

반응매질로서의 영가철 및 블랙셰일에 용존무기 인산염 흡착

민지은 · 박인선 · 고석오* · 신원식** · 박재우†

한양대학교 토목공학과 · *경희대학교 토목공학과 · **경북대학교 환경공학과

(2008년 1월 2일 접수, 2008년 8월 4일 채택)

Sorption of Dissolved Inorganic Phosphorus to Zero Valent Iron and Black Shale as Reactive Materials

Jee-Eun Min · In-Sun Park · Seok-Oh Ko* · Won-Sik Shin** · Jae-Woo Park†

Department of Civil Engineering, Hanyang University · *Department of Civil Engineering, Kyunghee University

**Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University

ABSTRACT : In order to reduce the availability of dissolved inorganic phosphorus in surface water, lakes, and estuaries, black shale and zero valent iron can be used as reactive materials. Sorption of phosphate to sampled sediment, black shale, and zero valent iron was quantitatively evaluated in this research. Effect of coexistence of calcium was also tested, since coexisting ions can enhance the precipitation of phosphate. An empirical kinetic model with fast sorption(k_f), slow sorption(k_s), and precipitation(k_p) was well fitted to experiment data from this research. Langmuir and Freundlich sorption isotherms were also used to evaluate phosphate maximum sorption capacity. Calcium ions at 0, 1 and 5 mM affected the precipitation kinetic coefficient in empirical kinetic model but did not have impact on the maximum sorbed concentration.

Key Words : Phosphorous, Sorption, Sediment, Zero Valent Iron, Black Shale

요약 : 본 연구는 지표수나 호소수 등에서 유기 및 무기오염물질의 저감을 위해 반응매질로서 사용되는 black shale 및 영가철의 수중의 무기인산염을 흡착제거하는 데 있어서의 정량적 특성을 알아보았다. 무기인산염의 회분식 흡착실험에는 깃벌에서 마련한 퇴적토, black shale, 영가철이 흡착제로 사용되었으며 인산염의 흡착에 미치는 영향을 공존 칼슘이온의 농도를 0, 1, 5 mM로 변화시켜 실험하였다. 칼슘이온의 공존과 함께 세 흡착제에 대한 인산염 농도감소를 빠른 흡착계수(k_f), 느린 흡착계수(k_s)과 침전계수(k_p)로 구성된 kinetic model을 이용하여 해석하였다. 등온흡착의 결과는 Langmuir와 Freundlich 모델을 적용하였으며 퇴적토, black shale, 영가철에 대한 Freundlich 모델의 K_f 값은 각각 1.141, 7.721, 그리고 4.873였다. 공존하는 칼슘이온과의 침전가능성으로 인하여 kinetic model에서는 칼슘농도와 침전제거간의 상관관계가 있었으나 등온흡착식에서 인산염의 최대흡착량에는 칼슘농도가 영향을 미치지 않았다.

주제어 : 인, 흡착, 퇴적토, 영가철, 흑색 셰일

1. 서론

퇴적토는 주변 저서동식물의 생존 터전이자 유입되는 오염물질에 대한 정화능력을 갖는, 살아있는 유기체와 같다. 그러나 자정능력이상의 과도한 오염물질의 유입은 퇴적토의 기능에 큰 악영향을 미친다. 저서생물에 독성인자로 작용하여 그 생존에 직접적인 영향을 미치는 중금속 등에 비해 그 정화가 시급하지는 않으나 부영양화를 야기할 수 있는 영양물질로서 질소와 인을 들 수 있다. 호수 및 정제된 하천 등에서 수질악화의 원인은 특히 식물성 플랑크톤의 성장 제한인자인 인으로서, 이는 용존 상태의 유기인(dissolved organic phosphorus) 및 무기인(dissolved inorganic phosphorus)으로 나눌 수 있다. 유기인은 유기인계 농약과 살충제 등의 과용에서 기인하며 무기인은 특히 부영양화의 주요 원인이고 식물성플랑크톤의 성장을 직접적으로 제한하므로 수계 무기인의 농도를 조절하는 것이 생태학적 측면에서 큰 관심사가 되어왔다.¹⁾ 무기인은 pH 4~11의 영역에서 주로 $H_2PO_4^-$ 이나 HPO_4^{2-} 형태의 음이온인 인산염형태로 존재한다. 우리나라 깃벌 및 인근의 수질현황에 따르면 가로림만의 경우 인산염이 0.02 ± 0.16 mg/L의 평균농도, 새만금의 경우는 0.027 ± 0.023 mg/L이었으며, 만경강 및 동진강 하구역에서 높은 농도를 보여 이들이 대부분 강을 통하여 육상으로부터 유입됨을 알 수 있다.²⁾

