

工學博士 學位論文

연안어장 준설 퇴적물에 함유된 유기물 및
중금속의 친환경적 처리

Treatment of Organic Material and Heavy Metal from
Dredged Sediments in the Coastal Fishing Ground

指導教授 尹 鍾 輝

2005年 2月

韓國海洋大學校 大學院

運航시스템工學科

高 成 正

List of contents

List of contents	i
List of figures	v
List of tables	viii
Abstract	ix
제 1장 서론	1
1.1 연구 배경 및 목적	1
1.2 연구 수행 방법	2
제 2장 문헌연구	4
2.1 연안해역 오염현황	4
2.1.1 연안해역 현황	5
가. 수질 오염 현황	6
나. 저질 오염 현황	9
2.1.2 연안어장 오염현황	12
가. 남해 연안어장의 각 만의 수질 및 저질 오염 현황	13
나. 연안어장 생산성 평가	15
2.2 준설 퇴적물의 처리기술	18
2.2.1 물리적 처리	20

가. 탈수	20
나. 입자분리	21
2.2.2 생물학적 처리	22
가. 원 리	24
나. 미생물의 역할	24
다. 분해 과정	25
라. 저해 인자	31
2.2.3 난분해성 물질 처리	31
가. 독성 물질	32
나. 부분 산화	33
다. 낮은 농도로 인한 오염 물질 제거 불능	34
2.2.4 생물학적 처리 공정	35
가. 생물학적 통풍법	35
나. 고도퇴비화 공법	35
다. 생물반응기 방법	37
라. 경작법	40
마. 생물학적 고형물 처리법	42
바. 탈염화법	43
사. 유동층 생물막 반응기	44
아. 생물침출	45
자. 합병소화	46
제 3장 실험재료 및 방법	47
3.1 연안 어장 퇴적물의 물리·화학적 성상	47

3.1.1 대상어장 부근의 지형 특성 및 준설 퇴적물 시료 채취	47
3.1.2 준설 퇴적물의 물리· 화학적 기초성상 분석	50
3.2 준설 퇴적물에 함유된 유기오염물질의 안정화	52
3.2.1 연안 어장 준설 퇴적물에 함유된 유기오염물질의 처리	52
3.2.2 준설 퇴적물에 함유된 유기오염물질의 안정화/숙성공정	53
3.2.3 유기물질의 정량 분석	55
3.3 연안어장 준설 퇴적물에 함유된 중금속의 생물침출	58
3.3.1 중금속의 회분식 생물침출	58
3.3.2 수정 연속회분식 생물침출 공정	58
3.4 영양염류제거를 위한 활성 준설토의 흡착특성	60
제 4장 결과 및 고찰	62
4.1 연안 어장 퇴적물의 물리· 화학적 성상	62
4.2 준설 퇴적물에 함유된 유기 오염물질의 안정화	64
4.2.1 연안 어장 준설 퇴적물에 함유된 유기오염물질의 처리	64
가. 준설 퇴적물에 함유된 유기물의 구성	64
나. 준설토 퇴적물에 함유된 유기오염물질의 생분해도	66
4.2.2 준설 퇴적물에 함유된 유기물질의 안정화/숙성 공정	70
4.3 연안 어장 준설 퇴적물의 중금속 침출 기술	76

4.3.1	준설 퇴적물에 함유된 중금속의 회분식 생물침출	76
가.	생물침출공정에서의 산성화반응	76
나.	생물침출공정에 의한 준설 퇴적물로부터 중금속의 용출	80
4.3.2	수정 연속회분식 생물침출공정	85
가.	pH 변화에 따른 중금속 용출 효율	87
4.4	준설 퇴적물의 재활용을 위한 연구	91
4.4.1	접촉시간의 영향	91
4.4.2	흡착동력학	92
V.	결론	96
	참고문헌	98

List of Figures

Fig. 1.1 The main contents of the study	3
Fig. 2.1 COD concentration of each bay at the South Sea	6
Fig. 2.2 COD concentration of each bay for the West Sea	8
Fig. 2.3 COD concentration of each bay for the East Sea	9
Fig. 2.4 Production amount and treatment costs of dredged soil	19
Fig. 2.5 The microbial treatment of contaminated soil	25
Fig. 2.6 Degradation of organic contaminants and cell synthesis	26
Fig. 2.7 An example of the conversion of cometabolitnat to inorganic material	29
Fig. 2.8 Effect of chemical structure for biodegradation	34
Fig. 2.9 Composting process	36
Fig. 2.10 Bioslurry process	39
Fig. 2.11 Biological heap leaching of sediments	46
Fig. 3.1 Bathymetry in Jinhae Bay. Thick lines are depth in meter and the mark of "●" denotes the place of sample sediment obtained	49
Fig. 3.2 Aerobic respirometer for the biodegradability test (AER 204)	53
Fig. 3.3 Anaerobic/aerobic bioreactor for the organics in the sediment	54
Fig. 3.4 Solid state stabilization system for the organics in the	

sediment	55
Fig. 3.5 Procedure for the quantification of various organics in the sediment	56
Fig. 3.6 Schematic diagram of the modified sequencing batch bioleaching	59
Fig. 4.1 Composition of organic components in the sediment (based on the air dried weight)	65
Fig. 4.2 Composition of organic components in the sediment (based on the dry solid)	66
Fig. 4.3 Influence of inoculation on the biodegradability of organics in the sediment at 35°C	67
Fig. 4.4 Influence of inoculation on the biodegradability of organics in the sediment at 25°C	68
Fig. 4.5 Influence of ultrasonic pretreatment on the COD removal of organics in the sediment	69
Fig. 4.6 Changes in SS in the liquid stabilization process	71
Fig. 4.7 Changes in VSS in the liquid stabilization process	71
Fig. 4.8 Changes in COD in the liquid stabilization process (Sediment : water = 1 : 2)	72
Fig. 4.9 Changes in COD in the liquid stabilization process (Sediment : water = 1 : 5)	72
Fig. 4.10 pH variation in the liquid stabilization	73
Fig. 4.11 Changes in NH₄-N in the liquid stabilization process	75
Fig. 4.12 Changes in pH and ORP in the batch bioleaching reactor	

with S as an energy source	77
Fig. 4.13 Changes in pH and ORP in the batch bioleaching reactor with FeSO₄ as an energy source	78
Fig. 4.14 Changes in pH and ORP in the batch bioleaching reactor with FeS as an energy source	79
Fig. 4.15 Bioleaching of heavy metals in the batch reactor according to the addition of elemental sulfur	82
Fig. 4.16 Bioleaching of heavy metals in the batch reactor according to the addition of FeSO₄	83
Fig. 4.17 Bioleaching of heavy metals in the batch reactor according to the addition of FeS	84
Fig. 4.18 Changes in pH and heavy metals from a modified sequencing batch bioreactor	86
Fig. 4.19 log [Ms]/[M] versus pH change for Cu	88
Fig. 4.20 log [Ms]/[M] versus pH change for Cd	88
Fig. 4.21 log [Ms]/[M] versus pH change for Zn	89
Fig. 4.22 log [Ms]/[M] versus pH change for Pb	89
Fig. 4.23 Effect of contact time on the removal of nitrate by different adsorbents	92
Fig. 4.24 Plot for 2nd order model for nitrate adsorption by different adsorption materials	94
Fig. 4.25 Plot of intraparticle diffusion model nitrate adsorption by different adsorption materials	95

List of tables

Table 2.1	Cometabolized compound and added compound for cometabolism	29
Table 3.1	Sampling season and area for the study	49
Table 3.2	Pretreatment conditions of sediment for the measurement of heavy metals using microwave (EPA 3051 method) ..	50
Table 3.3	Conditions for ultrasonic pretreatment for the biodegradability enhancement of organics contained in the sediment	52
Table 3.4	Conditions for the solid state stabilization of the organics contained in the sediment	54
Table 3.5	Soil sample for the adsorption characteristic evaluation of the sediment from a near shore fishing ground	60
Table 4.1	Physico-chemical characteristics of the sediment from a near shore fishing ground (Units: mg/kg dw)	62
Table 4.2	Contamination of persistent organic pollutants in the sediment from a near shore fishing ground	63
Table 4.3	Parameters for the estimation of the leaching of heavy metals (Cu, Cd, Zn, Pb)	90
Table 4.3	Adsorption rate constant and regression coefficient for different adsorption materials	93

Treatment of Organic Material and Heavy Metal from Dredged Sediments in the Coastal Fishing Ground

Ko, Seong-Jeong

*Department of Ship Operation System Engineering
Graduate School of Korea Maritime University*

Abstract

A study on the treatment of an dredged sediment from a coastal fisheries and it's reuse were performed. Sediment sample was taken from a coastal fisheries near Jinhae bay and the pollutants contained in the sediment were analyzed. For the stabilization of organic pollutants, a liquid stabilization technology was studied, and bioleaching process was adopted for removal of the heavy metals from the sediment. Adsorption characteristics for nutrients on the activated sediment was also studied to find out a proper reuse method.

The sediment was severely contaminated with organics, but the levels of nutrients including nitrogen and phosphorus were not serious. The organics

contained in the sediment were consisted of about 2% of cellulose, 27% of hemicellulose, 3% of total sugar, and 13% of lipid. For the heavy metals, the levels of cadmium and chromium were much higher than the standards for soil contamination concern. The sediment was also contaminated with PAHs (Polyaromatic hydrocarbons), dioxin and PCB (Polychlorinated biphenyl).

For the stabilization of organic materials contained in the sediment, the easily biodegradable organics, indicating that the portion could be stabilized, was around 30-40% of the total organics. The biodegradability of the organics was affected by the inoculation of compost or sewage sludge, and could be enhanced by the increase of inoculation amount. The biodegradability of the organics was also affected by the incubation temperature, and was higher at 35°C than that at 25°C. The biodegradability of the organic could be enhanced by the ultrasonic pretreatment. The organic materials diluted with water, around three times, was more easily stabilized, but the removal of ammonia nitrogen was slightly higher when the sediment was diluted six times with water.

For the removal of heavy metals from the sediment using bioleaching process, both elemental sulfur and ferrous sulfate were the effective the energy sources for bioleaching bacteria, and the proper amounts of energy sources for the effective acidification for the leaching of heavy metals were around 0.3% for both elemental sulfur and ferrous sulfate. However, pyrite was not suitable as the energy source for the bioleaching bacteria. The solubilization efficiency of heavy metals from the sediment was affected by

kinds of heavy metals, as well as the energy source. Copper was rapidly solubilized, and final percentage of solubilization was amount to around 81-84%. The solubilization efficiency of cadmium was around 87-89%, but the efficiency for chromium was just 22.6-32%. Plumbum was slowly solubilized, and the final efficiency was not high because of low solubility of $PbSO_4$. Overall, most of the heavy metals contained in the sediment could be cleaned satisfactorily and their remaining concentrations are unlikely to be toxic. However, the remaining concentrations of plumbum and chromium in sediment seem to be somewhat unsatisfactory.

For the study on the reuse of the cleaned sediment, the sediment was treated with various activation methods, and their adsorption characteristics for nutrients were also studied. The time for adsorption equilibrium and adsorption capacity for nitrate were affected by the activation methods, but were amount to about 17min and 2.2mg NO_3-N/g , respectively. This indicates that the sediment from coastal fisheries could be reused as a material for the improvement of coastal water quality by a proper activation.

I 서 론

1.1 연구 배경 및 목적

우리나라 남서해 연안은 지형학적 특성으로 인해 해수의 순환이 원활하지 못하여 오염물질에 대한 자정능력이 상대적으로 작다. 따라서, 작은 양의 오염물질 유입에 의해서도 연안 생태계는 쉽게 타격을 받으며, 해양수산 생산성의 급격한 감소로 이어진다. 최근의 연구보고에 의하면 오염도가 심한 일부 남서해 연안지역의 경우 연안 양식장으로서의 가치를 점차 상실해 가고 있어 시급한 대책이 필요한 시점이다(이, 1997). 주로 오염도가 심한 연안지역의 정화를 위해 시행되는 준설은 오염된 해저퇴적물을 제거함으로써 오염해역의 수질과 저질을 동시에 개선함을 목적으로 하며, 기르는 양식 산업을 보호하기 위한 가장 확실한 방법 중의 한가지로 평가되고 있다. 어장 준설 퇴적물은 경제성 등의 이유로 그동안 특별한 처리 없이 해양투기 또는 육상매립 등의 방법으로 최종처분하여 왔다. 그러나, 해역의 오염도에 따라 준설 퇴적물에는 중금속과 분해성/난분해성 유기물질이 다량 함유되어 있을 수 있으며, 이 경우 2차 오염 문제를 유발할 가능성이 크다. 연안 오염 퇴적물 개선 방법은 가장 보편적으로 행해지는 해저 경운법, 일시적인 퇴적물 개선방법인 점토나 황토 등으로 피복하는 객토 살포, 에어레이터를 이용하여 저층까지 산소를 공급하는 해저폭기법, 해저에 생석회를 살포하여 황화물의 발생을 억제하는 방법, 광합성 세균이나 퇴적물 정화능력을 가진 미생물을 이용하여 오염된 퇴적물을 개선하는 방법등 여러 가지가 있으나 현재 까지 실용화는 제한적이였다(Murakami et al., 1998; Takeuchi, 1999). 결국 오염이 심한 양식장의 경우에는 준설에 의한 퇴적물 개선이 대안이 될 수밖에 없으며 경제성 문제, 준설토의 처리문제 등을 해결한다면 가

장 명확한 환경개선 방법이 되는 것은 확실하다. 지금까지 많은 양의 준설토가 해양 투기되고 있으나 국제적으로는 해양 투기를 엄격히 제한하려는 추세이며, 앞으로 오염해역의 어장환경 개선과 항만의 수심확보 등을 위해 준설을 할 경우 준설토에 대한 오염물 처리가 필수적일 것이다. 하지만, 준설토의 유기물 및 난분해성물질, 중금속등의 적정 처리에 대한 연구는 선진외국 및 국내에서 사례가 거의 없으며, 실제 처리가 종합적으로 시도된 적이 없다.

따라서, 본 논문에서는 연안어장 준설 퇴적물에 포함된 유기물 및 중금속의 효과적인 처리를 위하여 회분식 실험을 이용한 다양한 인자들에 대한 기초연구를 수행하였으며, 실험실규모의 반응조를 설계하여 연속반응에 대한 제거효율을 평가하였다. 또한, 처리된 준설토의 재활용의 가능성을 평가하기 위하여 영양염류제거를 위한 활성준설토의 흡착특성에 관한 연구를 실시하였다.

1.2 연구 내용

본 논문의 연구내용을 살펴보면 먼저 연안 어장 퇴적물의 물리·화학적 성상을 조사한 후 준설퇴적물에 함유된 유기 오염물질의 안정화에 관하여 실험하였다. 또한, 연안 어장 준설 퇴적물에 함유된 중금속의 생물침출 실험을 수행하였고, 마지막으로 영양염류제거를 위한 활성 준설토의 흡착특성에 관한 실험을 진행하여 그 결과를 정리하였다. 연구수행 순서 및 연구내용은 다음과 같다. (Fig. 1.1)

본 연구결과는 연안 저질 및 수질 개선을 위한 준설 퇴적물을 대량으로 처리 및 재활용을 가능하게 할 것이며, 노후화된 연안 양식장과 오염도가 심화되어 적조 발생이 빈번한 연안 어장 등에 대한 문제해결에 크

계 기여할 것으로 기대된다.

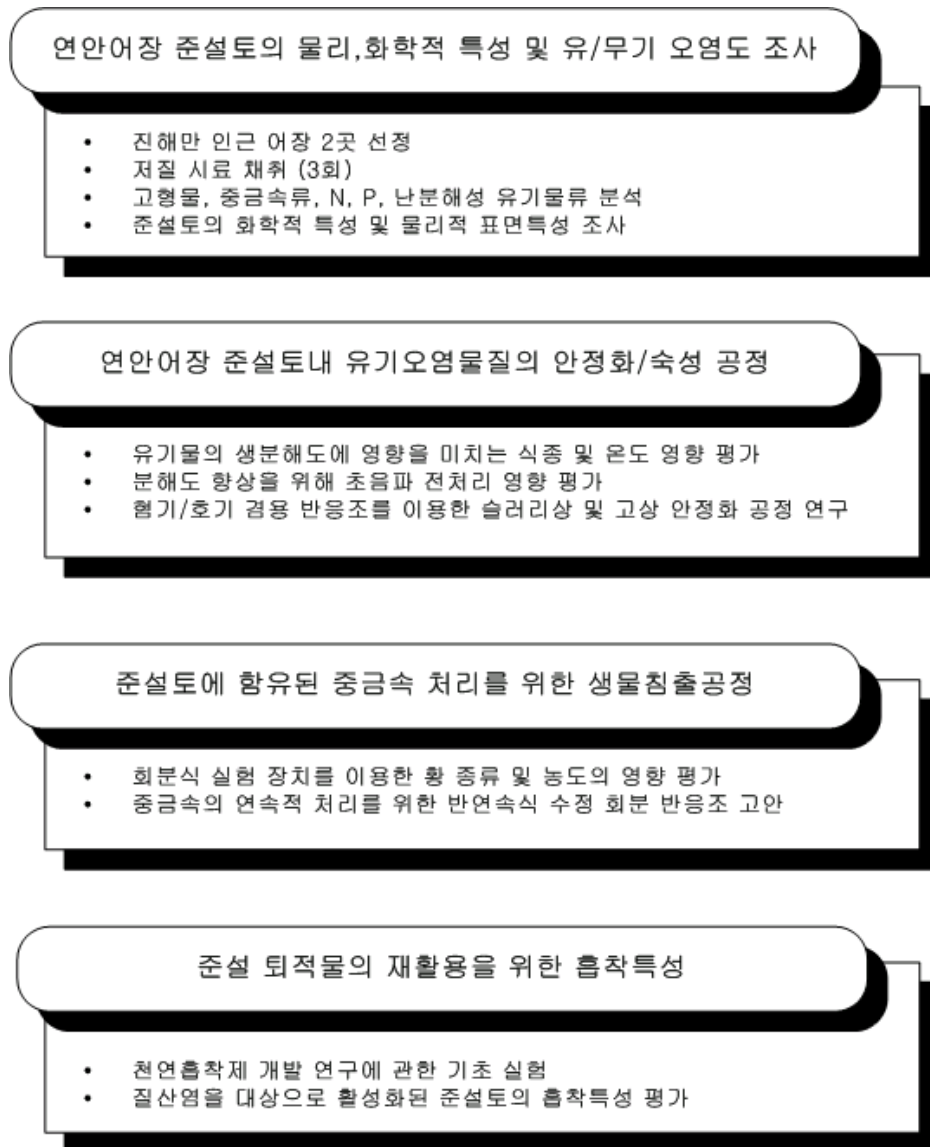


Fig. 1.1 The main contents of the study

II. 문헌연구

2.1 연안해역 오염현황

연안(Coastal area, Coastal zone)이란 바다와 육지가 접하고 있는 해양공간이자 내륙과 해양을 잇는 완충지역으로서 해역과 육역의 환경이 상호의존적으로 미치는 특수한 환경대를 이루는 곳을 말한다. 이곳은 해양오염정화, 수산물의 산란장과 서식지 제공 등 다양한 생태계순환이 이루어지며, 항만·임해공단 등 경제활동 공간과 관광·레저활동의 휴양지로서 도시가 발달하고 인구가 집중되는 매우 중요한 공간이다. 그러나 이곳은 대양과는 달리 육지와 접해 있기 때문에 인간의 영향이 거의 모든 곳에서 심각하게 나타나고 있다. 바다와 육지가 접하고 있는 해안환경은 특히 지구상에서 생물의 생산성이 가장 높은 곳 중의 하나이며 인간이 가장 밀집하여 생활하는 환경이기도 하다.

우리나라 연안은 총 길이가 11,542km에 달하며, 해안선을 따라 분포하는데, 서·남해안은 리아스식 침강해안으로 해안선이 매우 복잡하고 총 3,153 여개의 도서가 산재해 있다. 또한 전체 인구 중 33%가 거주하고 인구밀도 486명/km² 으로 전국 평균 466명/km² 을 상회하고 있으며, 전국적으로 바다를 인접하고 있는 시·군·구는 78개에 달하고 있다. 연안에 분포하는 공단은 총 312km²(전국의 65%)를 차지하고 총 40개소의 발전소가 연안에 입지(전국 81개소)하고 있으며, 50개의 항만과 25개 도시와 22개 임해공단이 위치하고 있는데, 2005년도에는 전체 인구의 약 40%가 거주할 것으로 예상하고 있다.(Kong, 2001)

연안의 이용실태를 보면, 총 1,920km² 의 연안해역이 수산양식장으로 이용되고 있으며 1,387km² 의 해역이 항만 수역에 포함되어 있다. 해상

국립공원은 총 2,640km²에 달하며, 육역을 포함하여 연안에 분포하는 자연공원은 총 4,043km²에 달하며 전국 180km²에 달하는 관공지 중 약 30%에 달하는 61km²의 해안관광지가 분포하고 있고, 연안해역에 지정되어 있는 자연환경보전지역은 4,979km²에 다하며 이중 수산자원보전지구가 2,556km²에 달한다. 1962년 이후 준공 및 시행된 연안의 간척매립지는 약 1,872km²에 달하며 전국적으로 3,274개소(총 연장 2,338km²)에 달하는 방조제 및 일반제방이 분포되어 있다.(Alexander, 1994)

2.1.1 연안해역 현황

연안 해역은 수산·항만·관광·산업입지 등 다목적으로 이용 가능한 해양자원이 풍부하게 부존되어 있으나, 육상에서 발생하는 오염물질들이 하천 등을 통하여 최종적으로 유입되는 곳이므로 해양오염 문제가 빈번히 발생하고 있다. 해마다 적조와 빈산소 수괴가 상습 발생으로 양식어장으로서의 지속적 이용을 어렵게 만들고 있다.

해안선으로부터 60km 이내에 전세계 인구의 50%가 거주하고 있고, 2002년경에는 75%로 늘어날 전망이다. 지구생태계가 인간사회에 제공하는 총가치의 약 43%가 연안에서 발생하고 있다(Chan, *et al*, 1999;Hejazi, 2003). 이러한 연안으로의 도시집중은 연안의 개발을 촉진시키는 요인으로 작용하여 그 결과 항만, 임해공단과 주변 도시의 건설, 관광시설 등을 위한 간척·매립 등의 개발활동에 의해 연안지역은 점차 잠식되고 있으며 자연생태계가 사라져 가고 있다.

가. 수질오염 현황

- 남해 해역

용존산소와 화학적산소요구량으로 본 수질환경은 용존산소 평균 농도가 진해만이 해역Ⅱ등급, 기타 수역은 해역Ⅰ등급으로 양호한 상태이며, 진해만, 북만, 자란만 및 가막만은 여름철에 저층의 농도가 2 mg/L 이하로 빈산소 수괴가 형성되는 지역이고, 한산만 및 고성만의 경우도 빈산소 상태는 아니나 용존산소 농도는 비교적 낮은 것으로 보고되고 있다 (국립수산과학원, 2002).

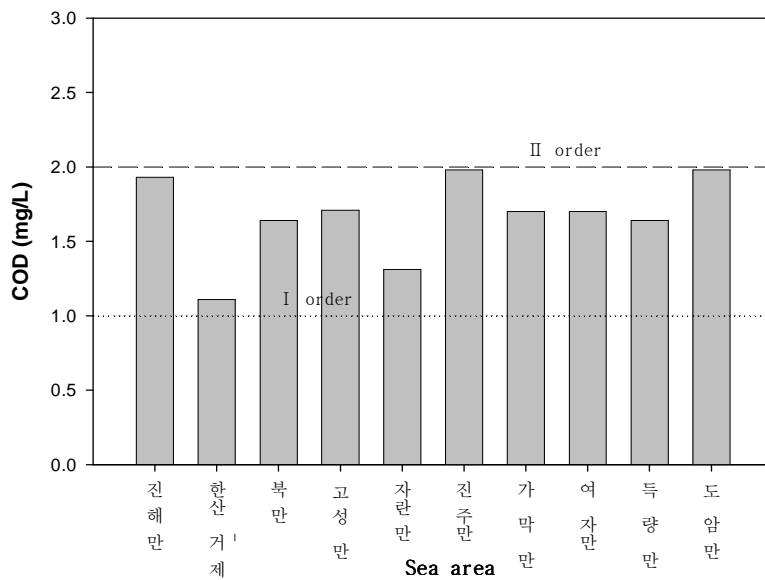


Fig. 2.1 COD concentration of each bay at the South Sea(국립수산과학원, 2002a)

화학적산소요구량(COD)은 평균 해역Ⅱ등급으로 평가되고, 진해만, 진주만 및 도암만은 1.93~1.98 mg/L 범위로 해역Ⅱ등급이며, 한산·거제만과 자란만을 제외한 기타 수역도 1.5 mg/L 이상으로 유기 오염도가 비교적 높은 것으로 나타났다(Mulligan, *et al*, 2001). 클로로필 *a* 는 진해만, 한산·거제만, 북만, 진주만 및 도암만에서는 최대 농도가 10 µg/L, 진해만의 표층이 평균 3.45 µg/L로 가장 높고, 가막만, 여자만 및 득량만 등은 1 µg/L 이하의 낮은 농도로 보인다. 부영양도는 진주만이(지수값 9.9) 가장 높으며, 진해만(8.1), 도암만(4.2)이 다소 높게 보고되었다(국립수산과학원, 2002a).

- 서해 해역

용존산소는 평균 7.5 mg/L 이상으로 해역Ⅰ등급에 해당되고, 저층에서의 최저 농도는 여름철 천수만의 내측 정점에서 비교적 낮은 용존산소 농도(3.66mg/L)를 보인다. 연평균 COD는 1.00~1.66 mg/L 범위이고, 전체 평균은 1.34 mg/L로 해역Ⅱ등급의 농도 범위에 속하며, 유기오염이 심각하게 진행되는 수역은 없으나, 천수만, 함평만 등 반폐쇄성 수역에서 유기물농도가 높게 평가되고 있다. 클로로필 *a* 농도는 강화·영흥 연안에서 천수만에 이르는 수역에서는 평균 농도가 1 µg/L 이하로 동해안과 비슷하고, 서천·군산, 부안, 고창, 함평, 무안 등 서해 남부 수역에서 4 µg/L 이상으로 매우높게 평가되고 있다. 부영양도 지수는 큰 강과 대도시가 인접한 강화·영흥 연안, 아산연안 및 서천·군산연안이(지수값 4이상) 심각한 상태이며, 다른 수역도(2-3) 동해안에 비해 영양도가 높게 평가되고 있다(국립수산과학원, 2002a).

