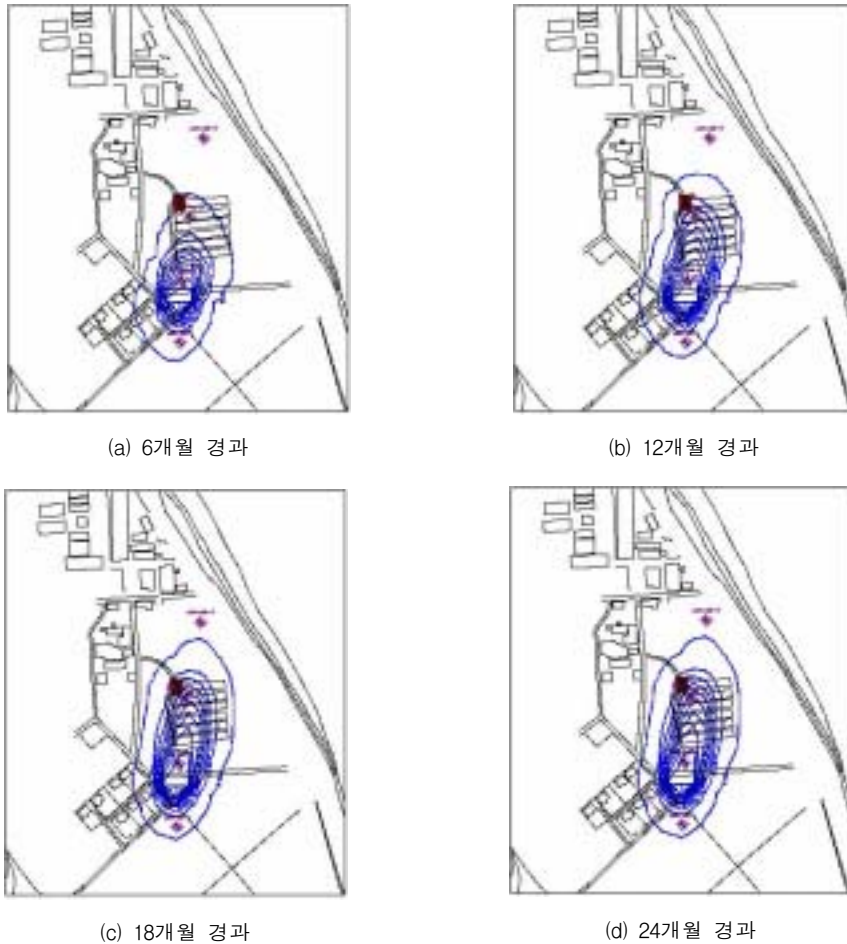
모의지역에서 4개의 지점을 정하여 시간에 따른 농도변화를 그림 42와 같이 도시하였다. 경작지인 남쪽의 경작지에서 질산성 질소의 농도가 급격하게 상승하는 것을 확인 할수 있다. 그래프의 경향이 다소 각이 지는 것은 입력값의 변화가 그대로 반영되었기 때문이다. 한편 모의 대상지역 중앙의 문화마을에서는 질산성 질소 농도가 점차 감소하다가 이후에 다소 증가하는 모습을 보여준다. 모의 대상지역 북쪽과 남서쪽에서도 여름시기 질산성 질소의 유입을 보여주는데 산기슭은 그후 바로 농도가 낮아지는 반면 북쪽은 미세하지만 여전히 증가추세를 보여주고 있다.

전반적으로 본 모델을 통한 모의는 비점오염원에 의한 농촌지역 지하수의 오염이 일어나는 형태와 오염물질의 농도분포 형태를 잘 보여주고 있다. 또한 부족하지만 지하수 내의 오염물질이 이동하면서 자연적으로 저감되는 형태도 어느 정도 보여주고 있다. 저감에서 모의가 부족한 것은 단지 1차원봉괴모델을 사용하였기 때문이다. 이에 좀더 사실적인 자연 저감을 모의하기 위해서는 질소오염물의 유입과 거동 및 운명을 고려한 모듈을 개발·이용하는 것이 필요하며, 한편으로 그에 관련된 실제 상수들을 현장에서 연구·조사하여 획득하여야 할 것이다.

다. 점오염원(point source)에 의한 지하수 오염

농촌지역의 지하수 오염원에는 가축 축사와 재래식 화장실, 비위생매립지, 오수처리시설 등의 점오염원이 존재한다. 이들에 의하여 농촌지역 지하수는 지속적으로 오염확산된다. 따라서 수치모델을 이용하여 질산성 질소가 지하수를 점오염원 형태로 오염시키는 과정을 모의하여보았다. 모의 지역 내에는 자연정화식 오폐수처리시설이 존재하므로 그 지점에서 지속적인 오염물의 누출이 일어나고 있다고 가정하였다. 누출되는 오염물의 농도는 50mg/L이다. 모의 기간은 2년간이다. MT3D로 모의하였는데 이용된 모듈은 앞의 비점오염원과 동일하게 First-order irreversible decay이다.

그림 44도 모의결과로서 질산성 질소의 농도의 공간적 분포와 그 변화를 보여준다. 오염물의 분포는 1년 부근까지는 일정하게 확산이 이루어지다가 양수정을 넘



어서면서 그 경향이 다소간 늦추어진다. 실제 분포모습은 12개월 경과시와 24개

그림 43. 점오염원에 의한 오염의 확산 모의결과

월 경과시에 거의 동일하다. 양수 지역 뒤쪽부근은 농도확산이 늦어서 약간 굽어져 나타난다. 실제 이 지역의 양수정은 Pump&Treat을 통한 정화기능을 수행하고 있다고 보아야 할 것이다.

그림 44는 지하수의 이동방향으로 볼 때 오염원의 전후와 양수정 전후의 4지점에서의 시간에 따른 농도변화를 보여준다. 오염원 바로 상류의 ob-1지점에서는 초기에 수리역학적인 분산에 의해서 약간의 농도가 상승하지만 이후에 일정하게 유지된다. 오염원 바로 뒤의 ob-2지점은 오염원에 바로 노출되어 있으므로 급격하게 질산성 질소의 농도가 증가하고 거의 일정하게 유지된다. 50mg/L에 도달하지 못하는 것은 자연저감이 존재하기 때문이다. 양수정 전의 ob-3지점은 오염원이 다다라는 데 걸리는 시간에 의해 농도의 상승이 지연되고 있다. 양수정 ob-4는 오히려 농도가 지속적으로 감소하다가 500일을 경과하면서 서서히 농도가 상승세로 바뀌어 증가하기 시작한다.

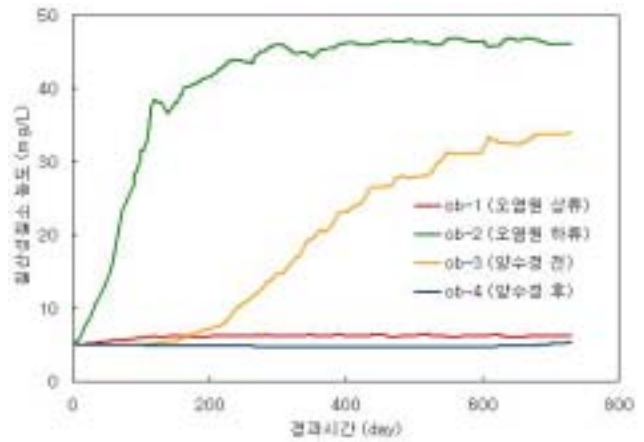


그림 44. 점오염누출에 따른 각지점의 농도변화

3. 참고 문헌

고용권, 배대석, 김천수, 김경수, 정형재, 김성용, 2001, 환경동위원소를 이용한 여수지역 소유역에서의 지하수 함양특성 고찰, 한국지하수토양환경학회지 6, 93-106.

김규한, 중정신지, 1988, 남한의 지하수 및 강수의 안정동위원소조성, 지질학회지 24, 37-46.

농림부, 2001, 농어촌지역 오염된 지하수의 정화처리방안에 관한 연구

류순호, 회추정, 한광현, 1999, 질소동위원소 분석을 이용한 경기도 지역 지하수 중 질산태 질소 오염원 규명, 한국토양비료학회지 32, 47-56.

우남철, 김형돈, 이광식, 박원배, 고기원, 문영석, 2001, 지하수 수질 관측에 의한 제주도 대정수역의 지하수계 및 오염특성 분석, 자원환경지질 35, 485-498.

오윤근, 현익현, 1997, 델타15N값을 이용한 제주도 지하수중의 질산성질소 오염원 추정에 관한 연구, 지하수환경 4, 1-4.

- 이광식, 장병욱, 1994, 우리나라 대전과 서울지역 강수의 안정동위원소 성분, 지질학회지 30, 475-481.
- 이광식, 이창복, 1999, 남한강수와 한천수의 산소와 수소 동위원소 조성, 지질학회지 35, 73-84.
- 이진용, 이강근, 2002, 강우에 대한 지하수위 반응양상 비교분석: 강원도 원주지역과 경기도 의왕지역, 한국지하수토양환경학회지 7, 3-14.
- 최병수, 안중기, 1998, 지역단위 지하수 함양율 산정방법 연구, 한국지하수토양환경학회지 5, 57-65.
- 한정상, 1998, 지하수환경과 오염, 483-543, 박영사.
- Clement, T.P., 1997, RT3D, A modular computer code for simulating reactive multi-species reactive transport in groundwater aquifers, Ground Water Monitoring and Remediation 18, 79-92
- Coplen, T.B., Herczeg, A.L. and Barnes, C., 2000, Isotope engineering using stable isotopes of the water molecule to solve practical problems, In Environmental tracers in subsurface hydrology, eds Peter G. Cook and Andrew L. Herczeg, pp. 79-110. Kluwer Academic Publishers.
- Craig, H., 1961a, Isotopic variations in meteoric waters, Science 133, 1702-1703.
- Craig, H., 1961b, Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural water, Science 133, 1833-1834.
- Dansgaard, W., 1964, Stable isotopes in precipitation, Tellus 16, 436-468
- Davis, S.N., Cambell, D.J., Bentley, H.W. and Flynn, T.J., 1985, Ground water tracers, Nat. Water Well Assoc. Worthington, Ohio, 200page.
- DeWalle, D.R., Edwards, P.J., Swistock, B.R., Aravena, R. and Drimmie, R.J., 1997, Seasonal isotope hydrology of three Appalachian forest catchments, Hydrological Processes 11, 1895-1906.
- Fetter, C.W., 1994, Applied Hydrogeology, 3rd, pp389-432, Prentice-Hall, Inc.
- Fetter, C.W., 1999, Contaminant hydrogeology, 2nd, pp45-119, Prentice Hall.
- Istok, J.D., Humphrey, M.D., Schroth, M.H., Hyman, M.R. and O'Reilly, K.T., 1997, Single-well, "push-pull" test for in situ determination of microbial metabolic activities, Groundwater 35, 619-631.
- Hooper, R.P. and Shoemaker, C.A., 1986, A comparison of chemical and isotopic hydrograph separation, Water resources research 22, 1444-1454.