이미 부영양화 단계에 이른 호소수, 폐광산수, 습지 등에서 고농도 인산염의 접촉 및 유입을 완화하거나 이들 일부를 침전제거하기 위한 다양한 시도와 연구가 있었다.^{3~5)} 일반적으로는 인산염을 알루미늄, 칼슘, 혹은 철과 함께 침

† Corresponding author

E-mail: jaewoopark@hanyang.ac.kr

Tel: 02-2220-1483

Fax: 02-2220-4322

전시켜 용해도를 감소시킬 수 있다.⁶⁾ 모래와 shale의 혼합물, 혹은 슬래그와 제올라이트 등을 통과하는 동안 인산염의 제거가 가능하도록 인공습지를 설계한 사례도 있고,^{7,8)} 여러 가지 산업 부산물의 재이용 차원에서 인산염 흡착 실험을 통해 제거효율을 확인한 연구가 있다.⁹⁾ 또한 이들 연구를 통해 인산염의 효율적인 제거에는 pH, 산화환원전위와 함께 금속의 양이온, 특히 수중에서 인산염과 반응 가능한 Al, Ca, Fe 등의 양이온들의 농도가 중요하다는 것이 재확인되었다. 특히 Ca의 경우는 경도성분으로서 해수 및 담수에 다양한 농도범위로 분포가능하며 이는 인산염과의 침전에 영향을 미친다.

인산염의 흡착 및 동역학적 해석에 있어서도 많은 시도가 있었는데 일반적으로 매질의 불균일성으로 인하여 그 결과는 다양하다.^{10,11)} 부영양화 단계에 접어든 호수의 퇴적토에서는 모래 및 Ca(OH)₂ 등의 재료를 인산염의 용출을 저감하기 위한 capping재료로 사용하였고,¹²⁾ 염소계 유기물질과 질산염의 흡착 및 환원을 위한 반응매질인 영가철(zero valent iron, ZVI)이나 흡착매질인 black shale 등을 capping 물질로서 사용할 수 있다.^{4,13,14)} 따라서 본 연구에서는 수중의 중금속, 유기오염물질, 및 영양염류 제거 및 용출억제를 위하여 사용될 수 있는 반응매질로서 black shale과 ZVI를 고려하여, 이들 매질에 의한 인산염의 흡착 실험을 시도하고 이들에 의한 인산염 흡착특성을 파악하여, 현장에 적용 시 인산염의 흡착효과 확인 및 환경에 미칠 수 있는 문제의 파악을 목표로 하였다.

2. 실험방법 및 재료

2.1. 흡착매질 특성분석

본 연구에서 인산염의 흡착실험에 사용된 흡착매질은 퇴적토(sediment), black shale, ZVI이다. 퇴적토는 본 연구에서의 반응매질과의 비교물질로서, Fig. 1에 나타난 인천 영



Fig. 1. The sediment sampling site in the study.

종도 부근 울왕리의 갯벌에서 채취하였으며 실험을 위해서 증류수로 3회 세척한 것을 자연풍건 후 헹잡물을 제거하고 입경 100 μm 이하의 것을 선별 후 흡착실험에 사용하였다. Black shale은 암석 형태로 강원도 영월 부근에서 채취한 것을 입경 45~120 μm로 분쇄하여 전처리 없이(Min et al., 2005) 사용하였으며, ZVI는 Fisher사의 iron electrolytic powder(100 mesh 이하)를 전처리없이 사용하였다.

이들의 성분분석은 X-ray fluorescence spectrophotometer (XRF-1700 sequential X-ray fluorescence spectrophotometer, Shimadzu, Japan)를, 흡착반응 전후의 조성 분석은 X-ray diffractometer(X Pert, Phillips)을 사용하였다. 총 유기탄소 분석기는 TOC Analyzer(TOC Analyzer 5000-A, Shimadzu, Japan)을 이용하였다.