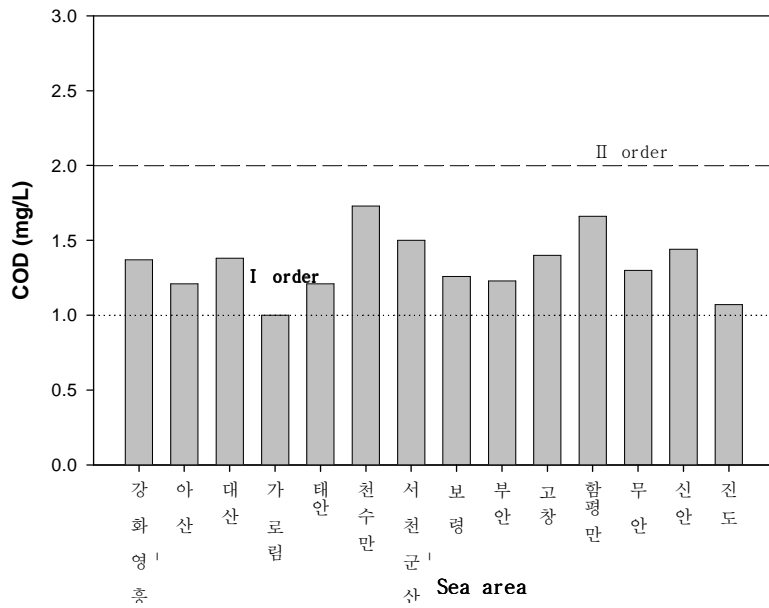


Fig. 2.2 COD concentration of each bay for the West Sea(국립수산과학원, 2002a)

- 동해 해역

동해 해역의 용존산소는 영일만, 울산연안, 온산연안 및 부산연안의 저층에서 낮은(3.31-4.05mg/L)경우도 있지만 동해의 조류 소통 등을 감안할 때 우려할 수준은 아니며, COD는 고성 연안에서 후포·축산에 이르는 수역이 1 mg/L 이하로 해역 I 등급의 수질로 평가되고 있다. 강구연안에서 울산연안에 이르는 수역은 해역 II 등급(1-2 mg/L) 상태이며, 온산과 부산연안은 해역 II 등급을 초과된다고 한다. 클로로필 a 농도는 부산연안 다소 높고, 고성연안, 죽변연안, 영일만 등 동해의 대부분이 수역이 1 µg/L 이하의 낮은 클로로필 a 농도임을 보고하였다(국립수산과학원, 2002a). 부영양도 지수값은 동해 중부 수역인 강원도 고성 연안에서 경북 감포

연안에 이르는 수역이 대부분 1 이하로 오염의 영향을 거의 받지 않는 해역 이라하며, 온산연안 및 부산연안은 다소 부영양 수역인 것으로 보고되고 있다(국립수산과학원, 2002a).

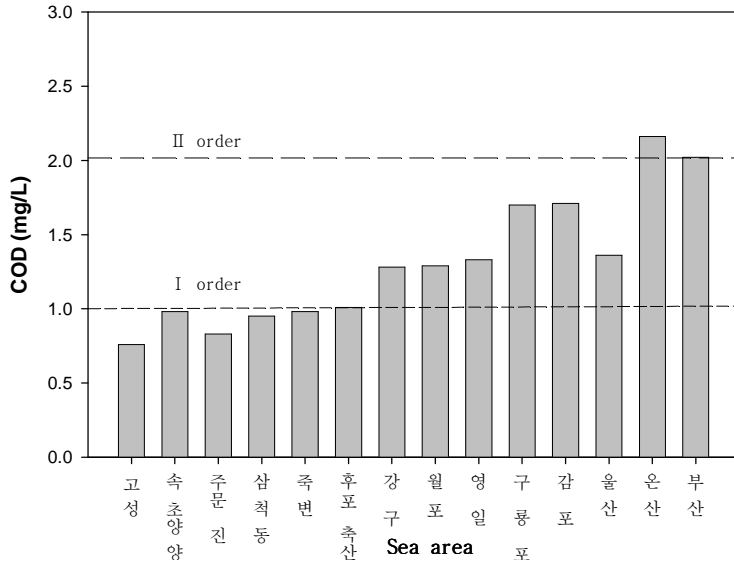


Fig. 2.3 COD concentration of each bay for the East Sea(국립수산과학원, 2002a)

나. 저질 오염 현황

- 남해 해역

국립수산과학원(2002a)에 따르면 남해 해역중 북만이 평균 COD가 41.35 mg/g·dry로 가장 높은 농도였고, 진해만의 경우도 31.28 mg/g·dry로 오염도가 높게 보고되고 있다. 고성만과 자란만은 각각 21.50 및 21.93 mg/g으로 양식장 오염기준 (20 mg/g·dry)을 상회하고, 여자만, 득량만 및 도암만 등은 양호한 상태로 평가되고 있다. 산화발성황화물(AVS)은 진

해만이 가장 심각한 상태이며, 북만 및 가막만은 양식어장 오염기준인 $0.2\text{mg/g}\cdot\text{dry}$ 을 상회하는 수준이라 한다. 퇴적물 중의 총유기탄소(TOC) 함량은 진해만이 가장 높고, 자란만, 진주만 순으로 높으며, 고성만, 가막만은 진주만보다 다소 낮다. 따라서, 남해 해역의 오염도를 종합해 보면, 수질은 진해만, 북만, 자란만 및 가막만 등에서 빈산소 수괴가 발생하는 수역이 존재하고 한산·거제만과 고성만도 낮은 용존산소 농도를 보이는 수역이 나타나고 있으므로 환경적으로 문제가 발생되고 있는 수역으로 평가되고, 진주만과 도암만의 경우도 부영양도가 높고, 화학적산소 요구량 농도가 높게 평가되고 있다. 퇴적물의 오염도는 화학적산소 요구량, 산화발성황화물 및 총유기탄소 등으로 평가해 볼 때 진해만의 퇴적물 오염이 가장 심각하고, 그 다음이 북만이며, 여자만, 득량만 및 도암만 등은 퇴적물 오염도가 다소 낮은 지역으로 평가되고 있다.

- 서해 해역

서해 해역의 퇴적물내 유기오염물은 COD를 기준으로 볼때 서해 연안 전 수역이 양식어장 오염기준 이하로 평가되고 있으며, 아산연안, 반폐쇄성 수역인 천수만 및 함평만이 다른 수역에 비해 상대적으로 유기물질 함량이 높게 보고되고 있다(국립수산과학원, 2002;국립수산과학원, 2002a). 산화발성황화물은 아산연안($0.28\text{mg/g}\cdot\text{dry}$)과 천수만($0.17\text{mg/g}\cdot\text{dry}$)을 제외한 대산연안, 보령연안, 부안연안, 무안연안 등 대부분의 서해안에서 $0.1\text{ mg/g}\cdot\text{dry}$ 이하로 양호하다. 따라서, 서해안의 수질 및 저질의 오염도는 강화·영흥 연안, 아산연안 및 서천·군산연안에서 부영양도가 4이상으로 높고, 다른 수역도 2~3으로 동해안에 비해 영양도가 높음으로 보고되고 있으나, 낮은 COD 및 양호한 용존산소 분포 등으로 유기오염이 심각하게 진행되는 곳은 없는 것으로 평가되고 있다. 퇴적물의

오염도는 아산연안에서 산회발성황화물이 기준치를 상회하는 수준으로 보고되었으나, 기타 수역은 오염이 진행되지 않은 것으로 평가되고 있으며, 반폐쇄성 수역인 천수만과 함평만이 다른 수역에 비해 상대적으로 퇴적물 내 유기물의 양이 많은 것으로 보고되고 있다(국립수산과학원, 2002;국립수산과학원, 2002a).

- 동해 해역

동해 연안 저질환경은 유기물이 온산과 부산연안의 조사정점에서 화학적 산소요구량 기준으로 오염니 기준을 초과하였으나 강원도 고성 연안에서 경북 감포연안에 이르는 대부분의 수역은 10 mg/g·dry 이하로 기준에 훨씬 못 미치는 깨끗한 상태로 보고되고 있다(국립수산과학원, 2002;국립수산과학원, 2002a). 산회발성황화물은 동해·삼척 및 감포연안(0.01-0.06mg/g·dry) 대부분의 수역이 매우 낮으며, 부산연안(0.23mg/g·dry)이 기준치(0.2mg/g·dry)를 약간 초과하는 것으로 보고되었다(국립수산과학원, 2002a). 따라서, 동해 연안의 수질 및 저질 오염도는 대도시나 공업단지가 위치한 울산, 온산 및 부산연안 수역의 부영양도가 높고, 기타 수역은 인위적인 영향이 거의 없는 깨끗한 수역임을 알수있다. 퇴적물의 경우도 부산연안의 오염도가 다소 높으나, 그 외의 수역은 양호한 퇴적물 상태로 보고되고 있어 동해안의 어장환경은 전반적으로 양호하며, 대도시 인근 수역인 부산, 온산 및 울산연안은 수질이 부영양화 되어가고 있는 것으로 평가되고 있다(국립수산과학원, 2002a).

2.1.2 연안어장 오염현황

1999년 8월부터 2001년까지 동해, 서해 및 남해 어장을 대상으로 기초 환경조사를 실시한 결과 남해안은 양식어장이 만을 중심으로 발달되어 있어 조류 소통이 원활하지 못하여 근본적으로 자정능력이 부족한 수역이 많다고 보고하였다(국립수산과학원, 2002a). 득량만, 여자만 등은 낮은 수심, 주변에 특별한 오염 시설이 없으므로 환경적으로 비교적 양호한 상태이며, 기타 진해만, 북만, 자란만 및 가막만 등은 수질 또는 퇴적물의 오염도가 높거나 여름철에 빈산소 수괴가 형성되어 환경적인 문제가 발생하는 수역으로 평가되고 있다.

동해안의 경우 대도시나 공업단지 인근 수역인 부산, 울산 등의 연안에서 수질 및 퇴적물의 오염도가 비교적 높으나 동해안의 대부분의 양식어장은 양호한 어장환경 상태로 평가되고 있으며, 부산 및 울산 연안 등에서는 오염도가 높으나 어장이 조류 소통이 양호한 단조로운 해안선을 따라 형성되어 있으므로 어장관리해역으로 지정에 큰 의미가 없는 곳으로 판단되고 있다(국립수산과학원, 2002a). 또한, 서해안의 부영양도는 높은 편이나 유기오염의 지표인 화학적산소요구량 농도가 낮으므로 많은 하천수의 유입 영향으로 평가되며, 반폐쇄적 만에 해당되는 천수만과 함평만의 경우 김양식, 마을어업 및 간석지를 이용하는 각종 어업이 성행하여만의 이용도가 높은 수역으로, 조화로운 개발과 지속적 이용을 위해 체계적인 관리의 필요성이 있는 수역으로 평가되고 있다. 연안해역 어장으로서 오염이 되어 사양화되고 있는 해역은 남해안으로 특히, 한산만, 가막만, 득량만은 기준치보다 높게 나타내는 수역으로 오염현황을 살펴보면 다음과 같다.

가. 남해 연안어장의 각 만의 수질 및 저질오염현황

- 한산·거제만

수질은 화학적산소요구량(COD)을 기준으로 표층이 약 0.02~4.00mg/L 범위이고, 연 평균 농도는 각각 1.11 및 1.06 mg/L로 해역 II등급인 2.0 mg/L 이하로 양호한 상태로 평가되고 있다(국립수산과학원, 2002a). 계절 별로는 9월이 평균 1.28mg/L로 가장 높고, 5월과 8월이 상대적으로 낮은 농도로 평가되고 있다. 수평 분포는 2월 표층의 경우 북서쪽 만구인 화도 주변 수역과 남쪽 만구인 봉암도 주변 수역에서 1.5mg/L의 비교적 높은 농도이고, 만 내측 산달도 전면의 양식어장이 밀집한 수역에서는 0.5 mg/L의 낮은 농도로 평가되고 있는데 이것은 양식생물의 활발한 여과활동에 의해 수중의 먹이생물을 섭취하기 때문으로 알려지고 있다. 저층 역시 화도 주변 수역이 1.5mg/L 내외로 비교적 높은 농도이고, 만 내측은 대부분의 수역이 1.0 mg/L 이하로 낮게 평가되고 있다.

퇴적물의 오염도는 화학적산소요구량(COD)을 기준으로 약 5.77-35.98 mg/g.dry 농도범위로 알려지고 있으며, 평균 농도는 18.69mg/g.dry로 오염퇴적물 기준(일본수산자원보호협회, 1972) 20mg/g.dry 이내로 평가되고 있다(국립수산과학원, 2002a). 월별로는 2월과 9월의 평균 농도가 각각 19.40, 17.97mg/g.dry로 비슷하고, 수평 분포는 조류 소통이 양호하고 수로환경인 거제시 둔덕면에서 화도 사이의 협수로 수역과 봉암도 주변수역에서 6~16 mg/g.dry 범위로 비교적 낮은 농도분포를 보임으로 알려지고 있다(국립수산과학원, 2002a). 조류소통이 원활하지 않고, 굴 양식어장이 밀집되어있는 산달도 상부 수역과 죽림포 수역에서는 22mg/g.dry 이상으로 상대적으로 고농도로 평가되고 있으며, 특히, 도시하수의 영향을 가장 많이 받고 있는 만의 동북부 내만수역에서는 30mg/g.dry 내외로 매우 높은 농도로 보고되고 있다. 따라서, 한산·거제만은 외해와 접한 만 입구

가 좁고 수심이 완만하여 해수교환이 원활하지 않은 반폐쇄성 내만수역으로 도시하수 등 각종 유기물이 유입하는 만 동북부 수역과 양식어장이 밀집해 있는 죽림포 수역에서 화학적산소요구량의 농도가 높게 나타나는 것으로 평가되고 있다(국립수산과학원, 2002a).

- 가막만

가막만의 수질은 화학적산소요구량의 평균 농도가 표층이 1.46~1.84 mg/L 범위로 8월이 가장 낮으며, 다른 시기와 큰 차이를 보이지 않는 것으로 보고되고 있다(국립수산과학원, 2002a). 저층수의 평균농도는 약 1.30~1.83mg/L이고, 8월과 5월에 약 1.59 mg/L 이하로 다소 낮은 반면에 11월과 2월은 상대적으로 높게 평가되고 있다. 표층 수평분포는 화학적 산소요구량이 약 1.22~3.02 mg/L로 북동쪽 만 입구에 위치한 태경도(2.2 mg/L) 주위보다 높고, 남쪽으로 갈수록 점차 낮아져서 남쪽 만 입구에서는 1.4mg/L 이하로 낮게 보고되고 있다. 5월에는 0.94~3.18 mg/L로 만의 북쪽과 남서 및 남동 입구에서 2.0 mg/L 이상으로 높으나, 북동 및 남서 쪽 해역에서는 1.2mg/L 이하로 낮으며, 8월에는 0.16~2.58 mg/L로 만 중앙부에서 1.8mg/L 이상으로 높게 평가되고 있다.

퇴적물은 화학적산소요구량(COD)은 표층 퇴적물이 2월과 8월에서 각각 5.96~33.08mg/g.dry(평균 11.74 mg/g.dry) 및 7.32~61.24 mg/g.dry(평균 19.37 mg/g.dry)으로 하계인 8월이 동계보다 훨씬 높다고 보고하였다(국립수산과학원, 2002a). 수평분포는 2월에 북서쪽 내만인 소호지역 인근에서는 오염 퇴적물 기준인 20.0 mg/g.dry을 다소 초과하고 있으나, 굴 양식장이 위치하고 있는 중앙부에서는 10 mg/g.dry 이하로 매우 낮았게 평가되고 있다(국립수산과학원, 2002a). 한편, 8월에는 대경도 남서쪽 및 소경도와 나진을 연결하는 선상의 북쪽 내만에서 오염 퇴적물 기준을 훨씬 초과하고 있으며, 특히 소호와 인접한 정점에서 매우 높게 보고되고 있

다. 그러나, 굴 양식장이 위치하고 있는 만의 중앙부 및 동쪽 해역에서는 약 15 mg/g.dry 이하로 매우 양호한 상태임을 보고하였다(국립수산과학원, 2002a).

나. 연안어장 생산성 평가

전국 연안 양식어장을 대상으로 1999년부터 2001년까지 조사한 각 해역별 연평균 클로로필 *a* 자료를 이용하여 연안 어장별 기초생산력을 비교하여 양식해역의 생물 생산성을 아래의 방법으로 평가하여 연안 양식해역의 기초생산성을 추정할 수 있다(국립수산과학원, 2002a).

$$\ln(PP) = 1.27 \cdot \ln(Bp) + 1.04 \quad (r^2 = 0.91) \quad (2.1)$$

여기서, PP : 식물플랑크톤 기초생산력 (mgC/m³/h)

Bp : 클로로필 *a* 농도 (μg/L)

$$PP = 2.829 \cdot (Bp)^{1.27} \quad (2.2)$$

이 방법은 자연산 먹이에 의존하는 패류에 국한되고, 또한 현장 관측한 클로로필 *a* 양은 양식생물과 같은 소비자에 의해 이용되고 남은 양을 관측한 것이므로 과소 평가된다는 한계를 가지고 있으나 전 연안이 동일한 조건이라고 가정할 경우 상대 비교자료로 평가되고 있다.

- 남 해

남해 주요 만별 기초생산력(33.99~327.25mgC/m³/day)은 전남 득량만이 가장 낮고, 경남 진해만의 생산력이 가장 높은 것으로 평가되고 있으며, 통영시 북만, 자란만 및 도암만 등도 남해안의 다른 수역에 비해 생

산성이 높은 것으로 평가되고 있다. 일반적으로 부영양 수역일수록 식물플랑크톤의 현존량이 많고, 따라서 클로로필 *a* 의 농도도 높게 나타나므로 클로로필 *a* 농도로부터 전환된 기초생산력은 당연히 높게 나타난다. 각 해역별 오염평가에서 진해만, 북만 및 자란만 등은 수질 또는 퇴적물의 오염도가 높고 여름철에 빈산소 수괴가 형성되는 수역으로 높은 기초생산력을 바탕으로 하여 단기적으로는 높은 생물생산으로 이어질 수는 있으나 장기적으로는 환경악화에 따른 문제점이 나타날 가능성이 있는 것으로 평가되고 있다(국립수산과학원, 2002a).

- 서 해

국립수산과학원(2002a)에 따르면 서해의 기초생산력은 21.88~644.10mgC/m³/day로 태안연안이 기초 생산력이 가장 낮고, 금강의 영향을 받는 서천·군산 연안의 기초생산력이 가장 높다. 서해안의 생산력은 천수만을 중심으로 이북 수역과 이남 수역의 기초생산력 차이가 뚜렷하고, 강화·영흥연안에서 천수만에 이르는 수역의 기초생산력은 100 mgC/m³/day 이하로 상대적으로 낮으며, 서천·군산에서 신안연안에 이르는 수역은 보령연안을 제외하고 250 mgC/m³/day 이상으로 상대적으로 높은 기초생산력으로 평가하고 있다.

- 동 해

동해의 기초생산력은 경북 월포연안이 가장 낮은 값(40.06~185.88mgC/m³/day)으로 평가되며, 부산연안이 가장 높은 기초 생산력으로 평가되고 있다. 강원도 고성해역에서 울산연안에 이르는 수역은 100 mgC/m³/day 내외이거나 훨씬 낮은 기초생산력으로 보고되며, 온산연안 및

부산연안은 동해안의 다른 수역에 비해 높은 경향이었으나 서해나 남해에 비해 훨씬 낮은 기초생산력이 있음으로 보고되고 있다(국립수산과학원, 2002a).

2.2 준설 퇴적물의 처리기술

우리나라는 자연적, 지리적 여건이 협소한 관계로 해양공간 개발 및 해상로를 통한 운송이 꾸준히 증가하고 있는 실정이다. 이로 인하여 준설토 발생량이 지난 20여년간 꾸준히 상승하여 연간 11억톤을 넘어섰으며, 처리 비용도 600억원에 육박하는 등 준설토 처리기술 개발의 필요성이 날로 증가되고 있다. 그러나 현재 퇴적물 환경기준치(Sediment Quality Criteria)설정, 오염퇴적물의 영향평가, 오염퇴적물 제거 및 처리를 위한 지침, 환경을 고려한 준설퇴적물의 처리방안 등 모든 관련 분야에 걸쳐 정부차원의 체계적인 관리가 이루어지지 않고 있는 실정이다. 준설퇴적물은 일반사업장폐기물로 분류되어 유용토로 재활용되거나, 매립 또는 해양에 투기되고 있다. 물론 이러한 퇴적물은 주로 유해물질보다는 수질개선을 위한 유기오염퇴적물 제거를 목적으로 실시된 것이었지만 향후 정화목적의 퇴적물 준설은 일반적인 목적의 준설과는 달리 관리되어야 한다. (최동현, 2001)

지금까지 오염된 퇴적물은 대부분 준설하여 쓰레기 매립장이나 먼 바다에 투기하였다. 이러한 방법은 준설과정에서 수질을 오염시키고 수중 생태계에 많은 피해를 주며, 투자한 비용과 인력에 비해 큰 효과를 얻을 수 없었다. 그리하여 지난 '80년대 이후 퇴적물을 현장에서 정화하는 기술들이 개발되어 왔다. 이 새로운 기술은 대부분 퇴적된 오염 물질이 분해될 때 필요한 산소나 질소 산화물 등과 같은 전자 수용체를 퇴적물에 공급하는 것이다. 그러나 종래에 사용했던 방법들은 물리·화학적 처리 위주로서 부가적인 2차 환경오염을 유발시키는 단점이 있다. 또한 약품 사용으로 인한 수질 악화와 상수원 및 지하수 오염은 국민 건강에 치명적인 질병을 일으킬 우려가 있다.

미국의 경우 하천의 준설토에 관한 사항은 Clean Water Act(CWA)에
 서 규제하고 있다. CWA에서는 준설토의 해양에 매립시 (1) 반드시 환
 경적 영향을 최소화할 수 있는 실제적 운영방법을 제시하여야 하고 (2)
 법적 규제 한도를 지켜야하며 (3) 해양 생태계에서 매우 큰 부패가 발생
 하지 않아야 하며 (4) 환경적 부작용을 최소화할 수 있는 모든 현장 수
 단을 사용하도록 하고 있다. 이러한 방법의 기준과 제안된 매립방식을

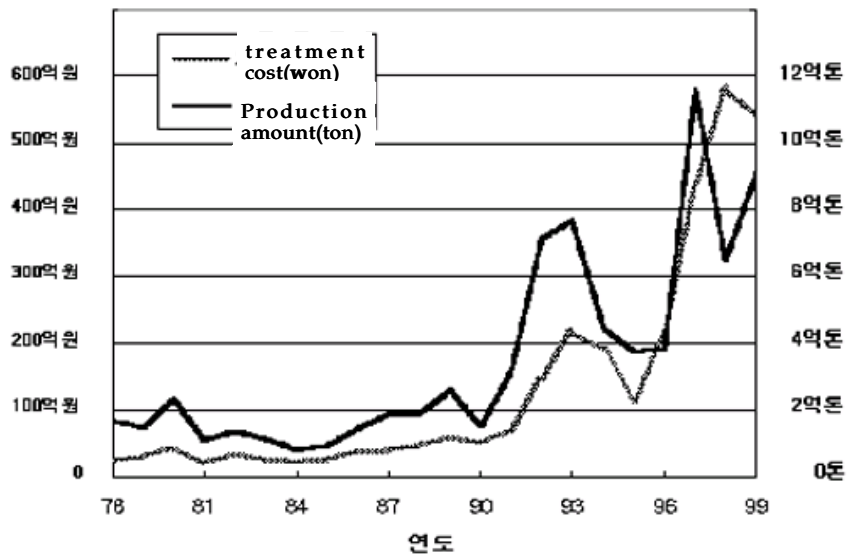


Fig.2.4 Production amount and treatment costs of dredged soil
 (환경기술)

평가하기 위한 환경적 기준은 미국환경청(US Environmental Protection
 Agency, USEPA)과 미국육군기술단(US Army Corps of Engineers, US
 ACE)이 담당하고 있으며(Wayne *et al.*, 2002), 분석방법과 실험방법에 관
 한 프로토콜은 "Inland Testing Manual" (USEPA and US ACE, 1998)와
 "Green Book" (USEPA and US ACE, 1991)에서 각각 다루고 있다.
 Mulligan의 보고에 의하면 약 $3.0 \times 10^8 \text{ m}^3$ 의 준설토가 항구나 항만에 퇴

적되어 있고 이중 $3\sim 12\times 10^6$ m³의 준설토가 심하게 오염되어 있다고 한다. 또한 준설토의 약 10%가 오염되어 있으며, 10년 이내에 100개소 이상의 suferfund 사이트가 필요할 것으로 예상되고 있다(Mulligan *et al.*, 2001).

유럽의 경우, 준설토가 환경에 미치는 영향을 매우 중요하게 생각하여 2000년 SENSPOL(European Network on Sensors for monitoring water pollutions) network를 조직하여 준설토가 환경에 미치는 영향, 그리고 이를 해결하기 위한 방안을 조직적으로 연구하고 있다(S. Alcock *et al.*, 2003). 이들의 보고에 따르면 Lambro, Po, Adda, Isar, Elbe 강등에서 29개의 시료를 채취하여 실험한 결과 생식력에 영향을 줄 수 있는 독성의 경우, 영향 없음 17%에서 강한 영향 있음 10%까지 다양하였다. 호르몬의 경우, 영향 없음 3%, 강한 영향 있음 21%, 매우 강한 영향 있음 21%로 조사되었다. 네덜란드의 경우 1991년에서 2010년 까지 약 2.4×10^8 m³의 오염된 준설토가 발생할 것으로 예상되어 이를 매립하거나 remediation방법을 이용해 재사용하는 방법을 검토하고 있다(Vlerken, 1998).

2.2.1 물리적 처리

가. 탈수

탈수의 목적은 준설된 퇴적물 내의 고형물 함량을 증가시키기 위한 것으로서, 첫째, 탈수된 퇴적물을 보다 손쉽게 다루기 위하여 둘째, 탈수된 퇴적물처리를 위해 소각이나 열분해와 같은 후속공정의 유지관리비용의 감소를 위하여 셋째, 탈수된 퇴적물의 부피와 무게의 감소를 통해 이송비용을 줄일 수 있기 때문에 탈수를 행한다. 기계적으로 탈수를 행하는 장치로는 belt filter press, chamber filtration, vacuum rotary

filtration, solid bowl centrifuge 등이 있다.

나. 입자분리

입자분리는 퇴적물 내의 미세한 입자나 조대입자를 제거하기 위한 중요한 공정 중의 하나이다. 아주 작은 clay나 유기물질의 미세입자는 상호 간에 흡착하는 경향이 있기 때문에 다량의 오염물질을 함유하고 있어 이들의 효과적인 제거를 위해서는 입자의 분리가 필요하다. 이보다 큰 입자들은 오염물질의 함량이 작아 입자분리와 부피 감량화 공정을 거친 후 최종 처리를 하여도 될 것이다. 입자분리기술은 오염된 퇴적물의 부피, 퇴적물의 구성성분, 준설의 형태, 설치장소 등에 의해 결정된다. 입자분리를 위한 기술로는 Impoundment Basin, Hydraulic Classifier, Hydrocyclone, Screen, Grizzlies 등이 있다.

Impoundment basin은 부유물질을 중력에 의해 침전제거하는 것으로 준설된 퇴적물이 수로를 지나면서 중력에 의해 침강하는 것이다. 유입부에는 조대입자가 침강되어지고 뒷부분으로 갈수록 미세입자가 침강하게 된다. 이 기술은 넓은 부지가 허용되는 곳에서 설치 가능하며 제거 목적에 따라 규격이 결정된다.

Hydraulic classifier는 물리적 분리장치로 모래나 자갈 등을 준설된 퇴적물로부터 제거하며 3/8 inch로부터 약 105~74 μm 까지 분리할 수 있다. Impoundment basin과 비슷한 기능을 가진 직사각형 탱크로 탱크의 길이에 따라 다양한 입자크기의 침전물을 제거하는 각각의 호퍼가 있다. 점토나 실트와 같은 미립자를 제거하기 위해서는 Hydraulic classifier와 Spiral classifier를 함께 직렬로 사용하기도 한다.