- Jones, I.J. and Banner, J.L., 2000, Estimating recharge in a tropical karst aquifer, *Water resources research* 36, 1289-1299
- Landon, M.K., Delin, G.N., Komor, S.C. and Regan, C.P., 2000, Relation of pathways and transit times of recharge water to nitrate concentrations using stable isotope, *Ground water* 38, 381-395.
- Leap, D. I. and P. G. Kaplan, 1988, A single-well tracing method for estimating regional advective velocity in a confined aquifer : Theory and preliminary laboratory verification. *Water Resources Research* 24, 7, 993-998.
- Maloszewski, P. and Zuber, A., 1982, Determining the turnover time of groundwater systems with the aid of environmental Tracers, 1. Models and their applicability, *Journal of hydrology* 57, 207-231.
- Mazor, E., 1997, *Chemical and Isotopic groundwater hydrology: The Applied approach*, Marcel Dekker, New York, 413pp
- McDonald, M.G. and Harbaugh, A.W., 1988, *A Modular Three-Dimensional Finite-Difference Groundwater Flow Model*, U. S. Geology Survey.
- Moench, A. F., 1989, Convergent radial dispersion: A laplace transform solution for aquifer tracer testing, *Water Resources Research* 25, 439-449.
- Molz, F.J., Melville, J.G., Guven, O., Crocker, R.D. and Matteson, K.T., 1985, Design and performance of single-well tracer tests at the Mobile site, *Water Resource Research* 21, 1497-1502.
- Sauty, J.P. and Kinzelbach, W., 1992, *CATTI, User`s manual*, International ground water monitoring center.
- Zheng, C., 1990, *MT3D, A modular three-dimensional transport model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems*, U.S. E.P.A Report

제 4 장 목표 달성도 및 관련분야에의 기여도

제 1 절 오염 토양의 생물학적 복원기술

중금속 및 유기오염물질로 오염된 토양의 정화에 적합한 식물로 쑥과 황기를 선발하였고, 작물의 수확 후 동절기를 이용한 식물정화를 위하여 개보리를 추가로 선발하였다.

1. 중금속 오염 정화

중금속으로 오염된 토양에서 쑥이 잘 적응하였지만, 황의 투여로 중금속 흡수 축적량을 배가시키는 신기술을 개발하였다. 또한 현장적용 시험을 통하여 현장투여 후의 생존율 배가의 필요성이 대두되어 쑥의 ‘뿌리 매트 투입법’을 현장적용기술로 개발하였다. 2개년에 걸친 현장투입실험을 통하여 매트투입법이 효과적으로 생존율을 높였으며 근권에서의 토양 중 중금속 함량의 저감에도 기여하는 것으로 확인되었다. 개발된 매트투입법은 특허 출원을 준비 중에 있다.

작물 재배기간에는 화학적 처리를 통한 중금속 흡수 억제 및 고정화 기술을 적용하고, 휴한기 동안에 월동식물을 이용한 생물학적 처리방법을 동일한 포장에 적용하였다. 이를 위하여 문헌조사로 선별된 8종의 월동식물 중에서 중금속의 흡수력이 높은 식물로 개보리를 선발하였다. 개보리는 현장에서 무난하게 월동하였으며, 월동 후 지상부를 수확하여 재처리하는 방법과 지상부 및 지하부를 모두 갈아엎고 현장의 토양 중에 섞이게 함으로써 유기물에 의한 중금속의 안정화를 가져온다는 결과를 얻었다.

2. 유기오염물질 오염 정화

한편, 유류로 오염된 토양에 대해서는 오염물질의 분해에 관여하는 미생물의 영양원으로 탄소원이 질소원에 비하여 월등히 많다는 점에 착안하여 콩과 식물의 이용가능성을 탐색한 결과, 황기가 토양 중의 다환고리방향족 화합물의 분해정화에 효과가 있음을 확인하였다. 황기는 유기오염물질로 오염된 토양의 정화에 기여하면서 그 자체로 상품성을 가지는 작물이라는 점에서 효용도가 높은 식물이라고 판단되었다.

이상과 같은 Phytoremediation 기술의 개발과정을 통하여 아래와 같은 3건의 특허를 출원하였다. 1. 식물을 이용한 휴·폐광산 토양의 중금속 제거방법 (출원번호 10-2002-0017823), 2. 쑥의 신품종 ‘고려쑥’ 식물 (출원번호 :

10-2002-0017825), 3. 중금속 오염토양의 생물학적 복원방법 (출원번호 : 10-2002-0017825). 이 특허기술들은 현재 기업체에 기술이전 작업을 진행 중에 있다. 본 연구로 개발된 기술은 지금까지 개발된 토양오염복원 기술들이 아주 많은 경비를 소모하면서도 친환경적인 결과를 얻어내는 데에 효과적이지 못했기 때문에 외국에서도 이 기술로 방향이 선회되고 있는 점에 비추어 우리 실정에 알맞은 기술이며 따라서 시장개척이 기대되는 기술이라고 판단된다.

제 2 절 오염 토양의 화학적 복원기술

1. 중금속 오염 정화

Zero Valent Iron (ZVI)를 이용하여 토양 중의 중금속의 환원 및 안정화를 시도하였다. 6종의 ZVI에 대하여 Cr(VI)의 환원력을 비교 검토한 결과 J와 PU 종이 효과적이었는데, 이중 효과가 안정한 J에 대하여 토양의 유기물 함량, 투여량, pH, 수분함량 등의 조건에 따른 적정 처리조건을 수립하였다. ZVI의 처리에 따라 크롬의 환원이 효과적이었으며, 생물독성도 유의적으로 감소하였음을 확인하였다.

ZVI는 토양 중의 비소를 효과적으로 흡착하여 토양 중에 안정화시키는 효과를 가지고 있음도 확인되었다. 역시 ZVI 처리 이후 생물독성을 현저하게 감소하였다.

한편, 크롬이나 비소와 같이 토양 중에서의 이동성이 높지 않은 카드뮴에 대한 처리효과를 검토한 결과 ZVI는 효과적으로 Cd를 불용화시키는 것도 확인하였다. ZVI에 의한 Cd의 흡착고정화는 부식물질이 공존하는 경우 월등해지는 것을 확인하였다. 이러한 효과는 현장에서의 실험을 통해서도 입증되어 현장 적용기술의 프로토콜을 개발하는 데에 필수적인 기본 자료를 확보하였다.

2. 잔류농약 오염 정화

ZVI는 Metolachlor를 효과적으로 탈염소화시키는 것으로 나타났는데, 잔류농약의 양에 대한 일정 농도 이상의 ZVI는 효과를 나타내지 않아 현장에서의 잔류농약의 농도가 ZVI 처리의 지표가 됨을 확인하였다. 토양 중의 환경요인에 따른 ZVI의 적정처리농도를 찾아내었으며, 적정 처리 후의 토양에 대한 유식물 검정을 통하여 생물독성의 효과적 저감을 확인하였다.

3. 유기산을 이용한 인산의 가용화

토양에 집적된 불용성 인산이 citric acid 처리로 효과적으로 가용화됨을

확인하였으며, 적정 유기산 처리 농도를 산출하였다. 유기산 처리로 인하여 인산 이외의 다른 이온 성분의 변동은 없는 것으로 확인하였다.

이상의 연구를 통하여 화학적 복원기술은 토양 및 수질환경에서 일어나는 간단한 화학적 반응원리를 이용하여 중금속, 유기염소계 화합물, 인산 과다 집적 등의 오염물질의 이동·동태·생물유효성 등에 대해 조절이 가능하며 외부로부터 화학물질이나 기술, 에너지의 투입을 최소화 할 수 있고, 비용이 저렴할 뿐 아니라 쉽게 적용할 수 있는 기법이므로 농경지 토양에서의 기능 복원에 적합할 수 있다고 판단되었다.

제 3 절 오염 토양의 물리적 복원기술

일반적으로 토양에 유입된 오염물질은 불용화·침전·수용성 상태로 존재하여 수분의 이동 특성에 따라 오염범위가 수평-수직으로 확산 된다. 농약을 제외한 대부분의 오염물질은 전하나 극성을 띠고 있으며, 농경지의 특성 상 지속된 점토용탈, 투입된 유기물 등 때문에 일반적인 토양복원의 기술 적용 시 효과가 반감됨. 뿐 아니라 우리 농경지에서는 중금속과 염류를 동시에 제거할 수 있는 복합기술이 저렴한 비용, 2차 오염 가능성 배제, 토양생태계 보전 등의 요구를 충족시켜야 한다.

따라서 농경지 토양에 적용할 수 있는 물리적 복원기술은 매우 한정적일 수밖에 없으므로, 농경지에 유입이 가능한 무기염류와 중금속 유기오염원에 대하여 범용으로 개별 또는 타 기술과 보완적으로 혼용해서 사용할 수 있는 심토파쇄기법의 적용성 제고를 시도하였다.

심토파쇄에 적용하기 위한 노즐의 설계 및 효과분석을 통하여 2 hole 혹은 3 hole이 효과적임을 확인하였고, 각각에서 토주의 길이와 압력 변화에 따른 평형압력 도달 시간 등을 측정하여 현장 적용을 위한 기술적 파라미터를 확보하였다.

제 4 절 오염 농업용수 및 지표수의 복원

가. 광촉매 산화기술

저농도 오염의 특성을 갖는 농업용수 오염 개선에서 광촉매 산화기술과 같은 고도산화법의 적용에서 비용을 절감하고 효율을 높일 수 있는 복원기술 개

발에 대한 기초자료 제공함.

오염 농업용수의 저비용 복원기술로 활용 가능한 태양광 이용 광촉매 산화법 개발의 단초를 제공할 것으로 기대됨.

나. ORC 기술

국내에서 아직 미정립된 자연저감 촉진에 의한 지하수 복원기술의 개발·보급을 촉진하며, 생저감 복원기술의 현장 적용 계기 마련.

다. 환경 동위원소 기법을 이용한 지하수 오염경로 분석기술 개발

산소와 수소 안정동위원소를 추적자로 이용하여 지하수의 오염경로를 연구 분석하는 방법을 문헌과 논문을 수집하여 검토하였다. 특히 동위원소를 이용한 지하수 유동계와 함양분석 방법에 초점을 맞추어 검토를 진행하였으며, 적용방법을 결정하였다.

2001년 11월에서 2002년 9월까지 매월 또는 격월로 연구지역의 지하수의 시료를 채취하여 산소와 수소 동위원소분석을 수행하였다. 또한 지하수와 직간접적인 영향을 미치는 하천수, 생활용수, 강우에 대한 동위원소분석도 같이 수행하였다.

동위원소 조성값을 이용하여 지하수 연령 및 오염 유입률을 분석하기 위해, 지하수의 동위원소 분석값의 영향인자를 평가하였다. 지하수의 연령은 정확히 분석되지는 못하지만 강우의 지하수의 함양을 통하여 이루어졌다. 지하수로 함양된 강우와 관개수가 천부지하수에서 차지하는 비율을 계산하여 오염유입율을 분석하였다. 이와는 별개로 강우의 함양과정을 분석하기 위해 지하수 장기수위관측과 분석을 수행하였다.

오염경로의 파악을 위해 동위원소값의 시공간적인 분포와 그 변화를 관찰 분석하였다. 공간적인 분포의 변화를 통하여 지하수의 이동 속도를 계산하였고, 시간적인 변화를 관찰하여 함양기원의 차이를 통하여 지하수 오염원을 추적하였다.