2.2. 인산염의 흡착실험 및 칼슘(Ca²⁺)의 영향

모든 흡착실험은 25 mL glass vial을 사용한 회분식으로 각 실험결과는 3개의 replicate에서 얻은 평균값이며 glass vial에 대한 인산염의 흡착손실을 별도로 구하여 농도계산에 고려하였다. 각 흡착제는 0.5 g씩 사용되었으며 초기 용액농도는 10가지로 변화시켜 흡착실험을 수행하였다. 등온흡착곡선을 위한 평형실험에서는 48시간 동안 교반시켰다. 인산염용액은 KH₂PO₄(99.9%, Aldrich)를 탈이온수에 용해하였다. 수중 인산염농도는 수용액 중 이온(H₂PO₄⁻ 혹은 HPO₄²⁻)을 측정하였으며, 검출기는 Waters 432 conductivity detector, 컬럼은 Waters IC-Pak anion column(4.6 mm × 75 mm, Younglin Co., Korea)가 장착된 이온크로마토그래프(9100system, Younglin Co., Korea)로 측정하였다. Ca²⁺의 영향을 알아보기 위하여 CaCl₂(99.9%, Aldrich)을 탈이온수에 용해하여 인산염용액중에 Ca²⁺의 농도가 0, 1, 5 mM가 되게 하여 인산염흡착에 미치는 영향을 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 흡착매질의 분석결과

Sediment의 XRF 분석결과 Al₂O₃ 14.95%, Total-Fe(as Fe₂O₃) 4.73%, CaO 1.48%이었고 black shale의 결과는 Al₂O₃ 24.62%, Total-Fe(as Fe₂O₃) 6.88%, CaO 0.22%로서 SiO₂를 제외하고는 두 물질 모두 Al과 Fe가 주요성분이라고 볼 수 있다(Table 1). ZVI의 경우 Fe의 함량이 98.26%이며 기타 SiO₂, Al₂O₃, MgO, MnO가 총 0.18%으로 미량 함유되어 있었다.

3.2. 인산염의 흡착동력학 분석

Fig. 2는 각 흡착제별 시간에 따른 인산염의 농도 변화를 보여준다. 칼슘이온에 의한 반응까지 고려하여 본 실험 환경에서 발생할 수 있는 모든 반응을 고려하면, 수중 인산염의 농도는 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

Table 1. Characteristics of the sediment, black shale, and ZVI in this research

	Sediment	Black shale	ZVI
SiO ₂	64.29	54.71	0.15
Al ₂ O ₃	14.95	24.62	0.01
TiO ₂	0.78	1.11	-
Total-Fe	4.73	6.88	98.26
MgO	1.92	0.93	0.01
CaO	1.48	0.22	-
Na ₂ O	3.14	0.08	-
K ₂ O	3.16	2.58	-
MnO	0.1	0.06	0.01
P ₂ O ₅	0.12	0.12	-
TOC	0.21	5.72	0.5
BET surface area(m ² /g)	0.097	3.5	5.41