Hydrocyclone은 준설된 퇴적물을 원심력에 의해 분리하는 기술로 유체가 접선 방향으로 투입되는 실린더 부분과 입자가 분리되어 배출되는 콘 형태의 모양의 원추 부분으로 구성된다. 입자가 크거나 무거운 것은

원추1 부분으로 모여져 맨 끝의 뾰족한 부분을 통해 농축수로 배출되어 지고, 미세입자를 포함한 윌류수는 Vortex Finder라는 곳으로 배출되게 된다. Hydrocyclone은 요구되는 입자분리에 따라 형태가 결정되게 된다.

Grizzlies는 바위나 자갈과 같은 아주 큰 입자를 제거하는데 합당한 진동설비이다. 이 장치는 크기가 큰 물질을 제거하는데 이용되며 다음의 연속된 공정을 위해 슬러리의 속도를 감소시키는 것으로 후속의 고체 분리기술의 효율을 높여준다. 후속 처리공정으로 유입되는 마모성 퇴적물의 양을 줄여주기 때문에 전체적인 유지비를 줄일 수 있게 하며, 비교적 적은 공간을 차지하는 장점을 가지고 있다. 이 기술은 골재의 준설시에 이용되는 것으로 미립자의 제거는 불가능하다.

Screen은 선택적으로 입자를 분리하는 것으로 고정형과 진동형이 있다. 물과 미립자는 스크린 사이로 통과하고 큰 입자는 스크린에 걸려 한 쪽으로 모이게 된다. 이 기술 또한 실트나 점토와 같은 미립자를 제거할 수 없다.

2.2.2 생물학적 처리

준설퇴적물의 처리 과정은 토양 오염의 생물학적 처리 과정으로부터 아이디어를 얻을 수 있다. 준설 퇴적물은 위치상 오염 현장 내에서 처리가 불가능하므로 준설 후 처리하는 방식, 즉, 토양 오염의 처리에 적용하면 ex-situ 방식이라고 볼 수 있다. 처리위치별 토양정화기술은 오염 토양 내에서 처리하는 in-situ 처리기술과 오염토양 밖에서 처리하는 ex-situ 처리기술로 구분되며, ex-situ 처리는 오염토양 위에서 처리하는 on-site 처리와 오염토양을 운반 후 별도 장소에서 처리하는 off-site 처리로 구분하고 있다.

토양오염처리기술은 토양중의 오염물질을 어떻게 처리하는지에 따라 다음 3종류로 분류할 수 있다.

- ① 토양중의 오염물질을 분해·무해화시키는 기술
- ② 토양으로부터 오염물질을 분리·추출하는 처리기술
- ③ 오염물질을 고정화하는 처리기술

이들 중 분해·무해화 처리기술은 오염물질의 화학구조를 분해하여 무해화하는 것으로서 열처리, 생물학적처리 및 화학적 처리방법이 있다. 이들 처리기술은 원 위치는 물론 오염토양을 굴착, 반출한 후에도 활용할 수 있다. 여기서 준설퇴적물의 경우에도 적용이 가능함을 알 수 있다. 분리·추출 처리기술은 추출과 분리에 의해서 오염물질을 제거시켜 오염물질을 함유하지 않는 토양을 얻는 것으로 여기에 해당되는 처리방법에는 열탈착, 토양세정, 용매추출, 토양가스의 흡인 등이 있다. 오염물질의 고정화 처리기술은 오염된 토양을 고형화, 안정화하여 봉입하는 기술이다. 그러나 해당기술은 영구적인 대책은 아니며 처리 후에도 일정 기간 유지관리가 필요하다. 그러나 오염복원부지에서는 오염물질과 수리지질의 특성 등으로 인해 단일기술보다는 처리기술을 복합적으로 조합하는 것이 효과적일 경우가 많다.

오염부지 복원기술개발이 가장 활성화되어 있는 미국의 경우 SARA(1986)법에서 규정한 슈퍼펀드(superfund) 혁신기술평가(SITE) 프로그램에 의거 약 100개의 관련회사가 본 프로그램에 참여하여 현장에서의 신기술이 입증되거나 기술의 개발이 완료된 것이 70종이며, 이들 기술 중 생물학적 처리 기술에 대해 소개하면 다음과 같다.

생물학적 처리기술들은 토양세균을 활성화 또는 생육조건을 적정화시키거나 특별히 개발된 세균 균주를 첨가하여 유기화합물의 생분해를 촉진시키는데 그 목표를 두고 있다. 일반적으로 미생물에 대한 유기화합물의 분해 경로는 환경특성에 따라 크게 달라진다. 즉, 비할로겐 오염물

질의 경우에는 호기적 환경에서 대부분의 할로겐 오염물질은 혐기적인 상태에서 가장 빠른 분해가 이루어진다. 생물학적 처리의 목적은 오염물질을 분해시켜 유해성이 없는 물질로 만들고 남아있는 오염물질과 분해물질에 대한 최종생산물질의 농도를 적용기준 이내로 만드는데 있으며, 최종 목적은 이들 오염물질을 완전 무기화시켜 탄산가스와 물로 분해하는데 있다.

가. 원 리

기본적으로 준설토의 생물학적 처리 원리는 토양의 bioremediation 원리와 동일하다. 따라서 본 논문에서는 bioremediation의 기본 원리를 다루고자 한다.

일반적으로 중금속은 생물학적으로 제거될 수 없으므로 생물학적 처리는 주로 유기물의 분해를 위해 미생물을 사용하며, 이를 위해 일반적으로 다음 두 가지 선결 조건이 따른다. 첫째, 모든 미생물이 오염물을 분해할 수 없기 때문에 적절한 미생물이 존재해야 한다. 특정 미생물을 퇴적물에 접종하는 방법도 가능하다. 그러나 실제로 자연적으로 분해 미생물이 나타나므로 이들을 활성화시켜 주면 된다. 두 번째, 미생물들은 특정 온도, pH, 영양분의 존재 그리고 독성이 없는 환경 조건이 갖추어져야 살 수 있다. 가장 중요한 조건은 산소이다. 퇴적물은 혐기 조건이므로 산소 공급이 처리에 중요한 요소가 된다.

나. 미생물의 역할

생물학적 처리의 목적은 미생물을 영양소와 다른 화학 물질들로 활성화시킴으로써 오염 물질을 제거하는 것이다. 즉, 미생물들의 원활한 물질 대사를 위해 필요한 영양소나 화학 물질들을 적정량 공급해 주는 방법이다. 따라서 원래부터 오염된 곳에 존재하는 미생물들의 활동에 많

이 의존하고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 다른 곳에서 온 미생물들을 접종하여 오염 지역을 정화시키려는 연구들이 많이 진행되고 있으며, 유전자 변형 미생물도 이러한 방법에 포함된다. 따라서 특정 지역의 오염 물질 분해에 알맞은 미생물을 이용하는 것이 중요한 부분이 되었다. 이 과정은 bioaugmentation이라고 불리며, 향후 생물학적 처리의 가능성을 확장하는 관문이라 할 수 있다.

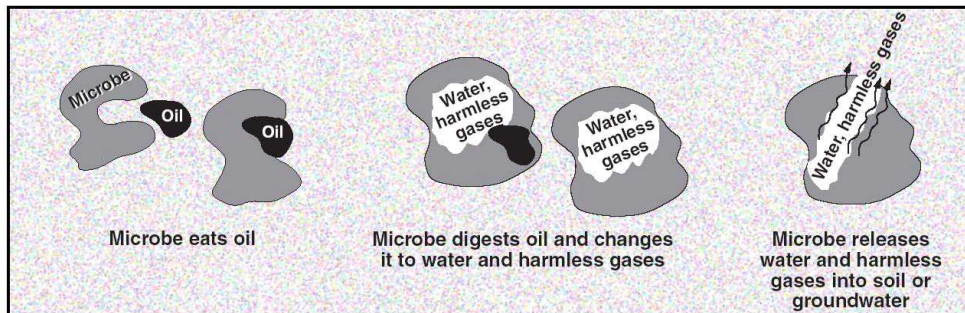


Fig.2.5 The microbial treatment of contaminated soil

다. 분해 과정

미생물들은 거의 모든 유기물들과 많은 무기물 오염물질을 생분해할 수 있는 능력을 가지고 있다. 유기 오염 물질의 생물학적 변환은 미생물들이 성장과 번식을 하는 과정에서 일어난다.

유기물들은 크게 두 가지의 역할을 하는데 하나는 탄소원의 제공이다. 이는 미생물의 새로운 세포 형성에 있어서 기본이 되는 물질을 제공해 주는 셈이다. 다른 하나는 전자의 제공이며, 미생물들이 이를 통해 에너지를 얻을 수 있다.

미생물은 에너지 생산을 위한 화학적 반응을 촉진시키는 과정(화학 결합을 끊고 전자의 이동을 이루는 과정)에서 에너지를 얻는다. 이러한 화학 반응의 종류는 산화·환원반응이라고 알려져 있다. 유기물들은 산

화되고, 즉 전자를 잃게 되고, 전자를 얻게 되는 화학물질은 환원되는 것이다. 전자 이동을 통해 얻어진 에너지는 새로운 세포를 만들어 내기 위해 사용된다. 세포 성장을 위해 필수적인 이 두 가지 물질 즉, 전자 공여체와 전자 수용체는 보통 일차 기질이라고 불린다. 일반적으로 많은 미생물들은 사람과 같이 산소를 전자 수용체로 사용한다. 산소를 이용하여 유기물을 분해시키는 과정을 호기성 산화라고 한다. 호기성 산화에서 미생물은 산소를 오염 물질 속의 탄소를 이산화탄소로 산화시키는데 사용하고 이 과정에서 남은 탄소는 새로운 세포의 원료로 사용이 된다. 산소가 환원되는 과정에서 물이 생성되고, 호기성 산화에서 주요 부산물은 이산화탄소, 물 그리고 새롭게 생성된 미생물의 세포들이다. 호기성 산화를 통해 미생물이 오염물질을 분해하는 방법 외에도 시간의 흐름에 따라 기본 물질대사에서 약간 변화된 과정이 사용되기도 한다. 이러한 변화는 지하 공간과 같은 다소 생소한 환경에 미생물들이 적응하기 위한 결과로 볼 수 있다. 이는 다른 미생물들에게 해를 주거나 필요하지 않은 물질들을 분해할 수 있도록 도와준다.

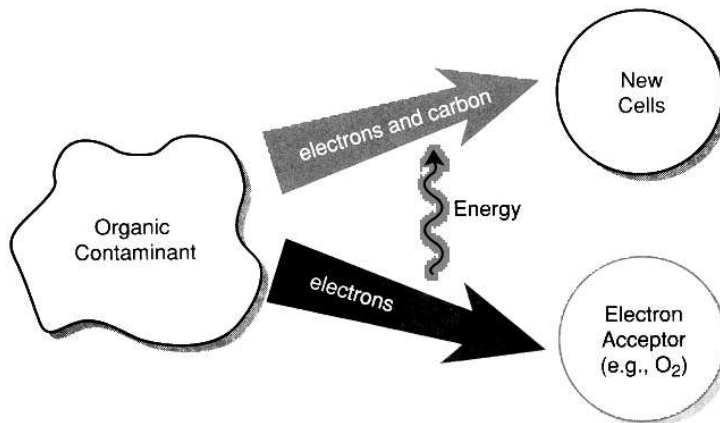


Fig.2.6 Degradation of organic contaminants and cell synthesis

- 혐기성 호흡

많은 미생물들은 산소가 없는 환경에서 살아간다. 이들은 혐기성 호흡의 과정을 수행한다. 혐기성 호흡에서 nitrate, sulfate, 철이나 망간과 같은 금속, 심지어 이산화탄소까지도 오염 물질로부터 전자를 받아들이는 산소의 역할을 담당할 수 있다. 이렇게 혐기성 호흡에서는 무기물들을 전자 수용체로 이용한다. 전자 수용체의 종류에 따라 부산물들도 질소 가스, 황화수소, 환원된 금속, 메탄 등 다양하게 나타난다.

혐기성 미생물들이 전자 수용체로 사용하는 몇몇 금속은 그들 자체가 오염 물질일 수 있다. 이 경우 금속으로 인한 오염을 해결할 수 있는 부수적인 효과도 얻을 수 있다. 예를 들어, 수용성인 우라늄 6가 이온을 사용할 수 있는 미생물에 의해 우라늄 6가가 불수용성의 우라늄 4가 이온으로 환원된 경우를 들 수 있다. 이 때 물속에 녹아 있던 우라늄은 침전되어 분리되고 이는 지하수에서 우라늄 농도를 감소시키는 효과를 내게 된다.

- 무기물의 전자 공여체 역할

혐기성 호흡에서 전자 수용체로 무기물을 사용하는 미생물들 이외에 전자 공여체로 무기물을 사용하는 미생물들도 있다. 전자 공여체로서의 무기물들을 예로 들면, ammonium, nitrite, 환원된 철, 환원된 망간, 황화수소가 있다. 이들 무기물질이 산화되었을 때 전자들은 전자 수용체(주로 산소)로 이동하며 세포 합성을 위한 에너지가 생성된다. 전자 공여체로 무기물을 사용하는 대부분의 미생물의 경우에서 탄소원은 대기 중 이산화탄소로부터 얻는 것을 확인할 수 있다. 이는 이산화탄소 고정화라는 과정을 통해 이루어진다.

- 발효

산소가 존재하지 않는 환경에서 또 다른 중요한 물질대사 과정은 발효이다. 발효과정은 유기 물질이 전자 수용체와 전자 공여체의 역할을 모두 담당하기 때문에 전자 수용체를 필요로 하지 않는다. 미생물에 의해 촉진되는 일련의 내부 전자 이동을 통해서 유기물은 무해한 물질(발효 산물)로 바뀌어 간다. 발효 산물의 예로는 아세트산, 프로피온산, 에탄올, 수소, 이산화탄소 등을 들 수 있다. 발효 산물들은 다른 종류의 미생물들에 의해 다시 생분해될 수 있고, 최종적으로는 이산화탄소, 메탄, 물로 바뀌어져 간다.

- 이차 이용과 공동대사(Cometabolism)

미생물들은 세포 생산에 도움이 되지 않음에도 불구하고 오염 물질을 분해하는 경우가 있다. 이와 같은 이득이 없는 생분해 과정을 이차 이용이라고 한다. 이 중 특별한 경우가 공동대사 과정이다. 공동대사 과정에서 오염 물질의 변화는 우연히 일어나는 반응이다. 일반적인 세포 대사과정 또는 독성물질을 분해하는 과정에 관여하는 효소에 의해 촉진된다. 예를 들면 메탄을 산화하는 과정에서 몇몇 미생물들은 우연하게도 염소화 용매를 분해한다. 보통의 상황이라면 일어나지 않는 일이다. 즉, 용매 자체는 세포의 성장에 전혀 도움이 되지 않더라도 미생물들이 메탄을 산화할 때 염소화 용매를 분해하는 효소가 분비되어 분해가 일어나는 것이다. 메탄은 미생물의 일차 영양 공급처이므로 전자 공여체의 역할을 한다. 염소화 용매는 미생물의 성장을 돕지 않으므로 이차 기질이다. 메탄뿐만 아니라 툴루엔이나 페놀도 염소화 용매를 분해하는 과정을 촉진하는 또 다른 일차 기질들이다.

Table 2.1 Cometabolized compound and added compound
for cometabolism

Cometabolized compound	Added compound for growth
PCB (polychlorinated biphenyl)	Biphenyl
TCE (trichloroethene)	Toluene/phenol/CH ₄
Trifluoromethylbenzoates	Alkyl-substituted benzoates
2,4-dichloroaniline	Aniline

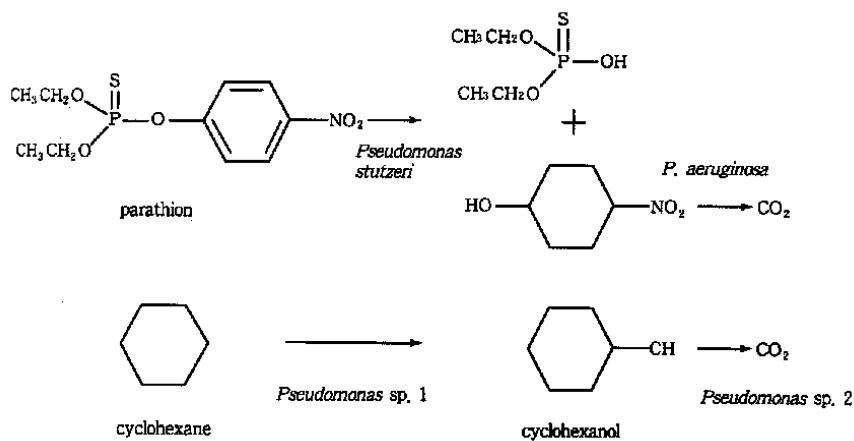
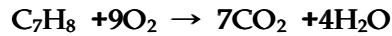


Fig.2.7 An example of the conversion of cometabolitnat
to inorganic material

- 화학 변화

화학 변화는 미생물의 생리적인 원리로부터 따르는 것이다. 미생물의 물질대사는 유기물이나 산소 또는 다른 전자 수용체들과 같이 정의된 반응 물질들을 반응 산물로 만드는 반응을 촉진시킨다.

특정한 화학 물질이나 산물들은 미생물이 촉진시키는 반응을 위한 화학 반응식으로부터 결정된다. 이러한 반응식은 미생물학의 기본 이해 과정으로 볼 수 있다. 예를 들어 톨루엔의 분해 과정을 살펴보면 다음과 같다.



여기서는 반응이 진행됨에 따라 무기 탄소(이산화탄소 내)의 농도는 증가하고 톨루엔과 산소의 농도는 감소하게 된다. 다른 예로는 혐기성 미생물의 산화환원 반응에 의해 이루어지는 트리클로로에탄의 탈할로겐화를 들 수 있다.



여기에서, TCA와 수소는 감소하고, DCA와 수소이온 그리고 염소 이온은 증가한다. 수소 이온의 형성은 pH의 감소를 일으키게 된다.

일반적으로 호기성 조건에서 미생물이 활동함에 따라 산소의 농도가 감소할 것이라는 것은 쉽게 예상할 수 있다. 비슷하게 혐기성 조건에서는 다른 전자 수용체들의 농도(NO_3^- , SO_4^{2-} , Fe^{3+} , Mn^{4+})가 감소하고 이에 대응하여 이들의 환원된 형태(N_2 , H_2S , Fe^{2+} , Mn^{2+})는 증가하게 된다. 이 두 가지 조건에서 무기 탄소의 농도는 증가하게 되는데, 이는 유기 탄소가 산화되기 때문이다. 무기 탄소는 대기 중 이산화탄소, 물에 녹아있는 이산화탄소 또는 탄산이온의 형태로 나타날 수 있다.

- 포식자의 성장

미생물은 생분해 과정을 담당하는 인자이지만 미생물들을 잡아먹는 다른 미생물들이 성장할 수도 있다. 원생동물은 널리 알려진 미생물의 포식자이다. 먹이사슬에서 늑대와 같은 포유류 포식자들과 같이 원생동물도 먹이가 되는 미생물들이 충분히 존재할 때에 비로소 번성할 수 있다. 이렇게 원생동물의 존재는 오염 물질을 생분해하는 미생물들의 양이 충분하다는 것을 반증하는 하나의 지표가 된다.

라. 저해 인자

오염 물질을 생분해하는 미생물들의 기본적인 원리는 상대적으로 간단해 보인다. 그러나 세부적으로 살펴보면 많은 미생물들의 물질대사 과정이 뚜렷하게 밝혀지지 않은 상태이며 생물학적 처리에서 미생물들의 적절한 사용은 간단한 문제가 아니다. 일련의 요인들이 생물학적 처리를 복잡하게 만들어 간다. 과정을 복잡하게 만드는 몇몇 주요 인자들은 미생물들이 이용할 수 없는 오염 물질, 오염 물질이 미생물들에 미치는 독성, 미생물들의 특정 오염 물질을 향한 편향성, 더 위험한 산물을 만들어 내는 부분적인 생분해 과정 등을 들 수 있다.

2.2.3 난분해성 물질 처리

오염 물질이 미생물로부터 격리되면, 미생물이 오염 물질을 사용하는 양이 감소하게 된다. 오염 물질이 소수성 용액에 녹아 있거나 토양 입자 표면에 강하게 흡착되어 있을 때 또는 토양 공극에 갇혀 있을 때 격리가 일어날 수 있다. 금속이나 다른 무기물질의 격리는 침전할 때 발생한다.

한 가지 전략은 화학 약품을 첨가하여 오염 물질의 이동을 활성화 시키는 것으로서 몇몇 장소에서 사용되고 있다. 이러한 화학 약품의 첨가는 물리적으로 오염 물질의 이동을 활성화시킬 수 있으나 미생물들의 활성화에도 영향을 끼칠 수 있다는 사실을 염두 해두어야 한다.

유기 물질에 계면 활성제를 첨가하여 이동성을 향상시킬 수 있다. 적은 양의 계면 활성제가 투입되면, 고체 입자 표면에 활성제 분자들이 축적된다. 이는 표면 장력을 줄여서 유기 물질이 유포되도록 하며, 이러한 유포 현상은 오염 물질의 물로의 이동을 원활히 하고 생물학적 처리를 가속화시키는 역할을 한다. 많은 양의 계면 활성제가 투입되었을 때, 활성제 분자들은 교질 입자라고 불리는 콜로이드 상태로 모이게 된다. 유기물질이 교질 입자에 녹아들면 물로의 이동이 원활해지면서 생물학적 처리의 효과가 향상될 수 있을 것이다.

금속의 경우 합성 물질이나 리간드와 같은 금속이 결합할 수 있는 복합 물질을 넣어줌으로써 이동성을 향상시킬 수 있다. 금속과 리간드가 결합함으로써 금속이 침전된다. 그러나 EDTA와 같은 강한 리간드의 유효성은 입증되지 않았다. 리간드를 이용하는 방법에 있어 잠재적인 제한은 미생물이 리간드 자체를 생분해할 수 있다는 것이다.

몇몇 경우에 있어서 미생물은 그들 자체의 계면 활성제를 만들어 내고 간혀 있는 오염 물질을 이동시키는데 유용한 리간드를 만들어 내기도 한다. 이 경우 미생물의 주목적은 생분해 보다는 오염 물질의 운동성을 향상시키는 것이다. 미생물에 의해 중재되는 이동성은 오염 물질을 정화하는 과정에 더 쉽게 접근할 수 있도록 도와준다. 이 방법은 인위적으로 계면 활성제를 뿌려주는 것보다 잠재적으로 경제성을 띤다.

가. 독성 물질

낮은 오염 물질의 농도가 생물학적 처리를 복잡하게 하듯이, 높은 농

도의 오염 물질은 또 다른 문제를 만든다. 낮은 농도에서 충분히 생분해되는 몇몇 화학 물질들은 고농도에서 미생물에 독성이 되기도 한다. 독성은 물질대사 과정을 방해하며 새로운 미생물 집단의 성장을 가로막는 요인으로 오염 물질의 제거에 악영향을 끼친다. 독성의 정도와 메커니즘은 종류와 농도, 미생물에 노출된 양에 따라 달라진다. 미생물은 무수히 많은 생리학적 과정 중에 단 하나의 필수적인 과정이 막혀도 그들의 기능을 멈추어 버린다. 이러한 저해 현상은 세포 구조의 물리적 방해로부터 또는 독성을 물질 대사하는데 필요한 효소와 경쟁관계를 형성하는 것에서 비롯되기도 한다.

나. 부분 산화

오염 물질은 때로는 미생물에 의해 완전히 분해 되지 않을 수도 있다. 부분적인 생분해는 유기 오염 물질의 농도를 낮추지만 원래 물질보다 독성이 강한 물질 대사 과정의 중간산물들을 만들어 내기도 한다. 중간 산물이 만들어지는 데에는 두 가지 주요인이 있다. 하나는 소위 말하는 dead end product를 만들어내는 경우이다. dead end product는 공동대사 과정에서 생성될 수 있는데 이는 오염 물질에 동반되는 물질 대사 과정에서 미생물의 효소가 더 이상 분해할 수 없는 물질을 만들어 내기 때문이다. 예를 들면 염화 페놀의 공동 대사 과정에서는 클로로카테콜과 같은 독성 있는 dead end product가 만들어진다. 또 다른 요인은 화합물이 완전히 생분해되었다 하더라도 미생물이 연계하는 몇몇 주요 반응이 느리게 일어나서 중간 산물이 만들어 질 수 있다. 예를 들면, TCE의 생분해 과정에서 발암 물질로 알려진 염화 비닐이 생성될 수 있다. 미생물은 TCE를 염화 비닐로 상대적으로 빨리 변환시킬 수 있으나 이어지는 염화 비닐의 생분해 과정은 느리게 진행되기 때문이다. 또한 생분해에 대한 화학적인 구조도 반응 속도에 영향을 미치는 인자이

다. 알킬기나 지방산이 벤젠고리에 결합한 위치에 따른 생분해의 영향이 다음 그림에 나타나 있다. 왼쪽의 화합물이 오른쪽보다 환경에서 빨리 분해가 된다.

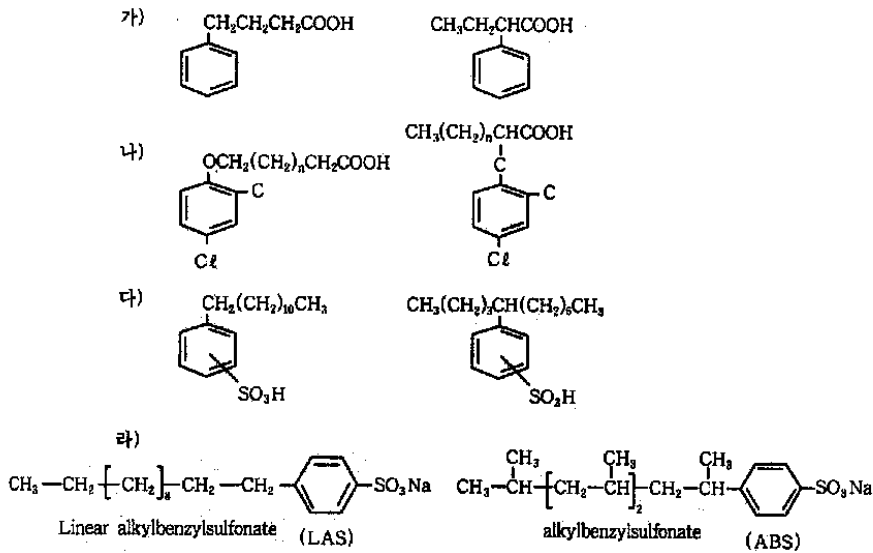


Fig.2.8 Effect of chemical structure for biodegradation

다. 낮은 농도로 인한 오염 물질 제거 불능

미생물들은 때때로 주변 환경 조건이 최적일지라도 미생물이 직접 이용할 필요가 없을 정도로 매우 낮은 농도로 존재하는 오염물질의 경우 오염 물질 농도를 저하시키기 어려울 수 있다. 미생물 대사과정이 해당 물질의 낮은 농도로 인하여 다른 탄소원을 이용하여 성장하므로써 유기물질을 취하고 물질 대사하는 과정이 낮은 농도에서는 멈추어 버릴 수 있기 때문이다. 메커니즘에 관계없이 최종 오염 물질 농도가 목표에 달성하지 못한다면 다른 정화 전략(생물학적이거나 그 외의 것)을 적용해야 할 것이다. 이러한 한계를 극복하기 위해 새로운 미생물의 접종이나 미

생물 세포의 유전적인 능력 조절과 같은 연구가 수행되고 있다.

