

## Zeofloc을 이용한 적조 제거 특성

김경희, 은희철, 이제근, 임준혁\*, 박명언\*\*, 장영남\*\*\*, 윤기섭\*\*\*\*

부경대학교 환경공학과(\*화학공학과, \*\*환경지질과학과)

\*\*\*한국자원연구소, \*\*\*\*(주)로드테크

### I. 서론

적조는 60년대 이전에는 국지적으로 나타나는 현상이었으나 최근에는 생활수준의 향상 및 공업화로 생활하수 및 산업폐수 등 대량의 육상오염물질이 연안으로 유입되어 연안에서 상습적으로 발생하게 되고, 그 현상이 광역화·독성화 되면서 어업피해도 계속적으로 늘어나고 있는 실정이다<sup>1)</sup>. 또한 전세계적으로 자국의 어업권을 높이기 위해 경제수역 200해리 등을 내세우고 있으므로 원양어업활동이 위축됨에 따라 양식산업이 급속히 확산되고 있는 실정으로 연안해역에서 빈번히 발생하는 적조에 대한 제거 연구는 반드시 수행되어야 한다.

적조제거방안으로는 화학약품살포, 초음파, 오존처리, 해면회수, 그리고 황토등을 사용하여 적조생물을 침강시키는 방법이 있다<sup>2)</sup>. 화학약품 살포, 초음파, 오존처리, 해면회수 방법은 광범위하게 발생하는 적조 제거에는 비효율적이며 2차 오염문제가 발생할 우려가 있다. 그러므로 현재 적조 제거는 황토를 살포하여 침강 제거시키는 방법을 이용하고 있다<sup>3)</sup>. 황토살포법은 현재까지 가장 효과적인 방법으로 인정받고 있지만 살포된 황토가 장기간에 걸쳐 해저생태계에 영향을 일으킬 우려가 있어<sup>3),7)</sup>, 적은 양으로도 높은 적조 제거효과를 가지고, 해저환경에도 영향을 주지 않는 대체물질 개발이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 기존 황토의 대체물질로서 용융슬래그로부터 합성한 합성제올라이트에 활성제를 첨가한 적조제거제(Zeofloc)를 제조하였으며, 기존에 적조제거로 사용하고 있는 황토와의 적조제거 비교실험을 통해 Zeofloc의 적조 제거 특성을 파악하였다.

### II. 실험재료 및 방법

#### 1. 실험재료

본 실험에 사용된 적조생물은 *Cochlodinium Polykrikoides*로 청정지역의 해수를 취수하여 제조한 F<sub>2</sub>배지에서 배양온도는 20℃로 유지하였고, 조도는 3000~5000 Lux로 조절하여 배양하였다. 사용한 *Cochlodinium Polykrikoides*는 30~40 $\mu$ m 정도의 크기를 사용하였다.

새로운 적조제거 물질인 Zeofloc은 소각재 용융슬래그를 이용하여 합성한 합성제올라이트에 적조 제거용 활성제를 담지시켜 제조하였다. 효과적인 적조제거용 Zeofloc을 제조하기 위해 적조 제거용 활성제 종류에 따라 Zeofloc A, Zeofloc B로 구분하여 사용하였고, Zeofloc의 적정 농도를 파악하기 위해 각 0.2, 0.5, 1, 2 g-Zeofloc/l로 변화시켜 실험하였다.

#### 2. 실험방법

용융슬래그 및 Zeofloc의 안정성을 평가하기 위해 각 시료의 중금속 용출율을 환경오염공정시험법(폐기물)의 중금속 용출방법(batch leaching test)에 따라 pH 5.8~6.2인 증류수를 이용하여 실험하였다. 중금속 분석은 ICP(Atom Scan 25 Spectrometer, USA)를 사용하였다.