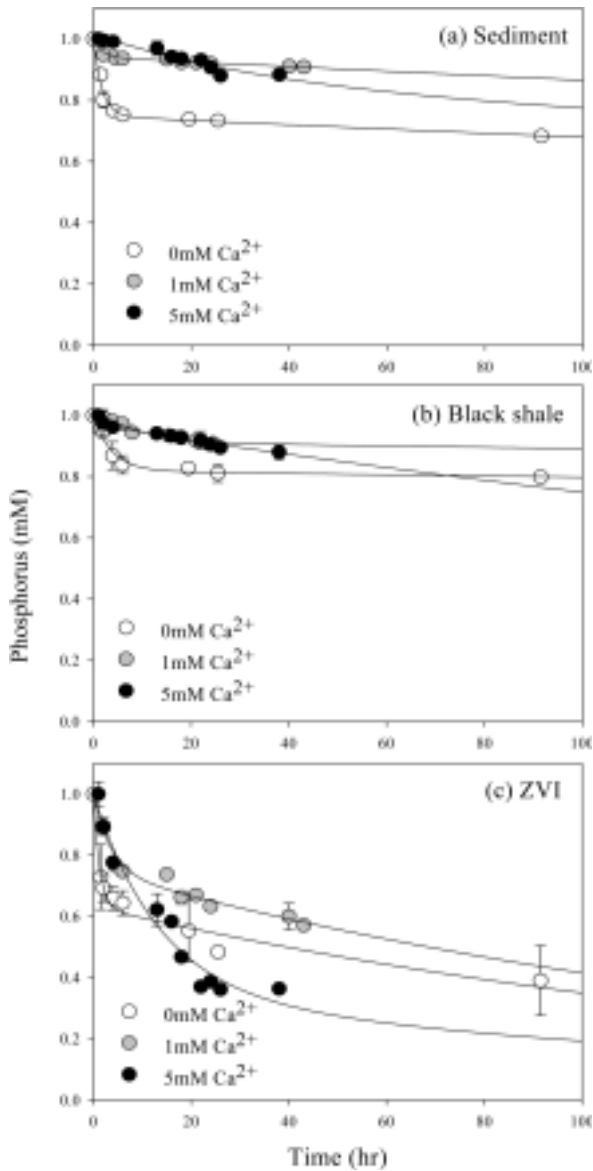


Fig. 2. Phosphorus removal kinetics at different added calcium concentrations: (a) 0 mM, (b) 1 mM, and (c) 5 mM.

$$P_{(t)} = a \cdot \exp(-k_f \cdot t) + b \cdot \exp(-k_s \cdot t) + c \cdot \exp(-k_p \cdot t) \quad (1)$$

여기서 $P_{(t)}$ 는 시간 t 에서의 인산염의 농도, k_f , k_s 그리고 k_p 는 각각 fast phase, slow phase 그리고 Ca^{2+} 과의 precipitation을 나타내는 변수이며 a , b 그리고 c 는 실험계수이다. 따라서 Ca^{2+} 이 첨가되지 않을 때는 $a+b=1$ 이며, 첨가된 경우는 $a+b+c=1$ 로 하였다. 인산염의 흡착 kinetic에 대한 위와 같은 해석은 인산염의 흡착이 1)용액에서 활성화된 흡착제 표면으로의 이동, 이후 2)흡착된 사이트에서 화학적 착물형성 혹은 일부 이온교환을 함으로서 완성된다고 보는 관점에 근거하였다.¹⁵⁾

본 연구에서도 크게 k_f 와 k_s 를 이용하여 해석하였으며 기타 Ca^{2+} 으로 인한 부분을 설명하기 위하여 k_p 를 사용하였으며 해석결과 이러한 모델은 본 실험 결과를 잘 설명할 수 있었고(r^2) 얻어진 각 변수들을 Table 2에 정리하였다. Fig. 2에 따르면 반응이 발생하는 순서는 fast phase sorption 이후에 slow phase sorption을 보이므로 식 (1)의 상수 값을 결정할 때 k_f 를 먼저 계산 후 k_s 그리고 k_p 가 결정되었다. 각 속도상수 값의 크기는 모든 매질에서 $k_f \gg k_p > k_s$ 로 나타났다. Ca^{2+} 이 증가할수록 k_p 가 감소하였으며 a 값과 b 값도 대체로 감소하였다. 반면 c 값은 증가하였다. Ca^{2+} 에 의한 침전의 형성으로 인산염이 제거되는 부분은 Ca^{2+} 의 첨가가 증가함에 따라 상수 c 의 값이 비례하여 증가하는 것으로서 설명되고 Ca^{2+} 이 증가할수록 k_p 가 감소하였으며 a 값과 b 값도 감소하는 경향을 갖는다.

Table 2. Estimated parameters of Equation (1) in this research

	Ca ²⁺ (mM)	k _f	k _s	k _p	a	b	c	r ²
Sediment	0	0.573	1.00E-3	-	0.251	0.749	-	0.989
	1	0.573	1.00E-3	6.40E-03	0.059	0.452	0.488	0.859
	5	0.573	1.00E-3	6.80E-04	1.60E-12	0.485	0.516	0.917
Black shale	0	0.260	2.51E-4	-	0.181	0.819	-	0.970
	1	0.260	2.51E-4	4.70E-02	0.0333	0.876	0.120	0.967
	5	0.260	2.51E-4	2.50E-03	6.70E-14	1.39E-5	0.967	0.968
ZVI	0	0.798	5.90E-3	-	0.368	0.631	-	0.987
	1	0.798	5.90E-3	2.80E-01	7.6E-04	0.749	0.251	0.944
	5	0.798	5.90E-3	7.40E-02	1.5E-13	0.348	0.652	0.960

3.3. 인산염의 평형 흡착

평형흡착실험을 수행한 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 식 (2)와 (3)은 흡착제 별 인산염에 대한 흡착을 설명할 수 있는 Langmuir와 Freundlich 흡착평형모델이며 이들을 사용한 fitting결과를 Fig. 3에 나타내었다.