2.2.4 생물학적 처리 공정

가. 생물학적 통풍법

오염된 불포화 준설퇴적물에 공기를 주입하여 휘발성의 오염물질을 기화하여 이동시키는 한편, 퇴적물 내 산소 농도를 증대시킴으로써 미생물의 생분해 능력을 증진시켜 처리하는 기술이다. 굴착된 오염 물질의 생물학적 분해는 표준 환경에서 오염물질의 생물학적 분해 촉진에 목표를 두며 고유의 미생물 활성을 촉진하기 위해 산소를 주입하고 필요시 영양물질 및 기타 첨가제를 퇴적물 속으로 투입한 후 다시 흡입하여 처리수를 처리한다. In-situ 상태에서는 생물학적 처리시 퇴적물의 투수성이 매우 중요한 지표가 된다.

나. 고도퇴비화 공법

준설했던 오염 퇴적토를 퇴비단 형태로 쌓고 주기적으로 뒤집으면서 산소와 수분을 공급하여 미생물에 의한 오염물질의 생분해 속도를 증진시킨다. 이 공정에서는 미생물에 의해 생물학적으로 분해가 가능한 독성 물질이 50~55℃의 온도에서 무해하고 안정한 부산물로 변한다. 퇴비단을 쌓을 때는 먼저 오염토양 내 공극률을 높이기 위해 팽화제나 나무조각, 톱밥, 채소쓰레기와 같은 유기물질과 혼합하고, 높이가 0.9~1.8m되는 퇴비단을 일렬로 설치한다. 오염된 준설토와 Carbon Source인 밀집, 나무껍질, 볏짚 등을 혼합하여 Pile을 형성하며 질소, 인 비료와 공기를 주입한다. 이 공정은 Chlorophenol로 오염된 토양, TNT 및 RDX 등으

로 오염된 준설토 처리에 주로 사용될 수 있다. 퇴비화 기법은 일반적인 폐기물 퇴비화에서 발전된 생물학적 공정으로 오염된 퇴적물 내의 유기물질이 분해될 때 발생하는 열을 이용하면 온도를 증가시킬 수 있다. 일반적으로, 준설토에 존재하는 미생물을 사용함으로써 온도를 증가시킬 수 있다. 최대 분해 효율은 수분함량, pH, 산소, 온도, 그리고 탄소/질소비가 적정할 경우 얻을 수 있다.

퇴비화에 사용되는 방법에는 세 가지가 있다. 첫째, pile 내부에서 퇴비화가 일어나고 통풍기나 진공펌프에 의해 폭기가 일어난다. 둘째, 반응기 안에서 퇴비화가 일어나고 혼합·폭기된다. 셋째, 퇴비화는 긴 pile(windrows)에서 일어나고 주기적으로 움직이는 장치로 혼합된다. Windrows 퇴비화는 가장 효율적인 퇴비화 방법으로 간주되고 있다. 퇴비화 과정은 생분해가 가능한 물질로 오염된 토양에 적용할 수 있다. 퇴비화를 위해서는 넓은 공간이 필요하며, 오염된 준설토를 굴착해야 하고 제어되지 않은 휘발성 유기물질이 방출될 수 있다. 또한 퇴비화는 팽화제의 첨가로 인해 처리해야 할 오염토양의 부피가 증가하는 단점이 있으며, 이 방법에 의해 중금속은 처리될 수 없으며 미생물에게 독성으로 작용한다.

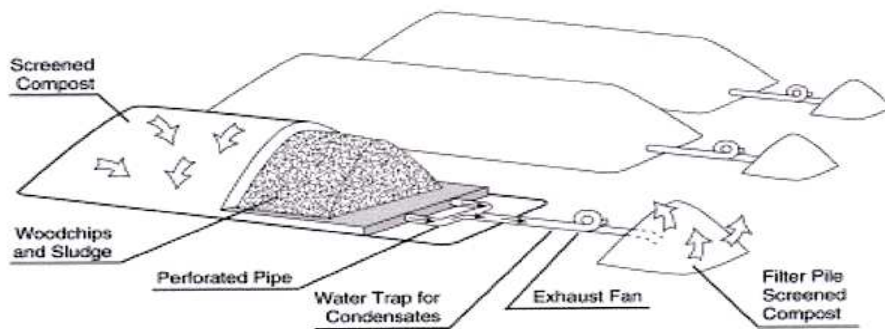


Fig.2.9 Composting process

퇴비화는 열적처리를 이용하지 않는 가장 경제적인 방법이 될 것이다. Windrows 퇴비화는 폭발성 물질로 오염된 준설토의 처리에 효과적인 것으로 알려졌다. U.S. Army Corps of Engineers (USAEC)와 Umatilla Depot Activity (UMDA)에 의해 수행된 현장실험에서 TNT는 운전을 시작한지 처음 20일 동안에 대부분이 제거되었으며 40일 후에는 99.7%가 감소되었다. RDX와 HMX의 최대 제거율은 99.8%와 96.8%였다. 이러한 공정에 필요한 장치가 상대적으로 단순하기 때문에 여러 오염지역에서 많이 이용되고 있다. 그러나 이러한 퇴비화는 넓은 공간이 필요하고 오염된 토양을 굴착해야 하고 제어되지 않은 휘발성 유기물질이 방출될 수 있는 단점이 있다. 또한 팽화제의 첨가로 인해 처리해야 할 오염토양의 부피가 증가하며, 이 방법에 의해 중금속은 처리될 수 없으며 미생물에게 독성으로 작용한다.

퇴비화에 영향을 주는 인자로는 오염물질의 농도, 굴착에 필요한 장비, 퇴비화에 필요한 비용, 처리공간, 준설토의 형태, 양분, 미생물 분해 능력, 수분함유능력 등이 있다.

다. 생물반응기 방법

Bioslurry reactor는 미세입자 오염 물질을 처리하는데 가장 적절한 공정이다. Bioslurry 시스템에서 sediment-water slurry(15~40% solid)는 열리거나 닫힌 탱크에서 적절한 영양분을 포함하여 제어된 조건 하에서 연속적으로 혼합되어지는 것이다. 준설토와 물을 혼합하여 반응조에서 교반하고 미생물이 잘 자랄 수 있도록 용존산소, 온도, pH 등을 적절

히 조절한 후 활성슬러지 공법과 유사하게 운전한다. 처리된 준설토는 탈수시킨 후 재사용을 한다. 그리고 휘발성 유기오염 물질 발생시에는 활성탄처리를 한다.

처리하고자하는 토양 또는 퇴적물에 대한 Bioslurry 시스템은 대체로 전형적인 체류 시간이 2~12주이므로 회분식 운전 모드에서 운전 되며, 일단 처리 기간이 끝나면 고형물은 물과 분리되어 별도로 처분된다. 이 슬러지 고형물 농도 범위는 약 15~40%이다.

여상 미생물 처리는 토양을 굴착하여 생물반응기에서 처리하는 방식이다. 준설된 토양을 먼저 크기에 따라 분류한 다음 토양은 오염물의 농도, 생분해율, 물리적 특성에 따라 적당한 농도로 물과 혼합한다. 토양은 반응기에서 부유하고 양분, 산소와 혼합되어 필요한 경우, pH 조절을 위해 산과 알칼리를 첨가한다. 미생물이 적정량 함유되어 있지 않을 경우 첨가해 주어야 하며, 생분해가 종료되면 슬러리를 탈수시킨다. 탈수 장치에는 clarifiers, 압축필터, 진공필터, 모래 건조상, 그리고 원심분리기 등이 이용된다.

오염토양이나 슬러지는 생물학적 반응조에서 토양과 물이 혼합된 상태로 처리된다. 오염된 토양을 분류한 후 협작물을 걸러내고, 물과 혼합하여 반응조에 넣는다. 미생물 분해의 최적의 상태를 유지하기 위해 혼합, 폭기, 양분첨가, pH조정, 온도조절, 그리고 미생물의 접종이 필요하다. 토양/물 슬러리는 세척효율에 적합하도록 충분히 혼합되어야 하며, 처리 후 슬러리를 탈수한다.

생분해기술은 폭발성물질, 탄화수소, 유기용매, 살충제, 나무 방부제로 오염된 토양, 슬러지, 지하수 등을 복원하는데 사용되나 무기오염물질의 제거에는 사용될 수 없다. 생물반응기는 이질토양, 투수성이 낮은 토양, 그리고 오염토양을 짧은 시간 내에 처리하고자 할 경우에 적용된다. 그

러나 오염된 토양을 굴착해야 하고, 토양을 반응기 속에 넣기 전에 크기 별로 분류하는데 어려움이 따르고 비용도 많이 소요되기 때문에 이질토 양을 처리하는데 많은 어려움이 따른다. 또한, 처리 후에 미세토양으로 부터 수분을 제거하는 데 많은 비용이 소요되며, 세척수를 처리해야 하는 단점이 있다.

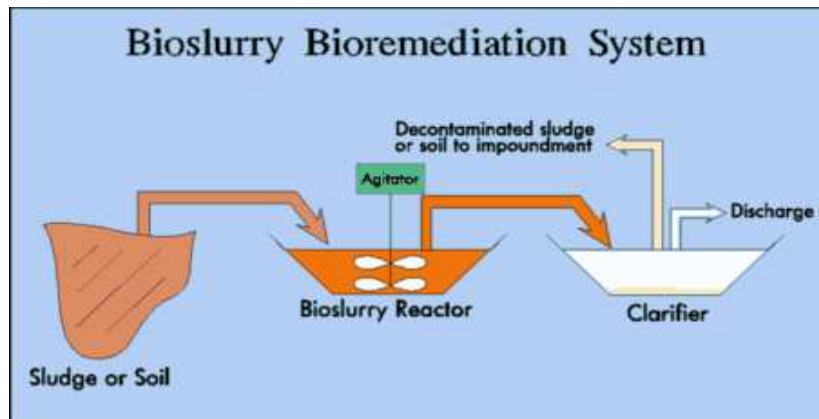


Fig.2.10 Bioslurry process

특정 유기물질은 실험실 혹은 현장에서 생분해가 가능한 것으로 여겨 지며, 오염물질의 분해 여부는 여러 가지 요소를 고려해야 한다. 생분해 기법을 적용하는 것이 적절한지를 결정하기 위해 오염물질, 토양, 현장, 그리고 오염물질의 생분해력을 측정해야 한다.

미생물학적분해의 적용성 조사에 있어서 고려해야 할 중요한 토양의 특성은 용해도와 토양의 흡착계수, 휘발성(예를 들면 증기압력), 화학적 반응성(예를 들면, 가수분해, 산화, 그리고 중합과 같은 비생물학적 반응 에 대한 경향), 그리고 생물학적 분해율 등이다.

미해군의 bench-scale 실험에서 TNT와 RDX 분해율이 각각 99.5%와

100%로 나타난 예가 있다. 슬러리 반응기를 이용한 처리 비용은 \$130-200/m³이며, 휘발성 물질에 의한 방출가스의 후처리 비용은 \$160-210/m³인 것으로 보고되었다.

지중과 지상에서 원활하게 움직이는 이동이 가능한 처리장치가 필요하다. 체류시간은 오염물질의 성상, 농도, 제거율에 의해 정해지나 Pentachlorophenol(PCP)로 오염된 토양의 체류시간은 5일이고, 살충제로 오염된 토양은 13일이다.

라. 경작법

경작법은 오일을 생산하는 산유국에서 가장 보편적으로 적용하는 방법이며, 경제적인 측면, 에너지 효율, 그리고, 슬러지를 최소화 할 수 있는 환경 친화적인 기술이다. 1970년대에 폐기물 처리에 대한 관심이 고조되어 가는 시점에서 북미와 유럽의 많은 나라에서 환경 보전법으로 채택 되었다. 뿐만 아니라, 캐나다, 미국, 영국, 덴마크, 핀란드, 네덜란드, 스웨덴 등의 국가에서 오일 폐기물 관리법의 일환으로 보편화되기 시작했다. 특히, 미국의 경우, 1979년도에 가장 보편화된 방법이 되었으며, 1983년에 정유 회사에서 오일 슬러지를 처분하는 일반적인 기술이 되었다. 경작법은 매립, 소각법, 그리고 땅속 깊이 매장하는 방법에 비해 많은 이점이 있다. 예를 들어, 에너지 소비가 적고, 지하수나 표면수 오염에 대해 비교적 안전하며, 냄새가 없고, 상대적으로 비용이 적게 들며, 폐슬러지 양이 적고, 그리고, 기후, 슬러지의 종류, 위치에 따라 공법 적용이 용이하다는 장점이 있다. 1984년에 미국 환경 보호국의 새로 개정된 폐기물 관리법에 의해 적용이 잠시 금지되었으나 1992년 8월에 의해 다시 허용이 되었다.

경작법은 오염토양을 굴착하여 지표면에 깔아 놓고 정기적으로 뒤집

어짐으로써 공기를 공급해 주는 호기성 생분해 공정을 말한다. 오염토양을 굴착시켜 토착미생물과 산소의 접촉을 증가시켜 미생물에 의한 오염물질의 분해를 증진시키는 생분해 방법 중의 하나이다. 토양의 생분해는 유류계 탄화수소의 처리에 효과적인 것으로 판명되었고, 가솔린과 같은 휘발성이 강한 물질은 그들의 휘발성을 이용하여 처리할 수 있기 때문에 생분해는 고분자의 탄화수소에 적용된다. 분자가 무거울수록 분해율은 더 낮아진다. 또한 토양이 염소화 혹은 질산화가 되면 분해가 더욱 어렵다. 매우 단순하고, 비용이 적게 들며 정화과정의 관리가 손쉬우나 일반적으로 넓은 공간이 필요하며, 오염물질의 분해를 위한 적절한 상태가 조성되지 않으므로 분해가 어려운 물질을 완전하게 제거하기 위해서는 많은 시간이 소요된다. 휘발성 유기물질의 농도는 생분해 보다 휘발에 의해 감소가 된다. 무기물질은 생물학적으로 분해되지 않는다. 유기용매가 대기 중으로 방출되어 공기를 오염시키기 때문에 방출되기 전에 처리해야 한다. 입자상 물질은 먼지가 될 수 있으므로 지속적으로 측정해야 한다. 중금속 이온은 미생물에 독성으로 작용할 수 있으며 오염되지 않은 오염토양으로 흘러들어갈 수 있다.

무기물질 또는 중금속으로 오염된 토양에는 적용성이 떨어지며 침출수에 대한 차단벽이나 2차 처리시설이 필요하다. 오염물질의 분해율을 최적화하기 위해 토양의 특성을 조절한다. 토양의 특성으로는 수분 함량, 산소함량, 양분, 일반적으로 질소, 황, pH, 토양 부피 등을 조절하여야 한다.

토양의 생분해는 유류계 탄화수소의 처리에 효과적인 것으로 판명되었다. 가솔린과 같은 휘발성이 강한 물질은 그들의 휘발성을 이용하여 처리할 수 있기 때문에 생분해는 고분자의 탄화수소에 적용된다. 분자가 무거울수록 분해율은 더 낮아진다. 또한 토양이 염소화 혹은 질산화가 되면 분해가 더욱 어렵다. 이 기법으로 처리 가능한 주된 오염물질

은 디젤 연료, No. 2와 No. 6 연료기름, JP-5, 기름 슬러지, 나무 보호제로 오염된 토양, 석탄 오염토양, 그리고 살충제 등이다.

이 방법은 오염물질의 형태와 농도, 오염물질의 분포깊이와 분산, 독성오염물질의 존재 여부, 휘발성유기물질의 존재 여부, 무기물질의 존재 여부에 영향을 받으며 공정을 수행하기 전에 표면 지질학적 모양, 표면 지질학과 수리지질학 형태, 바람의 속도와 방향, 토양의 형태와 성상, 토양 수분 함유량, 토양 유기물함유량, 양이온 교환 능력 등을 고려하여야 한다.

유류 산업에 의해 발생하는 슬러지에 대하여 수많은 full-scale 공정이 적용되고 있다. 다른 미생물학적 처리와 마찬가지로 매립은 오염물질을 해롭지 않은 물질로 변화시킬 수 있다. 오염물질 제거효과는 오염물질의 형태와 농도, 토양의 형태, 온도, 수분, 오염토양 생성율, 적용 횟수, 휘발성 등에 따라 다르다.

마. 생물학적 고형물 처리법

준설토의 생물학적 고형물 처리법은 토양을 굴착하여 토양개선제와 혼합한 후 침출수 처리장치와 폭기 장치에서 처리하는 기법이다. 이 기법은 오염토양에서 미생물이 성장하면서 오염물질을 먹이로 이용한다. 수분, 열, 양분, 산소, 그리고 pH는 생분해를 활성화시키기 위해 필요하다. 생분해를 활성화시키기 위해 다양한 방법이 적용된다. 필요하다면, 처리 지역을 덮어씌우거나 오염되지 않은 토양으로 오염물질이 흘러 들어가지 않도록 차폐막을 설치하는 것이 좋다. 일반적인 생물학적 반응에서는 양분을 토양에 주입하고 soil file을 통해 재순환시킨다. 기업은 미생물 분해기술을 향상시키기 위한 독자적인 양분, 첨가제, 방법 등을 개발해 왔으며, 토양의 조건에 따라 변형하여 적용한다.

Soil file에는 공기분산 장치가 달려있는데, 진공이나 (+)압력으로 토양에 공기를 통과시킬 수 있도록 땅 속에 묻혀있다. 이 경우 soil file은 6.6m 정도이다. 토양에 휘발성이 강한 오염물질이 포함되어 있다면 대기 중으로 방출되기 전에 처리해야 한다. 본 기법은 비할로젠 휘발성물질과 유류계 탄화수소를 처리하는데 가장 효과적이다. 할로젠화합물과 살충제에도 적용할 수 있지만 효과가 낮다. 그러나 이 공법은 넓은 공간을 필요로 하며 오염된 토양을 굴착해야 하는 단점이 있다. 또한 생분해의 정도와 산화성, 그리고 양분투입율을 알아보기 위해서 처리효율을 알아보아야 한다. 할로젠화합물질에는 효과적이지만 폭발성 물질을 분해하는 데에는 효과가 낮다. 비슷한 크기의 회분식 실험은 slurry phase 공정과 같은 효율을 얻기 위해 더 많은 시간이 요구된다. 공정을 설계하는 데에는 현장의 특성 파악, 시료 채취와 특성 분석, 오염물질의 특성 분석, 실험실/현장 처리 실험, Pilot test 현장 적용 등을 파악해야 한다. 현장, 토양, 그리고 오염물질 특성을 이해하기 위하여 오염물질의 분류와 정량화, 유기물과 무기물 처리를 위한 필요사항 결정, 퇴비화 동안 휘발가능한 물질의 존재여부, 잠재적인 안전성 확인, 오염된 토양의 굴착과 이동에 필요한 요구사항 결정, 공정에 사용할 전기, 물의 위치와 사용가능성 등을 확인하여야한다.

소요비용은 오염물질, 적용된 공정, 전·후처리 공정, 방출가스 제어장치에 따라 달라진다. 공정의 운전에는 많은 인원이 필요하지 않다. Bed와 liner가 달린 전형적인 장치의 처리 비용은 \$130-260/m³이다.

바. 탈염화법

유기염소화합물로 오염된 토양을 굴착하여 체로 거르거나, 잘게 부순 다음 NaOH와 같은 촉매제로 혼합, 로터리 반응기 내에서 330℃ 이상으

로 가열하여 탈할로겐화를 함으로써 독성을 제거하는 방법이다.

탈할로겐화 공정은 염소계화합물질, 다이옥신, 퓨란으로 오염된 토양과 퇴적물을 정화하기 위해 개발되었다. 오염토양을 분류하여 분쇄한 후 NaHCO_3 (sodium bicarbonate)와 혼합한다. 오염토양의 오염물질을 휘발시키기 위해 330°C 에서 가열한다. 탈할로겐화는 탄소-수소고리를 분해하여 할로젠 방향족 오염물질을 처리하는 산화/환원을 이용한다. 탈할로겐화 기법은 PCBs, PCDs에서 염소를 제거하는데 사용된다. 이들 기술은 시약을 첨가해 환경을 변화시킴으로써 친핵성 대체작용을 일으키는데, 이러한 반응에서 염소원자의 교환이 일어난다. 교환반응으로 독성이 적은 오염물질로 변환되는데 이러한 물질들은 알칼리 금속 염소 염분이다. 오염물질을 다른 상으로 이동시키기 위한 것이 아니라 오염물질을 재구성한다. 잔류하는 APEG(alkaline polyethylene glycol)에 포함되어 있는 염소나 수산기는 오염물질을 수용성의 저독성물질로 변화시키는 반면, BCD(Base-Catalyzed Decomposition) 공정은 biphenyl, 물에 녹지 않고 독성이 낮으며 끓는점이 낮은 olefins, NaCl을 생성한다. 탈할로겐화로 처리 가능한 오염물질은 할로젠물질과 살충제이다. 이 처리기술은 할로젠 휘발성물질을 처리하는데 사용될 수 있지만 다른 기법에 비해 비용이 많이 소요된다. Full-scale 운전은 $\$270/\text{m}^3$ 정도로 알려져 있다. Silt의 함량이나 수분함량과 같은 요소가 처리비용에 영향을 미친다. (국가환경기술정보센터)

사. 유동층 생물막 반응기

오염된 굴착토 처리에 이용되는 방법으로 bed 상부에 인, 질소 등의 영양 염류를 살포한다. 불투수층 차수재와 공기공급시설을 설치하고 휘발성 위해물질이 발생할 때에는 처리시설 전체를 밀봉시킨다. 반응기

내에 투입된 비교적 크기가 작은 지지 매체에 미생물을 부착시켜 유체의 흐름으로 부착된 미생물을 유동시켜 오염물질과 접촉을 촉진시키고 고농도의 미생물을 유지시키므로 짧은 수리학적 체류시간에도 고농도의 오염물질을 효과적으로 처리한다. 또 미생물이 지지매체에 부착되어 있어 지지 매체로부터 직접 슬러지를 처리할 수 있기 때문에 슬러지의 반송이나 최종 침전지가 필요없게 되어 반응기에 미생물 농도가 증가하여도 시설비에 미치는 영향은 거의 없고 반응기를 수직으로 설계함으로 처리장의 설치 면적이 줄어들 수 있다.

미생물을 고농도로 유지할 수 있고 충격부하 및 유독성 폐수에 대한 반응기의 안정도가 크다는 장점과 최근 미생물 공정의 급격한 발달로 장치를 단순화하여 운전조작 변수들을 안정적으로 유지할 수 있다는 장점이 있다. 이 공법은 슬러지와 병합 처리하는 방법으로 응용될 수 있다.

유동상 생물막의 경우는 공기를 주입하여 생물막을 유동시키는 경우로 상대적으로 산소전달에는 유리하나 생물막의 형태나 재질에 따라 많은 전달응력이 가해지기 때문에 미생물이 부착하기가 상대적으로 힘들다. 따라서 미생물이 효과적으로 고정되는 생물막을 선정하고 높은 농도의 미생물을 유지하는 것이 이 반응에서 중요한 요소이다.

아. 생물 침출

생물침출은 준설 퇴적물 내에 존재하는 중금속을 분리하는 방법이다. *Thiobacillus sp.* 미생물을 이용한 생물침출 방법은 이 미생물이 15 - 55℃ 사이의 온도, pH 4정도의 산성 조건 및 호기성 상태에서 황 성분을 환원시킬 수 있는 능력을 이용한다(Mulligan *et al.*, 2001). 간접적인 방법은 토양에 존재하는 금속을 탈착시킬 수 있는 황산을 산성조건에서 생산하는 방법이다. 직접 방법은 금속 황화물을 산화시켜 금속 황산염으

로 용해시킨다. 실험실 연구 결과 *Thiobacillus*는 70-75%의 중금속을 퇴적물에서 제거할 수 있다고 보고하고 있다.

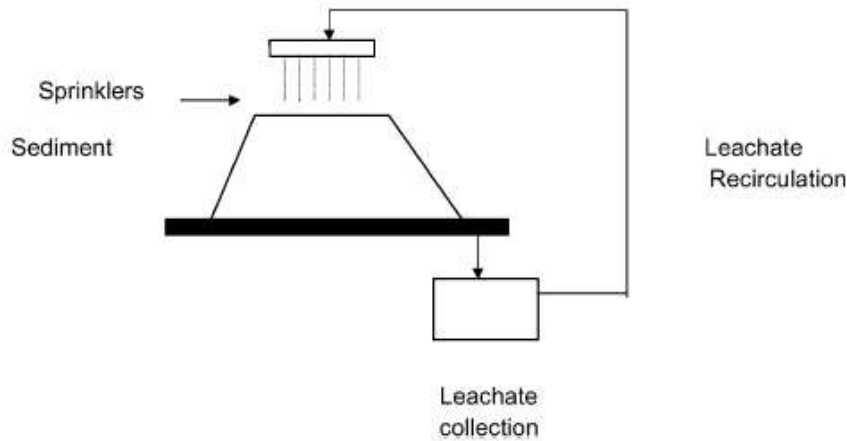


Fig.2.11 Biological heap leaching of sediments

자. 합병소화

Chan 등은 고형폐기물과 하수 슬러지, 해양 준설토를 동시에 혐기성 처리하는 합병소화 방법에 관하여 실험하였다.(Chan *et al.* 1999) 그들은 도시고형폐기물, 하수슬러지, 준설토의 비율을 13가지로 바꾸어 가며 실험을 실시하였고, 도시고형폐기물이나 하수슬러지 자체만을 혐기성 소화한 경우보다 높은 메탄 생성율을 얻었다고 보고하였다. 적정 혼합비율은 75-20-5(도시고형폐기물-하수슬러지-준설토)이었고 kg당 1.42L의 가스를 얻었으며 이때의 메탄 함량은 68.3%였다고 보고하였다.

Ⅲ. 실험재료 및 방법

3.1 연안 어장 퇴적물의 물리·화학적인 성상

3.1.1 대상어장 부근의 지형 특성 및 준설 퇴적물 시료 채취

진해만은 Fig. 3.1에서 보듯이 우리나라 남해 동부에 위치하고 있는 만(灣)으로 진해시, 마산시, 창원시, 거제시, 통영시 및 고성군으로 둘러싸인 전형적인 반폐쇄형 만이다. 이곳에는 여러 부속 만과 섬들이 분포하고 있어 복잡한 지형을 이루고 있으며 평균수심 10~20m, 최대수심 약 50m 정도의 천해역이다.

진해만에는 선박의 정박 및 계류시설, 해상화물 취급시설, 선박조선소 및 수리소 등이 있어 국가경제에 중요한 역할을 하고 있다. 또한 마산자유수출지역을 비롯하여 창원기계공업단지, 진해산업기지 등 임해공업단지가 형성되어 있고, 아울러 진해만은 천연적인 지형조건으로 마산항 및 진해항에 출입하는 선박의 통항량이 계속 증가하고 있는 해상교통 요충지이기도 하다. 뿐만 아니라, 이 해역은 해조류 양식어장, 제1종 공동어장 등이 형성되어 해양생물과 생태계에도 매우 중요하며 환경 변화에 민감한 해역이다.