본 과제에서 수행된 연구는 최근 산소·수소 안정동위원소의 연구방향인 시공간적인 분포와 그 변화에 초점을 맞추어 진행되었으며, 특히 동위원소 값의 변화경향을 차이를 이용한 함양기원 분석과 동위원소 교차상관관계 분석을 통한 지하수 이송 속도 분석은 현장조사에서 유용하게 이용될 수 있을 뿐만 아니라 부족하지만 학술적으로도 기여할 수 있을 것이다.

라. 현장추적자시험을 이용한 농촌지역 지하수 오염 경로 추적기술 개발

현장 추적자시험이 농촌지역 지하수 오염경로 추적에 적절하게 이용될 수 있는 지를 관련 문헌과 논문을 통하여 검토하였으며, 추적자 종류와 추적자 시험방법의 분류와 정리를 수행하였다.

현장 추적자 시험의 대상조건을 전형적인 농촌지역의 토지이용형태와 대수층의 존재조건(다공질 매질, 단열암반 매질)에 부합하도록 결정하였다. 추적자 시험지역은 충북 증평의 '문화마을'과 강원 춘천의 '농업과학기술원 시험부지', '강원대 농장 부지'이다.

증평지역 다공질 매질 대수층에서 단공 주입-양수 시험을 수행하였으며, 춘천 농업과학기술원 부지의 다공질 매질 대수층에서 점회석 시험과 단공 표류-양수 시험을 수행하였고, 강원대 농장 부지의 단열암반 매질 대수층에서 단공 표류-양수 시험과 수렴흐름 추적자 시험을 수행하였다.

단공 주입-양수시험과 수렴흐름 추적자 시험은 모두 대수층의 분산계수를 조사하기 위해서 수행하는 데 상호보완적으로 이용되면 보다 정확한 현장값을 얻을 수 있다. 한편 단공 표류-양수 시험과 점회석 시험은 지하수의 이동속도를 구하는 데 이용될 수 있는데 이 또한 상호 보완적으로 이용하면 보다 현장값을 얻을 수 있다.

마. 수치 모델링 기법을 통한 지하수 수질 변동 및 오염영향 구간 설정

수치 모델링 기법으로 지하수의 수질변화를 예측하고 오염영향 구간을 설정하기 위하여 지하수 모델과 지하수 수치모델에 대하여 조사하고 검토하였으며, 상용화되어 있는 수치모델로써 MODFLOW, MODPATH, MT3D와 RT3D에 대하여 좀더 자세하게 조사를 수행하였다.

농촌지역 지하수에 대한 수치 모델링을 수행하기 위하여 우선적으로 농촌지역 지하수의 오염물질과 오염형태에 대한 개념모델을 세우고 수학적 모델에 대하여 검토하였다. 이후에 Visaul MODFLOW를 이용하여 수치모델을 설정하고 MODFLOW, MODPATH, MT3D를 이용하여 모의를 수행하였다.

모의에 이용된 지역은 충북 증평 문화마을 부근인데, 경작지에 과다하게 이용된 질산성질소가 강우와 관개수에 의해 비점오염원 형태로 지하수에 유입되고 저감되는 과정을 모의하였으며, 마을 내의 오폐수처리시설에서 질산성질소 오염원이 점오염원 형태로 지속적으로 지하수를 오염시키는 과정을 모의하였다.

모의결과 이들이 지하수의 오염과정과 자연저감과정을 적절하게 모여주고 예측할 수 있다는 것을 확인하였다. 한편 오염물질의 거동과 운명에 대해서 보다 정확한 모의와 예측을 위해서는 RT3D를 이용하여 실제의 수리지구화학적 과정을 수치적으로 계산하여야 함을 알 수 있었다.

제 5 장 연구개발 결과의 활용계획

제 1 절 오염 토양의 생물학적 복원기술

결과활용 : 영농활용 및 품종등록 등. 즉, ①선발된 식물종들은 토양정화 중 식물로 품종등록. ②농경지 오염의 친환경 및 농업적 복원기술의 확립. ③축적식물의 효과적인 사후 처리. ④크게는 국민 전체가 개발된 기술의 수혜자이며 작가는 오염지역 주민들이 될 것임.

개발된 기술은 농업부분의 기술 활용도가 전체 기술의 80% 이상을 차지할 것으로 분석되기 때문에 농업분야의 유망업종으로 발전되면 농업계통 회사의 설립과 운영을 통한 수혜자가 다수 생길 전망 (예로 미국의 경우 phytoremediation 관련 회사가 100여개 설립되어 있음).

본 연구를 통하여 개발되는 복원 기술은 이미 특허출원을 마친 상태이며, 현재 기업으로의 기술이전 작업을 진행 중에 있어서 기술료 수입을 기대하고 있음을 물론, 이 분야의 상업적 기술로서 우리 나라에서 최초가 된다.

제 2 절 오염 토양의 화학적 복원기술

시설재배지 토양에서 과다 집적된 인산의 친환경적 활용방안을 제시. 시설재배지 토양에서 과다 투입된 농자재 화합물 (인산, 농약 등)의 합리적인 관리 방안으로 활용. 화학적 복원기술은 자연에서 흔히 일어나는 반응원리를 이용하는 것이므로, 농경지 뿐 아니라 기타 산업지 토양에도 적용할 수 있는 경제적이고 현장적용성이 큰 복원기법으로 발전되는데 활용될 수 있다.

인산, 중금속, 농약 등이 과잉 투입, 집적되어 토양의 기능이 상실된 농경지 토양에서 쉽게, 저렴하게, 환경친화적으로 도입할 수 있는 기법으로 널리 활용될

경제적이고 현장 적용성이 큰 화학적 복원기술 개발이 성공적으로 수행되어 고유의 기술 know-how를 보유하고, 이 기술을 농가에 보급할 뿐 아니라 모든 오염된 토양에 적용할 수 있는 기술 개발의 기초로 활용

제 3 절 오염 토양의 물리적 복원기술

본 기술은 오염 농토의 복원 및 유류·중금속 오염지역의 복원, 유기용제 오염지역의 복원, 침출수 처리 등에 활용할 수 있으며, 특히 심토파쇄기의 최적 운전조건을 도출함으로써 국내 기술의 경쟁력을 제고하였다.

제 4 절 오염 농업용수 및 지표수의 복원

가. 광촉매 산화기술

광촉매 산화기술은 참여기업을 통해 산업화하여 오염 농업용수 복원사업에 활용하도록 함.

나. ORC 기술

ORC 기술은 현장적용 공법 등을 산업재산권화하여 오염 토양/지하수 복원사업에 활용함.

다. 환경동위원소 기법

본 과제를 통하여 농촌지역 지하수의 오염원과 오염경로를 추적하는 위력한 방법, 즉 환경동위원소 기법, 현장 추적자시험, 수치모델링 기법에 대하여 최신 연구경향까지 이론적으로 검토하고 실제 연구를 수행하였다.

이러한 연구개발 결과는 우선적으로 지하수 오염경로 추적의 국내 기반 기술 확보하는 역할을 수행할 수 있다. 동위원소 기법은 지하수와 오염물질에 대한 정보를 제공하며, 현장 추적자 시험은 대수층 매질에 대한 정보와 지하수이동에 관한 정보를 제공한다. 마지막으로 수치모델링 기법은 이러한 자료들을 바탕으로 현재 오염상태를 정확하게 모의하여 과거의 오염상태를 파악하고 앞으로의 오염물질의 거동과 운명을 예측케 해줄 것이다.

한편 국내 현실과 특성에 적합한 독자적인 지하수 오염경로 추적기술의 확보를 가능케 할 것이다. 외국에서의 지하수 오염경로 추적기술이 아무리 선진적이라고 하더라도 그 기술을 바로 국내현장에 적용하는 것은 불가능하다. 단적으로 미국의 대수층은 대부분 두터운 다공질 매질로 되어있는 반면 우리나라의 다공질 매질 대수층은 얇고 대부분은 암반 대수층이다. 또한 농경작 방식도 밭 중심과 논 중심으로 다르다. 따라서 이번 과제에서 수행한 오염원과 오염경로 추적기법은 국내에서 적합한 기술 정립하는데 일조할 수 있다.

최근 들어서 국내에서도 환경에 대한 관심이 증가하고 지하수법이 제정·개정됨에 따라서 지하수 오염에 대한 관심이 높아지고 있다. 그러나 아직 지하수 오염경로 추적기술이 체계적으로 정립되고 보급되지 못함으로 인하여 정확하고 정밀한 지하수 오염현황이 조사되지는 못하고 있다. 따라서 지하수 오염경로 추적기술 확보라는 과제의 연구 성과는 광범위한 지역에서 정확하고 정밀한 지하수 오염현황조사수행을 앞당길 것이다.

또한 현장에서의 오염경로의 추적결과를 수치모델로 모의하는 기술의 정립은 지하수의 자연정화성 평가를 제대로 평가할 수 있게 해줄 것이며, 이를 통하여 지하수가 오염된 지역에서 정화시스템을 설계하고 수행하는데 있어서도 비용 효율적이고 자연 친화적인 최적의 방안을 선정하는데도 기여할 수 있을 것이다.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

제 1 절 오염 토양의 생물학적 복원기술

가. 식물을 이용한 정화방법의 종류

1) 식물을 이용한 오염물질의 제거 방법 : Phytodecontamination

식물을 이용한 오염물질의 제거방법은 식물을 이용한 토양 정화방법(phytoremediation)의 하위단계로 식물의 작용 및 그에 관련된 미생물, 그리고 농업적 토양 기술에 의하여 토양 내 오염물질의 농도가 적절한 수준으로 유지되는 현상을 말한다. 그림 7은 이에 관련된 정화기구의 종류에 대하여 설명하고 있다. 일단 오염된 물질이 식물체 내부로 들어오면 식물체를 수거(harvesting)하여 토양 내의 오염물질을 제거하는 방법이다. 오염물질을 함유한 식물체는 수거하여 소각한다. 토양 내에 불균질하게 산재해 있는 오염물질은 생체 이용율을 가지고 있어 지하수로 유입될 가능성이 있으나 수거하여 한곳에 모인 오염물은 산재하여 있는 오염물보다는 덜 위협적인 존재이다. Phytodecontamination에 관련된 세부 기술에는 phytoextraction, phytovolatilization, phytodegradation, rhizofiltration 등이 있으며 그에 대한 세부적인 설명은 다음과 같다.

가) Phytoextraction

체내에 고농도의 중금속을 함유하고 있는 식물체나 그 탄화물은 유해 폐기물로 분리하거나 광석을 추출하는 방법(phytomining)으로 재활용 할 수 있다. 여기에서 phytoextraction의 목표는 식물체에 목적하는 금속을 고농도로 축적 시킴으로써 식물체를 생물광석(生物鑛石, 'bio-ores')으로 만들어 제련 재료로써 재활용하는 것이다. 즉 중금속 축적종인 식물이 뿌리조직을 통하여 토양으로부터 금속을 흡수하고 지상부로 수송하여 조직에 축적하게 한 후 조직을 수확·제거·정화하도록 하는 기술이다. 먹이사슬의 최하층 단위인 식물은 먹이사슬을 통하여 인간과 동물의 조직에 중금속이 축적될 수 있기 때문에 중금속을 체내에 축적하는 식물의 능력은 오랫동안 해로운 특성으로 간주되어 왔다. 그렇기 때문에 환경정화에 관하여 금속 축적 식물의 가치가 인식되기 시작한 것은 비교적 최근의 일이다. Phytoextraction은 여러 가지 다른 요인들에 의하여 변화될 수 있으며 이를 효과적으로 적용하기 위해서는 체내에 고농도로 중금속을 축적한다는 요인 이외에도 생체 생산량이 많아야 한다는 요인이 있다.