Langmuir model $q = \frac{q_{\max} bC}{1 + bC}$ (2)

Freundlich model $q = K_f C^n$ (3)

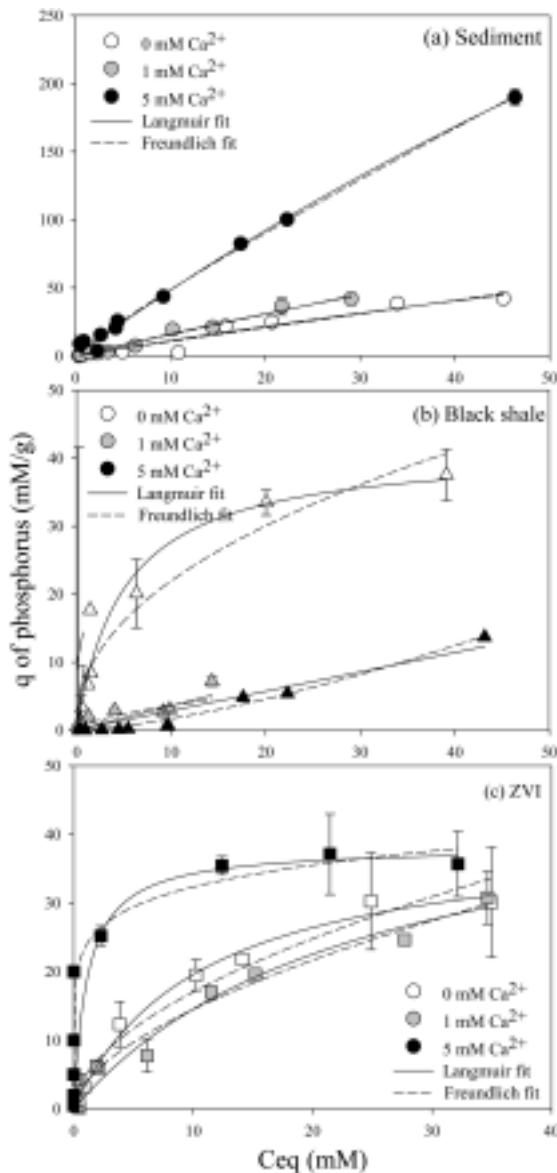


Fig. 3. Phosphorus adsorption isotherms at different calcium concentrations: (a) 0 mM, (b) 1 mM, and (c) 5 mM.

식 (2)과 (3)에 의해 결정된 최대흡착량 q_{max} , 상수 b , C , K_f , 그리고 n 을 Table 3에 표시하였다. 하지만 Ca^{2+} 이 첨가된 경우는 침전에 의해 제거된 부분까지 흡착량으로 계산되는 한계가 있다. 실험결과에 따르면 Ca^{2+} 의 주입농도와 q_{max} 는 black shale을 제외한 다른 흡착제에서 비례하였고 b 와는 상관관계가 없었으며, 이와 같은 경향은 Fig. 3에서도 확인할 수 있다. 또한 sediment와 black shale의 흡착 실험 수용액의 pH에 해당하는 6~8을 나타내어 그에 해당하는 인산염의 이온종이 $H_2PO_4^-$ 에 치우쳐 있고 반면 ZVI를 이용한 흡착실험에서는 ZVI의 수중 반응에 따라 용액의 pH가 10~11로서 주요 이온종이 HPO_4^{2-} 임으로서 흡착 제거되는 것을 알 수 있다.

Ca^{2+} 의 농도가 0 mM인 동일한 환경에서 인산염을 슬래그와 제올라이트에 흡착제거한 문헌에서 제시된 K_f 값과 본 연구의 실험 결과인 K_f 값을 비교해 보면 본 연구의 결

과인 sediment(1.141), black shale(7.721), ZVI(4.873)는 문헌에서 제시된 제올라이트(0.91)와 다양한 슬래그의 결과들(2.18, 2.23)보다 높은 것을 알 수 있었다.⁷⁾ 이는 black shale과 ZVI가 복합 오염물질 제거를 위한 반응매질로서 활용될 가능성을 보여준다.