그러나 진해만은 외해와의 해수교환율이 낮고 유속이 느린 지형 및 해양 특성 때문에 공업단지에서 방출된 다양한 산업폐기물과 도시 생활하수 등이 침강·축적되어 오염물질의 부하량이 점차 가중되고 있다. 또한 이 해역은 수질오염정도를 나타내는 부영양화 물질인 질소와 인의 농도가 이미 적조발생한계농도를 초과하고 있어 언제든지 적당한 수온과 염분 등의 조건만 갖추어지기만 하면 적조가 발생할 수 있는 상황에 놓

여있는 곳이다. 따라서 본 연구에서는 연안 어장 준설 퇴적물의 처리 및 재활용 연구를 위하여 이와 같이 오염정도가 심한 해역중, 특히 지금껏 양식장으로 사용됨으로서 사료찌꺼기와 양식어 배설물이 해저에 쌓여 오염이 더욱 가중된 두 지점을 선정하여 준설토 채취기 및 준설선을 이용하여 퇴적물 시료를 채취하였다.

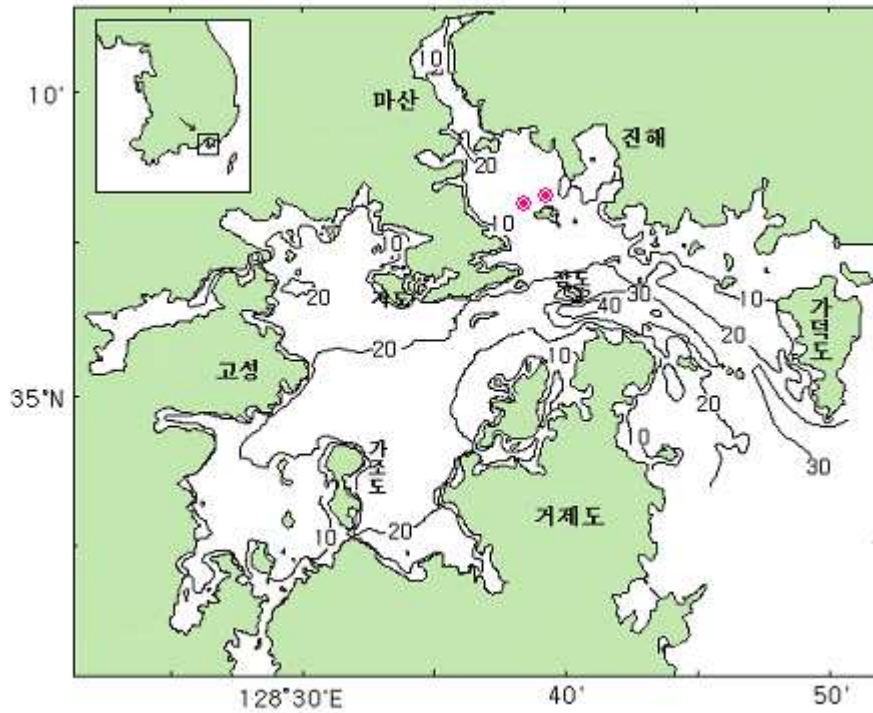


Fig. 3.1 Bathymetry in Jinhae Bay. Thick lines are depth in meter and the mark of "●" denotes the place of sample sediment obtained.

Table 3.1 Sampling season and area for the study

time	season(area)	longitude/latitude
1	2003. 12.17 (Jin-Hea bay)	35°.6',5N / 128°39',6E
2	2003. 12.31 (Jin-Hea bay)	35°.6',8N / 128°39',2E
3	2004. 05.16 (Jin-Hea bay)	35°.7',5N / 128°38',1E

3.1.2 준설 퇴적물의 물리·화학적 기초성상 분석

채취된 시료는 지체없이 실험실로 이송하여 환경오염공정시험법의 각 항에 규정된 방법과 시료 보관방법에 따라 고정하고 COD, NO₃-N, NO₂-N, TKN, TP 등을 분석하였다. 퇴적물에 함유된 용해성 중금속은 퇴적물 시료를 원심분리기 주입 후 10,000rpm에서 20분간 교반시킨 후 상등액을 0.45μm에 여과시켜 AAS(Atomic absorption spectrophotometer, AAS-9200A)로 분석하였다. 또한, 준설 퇴적물에 흡착되어 잔류하고 있는 중금속은 EPA 3051 방법에 준하여 퇴적물 0.5g과 HNO₃ 10mL를 테프론 용기에 넣어 후 Table 3.1과 같은 조건에서 microwave (Q45 Enviroprep)를 조사하여 전처리 한 후 AAS (AAs-9200A)를 이용하여 분석하였다. 준설 퇴적물에 함유된 난분해성 유해오염물질은 DLPCBs는 EPA 1668 method를 근간으로 HRGC/HRMS(Agilent 6890GC/ JMS 700D MS)법으로 분석하였다.

Table 3.2 Pretreatment conditions of sediment for the measurement of heavy metals using microwave (EPA 3051 method)

Stage	Power (max)	Power(%)	Ramp (min)	Pressure	Temperature (°C)	Hold(min)
1	1200W	100	2:00	300	160	0:00
2	1200W	100	3:00	300	175	5:00

PAHs는 Agilent 6890 GC/5973N MSD (30m long, 0.32 mm inner d, 1.0 μm film t, Supelco)으로 분석하였다. PCDDs/DFs는 Agilent 6890 GC/JMS 700D MS with column of SP-2331 (60m l, 0.25 inner d,

0.25 μ m film t, Supelco) for DDs/DFs and of DB-5MS (60 m l, 0.25 μ m film t, J&W)을 이용하여 분석하였다. 준설토 내 유해물질은 SD Extraction Method (His et al., 1997)을 이용하여 추출하였으며, SDM에 서오는 추출을 저하문제를 극복하기 위해서 건조저질:용매 (1:1/g/g)를 8 시간 vortex시킨 후, 원심분리 (3000rpm) 후 상등액 사용하였다.

3.2 준설 퇴적물에 함유된 유기 오염물질의 안정화

3.2.1 연안 어장 준설 퇴적물에 함유된 유기오염물질의 처리

어장 준설 퇴적물에 함유된 유기오염물질의 혐기/호기 분해 공정의 설계 및 운전인자를 조사하기 위한 연구는 호기성 회분식 조건에서 수행하였다. 준설퇴적물에 함유된 유기오염물질의 생분해도에 미치는 식종의 영향과 온도의 영향을 평가하였으며, 분해도 향상을 위해 초음파 전처리의 영향을 살펴보았다. 이때 초음파 발생장치에서 초음파의 강도는 최대 출력값의 0-70% 범위에서 수행하였으며, 각각의 실험에서 투입된 에너지 값을 기록하였다(Table 3.3). 준설 퇴적물의 생분해도 평가 및 향상 방안 도출실험에서는 Fig. 3.2의 호흡률측정기 (AER 204)가 이용되었다.

Table 3.3 Conditions for ultrasonic pretreatment for the biodegradability enhancement of organics contained in the sediment

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



Fig. 3.2 Aerobic respirometer for the biodegradability test (AER 204)

3.2.2 준설 퇴적물에 함유된 유기오염물질의 안정화/숙성공정

준설퇴적물에 함유된 유기물은 그 농도에서 차이가 있었으나 하폐수 처리 과정에서 발생하는 슬러지와 그 성상이 유사하므로 하수슬러지에 적용되는 호기성 소화공정을 이용하여 안정화가 가능할 것으로 기대되었다. 본 연구에서는 하수처리 슬러지의 호기성 소화공정과 구별하기 위하여 슬러리상 안정화로 공정으로 명명하였으며 실험실 규모의 회분식 슬러리상 안정화 반응기를 운전하였다. 적절한 혼합을 위하여 요구되는 고형물 농도를 평가하기 위하여 준설퇴적물과 증류수의 중량 혼합비를 각각 1:2와 1:5로 변화시켜 비교 실험하였다.

그리고 호기성 안정화 반응의 타당성을 검토하기 위해 준설퇴적물과 wood chip을 혼합하고, 혼합물의 수분함량이 49.5%와 54.4%가 되도록 혼합비를 변경시켜가며 실험을 수행하였다(Table 3.4). 준설 퇴적물에 함유된 유기물의 슬러리상 안정화 가능성을 평가하기 위해 Fig. 3.3와 같은 혐기/호기 겸용 생물반응기를 사용하였다. 또한, 고상의 준설 퇴적물

처리실험에서는 Fig. 3.4의 호기성 고상 안정화 시스템을 이용하였다

Table 3.4 Conditions for the solid state stabilization of the organic contained in the sediment

	Sediment(kg)	Wood chip (kg)	Total weight (kg)	Moisture(%)
Run 1	6.64	2.96	9.60	49.5
Run 2	9.65	2.59	12.24	54.4



Fig. 3.3 Anaerobic/aerobic bioreactor for the organics in the sediment



Fig. 3.4 Solid state stabilization system for the organics in the sediment

3.2.3 유기물질의 정량 분석

준설 퇴적물에 함유된 유기물의 안정화를 위해서는 우선 유기물을 어느 정도까지 분해 및 안정화시켜야 하는가를 결정할 필요가 있다. 준설 퇴적물 중 유기물 부분을 구성하고 있는 여러 성분을 구분하고 각각의 분해정도를 검토하여 준설 퇴적물이 안정화되었음을 판단할 수 있는 최소 분해율에 대한 개략적인 윤곽을 잡을 수 있다. 가장 대표적인 유기물 분류법은 탄수화물, 단백질, 지방 등으로 분류하는 방법이며, 일반적으로 토양의 경우 함유된 유기물은 탄수화물 성분을 보다 세분하여 열수 추출 총당(total sugar in hot water extract), 헤미셀룰로스(hemi-cellulose), 셀룰로스(cellulose), 리그닌(lignin), 부식질(humus) 등으로 분류한다. 준설 퇴적물의 경우 유기물을 분별 정량한 사례가 없는 반면, 토양과 유사한 연안 저질인 특성을 고려하여 토양의 분별정량법에 준하여 실험하였으며, 실험방법은 다음과 같다(Fig. 3.5).

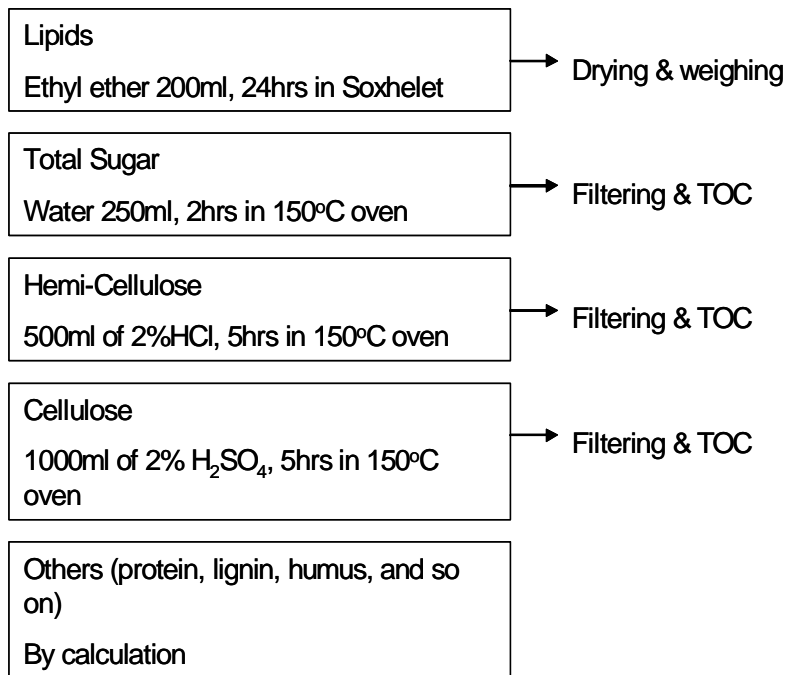


Fig. 3.5 Procedure for the quantification of various organics in the sediment

먼저 풍건 시료 약 7g 정도의 무게를 칭량한 후 Soxhelet에서 에테르 250mL를 가하여 24시간 지질을 추출한 후 지질-에테르 혼합용액의 80°C 건조 전후 무게차로부터 지질 함량을 측정하였다. 여과지(Thimble Filter)속에 들어 있는 시료를 다시 상온에서 건조시키고 정확히 칭량한 후 1000mL 둥근 플라스크에서 증류수 500mL와 함께 2시간동안 가열하여 총 당을 추출하였다. 상등액을 원심분리 및 여과하여 고체 시료로부터 분리해낸 후 TOC 함량을 측정하였다. 총 당 추출후의 고체 시료는 다시 건조하고 칭량한 후 2% HCl 500mL와 함께 5시간 가열하여 Hemi-cellulose를 추출하였으며, 추출시료의 상등액을 고체 시료로부터 다시 분리하여 TOC를 분석하였다. 마지막으로 셀룰로스 함량은

Hemi-Cellulose 분석후의 고체 시료를 80% 황산 25mL와 혼합한 후 상온에서 2.5시간 방치하고 그후 증류수 975mL를 가하여 1000mL 되게 하는 절차를 거쳐 추출하였다. 추출온도는 150℃이며 5시간 동안 추출이 진행되었다. 총당, Hemi-cellulose, Cellulose 추출물의 TOC 함량은 해당 화합물이 glucose의 형태로 추출된 것으로 가정하여 각 물질의 함량으로 환산하였고, 연속추출에 의한 오차를 보정하여 최종 함량으로 계산하였다. 연안 어장에서 채취된 준설 퇴적물의 풍건시료에 대해 4회 반복(quadruplicate) 시험하였으며, 유기물질의 분별 정량을 위해 연속 추출법을 이용하였다.

3.3 연안어장 준설퇴적물에 함유된 중금속의 생물침출

3.3.1 중금속의 회분식 생물침출

연안 어장 준설 퇴적물에 함유된 중금속의 효율적 생물침출을 위해 필요한 황의 종류 및 주입량을 결정하기 위한 실험을 수행하였다. 실험을 위하여 1,000mL 부피의 유리용기에 12g의 준설 퇴적물을 주입하고, 생물침출 박테리아인 *Thiobacilli*의 에너지원으로 FeS, S, FeSO₄를 황을 기준으로 각각 0.6(0.1%), 1.8(0.3%), 3(0.5%) 및 4.8g(0.8%)을 주입하였으며, 해수를 주입하여 총부피가 600mL가 되도록 하였다. 또한, 황화합물을 전혀 주입하지 않은 용기는 별도로 준비하여 대조구로 사용하였다. 준비된 용기는 30 ± 2°C 압조건에서 180rpm으로 진탕배양 하였다. 배양이 진행되는 동안 간헐적으로 유리용기 내용물을 채취하여 pH, ORP, SO₄²⁻, 중금속 등의 변화를 관측하였다. 이때 pH와 ORP는 전극법으로 측정하였으며, SO₄²⁻는 분광법으로 그리고 중금속은 3.1.2절에서 제시한 것과 같은 방법으로 AAS를 이용하여 분석하였다.

3.3.2 수정 연속회분식 생물침출공정

본 연구에서는 준설 퇴적물의 중금속을 연속적으로 제거하기 위한 공정을 개발하기 위하여 수정 연속회분식 공정을 이용하였다. 이 공정은 아래의 Fig. 3.2의 개략도에서 보는 바와 같이 공기펌프, 생물침출박테리아(*Thiobacilli*)의 에너지원 공급조, 유효용량이 4L인 생물침출 반응조, 침전조 및 폐수저장조로 구성하였다. 준설 퇴적물은 1L 씩 1일 1회 생물침출조에 주입하고 동시에 같은 양을 배출하였다. 그러나, 생물침출 박

테리아의 에너지를 공급하고 이들의 활성을 유도하기 위하여 운전기간 중 FeSO_4 와 유황을 S를 기준으로 각각 0.4%씩 해수에 용해시켜 에너지원 저장조에 저장하였다. 에너지원은 저장조로부터 정량펌프를 이용하여 1L/d의 유량으로 생물침출조에 연속공급하였다. 또한, 생물침출조의 DO가 3mg/L 이상의 호기조건을 유지하도록 하기 위하여 공기펌프를 이용하여 폭기하였으며, 생물침출조를 항온조에 설치하여 내용물의 수온이 $30 \pm 2^\circ\text{C}$ 가 유지되도록 하였다. 이때 생물침출조에 공급된 에너지를 함유한 해수는 상당부분이 증발하였으며, 준설 퇴적물에서 침출된 중금속을 함유한 유출폐수는 1일에 0.3L에 불과하였다.

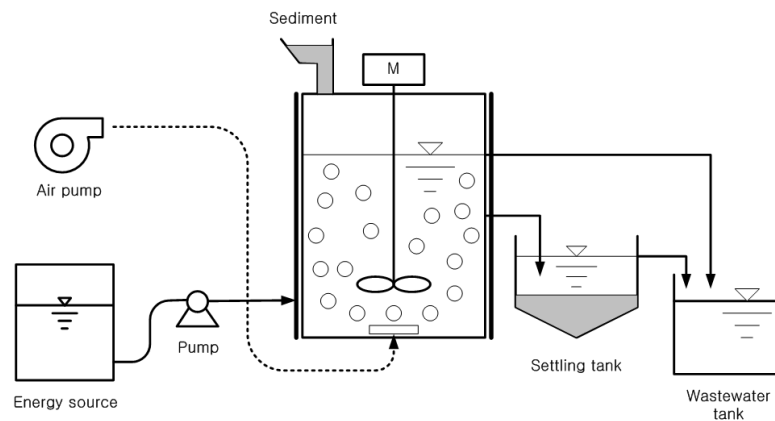


Fig 3.6 Schematic diagram of the modified sequencing batch bioleaching

운전기간동안 생물침출조 및 유출폐수, 침전조에 침전된 준설퇴적물의 시료를 채취하여 pH, ORP, sulfate 등의 변화를 관측하고, 중금속의 침출성능을 평가하였다.

3.4 영양염류제거를 위한 활성 준설토의 흡착특성

본 연구에서는 준설토 퇴적물을 연안 해수에 함유된 영양염류의 제거를 위한 천연흡착제 등으로의 재활용 가능성을 평가하고자 하였다. 이를 위하여 준설토 퇴적물을 다양한 방법으로 전처리한 뒤 질산염을 대상으로 흡착 특성을 평가하였으며, 적조구제용으로 널리 활용되고 있는 황토와 비교하였다. 시험에 사용된 황토 및 준설토 퇴적물은 인근 황토채취장, 진해시 연안어장, 및 중금속 제거를 위한 실험실 규모의 생물침출공정으로부터 채취하였으며, 105℃에서 건조하여 분말상태의 황토(YC), 어장 준설토 퇴적물(ST), 생물침출공정을 거친 준설토 퇴적물(BL-ST), 생물침출공정을 거친 뒤 중화한 준설토 퇴적물(BL-NR-ST)을 제조하였다. 또한, 황토, 어장 준설토 퇴적물, 생물침출공정을 거친 준설토 퇴적물 등은 별도로 900℃에서 1시간 동안 열처리하여 열처리 황토(HT-YC), 열처리한 준설토 퇴적물

Table 3.5 Soil sample for the adsorption characteristic evaluation of the sediment from a near shore fishing ground

pretreatment method	soil sample
105℃	YC (Yellow clay)
	ST (Sediment)
	BL-ST (Bioleaching-sediment)
	BL-NR-ST (Bioleaching-nutrient-sediment)
900℃, 1hr	HT-YC (Heat treatment-yellow clay)
	HT-ST (Heat treatment-sediment)
	BL-HT-ST (Bioleaching-heat treatment-sediment)
	BL-NR-HT-ST (Bioleaching-nutrient-heat treatment-sediment)

(HT-ST), 생물침출공정을 거친 뒤 열처리한 준설 퇴적물(BL-HT-ST), 생물침출 후 중화, 열처리한 준설 퇴적물(BL-NR-HT-ST) 시료를 각각 분말상태로 준비하였다. 질산염에 대한 준비된 시료들의 흡착특성을 평가하기 위하여 1L의 마개가 있는 유리용기에 $\text{NO}_3\text{-N}$ 100mg/L를 함유한 해수 600mL를 주입한 후 건조중량 기준으로 준비된 흡착제 시료를 각각 2% 주입하였다. 흡착실험 준비가 완료된 각각의 유리용기는 20℃ 항온에서 200rpm으로 교반 배양하였다. 정해진 시간에 유리용기로부터 내용물 시료를 채취하였으며, 상등액의 질산염의 농도를 분석하였다. 연안 해수에 질산염만 주입한 실험을 동일 조건에서 수행하였으며, 그 결과를 대조군으로 사용하였다. 결과해석을 위한 흡착평형 농도는 흡착시간에 대한 잔류농도를 Logistic 식으로 최적화시킨 뒤 극한 값의 98% 값을 흡착 평형농도로 하였으며, 이 값에 도달하는데 소요되는 시간을 흡착평형 시간으로 하였다. 흡착 평형량(q_e)은 흡착초기의 오염물의 농도로부터 흡착평형농도를 제한 값에 용기에 주입한 해수의 부피를 곱하고 주입한 흡착제의 중량으로 나누어 결정하였다.

IV. 결과 및 고찰

4.1 연안 어장 퇴적물의 물리·화학적인 성상

진해만 인근에 위치한 연구 대상 피조개 양식어장 2개소에서 채취한 퇴적물의 물리·화학적 기초 성상은 아래 Table 4.1과 같다. 채취한 준설 퇴적물의 평균 함수율은 64.55%, COD는 20,559mg/kg dw, TKN은 8.94mg/kg dw, NO₂-N은 0.49mg/kg dw, NO₃-N은 2.93mg/kg dw, TP는 1.2mg/kg dw 로서 유기물 함량이 높았다. 중금속의 경우 평균값은 Cd은 4.01mg/kg dw, Cr은 97.53mg/kg dw, Cu는 50.38mg/kg dw, Fe는 52,819mg/kg dw, Pb는 40.26mg/kg dw, Zn은 131.13mg/kg dw 이었다. 이것을 토양오염 우려 기준과 비교하여 볼때 Cd의 경우 토양오염우려 기준“가”지역의 기준인 1.5mg/kg dw에 비해 약 3배 높았으며, Cr의 경우 4mg/kg dw 보다 20배 이상 높았다. 반면 Zn 등은 토양오염우려기준보다 낮게 나타났음을 알 수 있었다.

Table 4.1 Physico-chemical characteristics of the sediment from a near shore fishing ground (Units: mg/kg dw)

Content	A	B	C	Content	A	B	C
Moisture(%)	64.56	61.52	67.58	Cd	1.60	3.45	7.0
COD	21,670	18,295	21,712	Cr	114.11	85.25	93.23
TKN	10.64	6.70	9.50	Cu	51.42	49.32	50.4
NO ₂ -N	0.45	0.55	0.47	Fe	48,398	49,823	60,236
NO ₃ -N	6.78	0.99	1.0	Pb	35.3	45.3	40.2
T-P	1.2	1.6	0.8	Zn	159	132	102.4

Table 4.2 Contamination of persistent organic pollutants in the sediment from a near shore fishing ground

PAHs		Dioxin		DLPCB	
Species	ng/g dw	Species	ng/g dw	Species	pg-TEQ/g
NaP	0.25	T4CDFs	116.3344	#77	0.007866
AcPy	0.87	P5CDFs	134.3438	#81	0.000152
AcP	1.00	H6CDFs	142.5281	#123	0.000081
Flu	18.99	H7CDFs	111.525	#118	0.003651
PhA	17.20	O8CDF	70.44375	#114	0.000773
AnT	6.87	PCDDs	622.4573	#105	0.001282
FluA	31.22	PCD	575.1	#126	0.103163
Pyr	39.65	-	-	#167	0.000072
BaA	18.84	-	-	#156	0.005924
Chr	22.36	-	-	#157	0.002337
BbF	26.33	-	-	#169	0.013496
BkF	20.26	-	-	#1	0.000167
BaP	24.11	-	-	-	-
InP	62.04	-	-	-	-
DbA	13.41	-	-	-	-
BghiP	59.68	-	-	-	-
Σ	363.09	Σ	1197.63	Σ	0.13896

본 연구에서 사용한 준설 퇴적물에 함유된 난분해성 오염물질은 Table 4.2에서 제시한 바와 같이 총농도 기준으로 PAHs(polyaromatic hydrocarbons)는 363.09 ng/g dw였고, dioxins은 1197.63 ng/g dw, 그리고 LDPCB는 0.13896 pg TEQ/g 이었다.

4.2 준설 퇴적물에 함유된 유기 오염물질의 안정화

4.2.1 연안 어장 준설 퇴적물에 함유된 유기오염물질의 처리

가. 준설 퇴적물에 함유된 유기물의 구성

준설 퇴적물에 함유된 유기물의 생분해 가능량을 평가하기 위하여 준설 퇴적물시료의 유기물 함량을 셀룰로스, 헤미셀룰로스, 총당, 지질 등으로 분별 정량하였다. 이때 풍건시료에 함유된 유기물의 약 52-55% 정도가 미지의 물질이었으며 셀룰로스, 헤미셀룰로스, 총당, 지질이 각각 2, 27, 3, 13%를 차지하는 것으로 나타났다. 미지의 성분은 순차적인 산용액에 의한 추출과정에도 불구하고 추출되지 않았기 때문에 비교적 안정화된 형태인 것으로 판단되었으며, 이들은 육상에서 기인한 리그린과 부식물질, 기타 분해가 잘 되지 않아 장시간에 걸쳐 해양 바닥에 침전된 난분해성의 물질이 포함되는 것으로 사료된다. 따라서 이미 안정화된 형태로 존재하는 이들 물질을 제외한 나머지 45-48%의 유기물에 대해서 안정화 방안을 강구하는 것이 타당하다 사료된다. Fig 4.1에서 일반적으로 셀룰로스는 단당류가 중합된 구조의 특이성으로 인해 비수용성이고, 특정 미생물이 분비하는 체외효소에 의해 일단계 분해된 후 체내로 흡수되어 2차로 분해되는 관계로, 조절되지 않은 일반적인 조건하에서는 분해율이 느린 것으로 인식되고 있다. 준설 퇴적물에 함유된 유기물을 안정화하는 목적이 쉽게 분해되는 성분의 급속한 분해로 인한 수역의 혐기화 또는 독성물질 발생 등의 가능성을 줄이는데 있는 것임을 감안할 때, 분해속도가 느린 셀룰로스는 안정화의 대상에서 후순위가 된다 할 수 있다. 헤미셀룰로스는 셀룰로스에 비해 상대적으로 분해가 용이하여 안정

화 과정에서 70-80%의 분해가 이루어질 것으로 판단되며 총당과 지질의 분해도를 80-90%로 산정하면 개략적으로 준서 퇴적물에 함유된 유기물의 30-40%가 분해되었을 때 전반적인 안정화가 이루어진 것으로 판정이 가능하다.