본 연구에 사용된 Zeofloc 및 적조생물의 입도분포는 Coulter Multisizer를 이용하여 입경별 입자수

[연락처] (우)608-737 부산광역시 남구 대연3동 599-1 부경대학교 환경공학과 이제근,

Tel : 051-620-6433, Fax : 051-621-8166, E-mail : leejk@pknu.ac.kr

를 측정하였다. 적조제거 실험은 배양된 적조미생물을 600~800cells/ml로 농도를 일정하게 맞춘 후 1ℓ 비이커에 900ml를 넣고 Zeofloc를 100ml를 주입한 다음 jar tester로 135rpm으로 30초간 급속교반을 하고 다시 1분간 45rpm으로 완속교반을 하였다<sup>1)</sup>. 교반후 각각 30분, 1시간, 3시간동안 침강시켜 표층으로부터 30mm 아래의 지점에서 30ml를 채취하여 전해질 용액과 혼합하여 100ml로 맞춘 후 Coulter Multisizer를 이용하여 입경분포를 측정하여 적조미생물 제거효율을 산정하였다. 제거효율의 정확성을 기하기 위해 CCTV가 부착된 전자현미경을 이용하여 적조미생물의 수를 측정하여 비교하였으며 적조미생물의 제거된 형태도 살펴보았다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. Zeofloc의 물리화학적 특성

##### 1) Zeofloc 및 황토의 조성분석

Table 1에 Zeofloc 및 분말 황토의 주요성분 분석치를 나타내었다. 황토에 비해 Zeofloc이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 CaO 성분이 많이 함유된 것을 확인할 수 있었다. 황토내의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 용출되어 적조미생물의 세포를 파괴시켜 적조를 제거한다고 보고한 代田昭彦의 결과를 기준으로 보면 Zeofloc의 적조제거 성능이 높을 수 있음을 보여주고 있다<sup>5)</sup>.

Table 1. Composition of Zeofloc and Loess.

Component Species	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO(%)	MgO(%)
Zeofloc	42.51	29.62	0.58	11.49	0.78
Loess	59.2	27.65	4.33	1.07	1.81

##### 2) Zeofloc의 입도 분포

Zeofloc의 입경분포를 측정하여 Table 2에 나타내었다. 일반적으로 자연 황토의 입자 크기는 주로 0.02mm~0.05mm이며 조립질과 중립질의 입자들도 포함되어 있고 상용화 분말황토의 입자크기는 50μm 이하이다<sup>7)</sup>. 자연황토를 이용한 적조제거에 대한 연구에 따르면, 황토 입자의 크기에 따라 적조제거 효율이 변하는데 황토입자가 미세할수록 적조제거효율이 뛰어나다고 보고되고 있다<sup>2),7)</sup>. 따라서 최근에는 대부분 50μm이하로 분쇄한 황토를 이용하고 있는데, 자연황토를 사용한 경우와 비교해보면, 제거효율 측면에서는 약 10%정도 높아졌으나, 황토 살포량에는 큰 변화가 없어 높은 가격의 분말황토를 사용함에 따른 처리비용에 있어서 상당한 경제적 부담이 되고 있다.

Table 2. Particle distribution of Zeofloc.

Particle size(μm)	0-1.5	1.5-3.0	3.0-4.5	4.5-6.5	6.5-9.5	9.5-15.0	15.0-20.0	20.0-30.0	30.0-40.0
Fraction(%)	24.02	50.42	18.79	5.97	0.64	0.12	0.01	0.01	0.01

본 연구에 사용된 Zeofloc의 평균입경은 2.42μm이며 대부분의 입자는 4.5μm이하로 구성되어 있어 50μm이하의 분말 황토 보다 미세한 입경을 가지고 있다.

##### 3) Zeofloc의 중금속 용출 특성

적조 제거에 사용되기 위해서는 무엇보다도 해양 및 해저 생태계에 안정하게 사용될 수 있는 물질이어야 한다. 본 연구에 사용되는 Zeofloc은 소각재 용융슬래그를 이용하여 합성된 제올라이트를 주원료로 사용한 것으로 적조 제거용 황토 대체물질로 이용되기 위해서는 우선 안정성이 검증되어야 한

다. 안정성 검사를 위해 Zeofloc 및 원재료인 용융 슬래그의 중금속 용출실험을 한 결과를 Table 1에 나타내었다. 용융슬래그의 경우에는 Fe를 제외한 항목들은 먹는물의 수질기준이내로 나타났으며 Zeofloc은 어느 항목에서도 기준을 초과하지 않음을 알 수 있었다.

Table 3. Heavy metal leaching results of used Zeofloc and melted slag.