3.4. Ca-P의 침전반응

ZVI의 경우 수용액 중 Fe^{2+} 혹은 Fe^{3+} 을 발생시키므로 본 연구의 실험조건과 동일하게 시스템 내에서 발생 가능한 침전물을 Visual MINTEQ(ver.2.51)으로 계산한 결과 vivianite, strengite, 그리고 ettringite가 형성가능한 것으로 나타났다. Berg의 연구⁴⁾로부터 제시된 열역학적으로 발생가능한 Ca-P의 침전물과 그 반응식, 생성 가능 성분비, 그리고 해당 반응 침전물의 K_{sp} 을 Table 4에 표시하였다.

Table 3. Parameters of Langmuir and Freundlich sorption isotherms of phosphate

Langmuir equation				
	Ca ²⁺ (mM)	q_{max}	b	r^2
Sediment	0	1.166e+0	2.590e+2	0.942
	1	1.673e+0	2.433e+2	0.982
	5	4.752e+0	1.933e+2	0.995
Black shale	0	8.274e+0	5.024e+0	0.944
	1	3.569e-1	4.241e+8	0.498
	5	2.849e+0	1.126e+9	0.937
ZVI	0	3.773e+0	1.076e+1	0.991
	1	2.045e+0	2.451e+1	0.966
	5	3.324e+1	1.149e+0	0.748
Freundlich equation				
	Ca ²⁺ (mM)	K_f	n	r^2
Sediment	0	1.141e+0	9.602e-1	0.939
	1	1.645e+0	9.760e-1	0.981
	5	6.239e+0	8.916e-1	0.995
Black shale	0	7.721e+0	4.535e-1	0.908
	1	8.406e-1	6.337e-1	0.709
	5	5.973e-2	1.447e+0	0.987
ZVI	0	4.873e+0	5.431e-1	0.962
	1	3.799e+0	5.813e-1	0.975
	5	2.364e+1	1.360e-1	0.743

Table 4. Possible calcium-phosphate compounds, their $\Delta Ca/\Delta P$ ratio, and K_{sp} (4)

Compounds	$\Delta Ca/\Delta P$ ratio	K_{sp}
Tricalcium-trihydrogencarbonate-phosphate(TTHP) $3Ca^{2+} + 3HCO_3^- + PO_4^{3-} \leftrightarrow Ca_3(HCO_3)_3PO_4$	3.00	$10^{-28.8}$
Hydroxy-dicalcium-phosphate(HDP) $5Ca^{2+} + 3PO_4^{3-} + OH^- \leftrightarrow Ca_5(PO_4)_3OH$	2.00	$10^{-22.6}$
Hydroxyl apatite(HAP) $2Ca^{2+} + HPO_4^{2-} + 2OH^- \leftrightarrow Ca_2HPO_4(OH)_2$	1.67	$10^{-58.4}$
Dicalcium-phosphate(DCPD) $Ca^{2+} + HPO_4^{2-} + 2H_2O \leftrightarrow CaHPO_4 \times 2H_2O$	1.00	$10^{-6.59}$

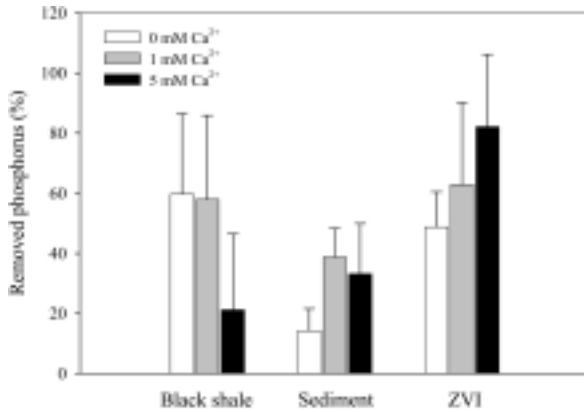


Fig. 4. Removed percentage of phosphorus(20 mM) at different concentrations of Ca²⁺ with three sorbents.