나) Phytovolatilization

오염된 토양을 제거하는 미생물은 그 수가 제한적이거나 적절한 생화학적 활성을 가진 분해 반응이 알려져 있지 않다. 여기에 식물은 이러한 기능에 도움을 준다고 알려져 있다. 식물은 근권이나 세균상을 자극하여 미생물이 오염된 토양을 복원하는데 도움을 주거나 유도물질을 분비하여 미생물의 활성화에 도움을 주는 역할을 한다. Phytovolatilization은 토양 표면에서 일어나는 것 뿐 아니라 식물의 줄기나 뿌리에서도 일어난다. Phytovolatilization은 유기화합물로 오염된 토양에서 직접적으로 유기화합물을 제거하는 데에 이용 할 수 있다. 기본적인 개념은 식물과 토양 미생물을 이용하여 유기 오염물질을 식물체 내부로 흡수시킨 후 이를 탄소화합물로서 식물체 내에서 이용한 후 이용하고 난 후 분해된 탄소 화합물을 CO₂나 메탄의 형태로 대기 중으로 배출시키는 것이다. 이런 방법으로 오염물질을 식물체가 직접 이용하고 그 잔여물은 비 오염물질로 배출하는 것이 바로 phytovolatilization이라고 할 수 있다.

다) Phytodegradation

근권(根圈)은 뿌리와 토양의 계면에서 미생물의 활성이 높은 영역이다. 근원에서 강화된 미생물의 활성화에 의해 특정한 오염물질, 특히 유리오염물질의 분해가 가능하다고 여겨진다. 유기오염물질의 정화에 식물을 이용하는 정화 방법에는 크게 네 가지 메커니즘이 관련되어 있다.

- (1) 오염물질을 직접적으로 흡수하고 축적하여 식물체 내에서 대사에 이용하는 것,
- (2) 식물체의 잎을 통하여 휘발성 유기 탄소 화합물을 증산시키는 것,
- (3) 뿌리 삼출물의 분비로 인한 근원에서의 미생물의 활성화 증가와 토양 중에서 생화학적인 변성,
- (4) 근권 미생물에 의한 무기화 등이 그것이다.

식물은 깊은 토양까지 산소를 공급할 수 있고, 증산에 의해서 지하수 층을 낮추며, 대기 중으로부터 산소를 토양으로 유입시켜 식물의 뿌리가 토양을 관통해감에 따라 토양의 수분 전도도를 증가시킨다. 이러한 과정들은 심토에서의 산소량을 증가시켜 호기적 분해과정을 촉진시킨다. 또한 식물은 식물 대사 활성화 과정 중에 오염 물질을 분해 할 수 있다.

라) Rhizofiltration

Rhizofiltration은 토양 용액과 폐수 속에 함유되어 있는 금속을 여과하는데 식물의 뿌리와 그 주변 환경을 이용하는 정화 방법이다. 오염된 액체 중에 포함된 금속들은 뿌리에 의한 흡수, 축적 및 삼출물질(滲出物質)에 의한 침전 등에

의하여 근권에서 여과된다. 육상식물이 수생식물보다 뿌리 시스템이 섬유상으로 그물망처럼 발달되어 있고 뿌리의 길이 생장이 우수하며 뿌리의 표면적이 크기 때문에 육상식물을 rhizofiltration에 이용하는 것이 효과적이다. 이 기술은 특히 저농도의 금속을 함유하는 대량의 폐수를 처리할 때 비용 측면에서 효율적인 방법이다. 현재 폐수 및 오염된 수질의 처리와 정화를 수생식물로 하려는 노력이 활발하게 진행중이며 많은 성과를 보고 있다.

마) 식물을 이용한 토양 안정화 작용 : Phytostabilization

Phytostabilization은 금속의 토양 중에서의 이동성과 생물학적 유효도를 제한하는데 식물을 활용하는 것이다. 뿌리와 토양의 계면에서 화학물질을 부동성 오염물질로 변환시키거나 pH를 높임으로써 추가적인 안정화를 이룰 수 있다. 안정화 방법은 여러 가지 금속 특히 Pb, Cr, Hg 등에 적용 가능한 것으로 알려져 있는데 유해 원소로 알려져 있는 Cr⁶⁺의 경우 식물의 근권에서 불용성이 Cr³⁺로 환원될 수 있다고 알려져 있으며 그 기구가 확실하게 알려지지 않지만 Pb와 Zn으로 오염된 토양에서 서식하는 화본과 식물인 *Agrostis capillaris*는 토양의 Pb와 무기인산을 이용하여 불용성인 *phyromorphite*를 형성하는 것으로 알려져 있다.

그림 8은 ‘오염 토양에서의 안정화와 오염물질 격리’에 관해 나타내고 있다. 이 방법들은 오염물질의 생물학적 이용가능성을 감소시킬 뿐 아니라 다른 현상으로 이동할 가능성을 감소시킨다. 일반적으로 그림 8에 열거된 작용들은 자연적으로 발생하지만 측정하는 것은 매우 어렵다. 이 방법을 이용하여 토양을 안정화시키고 정화하는 것은 특정 금속(Pb, Cr 등)에 효과적이다. 그렇기 때문에 특히 무기화합물 오염 토양을 안정화시키는데 이 방법이 실제적으로 이용되고 있다. Phytostabilization에 관련된 세부 기술에는 humification, lignification, irreversible binding 등이 있으며 그에 대한 자세한 설명은 다음과 같다.

(1) 부식화 (Humification)

오염물질과 토양 부식을 혼합하여 오염물질의 생물학적 유효도 (bioavailability)를 낮추는 방법이다. 부식화 됨에 따라 토양 내에 존재하는 생물학적으로 이용 가능한 유해물질을 토양 부식 내에 강하게 결합시켜 이용가능하지 않은 형태로 만드는 과정이다.

(2) 목질화 (Lignification)

독성물질을 식물 세포벽에 가두어 세포벽 구성물질로 만들어버리는 방법이다.

(3) 불가역적 흡착 (Irreversible binding : aging)

물질을 토양에 흡착시킴으로 식물이 이용하는 것을 완전히 불가능하게 만드는 방법이다. 비록 오염물질이 그대로 토양 내에 존재한다는 점에서 대중에게 혐오감을 불러일으킬 수도 있으나 일단 흡착된 물질은 거의 생물이 이용할 수 없고 지하수로의 유입도 거의 불가능하다고 보므로 인체에는 해를 미치지 않고 안전한 공법이라고 할 수 있다.

제 2 절 오염 토양의 화학적 복원기술

가. ZVI 복원기술의 연구동향

우리나라를 비롯하여 전 세계적으로 급속한 산업화에 따른 각종 화학물질의 과다소비, 무분별한 사용, 부적절한 관리 및 불법폐기 등으로 인하여 토양 및 지하수의 오염문제가 심각하게 대두되고 있다. 따라서 토양 및 지하수내에 존재하는 각종 유해 오염물질의 처리가 시급한 실정이다(최 등, 1996). 이미 선진 각국에서는 유기, 무기 오염원에 의해 오염된 토양 및 지하수의 복원 기술 연구가 활발히 진행되고 있으며, 다양한 방법들이 제안되고 있다. 토양이나 수중의 난분해성 유해화합물질의 처리를 위한 일반적인 방법으로 활성탄 흡착과 air stripping 등에 의한 물리적 처리 방법이 이용되어왔다. 그러나 기존의 처리 방법들은 오염물질의 단순한 분리공정 일 뿐 완전한 처리기술이 아니므로 추가적인 처리 공정과 오염물질의 다양성 및 난분해성, 환경내 구성물질의 불균일성 등으로 인한 막대한 처리비용으로 인한 경제적인 측면에서의 문제점을 내포하고 있다. 따라서 추가적인 처리 공정 없이 한번에 오염물질을 완전 무해화 할 수 있는 효율적인 처리기술 개발이 시급한 실정이다.

최근 들어 난분해성 유해화합물질의 완전 무해화 처리에 있어 화학적 처리기술이 부각되고 있는데, 특히 ZVI를 이용한 화학적 처리방법은 잠재성이 높은 신기술로 주목받아 활발히 연구 중에 있다. ZVI를 이용한 화학적 처리 방법은 환경 중에서 일어나는 ZVI의 산화반응으로 대상 오염물질을 환원시켜 무독화하는 방법이다. 토양과 지하수의 광범위한 오염이 인식되어 이에 대한 정화기술이 지속적으로 개발되고 있으나, 전술한 바와 같은 많은 문제점이 대두되었다. 특히, 염소계 지방족 화합물은 그 오염농도에 비하여 처리비용이 고가이므로 새로운 개념의 경제적인 처리기술의 개발이 필요하게 되었다. ZVI를 이용한 화학적 처리 방법은 혐기성 조건에서 일어나는 ZVI에 의한 화학적 환원 반응으로 오랜 잔류성을 지닌 난분해성 물질인 유기 염소계 화합물들을 효율적으로 탈 염소화 하는데 효과적인 것으로 알려지면서 활발한 연구가 시작되어 근래에는 니트로기가 결합된 방향족 화합물의 완전 분해를 위한 화학적 변환물로의 전환에도 효과적인 것으로 나타나있다(배, 2000). 흔히 환경에서 접하게 되는 대표적인 난

분해성 오염물질로는 유기용매 및 세정폐수로 많이 사용되는 유기 염소계 화합물(Chlorinated Organic Compounds; COCs)과 제초제, 살충제 및 화약 등으로 사용되는 니트로기가 결합된 방향족 화합물(Nitro Aromatic Compounds; NACs)을 들 수 있다. 이러한 오염물질들은 생물학적 처리법 등으로는 처리가 곤란한 맹독성 물질로서 토양이나 수중에 장기간 잔류하여 쉽게 분해가 되지 않으며 돌연변이성, 발암성 등의 인체 유해성을 지니고 있을 뿐만 아니라 니트로 방향족 화합물은 니트로기로 인한 폭발성도 지니고 있다. 특히 화학 공장부지나 군사기지 등의 토양 및 지하수가 이러한 물질들로 인한 오염 가능성이 높다. 1980년 후반부터 환원상태의 유기 염소계 화합물(COCs)과 반응성이 있는 ZVI를 포함한 반응벽체를 설치하고 자연적인 지하수의 흐름으로 지하수내 오염물질들을 독성이 낮은 물질로 환원시키는 투수성 반응벽체(Permeable reactive barrier; PRB)에 대하여 많은 연구와 실용화가 진행되고 있다. 또한, 염소계 화합물 이외에도 환원성이 강한 니트로 방향족 화합물(NACs), 질산성 질소, 방사능 물질에 이르기까지 다양한 오염물질이 ZVI에 의하여 환원되며 그 환원속도 또한 매우 빠른 것으로 보고되고 있다(최 등, 1999b).