Sample	Cu(mg/l)	Fe(mg/l)	Zn(mg/l)	Pb(mg/l)	Cd(mg/l)	Cr(mg/l)
Drinking Water Standard	1	0.3	1	0.05	0.01	0.05(as Cr <sup>6+</sup> )
Zeofloc	0.027	0.048	ND	ND	ND	0.022
Melted slag	0.141	1.170	0.054	0.031	ND	0.033

## 2. Zeofloc의 적조제거 특성

### 1) Zeofloc 및 분쇄황토의 적조 제거 특성

입자경이 50 $\mu$ m이하의 분쇄황토와 Zeofloc A, B의 적조제거효율을 비교 실험한 결과를 figure 1에 나타내었다. 같은 주입농도에서 분쇄황토에 비해 10%~15%이상 제거효율이 높다는 것을 확인할 수 있었다.

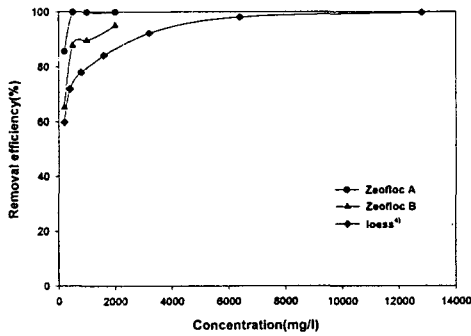


Figure 1. Removal efficiency with concentration of Zeofloc A, B and loess (Cochlodinium Polyk. : 784 cells/ml, settling time : 60min).

99.9% 정도로 동일하게 나타났다. 즉, Zeofloc A를 사용하면 분말황토 사용량에 비해 살포량을 약 25배정도 감소시킬 수 있을 것으로 판단된다. 대부분의 적조 구제방법은 대량의 황토를 살포함으로써 인한 해저생태계에 많은 영향을 주는 것으로 보고되고 있어 Zeofloc으로 적조 제거제인 황토를 대체한다면 보다 효과적으로 높은 적조 제거효율을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

황토 10g/l, Zeofloc 0.5g/l을 주입하여 자연 황토<sup>7)</sup>, 분쇄황토<sup>7)</sup>, Zeofloc A, B를 침강시간에 따른 적조 제거율 변화를 figure 2에 나타내었다. 침강시간에 따라 적조 제거 효율이 증가되었고, 제거효율은 Zeofloc A, B, 분쇄황토, 자연황토 순으로 높게 나타났다. Zeofloc A인 경우 침강시간

의 제거효율을 비교 실험한 결과를 figure 1에 나타내었다. 같은 주입농도에서 분쇄황토에 비해 10%~15%이상 제거효율이 높다는 것을 확인할 수 있었다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 Zeofloc 조성내 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 황토에 비해 많이 함유되어 있어 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 용출에 의해 적조미생물의 세포를 파괴시켜<sup>2),5)</sup> 제거율이 향상되는 것으로 판단된다. 또한 Zeofloc의 입도분포가 분말황토 보다 미세하기 때문에 보다 쉽게 적조생물 주위에 Zeofloc 입자들이 흡착 및 부착되어 생물작용을 저지시키고, 다량으로 부착된 Zeofloc 입자들로 의하여 적조생물이 이기지 못하는 무게가 되므로 침강되어 제거<sup>3)</sup>되는 것으로 판단된다. 그리고 살포되는 양을 비교해볼 때 분말황토를 12,800mg/l 주입한 적조 제거율과 Zeofloc A를 500mg/l 사용한 제거율은

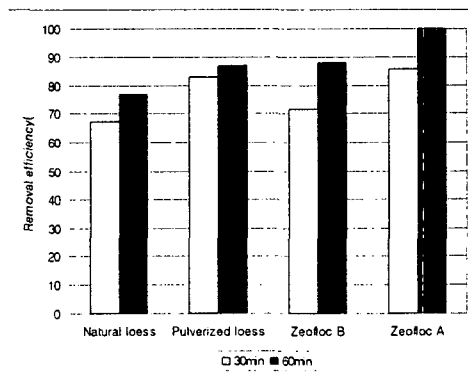


Figure 2. Comparison of removal efficiency with settling time (Cochlodinium Polyk. : 784 cells/ml, Zeofloc Conc. : 0.5g/l, loess Conc. : 10g/l).