하지만 본 실험에서 P의 농도범위는 다양하지만 제시된 Ca/P의 농도비를 만족할 만한 Ca²⁺이 제공되지 않아 표에 제시된 경우에 부합하지 않았다. 흡착실험 후 고체상을 XRD로 분석한 결과 ZVI에서 Fe-P의 반응산물을 제외하고, black shale과 sediment에서는 Ca-P의 성분이 발견되지 않았다는 것이 이를 뒷받침 한다. 또한 Table 2에 제시된 k_p 값을 보더라도 Fe-P 침전의 결과로 ZVI의 경우가 가장 큰 값을 갖는 것으로 사료된다. 흡착등온곡선에서는 Ca²⁺가 공존하지 않을 때 sediment에서 최대흡착(q_{max})이 가장 크고 선형에 가까운데 sediment의 비표면적이 가장 작음에도 불구하고(0.097 m²/g) 퇴적물의 구성성분인 다양한 금속산화물과의 흡착반응에 기인하는 것으로 판단된다(Table 1).

Fig. 4는 20 mM의 인산염을 기준으로, 첨가된 Ca²⁺ 농도별 인산염 제거효율을 보여준다. 분석 결과 20 mM의 농도에서는 Ca²⁺의 농도가 인산염의 제거와 뚜렷한 상관성이 없었다. 하지만 보다 세밀한 해석을 위해서는 Ca²⁺과 연구에 사용된 3가지의 각 매질에 대한 흡착 등의 기타 요인에 대한 검증이 필요하다. 단 ZVI에서는 제거율이 비례하는 것으로 나타났는데 이에 대해서는 Ca-P뿐 아니라 Fe-P의 반응 등으로 얻어진 결과일 가능성도 있다.

Fe과 P의 반응은 다양한 철산화물과 인산염의 흡착,^{7,16)} 미호기성과 혐기성이 공존하며 다양한 영양상태를 갖는 호수 퇴적물 환경에서 인산염과 Fe³⁺의 반응⁵⁾ 및 이로 인한 Fe²⁺의 순환현상 등이 있다. Goethite(α -FeOOH)와 akaganite(β -FeOOH)를 대상으로 음이온의 흡착실험을 수행한 결과, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ 보다 HPO₄²⁻가 선택적으로 우수하였으며 흡착형태는 선형이었고, 그 기작은 electrostatic attraction보다 ligand exchange에 기인한다.¹⁷⁾ ZVI에서도 음이온의 선택적 흡착에 대해서는 유사한 기작으로 생각되며 ZVI에서 발생한 Fe²⁺ 및 Fe³⁺과 인산염의 추가적인 침전 반응을 예상할 수 있으므로, 그 결과 형성되는 철산화물에 대한 추가적인 고찰이 필요하다.

4. 결론

육지로부터의 유입수나 정체구역의 퇴적물에 존재하는

다양한 오염물질로부터, 수환경을 보호하기 위하여 다양한 반응성을 갖는 매질을 현장에 적용이 가능하다. 본 연구에서는 이러한 반응매질들 중 수중의 sediment, black shale, ZVI의 인산염 제거효과를 살펴보았다. 또한 인산염과 결합하여 침전을 형성할 수 있는 Ca²⁺의 공존효과를 조사하였다. 0, 1, 5 mM의 Ca²⁺이 공존하는 용액내의 인산염은 세 가지의 흡착제에 대하여 Ca²⁺이 없는 경우는 fast phase sorption과 slow phase sorption의 형태로 제거되었으며 공존하는 Ca²⁺의 농도가 커질수록 이 그 속도가 완만하게 감소하는 것으로 나타나, 인산염은 공존하는 양이온의 종류와 양에 따라 수체 내에서 느리게 흡착·제거될 것으로 예상된다. 인산염은 미세한 퇴적토양에 다량히 흡착되어 수중에서의 반응성이 저하될 것으로 보인다. 하지만 sediment와 black shale을 흡착제로 사용했을 경우 이들의 흡착량은 공존하는 Ca²⁺의 농도에 비례하여 증가하지 않았으나 ZVI의 경우는 Fe²⁺ 및 Fe³⁺의 영향으로 인산염의 제거가 증가한 것으로 보인다. 이상의 연구결과는 실험에 사용된 sediment이외의 black shale이나 ZVI가 제거대상이 되는 물질뿐 아니라 다양한 유기 및 무기물질이 존재하는 수체내에서 인산염과 Ca²⁺, 그리고 흡착매질의 상호작용으로 부가적인 흡착제거제를 사용하지 않고도 인산염의 농도가 서서히 감소할 수 있다는 것을 나타낸다.