제 3 절 오염 토양의 물리적 복원기술

가. 공기 파쇄 (Pneumatic Fracturing)

In situ 기술로 기존의 토양결리를 확장하거나 새로운 결리를 생성케하는 기술로 Pneumatic Fracturing(PF), Blast-enhanced Fracturing, Lasagna™ 기술이 있다. 1992년도 EPA가 주관하여 실증시험을 마친 PF 기술은 현재 1개 회사가 특허를 가지고 있으며 실증시험에서 효과적인 진공반경을 약 3배정도 증가시켰으며 처리량도 굴토와 비교시 약 25배 정도로 증가시킨다는 것을 증명하였다. 그리고 DOE가 Tinker AFB에 적용하였을 때 타 기술과 비교시 약 15배정도 처리 효율이 높았다. 처리 방법은 오염토양에 파쇄관정을 판 다음 패커(Packer)를 이용해서 60cm 간격으로 파쇄대를 만들기 위하여 약 20초 동안 10,300 mmHg 이하의 압력을 반복적으로 가하면서 대상 깊이내에서 복원을 실시한다. 일반 작업시 1일 15-25개 정도의 토양내 결리를 생성하며 결리의 반경은 4 내지 6 미터였으며 처리 깊이는 15 내지 30미터 정도다. 처리대상은 오염토양 물리성 개선-미사, 점토층 및 저반 균열 증가, 통기성 개선이며, 오염물질의 분포와 깊이, 넓이, 농도, 토양 구조와 특성 (유기물함량, 강성, 투수성, 수분보유능, 수분함량 등)이 영향인자이다.

현재 환경분야에 작용하는 파쇄기술은 물을 사용하거나 공기를 주입하는 두가지 기술이 있다. 이 두가지 중 어느 기술을 사용할 것인가는 1) 토양구조

와 압력장(Stress field), 2) 단단한 물질에 균열을 생성해야 할 필요성, 3) 목표 깊이, 4)적정 지역영향, 5)오염물질의 특성, 6)지하수위 등에 의해 결정한다. 그러나 물을 이용한 파쇄의 경우 토양내 잔존하는 오염물질이 수분에 의해 확산될 가능성이 높아 가급적이면 공기압력을 이용하는 PF기술을 사용하는 것이 바람직하다.

제 4 절 오염 농업용수 및 지표수의 복원

가. Push- Pull Test

단공 push-pull 시험 방법은 대수층 지하수의 미생물의 물질대사 활동도를 현장에서 결정하기 위해서 제안되었다. 이 방법은 시험용액을 지하수 관정을 통하여 대수층 포화대로 펄스 형태로 주입 하는 'push'과정과 같은 관정으로부터 시험용액/지하수의 혼합물을 추출하다 'pull'과정으로 구성된다. 시험용액은 추적자와 특정한 미생물 활동을 조사하기 위해 선택된 한 개 또는 그 이상의 반응성 용질을 포함한다. 주입상태 동안에 시험용액은 대수층 관정으로부터 방사상으로 흘러나간다. 대수층에서 시험용액의 생물학적 반응 물질은 미생물 군집의 다양한 소화생성물로 바뀐다. 추출상태 동안에 지하수 흐름은 반대로 되며, 용질의 농도가 측정된다. 시험동안 소비된 반응물과 생성된 생성물의 농도이력곡선을 이용하여 반응속도를 구한다. 한 예로 유류로 오염된 지역의 대수층에서 시험을 수행하면 호기성 호흡과, 탈질작용, 황산염 환원, 메탄생성의 속도를 구할 수 있다.

나. Partitioning Interwell Tracer Test (PITT)

관정간 분배추적자 시험(PITT)은 지표면 아래에서 잔류(residual) DNAPL의 위치와 양을 결정하는 시험 방법이다. PITT의 개념은 지층에서 원유의 포화정도를 측정하기위한 석유탐사에서 기인했다. PITT는 추적자로 알려진 화학 혼합물을 한 개이상의 관정에서 주입하는 것을 포함한다. 추적자는 기체 또는 용질일 수 있기 때문에, PITT는 통기대와 포화대 모두에서 적용가능하다. 주입된 추적자는 다른 관정에서 추출되고 다양한 화합물의 농도는 이동가능한 가스분석기(gas chromatograph)로 분석된다.

추출정에서 측정된 각각의 추적자의 상대적인 농도는 관정사이에 존재하는 DNAPL의 위치와 양에 대한 정보를 제공한다. 어떠한 화합물 추적자는 DNAPL대를 통과해도 지연(retardation)되지 않는데, 이들은 비분배성(non-partitioning) 또는 보존성(conservative) 추적자로 알려져 있다. 다른 추적자는 DNAPL에 의해서 지연되는데 이들은 분배(partitioning) 또는 비반응성

(nonconservative) 추적자이다. 추출정에서 측정되는 추적자 농도가 차이를 보이지 않으면 DNAPL이 존재하는 않는 것이며, 차이를 보이면 존재하는 것이다. 추적자 사이의 농도의 차이를 측정하여 DNAPL의 양을 계산한다. PITT는 얼마나 많은 DNAPL이 존재하는지 정확하게 측정할 수 있는 유일한 기술로써 10톤의 물에 3L이상의 TCE가 있으면 확인이 가능하다. PITT는 오염정화과정에도 효율적으로 이용될 수 있다. 정화작업 전후에 PITT를 수행하면 제거되는 DNAPL 양을 알 수 있다.

제 7 장 참고문헌

- 공동수, 정원화, 전선옥, 1999. 생활형 및 생육환경에 따른 대형수생식물의 생산성과 영양물질 제거능
- 공동수, 천세억, 류재근, 1996. 대형수생식물 및 부착조류를 이용한 호수질정화 및 수확물의 재이용. 한·일 지방간 생태공학적인 수질개선 공법에 관한 심포지움, 강원대학교 환경연구소, pp.115-154.
- 공동수, 천세억. 1999. 인공수로내 사상성 부착조류의 증식속도 및 영양물질 제거능. 한국육수학회지, 32: 217-232.
- 구영본, (1998) 포플러를 이용한 쓰레기 매립지의 녹화 피복 및 오염물질 정화, 제1회 식물을 이용한 환경복원기술 워크숍 - Phytoremediation - 논문집, 한국과학기술연구원, pp. 49-58
- 국립환경연구원. 1996. 정책결정자를 위한 부영양화 관리방안. 국립환경연구원.
- 권순국, 1998, 우리나라 비점원 수질오염 관리의 문제점과 개선방안, 대한환경공학회지 20(11), pp. 1497~1510
- 권오길, 이상준, 박갑만. 1986. 의암호의 패류에 관한 연구(6). 한국육수학회지 19: 51-56.
- 권오길, 박갑만. 1985. 의암호 패류에 관한 연구(5). 한국육수학회지 18: 27-38.
- 권오길, 이준상, 박갑만. 1987. 의암호 패류에 관한 연구(7). 한국육수학회지 20: 30-39.
- 권오길. 1984. 의암호 패류에 관한 연구(4). 한국육수학회지 17: 51-56.
- 길봉섭. 1976. 전라북도산 담수패류의 분포와 현존량. 한국육수학회지 9: 14-20.
- 김규식, (1980) 토양중 중금속의 생물학적 제거방법 시험, 농업기술연구소보, 37-50
- 김덕만. 1969. 담수산 패류에 관한 생태학적 연구. 한국육수학회지 2: 29-34.
- 김맹기, 김종원, 이학영. 1992. 양산천의 부착조류군집에 대한 연구. 한국생태학회지 7:158-169.
- 김범철·김재옥·전만식·황순진. 1999. 소양호의 동·식물플랑크톤의 계절변동. 한국육수학회지 32: 127-134.
- 김범철·최광순·김철구·이유희·김동섭·박제철. 1998. 소양호의 DOC와 POC의 분포. 한국육수학회지 31:17-24.
- 김을배. 1978. 천지천산 부착조류의 현존량과 그 회전속도에 대하여. 한국육수학회지 8:1-6.
- 김의식·손광수·지해성·명남진·백운화. 1996. 동물플랑크톤 섭식에 의한 인공 연못의 조류제거. 한국육수학회지. 29(1): 65-70.
- 김정규, (1994) 자연정화기능과 환경오염물질 처리, 자연자원환경연구, 2:29-48
- 김정규, (1998) 중금속 오염토양의 식물정화, 제1회 식물을 이용한 환경복원기술 워크숍 - Phytoremediation - 논문집, 한국과학기술연구원, pp. 29-48
- 김정규, (1999) 유해물질 오염지역 토양복원에 관한 국내외 연구동향, 농촌진흥청 특정연구과제 보고서, p.170
- 김정규, 이상환, (1997) 오염토양의 식물학적 정화기술, 자연자원연구, 5:43-63
- 김정규, 임수길, 이상환, 이창호, 정창윤 (1999) 휴·폐광지역 오염토양의 phytoremediation을 위한 식물자원 검색, 한국환경농학회지, 18(1):29-35, 1999

- 김진택, 박승우, 서승덕, 1993, 관개용 저수지의 퇴사량과 유역 유사량 추정식, 한국농공학회지 35(4), pp.104~115
- 김태철외 3인, 1996. 담수호의 침전량과 분포예측에 관한 연구, 한국농공학회지 38(2), pp.97~107
- 농림부·농어촌진흥공사, 1995, 농업용수 수질조사 보고서, pp. 409~433
- 농림부·농어촌진흥공사, 1997, 농업용수 수질개선대책수립 수질실태조사 결과보고서, pp.660~674
- 농림부·농어촌진흥공사, 1997, 농업용수 수질조사 시험사업보고서, pp.11~271
- 농림부·농어촌진흥공사, 1998, 농업용수 수질조사 보고서, pp.20-35
- 농림부·농어촌진흥공사, 1998, 농업용수 수질조사 시험사업보고서, pp.64~74
- 민복기, (1997) Construction of cadmium tolerant transgenic plant for phytoextraction. 고려대학교 박사학위 논문
- 박병훈, 장정렬, 권순규, 1998, 농업용 저수지의 수질개선방안에 관한 연구, 한국농공학회 학술발표회 발표논문집, pp.500~507
- 박충현, 박희경, 현인환 (1996). "21세기 물 수요를 대비한 종합수질 관리방안." 96년 세계 물의 날 기념 심포지엄, pp. 71~119.
- 배상근 (1996). "지하수의 개발과 보전의 문제점 사례." 한국수자원학회지, 한국수자원학회, 제29권, 제6호.
- 배우근. 1999. 21세기 토양환경관리를 위한 발전방향 symposium. 국립환경연구원, 환경부, 한국토양환경학회, 대한지하수환경학회.
- 손재권, 구자웅, 최진규, 1997, 저수지 준설대상 토양의 이화학적 특성, 한국농공학회지 39(3), pp.96~107
- 손재권, 최진규, 구자웅, 1998, 준설토를 이용한 작물재배 시험연구, 한국농공학회지 40(2), pp.159~170
- 신재기, 조경제. 1998. 대정천에서 부작조류의 1차 생산성. 한국육수학회지 31:294-302.
- 양재의, 박창진, 이해익, 김정제. 1997. 황산화수피를 이용한 중금속 흡착제 개발. 한국환경농학회 농업환경심포지움. p.28, 농업과학기술원, 한국환경농학회
- 양재의, 신용건, 김정제. 1993. 금속-리간드 착염형성에 의한 중금속 제거 방법에 관한 연구: 시간의 영향. 한국환경농학회지 12:51-57.
- 양재의, 신용건, 김정제. 1993. 금속-리간드 착염형성에 의한 중금속 제거 방법에 관한 연구: 중금속 농도, pH 및 온도의 효과. 한국토양비료학회지 26:37-42.
- 양재의, 한 대성, 신용건. 1992. 유기리간드가 Paraquat의 약해에 미치는 영향. 한국 환경농학회지 11:235-242.
- 양재의. 1999. 폐금속광산 토양오염 정밀조사. 정선군 임계면 동명, 세우광산, 환경부.
- 유종생. 1976. 한국패류도감. 196pp. 일지사.
- 유희정, 김시원, 1976, 저수지의 퇴사에 관한 연구, 한국농공학회지 9(2), pp.67~75.
- 윤재한, 한상욱, 1972, 퇴사로 인한 저수지의 내용적 감소에 관한 조사연구, 한국농공학회지 14(3), pp.65~72.
- 윤춘경, (1998) 인공습지의 농촌지역 오수정화시설에 적용 가능성 연구, 제1회 식물을 이용한 환경복원기술 워크숍 - Phytoremediation - 논문집, 한국과학기술연구원, pp. 59-76
- 이길철, 이홍재, 이민효, 김성수, 김동호, 김상돈, (1992) 오염토양의 정화방법에 관한 연구