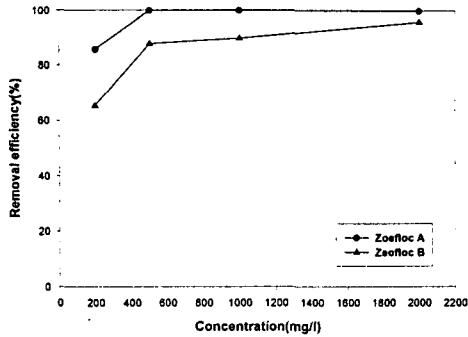


Figure 3. Removal efficiency according to concentration of Zeofloc A and B(settling time : 180min, Cochloidium Polyk. : 748cells/ml).

황토를 이용한 연구결과와 같이 Zeofloc 농도를 증가할수록 적조 제거효율이 높아짐을 확인할 수 있었다.

또한, figure 6에서 침강시간에 따른 Zeofloc의 적조 제거효율을 살펴보았다. Zeofloc 살포후 60분 이상 경과하면 대부분 적조제거가 이루어지는 것을 알 수 있었다. Zeofloc을 이용한 적조 제거에 대한 지속적인 연구를 통해 적조 제거 메커니즘을 규명하고 보다 안정적이며 효과적인 적조 제거방안에 대한 연구가 수행되어야 할 것이다.

### 사사

이 연구는 2000-2001년도 산업폐기물 재활용 기술사업단의 지원으로 수행되었습니다. 이에 깊은 감사를 드립니다.

### 참고문헌

- 1) 김학균 : 국내의 적조피해 방제 대책 기술 연구 동향, Proceedings of the Inter-State Symposium on Harmful Algal Blooms & Clays, pp.11-27(2000).
- 2) 나기환 : 부유황토에 의한 적조 방제, Proceedings of the Inter-State Symposium on Harmful Algal Blooms & Clays, pp.34-46(2000).
- 3) 나기환 : 적조방제용 황토효과와 영향, 수산계 Vol. 61, pp.32-37(1996).
- 4) 김성재 : 황토에 의한 적조생물의 응집제거, 한수지, Vol. 33, No. 5, pp.455-462(2000).
- 5) 代田昭彦 : 赤潮防止策(特輯), 海洋汚染, 産業と環境 Vol. 6, pp.37-42(1977).
- 6) 류도욱 : 어류양식에 있어서의 황토의 효과, Proceedings of the Inter-State Symposium on Harmful Algal Blooms & Clays, pp.47-52(2000).
- 7) 배헌민 김창숙, 김숙양, 조용철, 윤성중 : 황토의 적조구제효과 및 전해수 혼합에 의한 새로운 적조구제 기술, Proceedings of the Inter-State Symposium on Harmful Algal Blooms & Clays, pp.86-99(2000).

30분정도에서도 자연황토 보다 높은 85%정도의 제거효율을 가졌다.

### 2) Zeofloc 종류별 적조 제거 특성

Zeofloc A, B 및 농도 변화와 침강시간에 따른 적조제거 특성을 실험하여 적조 제거에 적절한 Zeofloc을 제조하고자 하였다. Figure 3은 주입농도 0.5g/l의 Zeofloc A와 B를 침강시간에 따른 적조 제거효율 변화에 따른 적조 제거 효율을 분석한 결과 Zeofloc A가 Zeofloc B 보다 높은 적조 제거효율을 보였으며

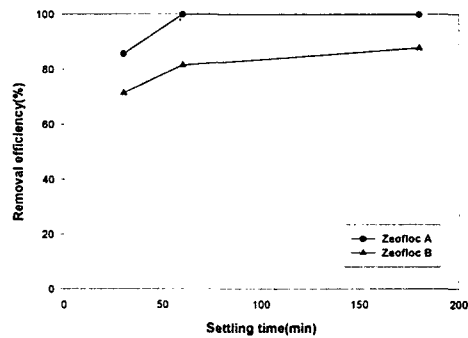


Figure 4. Figure 1. Comparison of removal efficiency between Zeofloc A, B with settling time(Zeofloc A, B : 0.5g/l, Cochloidium Polyk. : 784cells/ml).