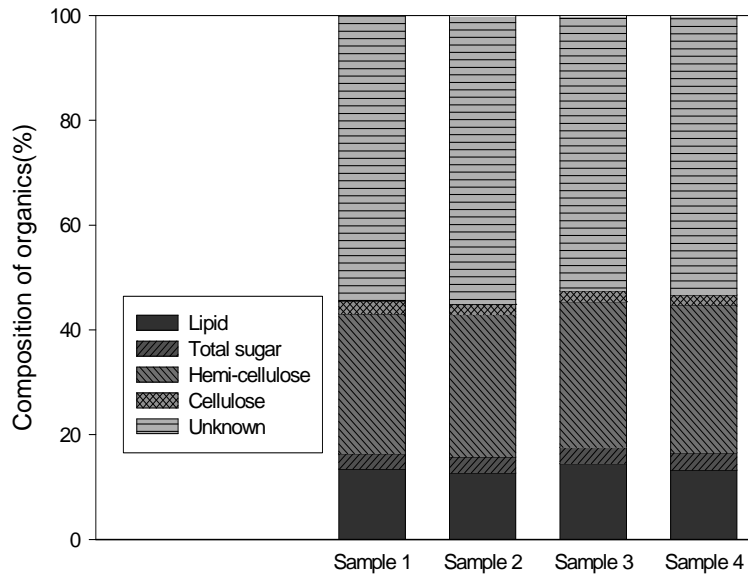


Fig. 4.1 Composition of organic components in the sediment
(based on the air dried weight)

한편 Fig.4.2는 준서 퇴적물 시료의 건조 중량 대비 각 성분의 함량을 나타내고 있다. 준서퇴적물의 강열감량 값이 10% 미만이므로 90% 이상은 무기물 성분이며, 나머지 10%의 절반이 안정한 상태의 물질이고, 결국 총 건조중량의 3-4%가 본 연구에서 안정화하고자 하는 유기물 성분으로 평가된다.

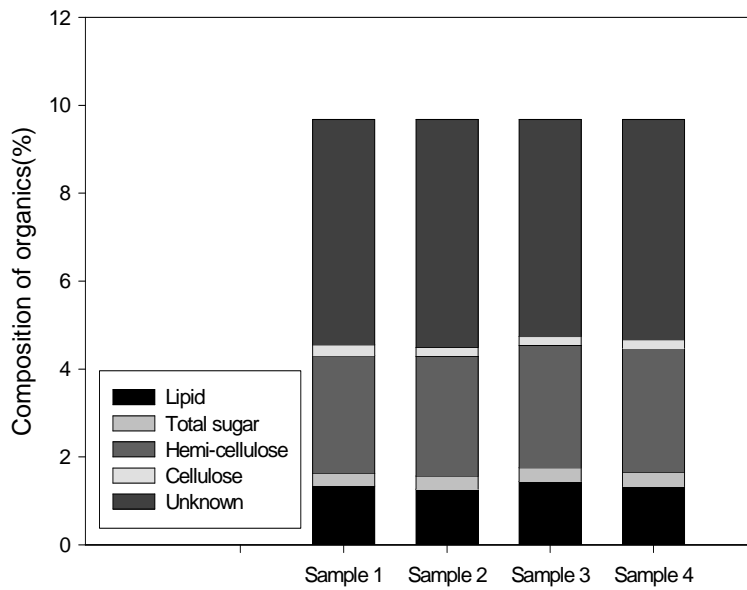


Fig. 4.2 Composition of organic components in the sediment
(based on the dry solid)

나. 준설토 퇴적물에 함유된 유기오염물질의 생분해도

준설 퇴적물에 함유된 유기물의 생분해도에 대한 식중의 영향을 AER 204 호흡을 측정기를 이용하여 평가하였다. Fig. 4.3는 하수슬러지 및 퇴비를 식중한 경우 준설 퇴적물에서의 산소 소모량을 식중하지 않은 Control과 비교하고 있다. 준설 퇴적물에서 300시간 동안 소모된 누적 산소량은 460-620mg의 범위에 있었고, 이는 초기 COD 투입량 2,420mg의 19.0-25.6%에 달하는 값이다.

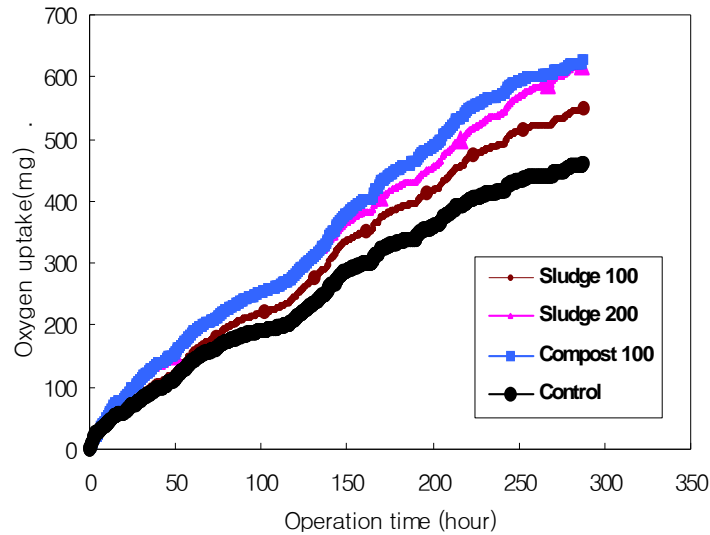


Fig. 4.3 Influence of inoculation on the biodegradability of organics in the sediment at 35°C

이 결과는 호흡을 측정기에서 배양하는 동안 준설퇴적물에 함유된 유기물이 점차 안정화 되어 가고 있음을 나타낸다. 생분해도 시험이 진행되는 동안 준설 퇴적물에 의한 시험하는 동안 산소 소모속도 및 최종 산소 소모량은 식종을 하지 않은 Control의 경우 상대적으로 낮았으며, 하수 슬러지를 식종한 경우, 퇴비를 식종한 경우 순이었다. 또한 슬러지의 경우 식종량이 증가한 경우 산소소모속도 및 소모량이 증가하였다. 이 결과는 준설 퇴적물에 함유된 유기물은 퇴비 등을 이용하여 적정량 식종함으로써 안정화 속도를 증대시킬 수 있음을 나타낸다.

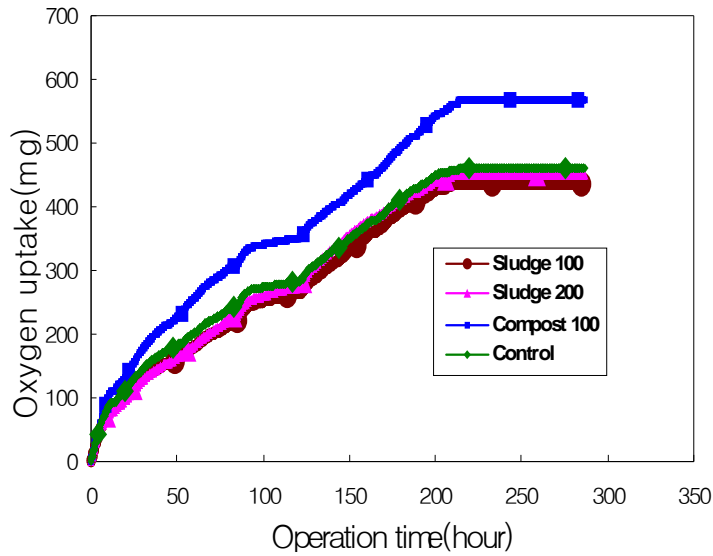


Fig. 4.4 Influence of inoculation on the biodegradability of organics in the sediment at 25°C

한편, 생분해도 실험에서 배양온도를 25°C로 변화시켜 같은 실험을 수행한 결과 Fig. 4.4와 같이 300시간 동안의 누적 산소소모량이 430-580mg로서 35°C에 비해 낮은 값을 보였다. 이 결과는 초기 COD 기준 17.8-24.0%에 해당하는 값으로 준설 퇴적물에 함유된 유기물의 생분해율은 온도에 의해 영향을 다소 받음을 나타낸다. 그러나 생분해율의 증가는 1-2%에 그쳐 10°C의 반응온도 상승에 따른 운전비용 상승의 문제를 감안할 때 큰 잇점을 갖지 못하는 것으로 평가되었다.

Fig. 4.5 Influence of ultrasonic pretreatment on the COD removal of organics in the sediment

준설 퇴적물에 함유된 유기물의 분해도를 30% 이상으로 향상시키기 위해 준설 퇴적물을 다양한 강도에서 초음파 전처리한 후 호흡율 측정기를 이용하여 생분해도를 평가하였다. Fig. 4.5는 초음파 전처리 전의 준설퇴적물 회석액의 COD와 호흡율 측정기에서 반응시키고 난 후의 COD를 비교하고 있다. 초음파 전처리를 하지않은 경우, 초기 COD가 약 3,500mg/L 이었고 최종 COD는 2,800mg/L로서 COD 제거율은 약 20%를 나타내었다. 반면 초음파 강도가 50%로 유지된 경우는 초음파 전처리 직후 3,200mg/L로 약 300mg/L가 감소하였고 이후 생물학적 반응에 의해 2,600mg/L로 감소함으로써 전체 COD 제거율은 26%를 나타내었다. 또한 초음파 강도가 최대 값의 70%로 가해진 경우에는 초음파 처리 후와 생물학적 처리 후의 COD값이 각각 2,900mg/L,

2,100mg/L로 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 최종 유기물 제거율이 40%에 달하는 높은 값임을 알 수 있다. 초음파 전처리에 의한 분해율의 향상은 초음파 자체에 의한 라디칼 형성과 그에 따른 유기물의 분해 효과와 초음파의 물리적 작용에 의한 입자의 파괴와 그에 따른 생물학적 처리 효율의 향상 등 두가지 요인에 의한 것으로 사료된다. 반면, 초음파 전처리는 에너지 소모가 큰 공정이라 경제성을 반드시 고려하여 도입을 결정할 필요가 있는 것으로 평가되었다.

4.2.2 준설 퇴적물에 함유된 유기물질의 안정화/숙성 공정

유기물질의 안정화 공정 개발을 위한 인자를 조사하기 위해 회분식 반응조를 이용하여 준설퇴적물을 증류수와 1:2, 1:5의 비율로 혼합하고 호기성 액상 안정화 실험장치에서 10일간 배양하였다.

Fig. 4.6에서는 SS(suspended solid)의 변화를 나타내었는데 반응이 진행됨에 따라 SS에는 주목할만한 변화는 없었다. 이는 부유성고형물의 대부분이 무기물 성분이었으므로 상대적으로 유기물 성분의 분해로 인한 변화가 전체 부유성고형물의 변화에 미치는 영향이 미미하였던 것으로 사료된다.

반면 VSS (volatile suspended solid)는 반응이 진행됨에 따라 증가함이 관찰되었다(Fig.4.7). 반응이 회분식으로 진행되었고 외부에서 별도의 주입이 없었으므로, VSS의 증가는 미생물의 증가로 해석될 수 있다. 이러한 VSS의 증가는 준설퇴적물이 미생물의 기질로 사용되고 있음을 의미한다.

Fig. 4.8과 4.9는 반응시간에 따른 COD의 변화를 보여주고 있다. 실험의 정확도를 높이기 위해서 TCOD와 SCOD를 10, 20배로 희석하여 측정하였으며 각 희석배율별로 측정한 3개의 시료에 대한 평균치를 사용하

였다. 그 결과 1:5 희석의 경우 TCOD가 초기 3,200mg/L에서 점차 감소하여 9일이 지난 시점에서 대략 2,500mg/L로 감소하였다. 이는 약 22%의 TCOD제거율을 의미한다. Fig. 4.8의 1:2 혼합의 경우 TCOD는 평균 6,200mg/L에서 4,200mg/L로 감소하여 32.3%의 제거율에 달하였다.

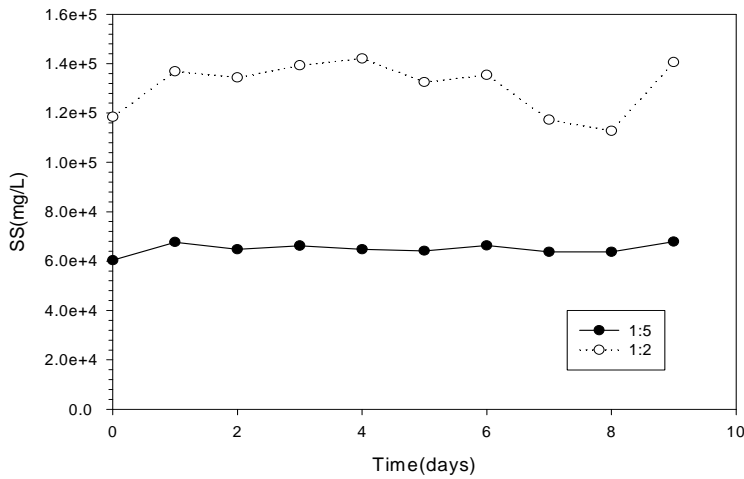


Fig. 4.6 Changes in SS in the liquid stabilization process

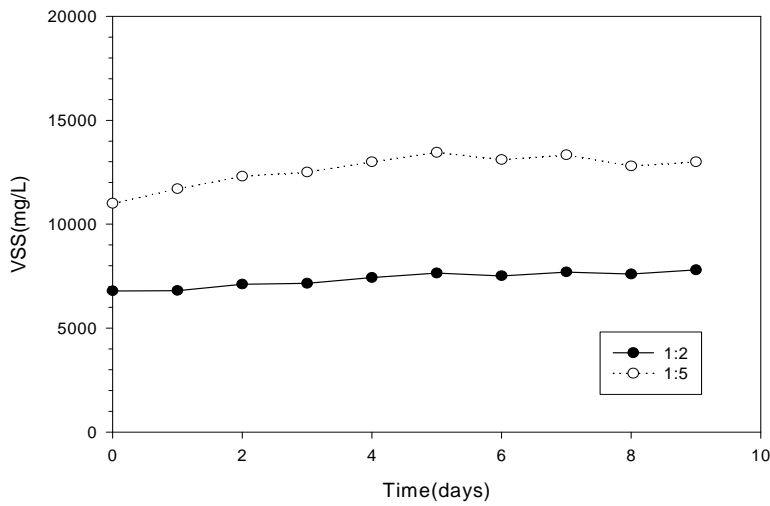


Fig. 4.7 Changes in VSS in the liquid stabilization process

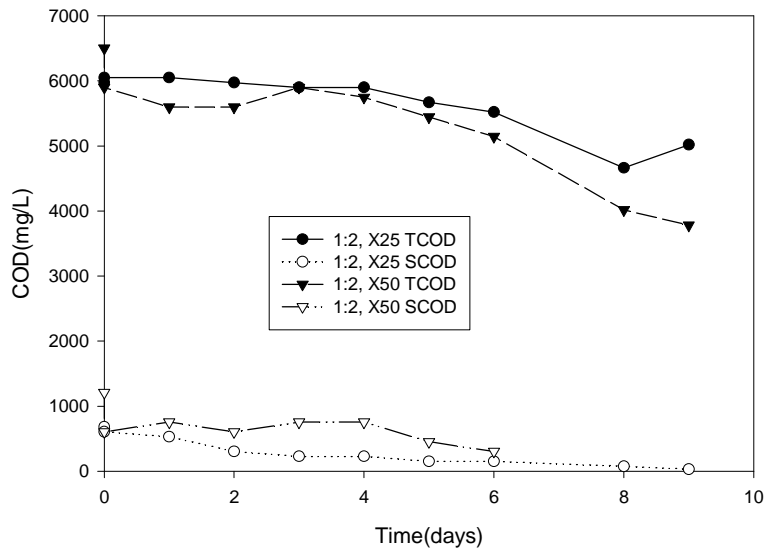


Fig. 4.8 Changes in COD in the liquid stabilization process
(Sediment : water = 1 : 2)

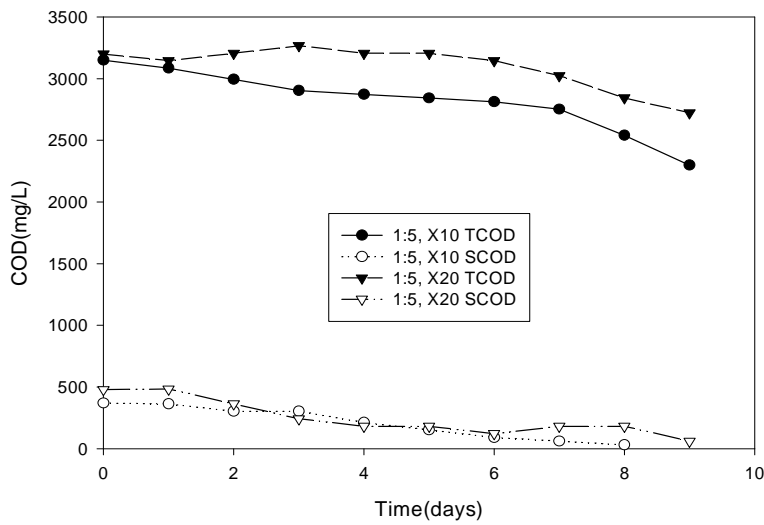


Fig. 4.9 Changes in COD in the liquid stabilization process
(Sediment : water = 1 : 5)

이 결과로부터 준설퇴적물과 회석액의 비율이 낮을수록 회석을 하지 않을수록 TCOD의 제거율은 증가함을 알 수 있다. 이는 기질의 농도가 증가할수록 반응효율이 증가하기 때문인 것으로 사료된다. 회석배율이 낮음에 따라 반응 후 높은 TCOD 값이 얻어지는 것은 완전한 TCOD의 제거가 목적이 아닌 본 연구에서는 제거율이 만족스럽게 유지되는 한 문제가 되지 않는다. 한편, SCOD의 경우는 1:5 회석액의 경우 초기 평균 420mg/L에서 최종 평균 100mg/L 미만으로 감소하여 약 76%의 제거율을 얻을 수 있었다. 1:2 회석액의 경우는 초기 700mg/L에서 최종 약 120mg/L로 감소하여 약 83%의 제거율을 보였다. SCOD의 제거율이 TCOD의 제거율보다 높은 이유는 용존성 물질의 분해가 부유성 물질의 분해보다 쉽기 때문이라 판단된다. 결과적으로, 1:2 회석액에서 TCOD의 32%가 제거되었고 이때 SCOD는 83%의 제거율을 나타낸 것으로 요약된다.

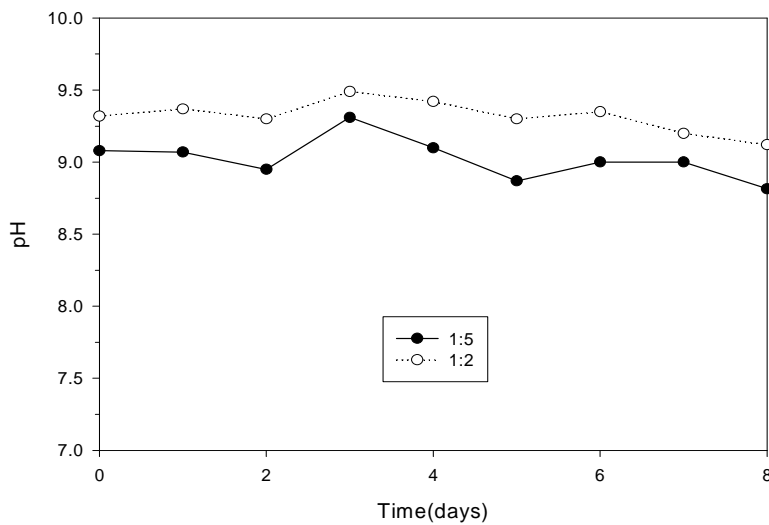


Fig. 4.10 pH variation in the liquid stabilization

앞에서 언급했듯이 준설퇴적물의 유기물 중 30-40%의 분해가 진행되면 안정화가 이루어졌다고 볼 수 있으며 따라서 TCOD 32%의 제거율은 안정화가 상당부분 진척된 것이라 볼 수 있고, 이때의 SCOD 제거율값 83%를 준설퇴적물의 안정화를 위한 최소값으로 고려할 수 있겠다. SCOD는 TCOD를 측정할 때보다 오차의 개입 여지가 적고 또한 앞서 언급했듯이 SCOD의 감소는 곧 유기물의 안정화와 직접적인 연관이 있으므로 SCOD 제거율을 안정화의 지표로 사용가능하리라 판단된다. 동시에 SCOD 제거 효율과 호흡율 등의 기타 안정화 지표와의 상관관계를 도출할 필요가 있다. 한편 Fig. 4.10에서는 반응기간 중 pH의 변화를 나타내었는데 전반적으로 pH가 7 이상인 혐기성 조건이 유지되면서 서서히 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 그 변화는 크지 않았다. 또한 반응전후 암모니아의 농도를 분석한 결과 반응전 약 3mg/L의 낮은 값에서 반응기간 동안 2mg/L로 더욱 감소하였다.

Fig. 4.11 Changes in $\text{NH}_4\text{-N}$ in the liquid stabilization process

Fig. 4.11에서는 암모니아성 질소의 제거율을 나타내었다. 초기 농도는 1:2 일 경우는 액상화 안정화 공정 전의 초기 농도 3mg/L에서 1.8 mg/L 로 1:5일 때는 3.8mg/L에서 2mg/L로 감소함을 나타내어 1:5 일 때 좀 더 나은 효율을 보임을 알 수 있었다.

4.3 연안 어장 준설 퇴적물의 중금속 침출 기술연구

4.3.1 준설 퇴적물에 함유된 중금속의 회분식 생물침출

가. 생물침출공정에서의 산성화반응

연안 어장 준설 퇴적물에 함유된 중금속의 효율적 생물침출을 위한 환원된 형태의 황의 종류 및 주입량을 결정하기 위하여 FeS, S 및 FeSO₄를 각각 0.1-0.8% 주입한 뒤 *Thiobacilli* 등의 생물침출 박테리아에 의한 산성화, 중금속 침출 효율을 30일 동안 평가하였다. Fig. 4.12-14는 회분식 생물침출 반응조에서 운전시간에 따른 pH 및 ORP의 변화를 보여주고 있다. 유황을 생물침출 박테리아의 에너지원으로 사용한 경우 유황 주입량이 0.1%인 경우 pH의 감소가 상대적으로 느리게 진행된 반면 0.3% 이상에서 pH는 운전초기의 8±0.5에서 15일 이내에 약 2.3 부근까지 급격히 감소하였다. 생물침출 반응조에서 산성화 반응이 진행되는 동안 시료의 ORP는 pH의 감소속도에 비례하여 증가하였다. 유황 주입량이 0.3% 이상에서는 pH 감소속도가 유황 주입량에 따라 증가하였으나, 그 차이는 크지 않았다. 유황 주입량 0.3% 이상에서 ORP의 경우 pH의 경우와 달리 유황주입량의 증가에 따른 ORP의 증가가 뚜렷하였다.

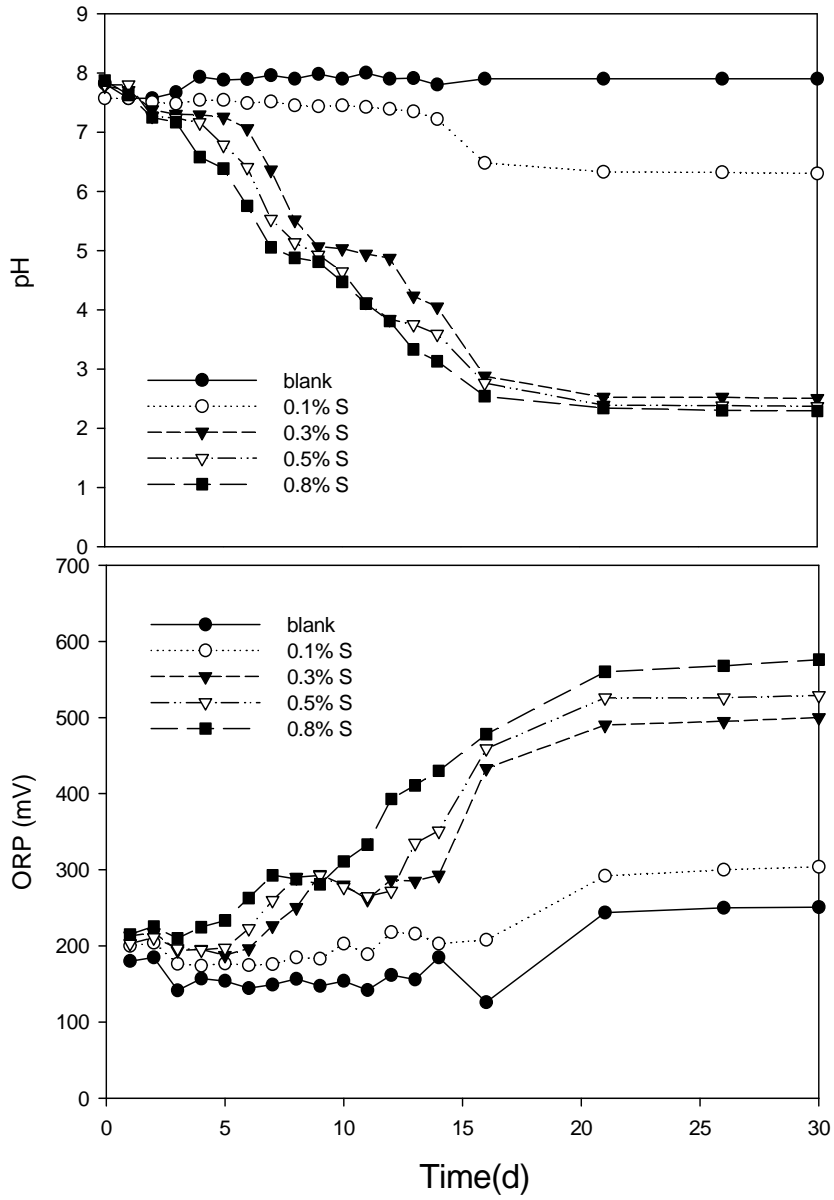


Fig. 4.12 Changes in pH and ORP in the batch bioleaching reactor with S as an energy source

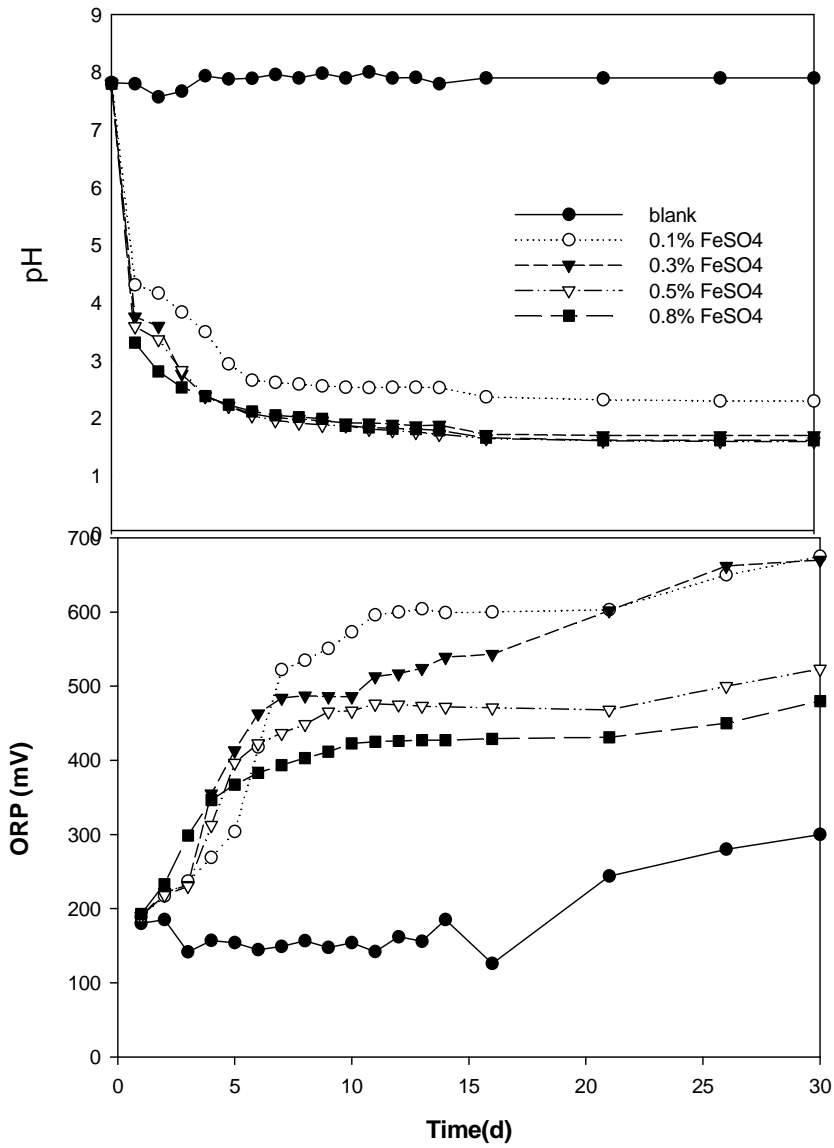


Fig. 4.13 Changes in pH and ORP in the batch bioleaching reactor with FeSO₄ as an energy source