- (I)- 식물에 의한 정화방법 연구, 국립환경연구원보, 14:231-254
- 이봉훈, 박창언, 박승우, 1993, 2차원 유사운송모형을 이용한 저수지 퇴적분포유형의 추적, 한국농공학회지 35(1), pp.50~58
- 이상환, (1997) 연화광산지역의 식물체 및 토양 중 중금속분포와 썩의 토양 정화식물로서의 가치평가, 고려대학교 석사학위 논문
- 이정호, 김형재. 1996. 낙동강 수계 댐호의 부착규조 및 영양단계 평가. 환경생물학회지 14:18-28.
- 이창구, 유한열, 고재균, 1971, 호남지방의 저수지 용량과 퇴사에 관한 연구
- 이춘구, 송용규. 1974. 가무락 *Cyclina sinensis*의 패각성장에 관한 연구. 한국육수학회지 7: 71-76.
- 이춘구. 1976. 빗죽이의 패각성장에 관한 연구. 한국육수학회지 9: 45-48.
- 임수길, 김정규, 김동엽, (1996) 유용식물을 이용한 오염토양 정화기술 개발, 제1회 농업과학심포지움 21세기 농업과학연구의 발전방향, 교육부 농업과학심사평가위원회, 236-241
- 장윤영, (1998) Modeling phytoremediation of hydrocarbon contaminated soils, 제1회 식물을 이용한 환경복원기술 워크숍 - Phytoremediation - 논문집, 한국과학기술연구원, pp. 77-86
- 장정렬, 박병훈, 권순국, 1999, 저수지내 침전지가 수질개선에 미치는 영향, 한국농공학회 학술발표회 발표논문집, pp.657~662
- 정기채, 김복진, 한상국, (1993) 아연광산 인근지역 야생식물 중의 중금속 함량 조사, 한국환경농학회지, 12(2):105-111
- 정연태 등. 1996. 수질오염 완정을 위한 기법 개발(I). 부착조류 군체화에 미치는 기질특이성 연구. 환경생물학회지 14:95-111.
- 정하익, 이용수 등, 오염지반 및 지하수 정화기술에 관한 연구, 한국건설기술연구원, 건기연 94-GE-113-1, 215p., (1995)
- 정하익., 분별기법과 동전기 동법에 의한 오염지반 정화 방안, 한국건설기술환경연구원, 건설기술정보, 통권 108호, pp. 33-34, (1992)
- 조경제. 1994. 인공기질을 이용한 부착조류 조사. 한국육수학회지 27:47-57.
- 조남훈, (1999) 배양액 중의 황 수준이 썩의 중금속 흡수와 thiol group의 체내 수준변화에 미치는 영향, 고려대학교 석사학위논문, pp. 1-46
- 최기철. 1971. 대합과 가무락의 종패증산을 위한 생태학적 연구. 한국육수학회지 4: 9-20.
- 최기철·최신석·신창남. 1982. 민물담치 생태연구보고서. 산업기지가발공사.
- 최신석. 1976. 대합(*Meretrix lusoria*)의 인공방란 및 치패사육에 관한 연구. 한국육수학회지 9: 7-14.
- 최의소, 조광명, 1997, 환경공학, 청문각, pp.171~172
- 최중대 (1996). “강원도 농촌유역의 지하수 수질과 하천수질.” 한국농공학회 학술발표회 논문집, 한국농공학회.
- 최중대 등 (1993). “비점원 오염의 문제점과 관리방법.” 수공학 연구발표회 논문집, 한국수문학회지, 제35회, pp. 509~517.
- 최중대, 양재의, 김도환, 최병용, 최경진, 박지성 (1999). “북한강 수계 농업소유역의 수질 변화 모니터링”, 1999년도 한국농공학회 학술발표회 논문집 p.695-700.
- 최중대, 이찬만, 최예환 (1999). “토지이용이 농업소유역에 미치는 영향”, 한국수자원학회

- 논문집 32(4):501-510.
- 최중대, 장석오, 김도환, 최병용, 최경진, 박지성, 유순호 (1999). "북한강 수계 충적평야의 지하수 수질 모니터링 연구", 1999년도 한국농공학회 학술발표회 논문집 p.747-752.
- 환경부 (1995). 비점오염원 조사연구사업 보고서.
- 환경부 (1995). 수질오염 공정시험방법. 성문기술.
- 황순진, 공동수. 1999. 습지의 인 Sink 기능에 영향을 미치는 생물학적 요인들. 한국육수학회지 32:79-91.
- Acar, Y. B., "Principles of electrokinetic remediation," *Environmental science and technology*, 29., (1993)
- Adriano, D.C., J.-M. Bollag, W.T. Frankenberger Jr., and R.C. Sims. (eds) 1999. *Bioremediation of contaminated soils*. No. 37, ASA, CSSA, and SSSA Madison, WI.
- Ahn, T.S. and D.S. Kong, 1998. Application of ecotechnology for nutrients removal. p. 209-216. In C.H. Chou and K.T. Shao (ed.) *Frontiers in Biology: The challenges of Biodiversity, Biotechnology and Sustainable Agriculture*, International Union of Biological Society.
- Aizaki, M. 1978. Seasonal changes in standing crop and production of periphyton in the Tamagawa River. *Jap. J. Ecol.* 28:123-134.
- Aizaki, M. 1979. Growth rate of microorganisms in a periphyton community. *Jap. J. Limnol.* 40:10-19.
- Aizaki, M. 1980. Changes in standing crop and photosynthetic rate attendant on the film development of periphyton in a shallow eutrophic river. *Jap. J. Limnol.* 41: 225-234.
- Albert T. Yeung "Electro-kinetic Flow Processes in Porous Media and Their Applications", (1994)
- APHA-AWWA-WPCF. 1989. *Standard Methods for the Examination of Water*, 17th ED.
- Athmer, C. J. et al., 1996, Large Scale Field Test of Lasagna Process, Remediation Technologies Development Forum Topical Report, DOE/METC/31185-5390, DE97002156.
- Bachman, L.J. (1984). "The Columbia Aquifer of the Eastern Shore of Maryland." Part I: Hydrology, Maryland Geological Survey, Report of Investigations No. 40, 34pp.
- Baker, A.J.M. and Brooks, R.R., (1989) Terrestrial Higher Plants which Hyperaccumulate Metallic Elements - A Review of their Distribution, Ecology and Phytochemistry, *Biorecovery*, 1:81-126
- Barber, S.A. 1995. *Soil Nutrient Bioavailability*. Wiley, N.Y.
- Bauman, A., (1985) Das verhalten von zinksalzen gegen pflanzen und im boden. *Landwirtschaftliche Versuchsstation*, 31:1-53
- Bedell, G.W., (1992) *The World & I*, 12:260-63
- Ben Urbanas, Peter Stahre, 1993, Stormwater best management practices and detention for water quality, drainage, and CSO management, PTR Prentice, Englewood Cliffs, New Jersey, pp.362-364
- Bendorf, J. 1987. Food web manipulation with nutrient control: A useful strategy in

- lake restoration? *Schweiz. Z. Hydrol.* 49:237-248.
- Bendorf, J., H. Kneschke, K. Kossatz, and E. Penz. 1984. Manipulation of the pelagic food web stocking with predacious fish. *Int. Rev. Gesam. Hydrobiol.* 69: 407-428.
- Blowes, D.W., R.W. Puls, R.A. Bennett, R.W. Gillham, and C.J. Ptacek. 1999. *Agronomy Abstracts* p. 215, ASA, CSSA, SSSA, Madison, WI.
- Bothwell, 1985. Phosphate limitation of lotic periphyton growth rates: an intersite comparison using continuous-flow troughs(Thompson River system, British Columbia). *Limnol. Oceanogr.* 30:527-542.
- Byers, B.G., (1936) Selenium occurrence in certain soils in the United States, with a discussion of related topics. Second report. US Dept. Agr. Tech. Bull. 530:1-78
- Byers, H.G., (1935) Selenium occurrence in certain soils in the United States, with a discussion of related topics. US Dept. Agr. Tech. Bull. 482:1-47
- California Base Closure Environmental Committee (CBCEC), 1994. Treatment Technologies Applications Matrix for Base Closure Activities, Revision 1,
- Caron, D.A. 1983. Technique for enumeration of heterotrophic and phototrophic nanoplankton, using epifluorescent microscopy, and comparison with other procedures. *Appl. Env. Microb.* 46:491-498.
- Carpenter, S.R. (ed.) 1988. Complex interactions in lake communities. Springer-Verlag, New York. 283pp.
- Carpenter, S.R., J.F. Kitchell, and J.R. Hodgson. 1985. Cascading trophic interactions and lake productivity. *Bioscience* 35:634-639.
- Carpenter, S.R., J.F. Kitchell, J.R. Hodgson, P.A. Cochran, J.J. Elser, M.M. Elser, D.M. Lodge, D. Kretchmer, X. He, and C.N. von Ende. 1987. Regulation of lake primary productivity by food web structure. *Ecology* 68:1863-1876.
- Carrick, H.J., G. Fahnenstiel, E.F. Stoermer, and R.G. Wetzel. 1991. The importance of zooplankton-protozoan trophic couplings in Lake Michigan. *Limnol. Oceanogr.* 36: 1335-1345.
- Catherine M.P. 1990. Nutrient spatial heterogeneity: Effects on community structure, physiogenomy, and diversity of stream algae. *Ecology* 71:905-920.
- Chaney, R.L., (1983) Plant uptake of inorganic waste. in: Land treatment of hazardous wastes (J.E.Parr, P.B. Marsh, J.M. Kla eds.), pp. 50-60, Park Ridge: Noyes Data Corp.
- Chappell, J., (1997) Phytoremediation of TCE using Populus, Status report prepared for the U.S. EPA Technology InnovationOffice under a National Network of Environmental Management Studies Fellowship, pp. 1-47
- Choi, J.S. and J. Chung. 1990. An assesment of water quality by epilithic diatoms of Nachun water system. *Kor. J. Phycol.* 5:173-191.
- Cotter-Howells, J.D., Caporn, S., (1996) Remediation of contaminated land by formation of heavy metal phosphates, *Appl. Geochem.*, 11:335-342
- Ebbs, S.D., Lasat, M.N., Brady, D.J., Cornish, J., Gorden, R., and Kochian, L.V., (1997) Phytoextraction of cadmium and zinc from a contaminated soil., *J. Environ. Qual.* 26:1424-1430