따라서 본 연구에 사용된 black shale과 ZVI는 수중의 유기오염물질의 흡착제로서 뿐만 아니라 자연계에 존재하는 인산염의 농도저감에 효과적인 친환경적 복원재료로 사용할 수 있을 것으로 사료된다.

참고 문헌

1. 최광순, 김범철, “조류에 의한 유기인산염분해효소의 Kinetic Parameters에 관한 연구,” *Korean J. Limnol.*, **33**(4), 380~386(2000).
2. 전승수, 갯벌총서#1. 우리나라 갯벌-자연생태의 특성, 해양수산부, 84(2005).
3. Lee, C. H., Lee, Y. B., Lee, H., and Kim, P. J., “Reducing phosphorus release from paddy soils by a fly ash-gypsum mixture,” *Bioresour. Technol.*, **98**, 1980~1984(2007).
4. Berg, U., Neumann, T., Donnert, D., Nüesch, R., and Stüben, D., “Sediment capping in eutrophic lakes - efficiency of undisturbed calcite barriers to immobilize phosphorus,” *Appl. Geochem.*, **19**, 1759~1771(2004).
5. Wauer, G., Gonsiorczyk, T., Kretschmer, K., Casper, P., and Koschel, R., “Sediment treatment with a nitrate-storing compound to reduce phosphorus release,” *Water Res.*, **39**, 494~500(2005).
6. Stout, W. L., Sharpley, A. N., and Pionke, H. B., “Reducing soil phosphorus solubility with coal combustion by-products,” *J. Environ. Qual.*, **27**, 111~118(1998).
7. Sakadevan, K. and Bavor, H. J., “Phosphate adsorption

- characteristics of soils, slags, and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems," *Water Res.*, **32**(2), 393~399(1998).
8. Forbes, M. G., Dickson, K. R., Golden, T. D., Hudak, P., and Doyle, R. D., "Dissolved phosphorus retention of light-weight expanded shale and masonry sand used in subsurface flow treatment wetlands," *Environ. Sci. Technol.*, **38**(3), 892~898(2004).
 9. Akhurst, D. J., Jones, G. B., Clark, M., and McConchie, D., "Phosphate removal from aqueous solutions using neutralised bauxite refinery residues(BauxsolTM)," *Environ. Chem.*, **3**(1), 65~74(2006).
 10. Detenbeck, N. E. and Brezonik, P. L., "Phosphorus sorption by sediments from a soft-water seepage lake. 1. An evaluation of kinetic and equilibrium models," *Environ. Sci. Technol.*, **25**(3), 395~403(1991).
 11. Chen, Y. S. R., Butler, J. N., and Stumm, W., "Kinetic study of phosphate reaction with aluminum oxide and kaolinite," *Environ. Sci. Technol.*, **7**(4), 327~332(1973).
 12. Kopáček, J., Borovec, J., Hejzlar, J., Ulrich, K. -U., Norton, S. A., and Amirbahman, A., "Aluminum control of phosphorus sorption by lake sediment," *Environ. Sci. Technol.*, **39**(22), 8784~8789(2005).
 13. Min, J. E., Lee, T., Choi, J., and Park, J. E., "Black shale as a sorbent for trichloroethylene and Cr(VI)," *Environ. Technol.*, **26**, 643~652(2005).
 14. Min, J. E., Kim, M., Pardue, J. and Park, J., "Reduction of trichloroethylene and nitrate by zero valent iron with peat," *J. Environ. Sci. Health Part A.*, **43A**(2), (2008).
 15. Ma, J. and Zhu, L., "Simultaneous sorption of phosphate and phenanthrene to inorgano-organo-bentonite from water," *J. Hazard. Mater.*, **B136**, 982~988(2006).
 16. Lijklema, L., "Interactio of orthophosphate with iron(III) and aluminium hydroxides," *Environ. Sci. Technol.*, **14**(5), 537~541(1980).
 17. Chitrakar, R., Tezuka, S., Sonoda, A., Sakane, K., Ooi, K., and Hirotsu, T., "Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganite," *J. Colloid Interface Sci.*, **298**, 602~608(2006).