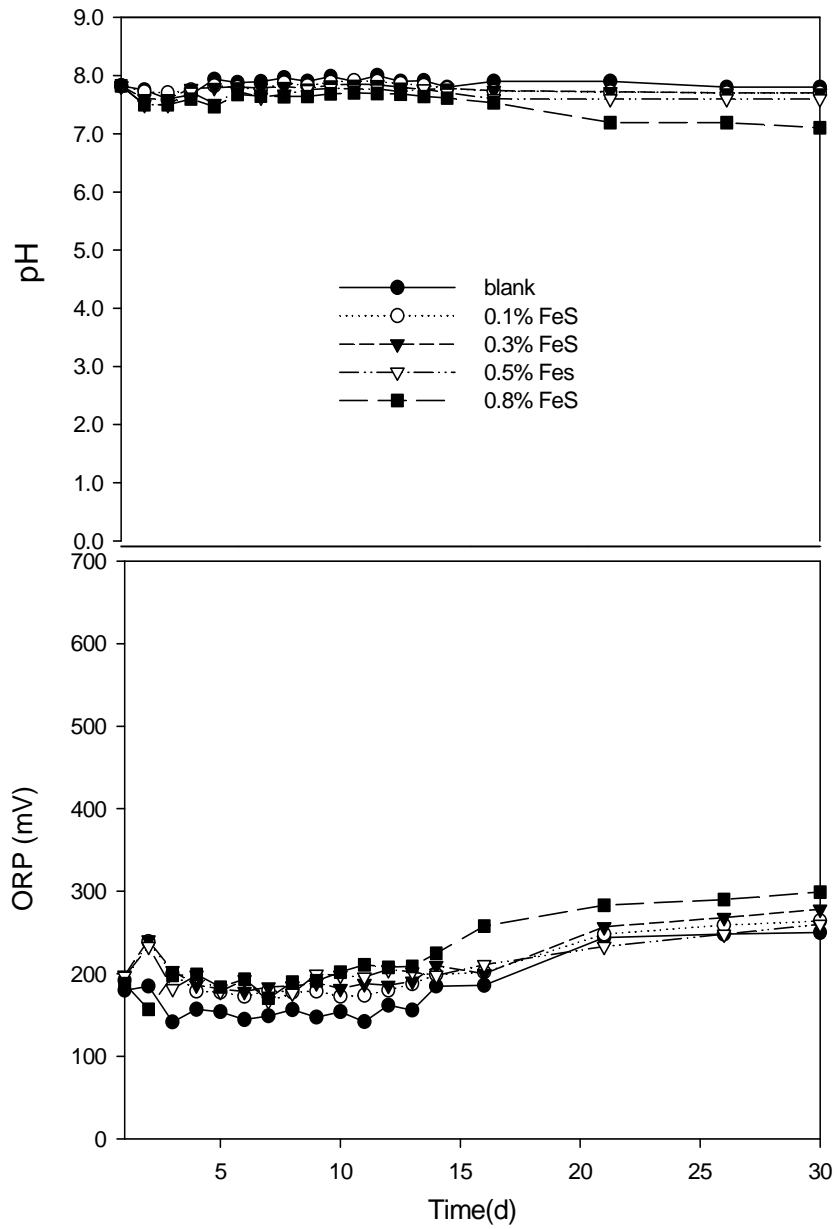


Fig. 4.14 Changes in pH and ORP in the batch bioleaching reactor with FeS as an energy source

생물침출 박테리아를 위한 에너지원으로 FeSO_4 를 첨가한 경우 pH의 감소는 초기 5일 동안에 급격하게 진행되었다. FeSO_4 의 주입량이 0.1%인 경우 2.3까지 감소하였다. 그러나, FeSO_4 의 주입량이 0.3-0.8%에서의 pH 값은 1.6-1.7로서 큰 차이가 없었다. ORP의 경우 FeSO_4 의 주입량이 0.1-0.3%인 경우 pH의 감소에 비례하여 크게 증가하였으나, 0.3% 이상에서는 FeSO_4 의 주입량 증가는 ORP의 상대적인 증가량 감소로 이어졌다. 문헌에서는 금속의 생물침출공정에서 ORP의 증가가 없다면 산성화에 의한 단순 pH 감소는 금속황화물의 용해성 이온형태로 바뀌지 않는다고 보고하고 있다. 이 것은 중금속의 용해는 화학적 평형이 용해성 금속에 형성되기 쉽도록 준설토의 ORP와 pH의 조정을 필요로 함을 의미한다. 이 결과는 생물침출공정의 에너지원으로 유황을 사용할 경우 침출 성능은 유황 주입량 0.8%까지 증가할수록 커지지만, FeSO_4 을 사용할 경우 황의 산화반응이 과량의 황에 의해 저해되기 때문에 적정 주입량은 약 0.1-0.3%임을 나타낸다. 생물침출공정의 에너지원으로 FeS를 0.8% 주입한 경우 15일 이후 약간의 pH 감소 및 ORP 증가가 관찰되었으나, 전체적으로 pH의 감소 및 ORP 증가는 무시 가능할 정도로 작았다. 이 결과는 FeS가 입상으로 되어 있어 생물침출 박테리아가 FeS에 접촉하기 위한 표면적이 상대적으로 작았기 때문으로 평가된다.

나. 생물침출공정에 의한 준설퇴적물로부터 중금속의 용출

Fig. 4.15는 생물침출과정동안 오염 준설퇴적물에서 용출된 중금속의 농도를 보여준다. 생물침출 박테리아의 에너지원으로 유황을 사용한 경우 0.1% 이상에서 주입량에 상관없이 Cu의 경우 용출반응이 급속히 진행되었다. 그러나, Cd, Zn 및 Fe의 경우 용출된 중금속의 농도는 15일 이후부터 그리고 Pb의 경우 5일 이후부터 크게 증가하였으며, 증가량 및

속도는 유황 투입량의 증가에 따라 증가하였다. Cd의 최종 용출율은 약 87%였다. 그러나, 용출된 Cr의 농도는 10일 이후부터 증가하기 시작하였으나 최종 용출율은 22.6%로서 그 값이 크지 않았다. 이 결과에서 중금속 용출반응에 지체기가 서로 다르게 나타난 것은 중금속의 종류별로 용출도에 대한 pH, ORP 등의 영향이 차이가 있기 때문으로 평가된다.

Fig. 4.16은 생물침출 박테리아의 에너지원으로 FeSO₄를 사용한 경우 용출된 중금속의 농도를 보여 준다. Cu의 경우 준설 퇴적물의 초기 농도는 44.6ppm이었으며, 용출반응은 생물침출 박테리아인 *Thiobacilli*의 에너지원으로 유황을 사용한 경우에서와 같이 FeSO₄ 투입량 0.1% 이상에서 투입량에 상관없이 지체기 없이 급속히 진행되었으며, 최종 용출율은 81-84%에 달하였다. Cd의 경우 용출반응은 배양 초기부터 서서히 진행되었으나, 용출된 Cd의 농도는 15일 이후부터 급격히 증가하였다. 그러나, FeSO₄ 투입량이 0.5 및 0.8%일 때는 용출된 최종 Cd 농도는 큰 차이가 없었으며, 약 89%의 용출율을 보였다. Zn의 경우 용출 반응이 Cd의 경우와 같이 실험 초기부터 점차적으로 증가하였으며, 15일 이후부터 급격히 증가하였으나, Pb의 경우는 실험초기부터 점차적으로 용출반응이 진행되었다. Fe의 경우 에너지원인 FeSO₄의 투입으로 인해 대단히 높은 값을 보인 반면, Cr의 용출율은 약 32%로서 유황을 에너지원으로 사용한 경우와 같이 크지 않았다.

Fig. 4.17은 생물침출 박테리아의 에너지원으로 FeS를 사용한 경우 용출된 중금속의 농도를 보여 준다. 회분식 생물침출조를 30일 간 운전하였으나, 용출된 중금속은 종류에 관계없이 대조구에 비해 큰 차이가 없었다. 이 것은 Fig. 4.14의 pH 및 ORP 변화에서 보는 바와 같이 의한 산성화 반응이 거의 진행되지 않았기 때문이다.

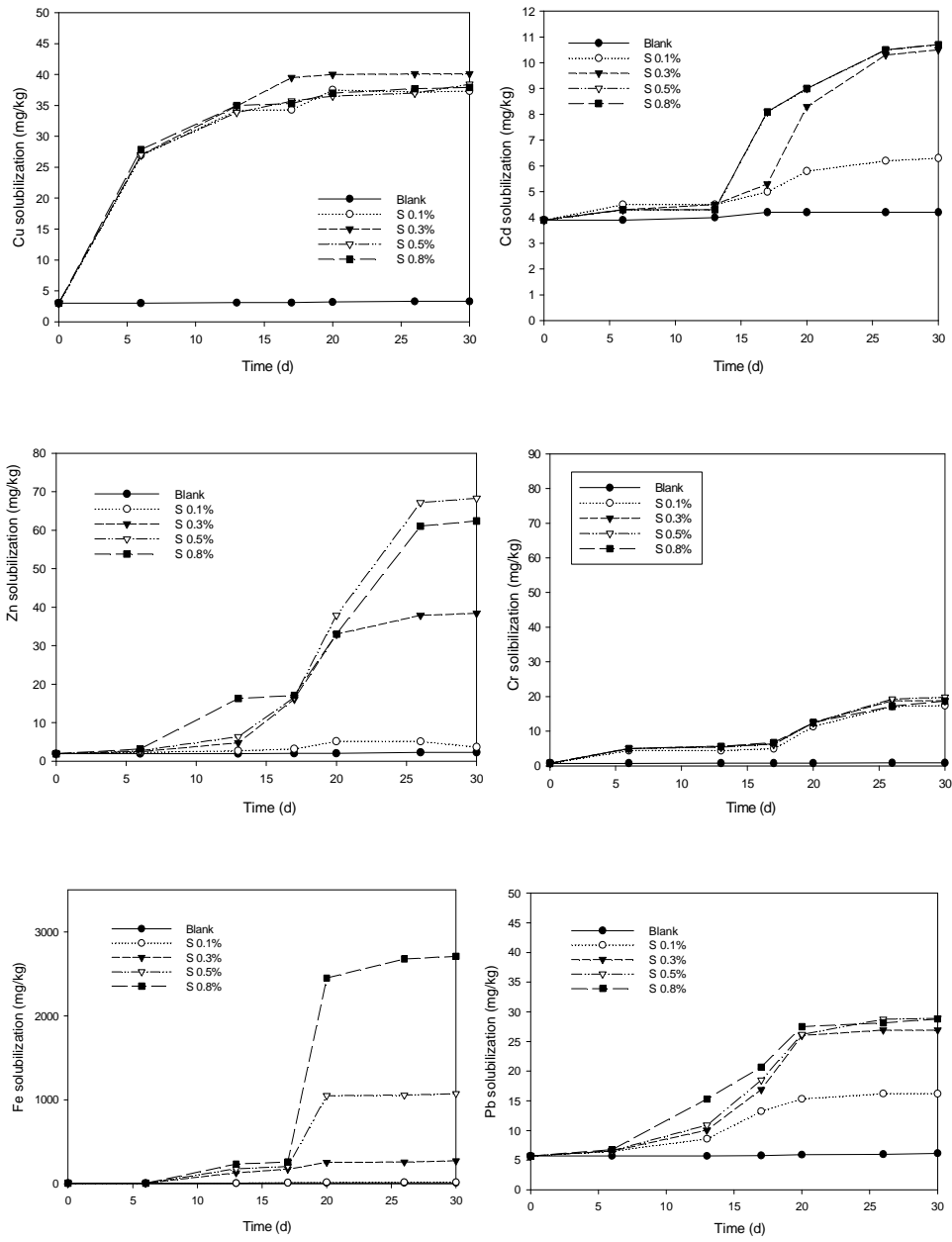


Fig. 4.15 Bioleaching of heavy metals in the batch reactor according to the addition of elemental sulfur

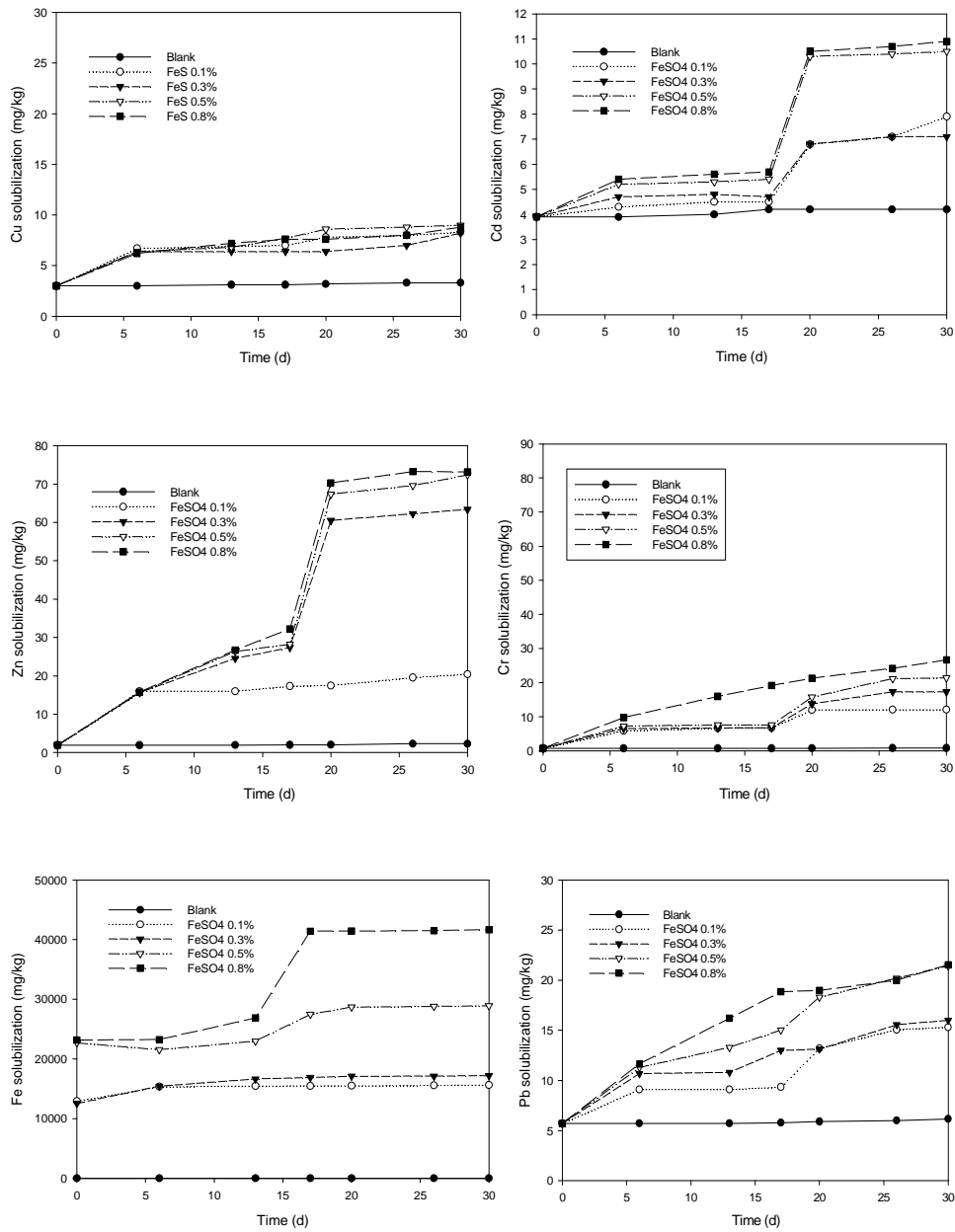


Fig. 4.16 Bioleaching of heavy metals in the batch reactor according to the addition of FeSO₄

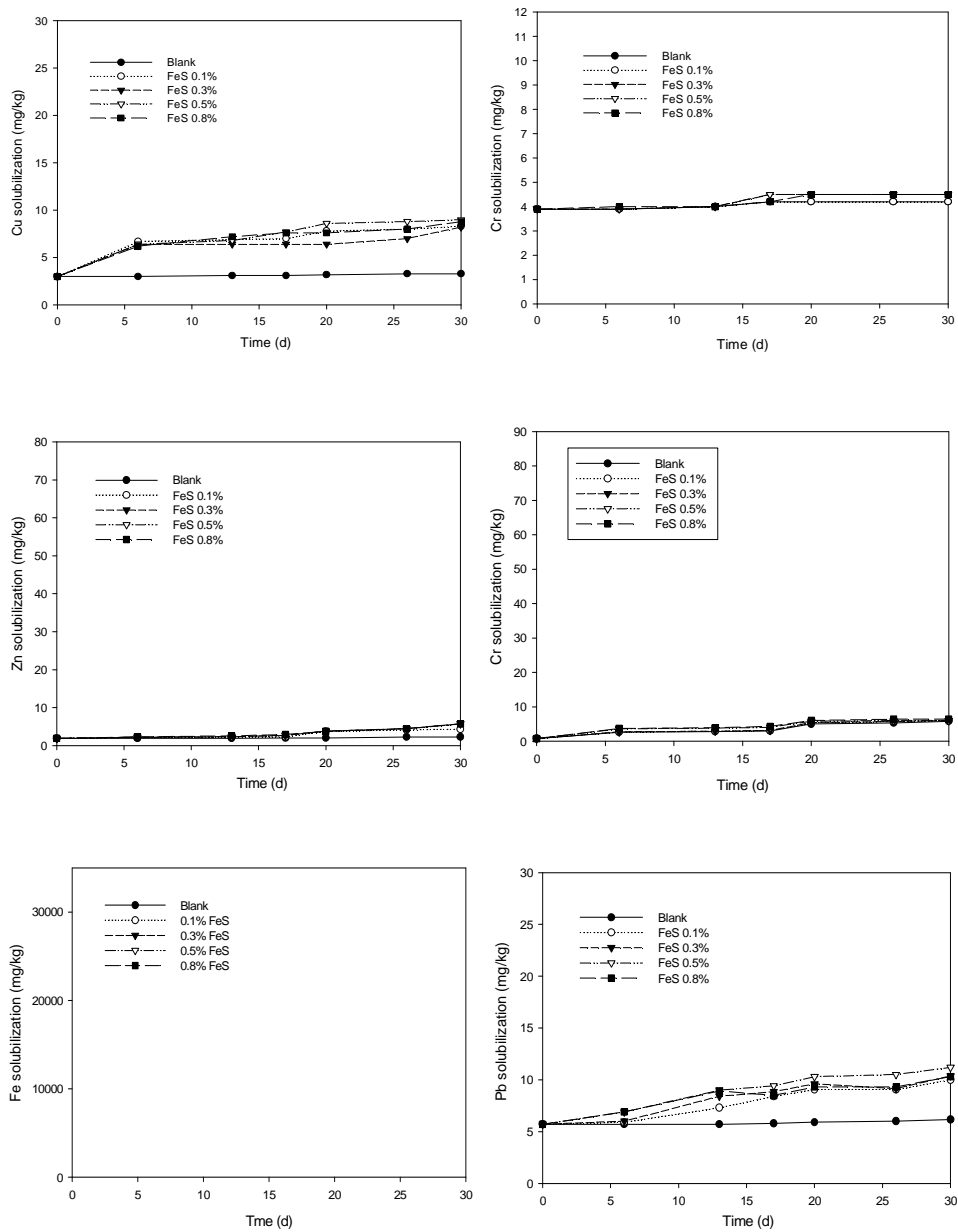


Fig. 4.17 Bioremediation of heavy metals in the batch reactor according to the addition of FeS

이 상의 결과는 생물 침출 박테리아인 *Thiobacilli*의 에너지원으로 주입한 황의 형태 및 농도는 생물침출공정에서 산성화 반응에 직접영향을 미치기 때문에 중금속의 용출속도에 영향을 미치는 중요한 인자임을 나타낸다. 본 연구에서 준설 퇴적물에서 금속의 용출율은 $Fe > Cu > Zn > Pb > Cr$ 순이었다. Pb의 경우 낮은 용출율은 $PbSO_4$ 의 용출도($K_{sp}=1.62 \times 10^{-8}$)가 높지 않기 때문이다. Cr의 경우의 낮은 용출율은 준설 퇴적물에 존재하는 많은 부분의 Cr이 준설토의 결정격자에 존재하기 때문이다. 문헌에서는 결정격자에 존재하는 Cr은 극한 강산성조건에서만 용출될 수 있다고 보고하고 있다. 오염된 준설 퇴적물에서 대부분의 중금속은 만족스럽게 제거되었으며, 무독화 되었다. 준설 퇴적물에서 Pb와 Cr의 잔류농도는 다소 불만족스러워 보인다.

4.3.2 수정 연속회분식 생물침출공정

회분식 생물침출 실험의 결과를 바탕으로 준설 퇴적물에 함유된 중금속을 연속적으로 제거/처리하기 위하여 수정 연속회분식 공정을 고안하고 성능을 평가하였다. Fig. 4.18은 수정 연속회분식 반응조의 pH 변화를 보여주고 있다. 공정의 운전초기 수정 연속 회분식반응조의 pH는 7.0이었으나, 반응조 운전 3일후에 pH가 4.2으로 감소하였으며, 12일 후에는 pH가 2.2-2.7을 유지하였다. 이 결과는 회분식 실험에서와 같이 농아 배양한 *Thiobacilli*의 식중 없이도 연속 반응조에서 황을 산화 시키는 산성화반응이 효율적으로 진행되었음을 나타낸다. 이때 정상상태에 도달한 운전 20일 이후 용출된 중금속의 농도는 Zn, Cr, Cu, Pb, Cd 순이었다. 그러나, 준설퇴적토의 초기 중금속 함량을 고려하여 용출율을 비교하면, 회분식 실험에서와 같이 $Fe > Cu > Cd > Zn > Pb > Cr$ 순이었다. 이 결과는 에너지원으로 유황과 $FeSO_4$ 를 같은 비율로 0.5% 주입한 수정 연

속회분식 공정에 의해 오염된 준섷 퇴적물의 중금속을 효율적으로 제거할 수 있음을 나타낸다.

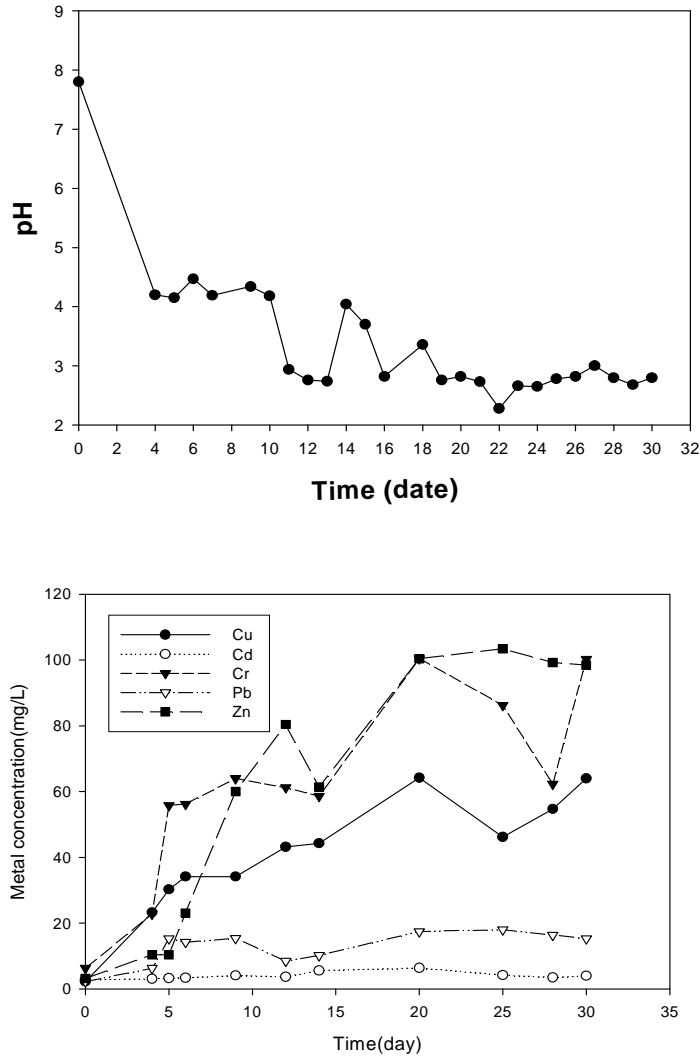


Fig. 4.18 Changes in pH and heavy metals from a modified sequencing batch bioreactor

가. pH 변화에 따른 중금속 용출 효율

준설토 내에 있는 중금속을 처리하기 위해 사용한 중금속 침출 공정의 효율은 pH 와 밀접한 관계가 있다. 따라서 본 연구에서는 pH와 중금속 용해도의 상관관계를 조사하여 pH에 따른 중금속 용출율을 예측하고자 하였다. 중금속 용출율을 계산하기 위해 아래와 같은 계산식을 사용하였다. (Shen-Yi et al, 2001)

$$\frac{[Ms]}{[M]} = \frac{[Mso] - [M]}{[M]} = \frac{1 - E}{E}$$

x 축은 pH의 변화로 하였으며 y 축은 $\log [Ms]/[M]$ 으로 하였다. 여기서 Ms는 준설토 내에 있는 중금속 농도이며 M은 준설토의 중금속 용해도 이다. Mso 는 초기 준설토 농도를 말하며 E는 제거효율을 뜻한다. 각 중금속 농도와 pH에 따른 그래프는 아래와 의 Fig. 4.19-22와 같다. Cu, Cd, Zn, Pb에 대한 시료의 수는 각각 77,37,35,36 개였으며 본 연구에 사용한 pH 는 1.5에서 8 사이였다. Table 4.3은 그래프로부터 중금속의 용출율을 결정하기 위한 인자이다. 따라서, 본 연구결과로부터 pH 변화에 따른 중금속의 용출 효율을 결정할 수 있었으며, 이결과는 준설토적물의 생물침출공정을 이용한 중금속 제거효율을 결정하기 위하여 직접 사용될 수 있다.