- Elser, J.J., H.T. Carney, and C.R. Goldman. 1990. The zooplankton-phytoplankton interface in lakes of contrasting trophic status: an experimental comparison. *Hydrobiol.* 200/201: 69-82.
- EPA (1989). "Nonpoint Sources Agenda for the Future." pp2.
- EPA (1990). "RCWP: Rural Clean Water Program." EPA440/4-90-012. Office of Water (WH-553).
- EPA (1998) Permeable Reactive Barrier, EPA/600/R-98/125
- EPA RREL; series includes Technology Evaluation, EPA/540/R-93/509; Technology Demonstration Summary, EPA/540/SR-93/509; Demonstration Bulletin, EPA/540/MR-93/509; and Applications Analysis, EPA/540/AR-93/509.
- EPA, 1993. "Pneumatic Fracturing Increases VOC Extractor Rate," Tech Trends, EPA Report EPA/542/N-93/010:
- EPA, 1993. "Pneumatic Fracturing Increases VOC Extractor Rate," Tech Trends, EPA Report, EPA/542/N-93/010.
- EPA, 1993. Accutech Pneumatic Fracturing Extraction and Hot Gas Injection, Phase I, EPA, 1993. Accutech Pneumatic Fracturing Extraction and Hot Gas Injection, Phase I, EPA RREL; series includes Technology Evaluation, EPA/540/R-93/509; Technology Demonstration Summary, EPA/540/SR-93/509; and Applications Analysis, EPA/540/AR-93/509.
- EPA, 1995. In Situ Remediation Technology Status Report: Hydraulic and Pneumatic Fracturing, EPA/542/K-94/005.
- EPA, 1996. Lasagna™ Public-Private Partnership, EPA Report EPA/542/F-96/010A.
- EPA, 1997. Analysis of Selected Enhancements for Soil Vapor Extraction, EPA OSWER, EPA/542/R-97/007.
- EPA, Technology Profiles, "The Superfund Innovative Technology Evaluation Program", (1989)
- Fahnenstiel, G. and H.J. Carrick. 1992. Phototrophic picoplankton in Lakes Huron and Michigan: Abundance, distribution, composition, and contribution to biomass and production. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 49: 379-388.
- Farago, M.E., Clark, A.J., and Pitt, M.J., (1975) The chemistry of plants which accumulate metals, *Coordination Chemistry Reviews*, 16:1-8
- Federal Remediation Technologies Roundtable, 1997. Remediation Case Studies: Bioremediation and Vitrification, EPA/542/R-97/008.
- Fendorf, S.E., B.W. Wielinga, E.A. Rochette, and R.F. Rosenzweig. 1999. Chemical and biologically mediated redox transformation of arsenic. *Agronomy Abstracts* p. 214, ASA, CSSA, SSSA, Madison, WI.
- Ferro, A.M., Sims, R.C., Bugbee, B., (1994) *J. Environ. Qual.* 23(2):272-278
- Flathman, P.E., and Lanza, G.R., (1999) Phytoremediation technology, in the proceedings of IBC's 4th Annual International Conference on Phytoremediation, Toronto, Canada, June 23-25
- Gatliff, E.G., (1994) *Remediation Summer*:343-52
- Glass, D.J., - D. Glass Associates, Inc. (1999) The international phytoremediation market and where it's going, in the proceedings of IBC's 4th Annual

- International Conference on Phytoremediation, Toronto, Canada, June 23-25
- Gliwica, Z.M. 1990. Why do cladoceran fail to control algal blooms? *Hydrobiol.* 200/201: 83-97.
- Gouin, F.R., Flamino, P., (1988) "Sludge Tree Farm", University of Maryland, College of Agriculture, College Park, Maryland
- Gude, H. 1988. Direct and indirect influences of crustacean zooplankton on bacterioplankton of Lake Constance. *Hydrobiol.* 159:63-73.
- Hamilton, P.A., Shedlock R.J. and Phillips P.J. (1989). "Groundwater Quality Assessment of the Delmarva Peninsula." Delawaer, Maryland and Virginia - Analysis of Available Water Quality Data Through 1987, US Geological Survey Open File Report 89~34. 71pp.
- Heath, R.T., G.L. Fahnenstiel, W.G. Gardner, J.F. Cavaletto, and S.-J. Hwang. 1995. Ecosystem-level effects of zebra mussel (*Dreissena polymorpha*): An enclosure experiment in Saginaw Bay, Lake Huron. *J. Great Lakes Res.* 21(4): 501-156.
- Horner R.R. and E.B. Welch. 1981. Stream periphyton development in relation to current velocity and nutrients. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 38:449-457.
- Hsu, M.S., et al. (1993) *Compost Science & Utilization* 1(4):36-48
- Huang, J.W. and Cunningham, S.D., (1996) Lead phytoextraction: Species variation in lead uptake and translocation., *New Phytol.* 134:75-84
- Hunt, M.L., B.A. Manning, S.R. Qiu, M.J. Roberson and J.A. Yarmoff. 1999. Sorption and oxidation of arsenic (III) on xerOvalent iron. *Agronomy Abstracts* p. 214, ASA, CSSA, SSSA, Madison, WI.
- Hwang, S.-J., A.D. Steinman, and K.E. Havens. 1998. Phosphorus uptake kinetics in a large shallow subtropical lake. *Freshwater Biology* 40:729-745.
- Hwang, S.-J. 1995. Carbon dynamics of plankton communities in nearshore and offshore Lake Erie: the significance of the microbial loop for higher trophic levels. Ph.D. Dissertation. Kent State Univ. Kent, Ohio, USA.
- Hwang, S.-J. 1996. Effects of zebra mussel (*Dreissena polymorpha* Pallas): on phytoplankton and bacterioplankton: Evidence for size-selective grazing. *Kor. J. Limnol.* 29(4): 363-378.
- Hwang, S.-J. and R.T. Heath. 1997. The distribution of protozoa across a trophic gradient, factors controlling their abundance and importance in the plankton food web. *J. Plankton Res.* 19: 491-518.
- Hwang, S.-J. and R.T. Heath. 1999. Zooplankton bacterivory at coastal and offshore sites of Lake Erie. *J. Plankton res.* 21: 699-719.
- Hydraulic and Pneumatic Fracturing at the U.S. Department of Energy's Portsmouth Gaseous Diffusion Plant, Ohio; Department of Defense; and Commercial Sites.
- Jeffery Dee Holler, 1989, Storm water detention Basin Nutrient Removal Efficiency, *Journal of Water Resources Planning and Management* Vol. 115(1), pp.52~63
- Jeong, H. and B. Kang, "Removal of lead from contaminated Korean mirine clay by electrokinetic remediation technology," *Geoenvironmental Engineering*, pp. 423-430 (1997)
- Jordan, E. and J. Valiela. 1982. A nitrogen budget of the ribbed mussel, *Geukensia*

- demissa, and its significance in nitrogen flow in a new England salt marsh. *Limnol. Oceanogr.* 27: 75-90.
- Kelly, P.C., Brooks, R.R., Dilli, S. and Jaffré, T., (1975) Preliminary observations on the ecology and plant chemistry of some nickel-accumulating plants from New Caledonia. *Proceedings of the Royal Society of London Section B*, 189:69-80
- Kerfoot, W.C. and A. Sih. 1987. *Predation: direct and indirect impacts on aquatic communities*. 386pp. University Press of New England, Hanover.
- Kersten, W.J., Brooks, R.R., Reeves, R.D. and Jaffré, T. (1980) Nature of nickel complexes in *Psychotria douarrei* and other nickel-accumulating plants, *Phytochemistry*, 19:1963-1965
- Khasawneh, F.E. et. al. (eds.) 1986. *The role of phosphorus in agriculture*. Soil Sci. Soc. Am. Madison, WI.
- Kong, D., S.U. Cheon, W.H. Jung, and J.K. Ryu. 1999. Ecotechnological approach for water quality improvement in the reservoir Paldang. *Int. Sympo. Dev. Wat. Qual. Renov. Sys.* NIER, JICA, KOICA. p.97-113.
- Kull, D., (1995) M.S. Thesis, University of Iowa
- Lee, J., Reeves, R.D., Brooks, R.R. and Jaffré, T., (1997) Isolation and identification of a citrate complex of nickel-accumulating plants, *Phytochemistry*, 16:1503-1505
- Lee, J., Reeves, R.D., Brooks, R.R. and Jaffré, T., (1998) The relationship between nickel and citric acid in some nickel-accumulating plants, *Phytochemistry*, 17:1033-1035
- Licht, L. A., (1990) Ph.D. Dissertation, University of Iowa
- Licht, L.A., Marinko, A, Macarol, B., (1995) *Proceedings of the Second International Conference on Energy and Environment: Transitions in East Central Europe*, Prague, Czech Republic, Energy & Environmental Research Center, University of North Dakota, Grand Forks, ND, November
- Lindsay, W.L. 1979. *Chemical equilibria in soils*. John Wiley & Sons, N.Y.
- Ludyanskiy, M.L., D. McDonald, and D. MacNeill. 1993. Impact of the zebra mussel, a bivalve invader. *BioScience* 43: 533-544.
- Lynch, M. 1979. Predation, competition and zooplankton community structure. *Limnol. Oceanogr.* 24:253-272.
- Lynch, M. and J. Shapiro. 1981. Predation, enrichment and phytoplankton community structure. *Limnol. Oceanogr.* 26:86-102.
- Madison, M., Licht, L.A., Wilson, D. (1994) *Proceedings of the 87th Meeting of the Air & Waste Management Association; AWMA: Cincinnati, OH, June*
- Madison, M.F., Licht, L.A. (1991) *Proceedings of the American Society of Agricultural Engineers, ASAE: Albuquerque, NM, Dec.*
- Magette, W. L. (1989). "Citizen's Guide to Environmental Terminology." Cooperative Extension Service, University of Maryland, Water Resources 18.
- Magette, W.L. (1990). "Water Quality / Land Use. IN: *Water Issues in the Middle Atlantic States*, AES and CES of the University of Maryland System and USDA ARS Beltsville, Maryland." A Symposium Paper held in NOV. 1, 1990, Calvert Holiday Inn, Beltsville, Maryland.

- Magette, W.L. (1992). "Indian Town BMP Demonstration Farm Project." Department of Agricultural Engineering, University of Maryland, College Park, Maryland, USA 20742.
- Magette, W.L., Ifft T.H., Wood J.D., Weismiller R.A. and Lessley B. V. (1989). "Indiantown Best Management Practices Demonstration Farm: Summary of Hydrologic and Water Quality Monitoring 1986-1988." Unpublished Report to the Maryland Department of Agriculture. Agricultural Engineering Department, University of Maryland. MD. USA.
- Martin, J.H. and E.L. Mills. 1996. Clearance rates and filtering activity of zebra mussel (*Dreissena polymorpha*): implications for freshwater lakes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 54: 249-255.
- McFarlane, C., Pflieger, T., Fletcher, (1990) *J. Environ. Toxicol. Chem.*, 9:512-21
- McQueen, D.J., J.R. Post, and E.L. Mills. 1986. Trophic relationships in freshwater pelagic ecosystems. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 38: 458-463.
- McQueen, D.J., M.R.S. Johannes, and J.R. Post. 1989. Bottom-up and top-down impacts on freshwater pelagic community structure. *Ecol. Monogr.* 59:289-309.
- Meals, D.W. (1990). "LaPlatte River Watershed Water Quality Monitoring and Analysis Program - Year 11." Program Report No. 12, Comprehensive Final Report, Vermont Water Resources Research Center, University of Vermont.
- Miller, R. R., 1996. Artificially-Induced or Blast-Enhanced Fracturing, Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Technology Overview Report TO-96-01.
- Minguzzi, C. and Vergnano, O., (1948) Il contenuto di nichel nelle ceneri di *Alyssum bertolonii* Desv. *Atti della Societa Toscana di Scienze Natruali, Memorie Serie A55:49-77*, cited from Salt, S.E., The researcher's perspective - progress and bottlenecks, 6/23-25/1999, Proceedings of IBC's 4th Annual International Conference on Phytoremediation, Toronto, Canada,
- Morrison, R.S., Brooks, R.R., Reeves, R.D., Malaisse, F., Horowitz, P., Aronson, M. and Merram, G., (1981) The diverse chemical forms of heavy metals in tissue extracts of some metallophytes from Shaba Province, Zaire, *Phytochemistry*, 20:455-458
- Nair, D.R. et al., (1993) *J. Environ. Eng.* 119(5):842-54
- Nalepa, T.F. and D.W. Schloesser. 1993. Zebra mussels- biology, impacts, and control (Eds). 810pp. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Nicholls, K.H. and G.J. Hopkins. 1993. Recent changes in Lake Erie (North shore) phytoplankton: cumulative impacts of phosphorus loading reductions and the zebra mussel introduction. *J. Great Lakes Res.* 19: 637-647.
- Okada, M. and R. Sudo. 1984. Submerged filter streams as applied to gray water treatment. *Res. Rep. Natl. Environ. Stud.* 55.
- Ortiz, D.F., Ruscitti, T., McCue, K.F., and Ow, D.W., (1995) Transport of metal-binding peptides by HMT1, a fission yeast ABC-type vacuolar membrane protein, *J. Bio. Chem.*, 270:4721-4728
- Pace, M.L., G.B. McManus, and S.E.G. Findley. 1990. Planktonic community structure determines the fate of bacterial production in lakes. *Limnol. Oceanogr.*

35:795-808.

- Park, Y.H. (1994) Management practices of inactive and abandoned metalliferous mine area in Korea. Korean Environment Technology & Research, KETRI/1994/RE-14, 588 p.
- Parker, D.R., W.Q. Norvell, and R.L. Chaney. 1995. GEOCHEM-PC: A chemical speciation program for IBM and compatible personal computers. In Loeppert, R.H. (eds.) Chemical equilibria and reaction models. Chapter 13. SSSA, Madison, WI.
- Pechen-Finenko, V.A. 1993. Filtration rates of mussels in Sevastopol Bay. Hydrobiol Journal 29:63-70.
- Potash and Phosphate Institute (PPI). 1992. Soil fertility manual. PPI.
- Reders, H.H. and A. Bij de Vaate. 1990. Zebra mussel (*Dreissena polymorpha*): a new perspective for water quality management. Hydrobiol. 200/201: 437-450.
- Reders, H.H. and A. Bij de Vaate. 1992. Bioprocessing of polluted suspended matter from the water column by the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*). Hydrobiol. 239: 53-63.
- Reders, H.H., A. Bij de Vaate, and F.J. Slim. 1989. The filtration of *Dreissena polymorpha* (*Bivalva*) in three Dutch lakes with reference to biological water quality management. Freshwater Biol. 22: 133-141.
- Reynolds, C.C. 1994. The ecological basis for the successful biomanipulation of aquatic communities. Arch. Hydrobiol. 130: 1-33.
- Reynolds, C.S., 1984. The ecology of freshwater phytoplankton. Cambridge University Press, Cambridge. p.28-39.
- Rock, S. and Pope, D., (1996) Phytoremediation, In : Seminar Series on Bioremediation of Hazardous Waste Sites: Practical Approaches to Implementation, EPA/625/K-96/001, p.8-1~8-9, US EPA
- Rovira, A.D. and Davey, C.B., Biology of the rhizosphere. (1974) In : The Plant Root and its Environment (E.W. Carson, ed.), p.153~204. University Press of Virginia, Charlottesville
- Sapana, A., "Electroosmosis in soil," University of Oxford, Department of Engineering Science, (1996)
- Sauerbeck, D. and Johnen, B., (1976) The turnover of plants during the growth period and its influence on soil respiration., Z. Pflanzenrn. Bodenk. Heft, 3:315-328
- Shapiro, J. and D.I. Wright. 1984. Lake restoration by biomanipulations. Round Lake, Minnesota- the first two years. Freshwater Biol. 14: 371-383.
- Shapiro, J. B. Forsberg, V. Lammrta, G. Lindma, M. Lynch, E. Smeltzer, and G. Zoto. 1982. Experiments and experiences in biomanipulation- studies of biological ways to reduce algal abundance and eliminate blue-greens. EPA 600/3082-096. EPA Covallis, Oregon.
- Shapiro, J., V. Lammrta, and M. Lynch. 1975. Biomanipulation: an ecosystem approach to lake restoration. Limnology Research Centre, University of Minnesota 143: 1-32.
- Shirmohammadi, A., Magette W.L. and Shoemaker L.L. (1991). "Reduction of Nitrate

- Load to Ground Water." *Ground Water Mon. Rev.* Winter 1991, pp.112~118.
- Smit, H., A. bij de Vaate, H.H. Reeders, E.H. van Nes, and R. Noordhuis. 1993. Colonization, ecology, and positive aspects of *Dreissena polymorpha* in the Netherlands. p 55-77. In: Nalepa and Schloesser (eds.) *Zebra mussels*. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Sparks, D.L. 1995. *Environmental soil chemistry*. Academic Press, N.Y.
- Sprung, M. 1993. The other Lofe: An account of present knowledge of the laval phase of *Dreissena polymorpha*. p39-54. In: Nalepa and Schloesser (eds.) *Zebra mussels*. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Stanczykowska, A. and K. Lewandowski. 1993. Thirty years of studies of *Dreissena polymorpha* ecology in Mazurian of Northeastern Poland. p 3-38. In: Nalepa and Schloesser (eds.) *Zebra mussels*. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Tachibana, H., A. Moriguchi, T. Inoue, N. Kimura, and S. Omura. 1988. Composition and it water purification ability of biofilm on river bed-Examining urban rivers for instance-. *Proc. of Environ. & Sani. Eng. Res.* 24
- Technology Matching Process Action Team, November, 1994.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry* 51:844-850.
- Thomas, N.A. and R.L. O'Connell. 1966. A method for measuring primary production by stream benthos. *Limnol. Oceanogr.* 11:386-392.
- Tsao, D., (1999) The industrialist's perspective - Can phytoremediation really deliver what industry needs?, in the proceedings of IBC's 4th Annual International Conference on Phytoremediation, Toronto, Canada, June 23-25
- U.S. Environ. Protection Agency, 1983, Final report of the National Urban Runoff Program(NURP), Vol. I, Washington, D. C.
- Vogeli-Lange, R. and Wagner, G.J., (1990) Subcellular localization of cadmium and cadmium-binding peptides in tobacco leaves: Implication of a transport function for cadmium binding peptides. *Plant Physiol.* 92:1086-1093
- Wanielista, M. P., Y. A. Yousef and J. S. Taylor, 1982, Stormwater management to improve lake water quality. *Environ. Protection Agency Report 66/S2-82-048*, Washington, D. C.
- Watanabe, M.F., K. Harada, W.W.Carmichael, and H. Fujiki. 1996. *Toxic Mycrocystis*. 262pp. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Weidner, Krista. (1988). "Murky Water." *Penn State Agriculture*, Spring/Summer 1988, pp4.
- Whitfore L.A. and G.J. Schumacher. 1964. Effect of a current on respiration and mineral uptake in *Spirogyra* and *Oedogonium*. *Ecology* 45:168-170.
- Widdows, J. P. Fieth, and C.M. Worrall. 1979. Relationships between seston, available food, and feeding activity in the common mussel *Mytilus edulis*. *Mar. Biol.* 50: 195-207.
- Wisniewski, R. 1990. Shoals of *Dreissena polymorpha* as bio-processor of seston. *Hydrobiol.* 200/201:451-458.
- Yang, J.E. and J.S. Jacobsen. 1990. Soil inorganic phosphorus fractions and their

- uptake relationships in calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54:1666-1669.
- Zaret, T.M. 1980. *Predation and freshwater communities*. 187pp. Yale University Press, New Haven.
- リバーフロント整備センター, 1994. 水質浄化対策に関する資料, pp.2-9~3-30
- 建設省, 1987, 湖沼水質改善技術適用マニュアル(案), (財)土木研究センター, 319p
- 吉野善一, 1986, 底泥およびアオコの回収・脱水ならびに再自然化, *水処理技術*, 28(8), 36-54
- 徳永隆二, 1981, 水生植物の水質汚濁防止の利用, *用水と廃水*, 23(2), 3-11
- 木橋敬之助, 1989, 浚渫跡地における底泥の堆積と底質, *水処理技術*, 30(8), 31-35
- 本橋敬之助, 1989, 水質保全対策事業とその効果, *水処理技術*, 30(5), 5-14
- 森 裕昭, 1983, 富栄養化対策総合資料集(須藤隆一編), サイエンスフォーラム, 538p
- 石橋多聞, 1982, Ruhr地方(西獨)の水管理と水道, *水道協會雑誌*, 51(12), 2-14
- 細見正明, 1991, 湿地による生活排水の浄化, *水質汚濁研究*, 14(10), 24-31
- 細見正明, 1991, 湿地による水質浄化, *水質汚濁研究*, 32(8), 716-719
- 須藤隆一, 1990, 水域の直接浄化の意義と展望, *用水と廃水*, 32(8), 3-7
- 永松啓至, 1984, 自然流下型接触酸化による池の浄化システム, *用水と廃水*, 26(5), 42-49
- 沖 陽子, 1991, 水生雑草が有する機能の活用, *農業技術*, 46(12), 1-6
- 和田安彦, 1984, 河川の水質浄化法とその問題点, *環境技術*, 13(3), 211-217