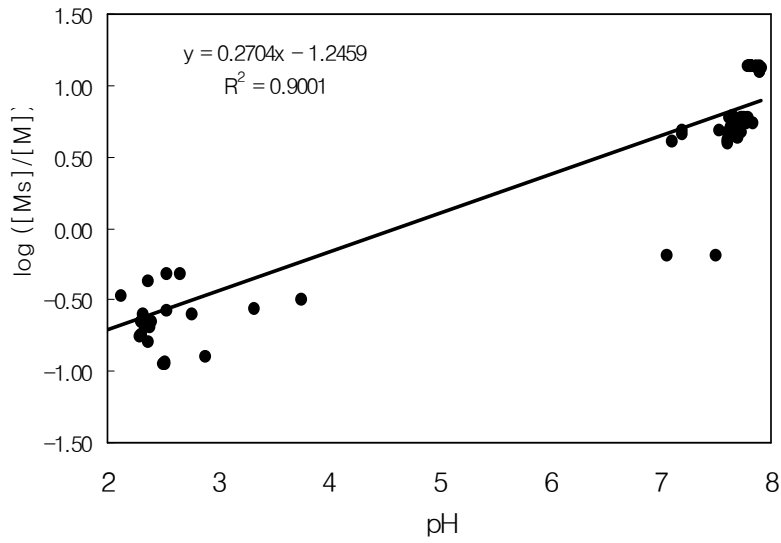


Fig. 4.19 $\log [Ms]/[M]$ versus pH change for Cu

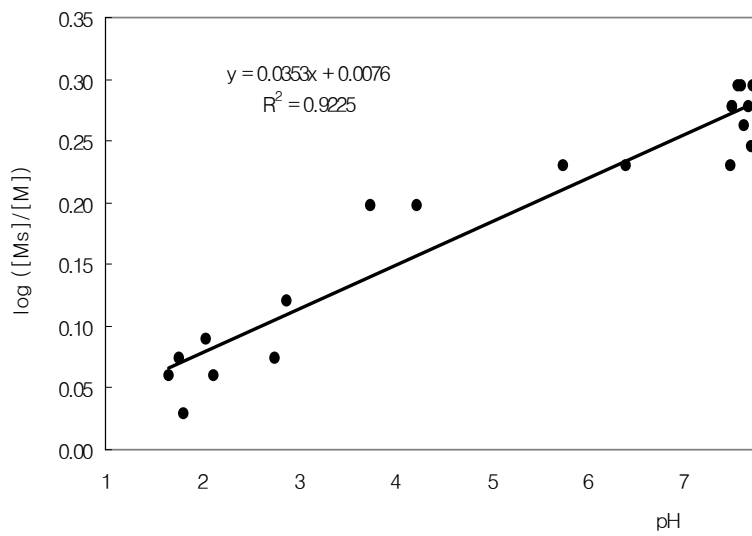


Fig. 4.20 $\log [Ms]/[M]$ versus pH change for Cd

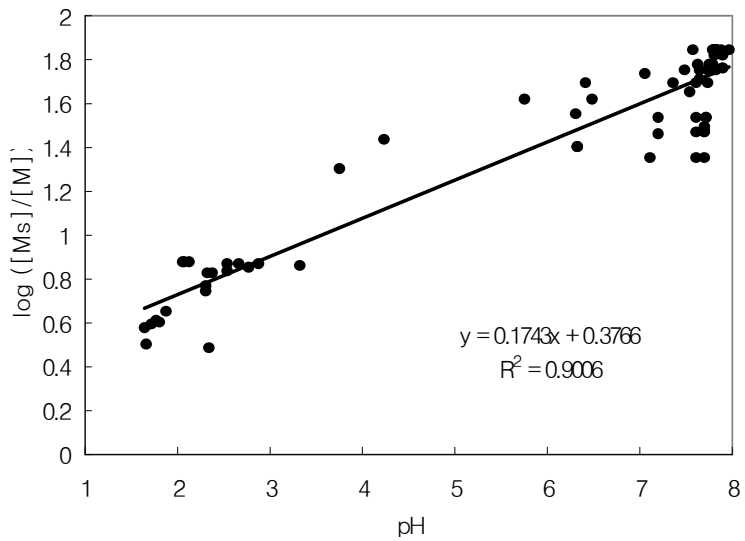


Fig. 4.21 $\log [Ms]/[M]$ versus pH change for Zn

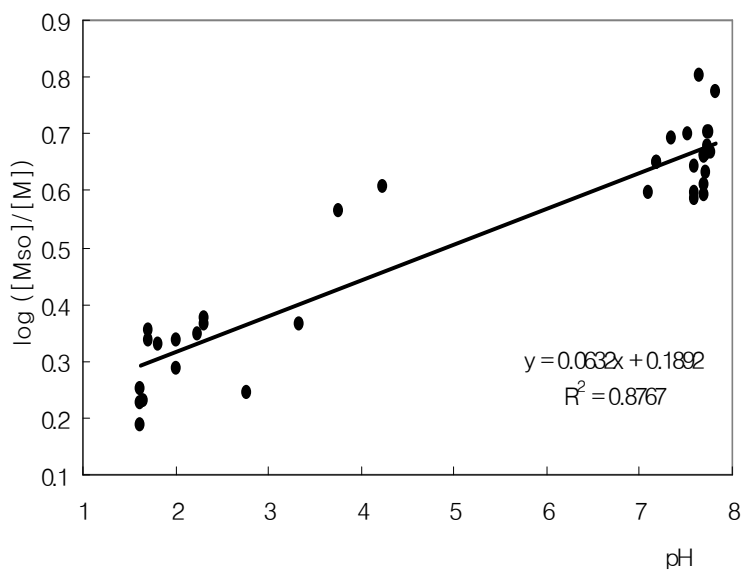


Fig. 4.22 $\log [Ms]/[M]$ versus pH change for Pb

Table 4.3 Parameters for the estimation of the leaching of heavy metals (Cu, Cd, Zn, Pb)

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

4.4 준설 퇴적물의 재활용을 위한 연구

4.4.1 접촉시간의 영향

시험된 다양한 흡착제에 의한 질산염의 흡착제거 반응에 대한 접촉시간의 영향을 Fig. 4.23에 나타내었다. 흡착 평형시간은 생물침출-열처리 준설토(BL-HT-ST)의 경우 17분으로 가장 빨랐으며, 생물침출-중화-열처리 준설토(BL-NR-HT-ST)와 생물침출-준설토(BL-ST)의 경우 각각 25분 및 27분이었다. 이 결과는 준설토의 경우 중금속의 생물침출 및 열처리에 의해 흡착 평형 도달 시간을 다소 감소시킬 수 있음을 의미한다. 황토의 경우 원시료(YC)와 열처리시료(HY-YC)가 각각 33분 및 32분으로서 큰 차이가 없었다. 흡착량은 열처리한 황토(HT-YC) 및 준설토 원 시료(ST)의 경우 약 2.12mg NO₃-N/mg, 이었으며, 열처리한 준설토(HT-ST)의 경우 2.19mg NO₃-N/mg내외로서 가장 큰 값을 보였다. 준설토의 평형 흡착량은 중금속의 생물침출과정 및 중화과정에 의해 다소 감소하는 경향을 보였다.

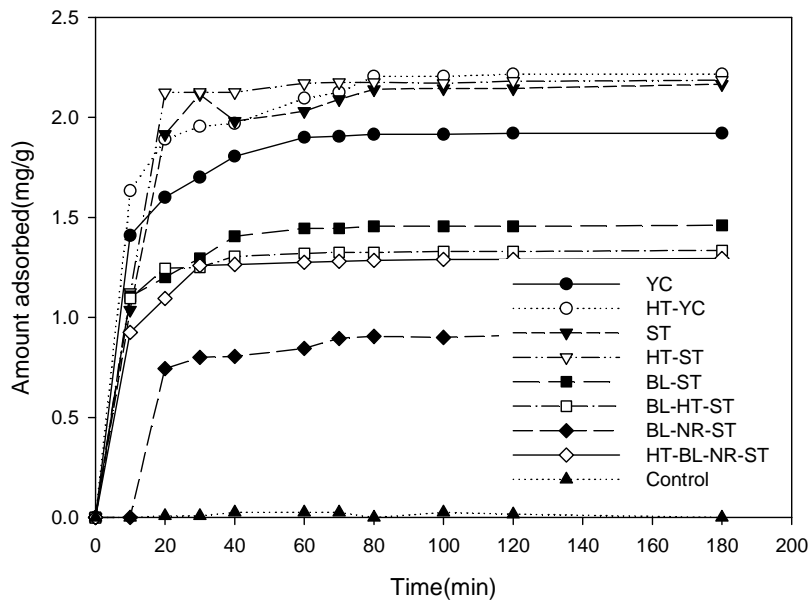


Fig. 4.23 Effect of contact time on the removal of nitrate by different adsorbents

4.4.2 흡착동력학

다양한 방법으로 전처리된 8종의 황토 및 준설토 흡착제에 의한 흡착반응의 동력학을 조사하기 위하여 1차 및 2차 흡착 동력학 모델과 흡착제 내부확산모델을 이용하여 흡착 실험결과를 해석하였다. 시험된 시료들의 질산염 흡착 반응에 대한 1차 흡착 동력학 모델에 의한 설명 가능 여부는 Lagergreen에 의해 제안된 아래의 식(4.1)을 이용하여 회귀분석함으로써 평가가능하다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{----- (4.1)}$$

여기서, q_e 및 q_t 는 각각 평형상태 및 시간 t 에서 단위 중량의 흡착제(g)

에 흡착된 질산염의 양(mg)이다. $k_1(\text{min}^{-1})$ 은 1차 흡착 속도상수이다. 1차 흡착 동력학 모델에 의한 해석결과 상관도계수(r^2)가 0.88에서 0.98 사이로 크게 높지 않았으며, 계산에 의해 구한 평형 흡착량(q_e)은 실험결과와 큰 차이를 보였다. 이 결과는 1차 흡착 동력학 모델로 시험된 물질들의 흡착반응을 적절히 설명할 수 없음을 나타낸다. 따라서, 실험결과를 식(4.2)와 같은 흡착용량에 기초를 둔 2차 흡착 동력학 모델을 이용하여 해석하였다.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \text{ ----- (4.2)}$$

여기서, k_2 (g/min mg)는 2차 흡착속도상수이다. 2차 흡착 동력학 모델에 의한 해석으로부터 얻어진 상관도계수는 0.999 이상이였으며, Fig. 4.24에서 보는 바와 같이 좋은 일치를 보였다. 또한, 계산에 의해 얻어진 평형 흡착량은 실험에서 구한 값과 유사하였다.

Table 4.3 Adsorption rate constant and regression coefficient for different adsorption materials

Adsorbent	q_e^{expr} (mg/g)	1st order kinetic model			2nd order kinetic constant			Intraparticle diffusion model	
		$k_1(\text{min}^{-1})$	$q_e(\text{cal})$ (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.min)	$q_e(\text{cal})$ (mg/g)	R^2	$k_{p,2}$ (g/mg.min ^{1/2})	R^2
YC	1.87	0.602	1.23	0.983	0.140	1.97	0.999	0.123	0.997
HT-YC	2.12	0.051	1.43	0.949	0.095	2.28	0.999	0.060	0.978
ST	2.13	0.039	0.83	0.887	0.080	2.25	0.999	0.476	0.963
HT-ST	2.19	0.046	0.52	0.882	0.132	2.10	0.999	0.448	0.902
BL-ST	1.39	0.055	0.67	0.959	0.198	1.49	0.999	0.094	0.992
BL-HT-ST	1.27	0.043	0.34	0.930	0.413	1.35	0.999	0.062	0.940
BL-NR-ST	0.84	0.044	0.49	0.958	0.235	0.93	0.999	0.032	0.985
BL-NR-HT-ST	1.23	0.044	0.40	0.928	0.283	1.32	0.999	0.144	0.998

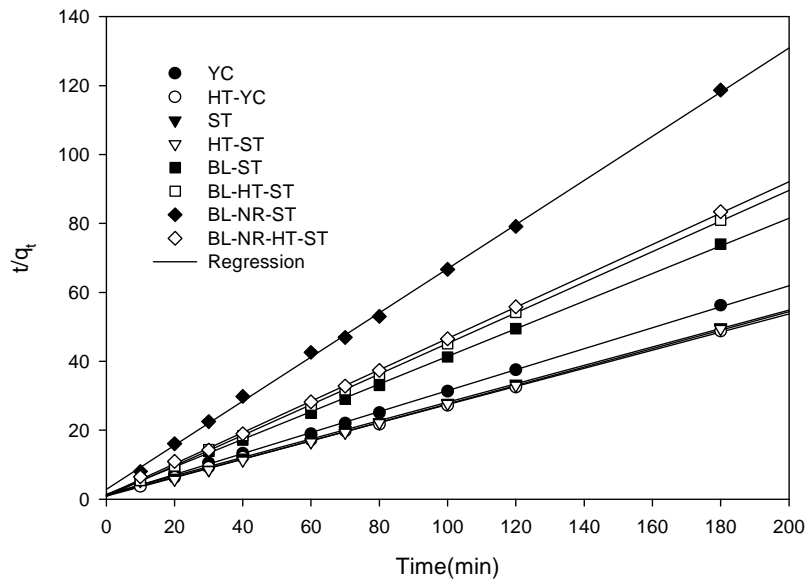


Fig. 4.24 Plot for 2nd order model for nitrate adsorption by different adsorption materials

확산모델에서 흡착시간 경과에 따른 흡착량은 $(Dt/r^2)^{1/2}$ 에 따라 변한다. 여기서, r 은 흡착제의 반경이며, D 는 흡착제 내부의 용매 확산계수이다. 흡착이 진행되는 동안 흡착제 내부에서의 확산이 전체 흡착반응을 지배하는 율속단계인 경우 아래 식 (4.3)에 의해 선형화시킬 수 있다.

$$q_t = k_p t^{1/2} \text{ ----- (4.3)}$$

따라서, 흡착제 입자내부에서의 확산이 율속단계인지를 평가하기 위하여 Fig. 4.25에서와 같이 $t^{1/2}$ 에 대해 q_t 를 회귀분석하였다. 이 구간동안의 흡착제 내부에서의 확산속도 상수(k_p) 및 상관도 계수는 Table 4.3에 제시하였다. 이때 입자 내부에서 확산이 율속단계가 되는 선형 구간은 흡

착반응초기에 나타났으며, 이 결과는 초기에 액상으로부터 흡착제 입자 표면으로의 물질전달이 제한되지 않았음을 나타내는 것으로 흡착 실험을 200rpm의 높은 교반강도 조건에서 수행하였기 때문인 것으로 평가되었다. 그러나, 시험된 황토 및 준설토 시료에 대한 곡선이 원점을 통과하지 않는 것으로 평가되어 흡착제 공극내부의 확산이 유일한 율속단계가 아닌 것으로 평가되었다. 준설토와 열처리한 준설토의 경우 시험된 다른 흡착제에 비해 질산염의 내부확산 속도가 비교적 빠른 것으로 평가되었다. 흡착용량과 흡착속도 및 기작에 대한 이상의 평가결과는 열처리 등의 방법으로 적절하게 전처리된 준설토 및 황토의 경우 해수에 함유된 질산염의 제거를 위해 사용될 수 있음을 나타낸다.

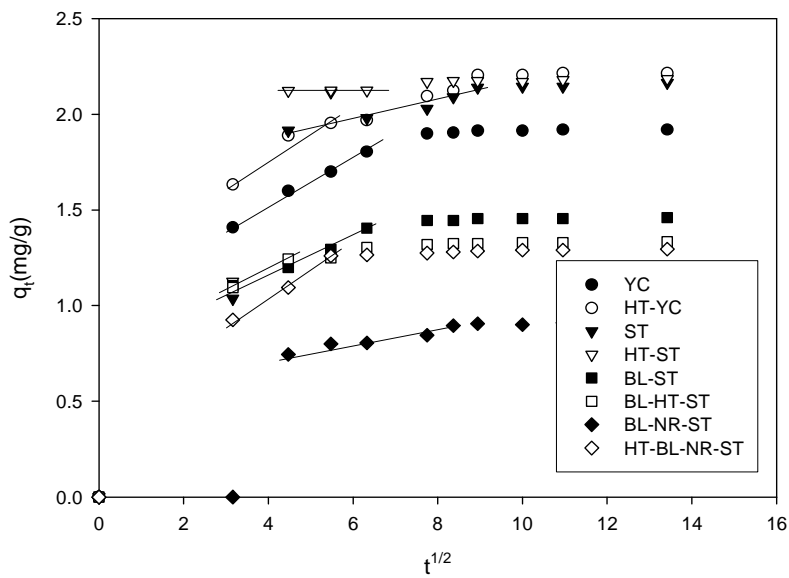


Fig. 4.25 Plot of intraparticle diffusion model nitrate adsorption by different adsorption materials

V. 결 론

본 연구에서 연안어장 준설 퇴적물내 함유된 유기물 및 중금속 처리를 위한 기초연구와 실험실규모의 반응조를 운전하여 연속반응에 대한 유기물 및 중금속의 제거효율 평가 및 처리된 준설토의 재활용의 가능성과 해양생물에 대한 생물유해성평가를 실시하였다. 주요 결론은 다음과 같다.

1. 연안 어장 준설퇴적물의 물리·화학적인 기초성상을 평가한 결과 진해만 인근 피조개 양식어장 2개소의 저질 퇴적물내 오염물 농도는 COD가 20,559, TKN 8.94, TP 1.2mg/kg dw 등으로서 유기물 함량이 높았다. 중금속의 경우 토양오염 우려 기준과 비교하여 볼때 Cd 및 Cr 등이 각각 3배, 20배 이상 높아 오염도가 심각한 것으로 평가되었다.
2. 준설 퇴적물에 함유된 유기 오염물질의 생분해도를 평가한 결과 식중에 대한 영향은 퇴비를 식중 한 경우가 하수슬러지를 식중 한 경우보다 생분해도가 높았으며, 퇴비의 식중량이 증가할수록 산소소모속도 및 소모량이 증가하였다. 배양온도는 25℃에 비해 35℃에서 생분해도가 높았으며, 초음파 강도에 따른 전처리 영향평가에서 초음파 강도 70%에서 초음파 강도 50%에 비해 COD제거율이 약 14% 향상되었다.
3. 유기물의 안정화·숙성공정 연구에서 고형물의 희석율 1:2와 1:5의 비율로 호기성액상 안정화실험결과 1:2 희석율에서 TCOD 및 SCOD의

제거율이 각각 32.3% 및 83%로 희석율 1:5에서 보다 효과적이었고, 암모니아성 질소의 제거율은 1:5 희석율에서 다소 높았으므로 준설토에 함유된 생분해성 유기오염물질은 퇴비화 응용기술에 의해 효과적인 안정화/숙성이 가능한 것으로 평가되었다.

4. 연안 어장 준설 퇴적물의 중금속 침출 기술연구에서 생물침출 박테리아의 에너지원으로 유황 0.3%이상, FeSO_4 0.1%이상을 첨가하였을 때 중금속 침출을 위한 산성화반응이 효과적으로 진행되었으며, FeSO_4 의 적정 주입량은 약 0.1~0.3%로 평가되었다. 에너지원에 따른 중금속 용출반응은 유황을 사용한 경우 Cu는 유황 주입량에 관계없이 급격히 진행되었으며, Cd의 최종 용출율이 약 87%로 가장 높았고, FeSO_4 의 경우 Cu의 최종 용출율은 91-84%에 달하였으며, Cd이 약 89%로 가장 높게 평가되었다. 반면, FeS를 주입한 경우는 주입량에 관계없이 산성화반응 및 중금속 용출반응이 거의 진행되지 않았다. 준설퇴적물의 중금속 용출반응은 유황 또는 황산 제1철을 이용한 생물침출 공정에 의해 오염된 준설토의 중금속을 효과적으로 처리가능한 것으로 평가되었다.
5. 처리된 준설 퇴적물의 재활용을 위한 연구에서 다양한 흡착제에 의한 질산염의 흡착제거 반응을 평가한 결과 흡착 평형시간은 생물침출-열처리 준설토가 17분으로 가장 빨랐으며, 생물침출-중화-열처리 준설토와 생물침출-준설토가 각각 25분, 27분으로 황토와 열처리황토에서 33분, 32분보다 빠르게 흡착되는 것으로 평가되었다. 질산염의 흡착량은 준설토와 열처리 준설토가 각각 2.12, 2.19mg $\text{NO}_3\text{-N/g}$ 으로 가장 많았으며, 열처리 등으로 개질된 준설토는 연안해수의 수질개선을 위한 흡착제로서 활용 가능한 것으로 평가되었다.

참고문헌

경남 고성 지역 황토 현탁액의 표면 화학적 특성, 2001.

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

국가환경기술정보센터,

http://www.konetic.or.kr/koneticreport/analreport/a1aa06/002_133.htm.

미생물학적 처리기술.

국립수산과학원, 연안어장 환경평가 보고서, 해양수산부, 2002.

국립수산과학원, 연안어장 환경평가를 위한 조사보고, 해양수산부, 2002a.

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

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

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

김학균, 국내외 적조피해 방제 대책 기술연구동향. 제 1회 적조와 황토에 관
한 국가간 심포지움 p11-27,2000

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

김학균, 이삼근, 안경호, 이필용, 최희구, 이창규, 조은섭, 윤성화, 짐정배, 김평
중, 한국연안의 적조, 국립수산진흥원, pp 205-235 (1998)

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

류영호, 2003.4, 적조퇴치물질, 10-2003-0026176

미생물학적 처리기술, <http://www.konetic.or.kr>

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

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

오염 토양의 생물학적 처리기술,
http://www.kict.re.kr/webzine/TechInf/96/9609_1.htm

유동상 공법, http://www.zeo-tech.co.kr/saup/su_08.html

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

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

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

이필용, 1997, 내만 양식장 퇴적물중의 유기물 농도분포특성과 양식어장의
환경개선, 해양수산자원 배양에 관한 연구자 협의회 논문집II,
해외어업협력재단, pp 450-454.

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

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

토양오염리포트,

<http://venus.semyung.ac.kr/%7Ejmc65/envidata/soil/soil15.htm>

한국환경기술, http://www.ulsanket.co.kr/html/work/work_2.asp

홍지형, 박금주, 전병태, 홍성철, 축산폐기물 자원화, 동화기술, pp 48~49

환경기술, <http://www.hallasanup.co.kr>

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

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

Ex-situ 토양복원기술, <http://boyilet.com.ne.kr/soilr.html>

Phytoremediation,

<http://www.postech.ac.kr/%7Eylee/phytoremediation.html>

Alexander, M., "Biodegradation and Bioremediation", *Academic press*,
pp.248~266, (1994)

Chan Y. S. G., Chu L. M., and Wong M. H., "Codisposal of municipal refuse, sewage sludge and marine dredgings for methane production," *Environ. Pollution.*, 106, pp. 123-128 (1999)

Detzner Heinz D., Schramm Wolfgang., Doring Ulrich and Bode Wolfgang., (1998) New technology of mechanical treatment of dredged material from Hamburg harbor *Water Science Technology* 37 6-7 : 337-343

Ferdinandy-van Vlerken Marijke M.A. (1998) Chances for biological techniques in sediment remediation *Water Science Technology* 37 6-7 : 345-353

Hamer Kay., Karius Volker., (2002) Brick production with dredged harbor sediment. *Waste Management* 22 : 521-530

Hauge Audun., Konieczny Roger M., Halvosen Per ., and Eikum Arild., (1989) Remediation of contaminated sediments in Oslo harbor, Norway *Water Science Technology* 37 6-7 299-305

Hejazi, Husain, Khan, "Landfarming operation of oily sludge in arid region-hunn health risk assessment," *J. of Hazardous Material* (2003)

Hinchee Robert E., Porta Augusto, and Pellei Marco., (2001) Remediation and Beneficial Reuse of Contaminated Sediments. BATTELLE PRESS, 2001 31-36

Jones, Keith W., Feng Huan., Stern Eric A., Lodge James., Cesceri Nicholas

L.,(2001) Dredged material decontamination demonstration for the port of New Your/ New Jersey Journal of Hardous Material 85 : 145-163

Kong Hyung-Ja, Study on the laws concerned with environmental management of the coastal zone in Korea, 해양환경·안전학회지, 7(1), pp.25-40 (2001)

Marijke M. A. Ferdinandy-van Vlerken, "Chances for biological techniques in sediment remediation," *Wat. Sci. & Tech*, 37(6-7), pp. 345-353 (1998)

Mulligan, C.N., Yong, R.N., and Gibbs, B. F. (2001) An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediment. Journal Hazardous Materials 85 : 145-163

Murakami, K., Y. Hosokawa and S. Talano. 1998, Monitoring on bottom sediment quality improvement by sand capping in Mikawa bay. Bull. Coastal Oceanogr., 36, 83-89.

National Research Council, committee on In Situ Bioremediation, "In Situ Bioremediation: When does it work?," National Academy press, Washington, D. C. (1993).

National Research Council, committee on In Situ Bioremediation, "A Regulator's Perspective on In Situ Bioremediation," In Situ Bioremediation: When does it work?, National Academy press, Washington, D. C. (1993).

National Research Council, committee on **In Situ Bioremediation**, "An Industry's Perspective in **Intrinsic Bioremediation**," **In Situ Bioremediation: When does it work?**, National Academy press, Washington, D. C. (1993).

National Research Council, committee on **In Situ Bioremediation**, "An Industry's Perspective in **Intrinsic Bioremediation**," **In Situ Bioremediation: When does it work?**, National Academy press, Washington, D. C. (1993).

National Research Council, committee on **In Situ Bioremediation**, "**In Situ Bioremediation: The state of the Practice**," **In Situ Bioremediation: When does it work?**, National Academy press, Washington, D. C. (1993).

National Research Council, committee on **In Situ Bioremediation**, "**Engineering Challenges of Implementing In Situ Bioremediation**," **In Situ Bioremediation: When does it work?**, National Academy press, Washington, D. C. (1993).

National Research Council, committee on **In Situ Bioremediation**, "**Modeling In Situ Bioremediation**," **In Situ Bioremediation: When does it work?**, National Academy press, Washington, D. C. (1993).

National Research Council, committee on **In Situ Bioremediation**, "**Testing Bioremediation in the Field**," **In Situ Bioremediation: When does it work?**, National Academy press, Washington, D. C. (1993).

Pilot Remediation of Sediment from the petroleum harbor in Amsterdam

Rausa, R., Mascolo, G., Bassetti (1999) Thermal Treatment of sediments as a function of temperature and reacting atmosphere Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 52 : 115-135

Rienks Johan(1998) Comparision of results for chemical and thermal treatment of contaminated dredged sediment Water Science Technology 37 6-7 : 355-362

Roeters Peter B.,(1998) Large scale treatment of contaminated sediment in the Netherlands, the feasibility study 37 6-7 291-298

Stefess Guus C., (1998)Monitoring of environmental effects and process performance during biological treatment of sediment from the petroleum harbor in Amsterdam Water Science and Technology 37 6-7 : 395-402

Takeuchi, T. 1999, Possibility of water quality improvement works for environmental conservation in water areas, Bull. Coastal Oceanogr., 36, 131-135.

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

US EPA, "National conference on management and treatment of contaminated sediments," Office of Research and Development, Washington D. C

US EPA Selectig Remediation Techniques For Contaminated Sediment

(1993) : EPA-823-C81

Wayne R. Munns Jr., Walter J. Berry, and Theodore H. Dewitt,
"Toxicity testing, risk assessment, and options for dredged material
management'" *Marine Pollution Bulletin*, 44, pp. 294-302 (2002)