

환경친화성 단일 광물질에 의한 적조구제 실험

장영남^{1*} · 채수천¹ · 배인국¹ · 박맹언² · 김필근² · 김선옥²

¹한국지질자원연구원 자원활용소재연구부, ²부경대학교 환경지질학과

Experimental Study on the Mitigation of Harmful Algal Blooms by Mono-Minerals

Young-Nam Jang^{1*}, Soo-Chun Chae,¹ In-Kook Bae¹, Maeng-Eon Park² Phil-Geun Kim²
and Sun-Ok Kim²

¹Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

²Department of Environmental Geosciences, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea

It is important to find out a new material having high removal efficiency for the harmful algal blooms because the dispersion of Hwangto in a large amount to the sea water may bring some ecologically unfavorable problems. For this purpose, the efficiency of several natural and synthetic mineral species for the mitigation of algal blooms was measured. The mixing ratio of monominerals and the sea water with 3,000~5,000 cells/ml of *Cochlodinium polykrikoides* was 10 g/l§ and the removal ratio was measured by counting the living cells after the dispersion time of 10, 30 and 60 min., respectively. According to the experimental results, the removal ratio by illite, kaolinite, montmorillonite, red mud, Na-A type of zeolite ranged 84~92% after 1hr of contact time, which is comparable to that of Hwangto. The size of above monominerals ranged 3~50 µm. Meanwhile, the amorphose material and hematite with the size of 50~100 nm showed excellent removal ratio of more than 99% after 30min. of dispersion. The results of the study showed that the removal ratio was not related to the chemical composition and pH of the minerals applied but to the grain size. The experimental results strongly suggest that the main mitigation mechanism would be the contact and coagulation.

Key words : mitigation, algal blooms, monomineral, Hwangto, coagulation

적조구제효율이 높고 환경 친화적으로 적조를 방제시킬 수 있는 물질을 개발하기 위해 점토광물, 철 광물 및 제올라이트 등 단일광물에 대해 구제효율을 측정하였고, 그 결과를 황토와 비교하였다. 실험 조건은 해수와 각 광물의 분말을 10 g/l의 비율로 혼합 살포하였으며, 코클로디니움의 개체수가 ml 당 3,000~5,000 셀을 유지하는 조건 하에서 10분, 30분, 60분이 경과한 후, 활동성있는 적조생물의 개체수를 계수하였다. 측정결과, 일라이트, 캐올리나이트, 몬모릴로나이트 등의 점토광물과 적니, 합성제올라이트는 코클로디니움에 대한 구제효율이 84~92%범위로서 '황토'와 유사하였다. 비정질체와 적철석은 투입 30분 경과 후 구제효율은 99%에 달함으로써 가장 높은 구제효율을 나타내었다. 또한 적조구제효율은 대상물질의 화학조성과 pH에 무관하였으며 입도가 3~50 µm 범위일 때는 '황토'와 유사하지만 나노크기일 때는 탁월하였다. 위의 실험결과로부터 적조구제제로서 광물질을 사용할 때, 적조구제의 주요 매커니즘은 접촉 및 응집작용으로 판단되며 따라서 구제효율은 적용되는 물질의 비표면적에 정비례한다는 것을 지시한다.

주요어 : 적조구제, 단일광물, 황토, 응집작용, 적철석

1. 서 론

적조는 해수에 유기 오염물질을 포함한 증식촉진물질

이 풍부하게 용존되어 있고, 일사량 등 성장에 알맞은 환경조건이 형성되면 코클로디니움 등의 프랑크톤이 대량 번식하여 발생하게 되는 현상이다. 적조의 대량 번

*Corresponding author: crystal@kigam.re.kr

식에 의해 해수의 용존산소가 결핍될 뿐만 아니라 적조 생물이 배출하는 유독성 물질과 플라크톤이 어패류의 아가미에 흡착됨으로 인하여 양식중인 어패류가 집단폐사하는 막대한 경제적 손실을 가져오게 된다. 적조방제 방법으로는, 제초제 혹은 살균제인 황산 제1철 (FeSO_4), 차아 염소산 이온류 $n(\text{HOCl}$ 또는 OCl^- 성분)와 계면활성제 등을 이용하는 화학적인 방법과 친적생물 등을 살포하는 생물학적인 방법, 초음파 혹은 오존 활성화법, 원심분리법, 전기 분해법 등의 물리적인 방법이 있으나 이러한 방법들은 양식중인 어패류에 치명적인 위험과 함께 그 효과가 충분히 입증되고 있지 않다(김창훈 등, 2002).

한편, 가장 일반적으로 광범위하게 사용되는 적조 방제법은 황토 살포법, 즉 광물학적 방법이다. 황토가 적조를 방제하는 매카니즘은 미세한 콜로이드 입자의 응집, 흡착과정이고, 효율은 Al과 Fe 함량에 비례하며 입도에 반비례하는 것으로 알려져 있다(김학균, 2000). 황토가 살포되면 황토를 구성하는 미세한 입자들과 프랑크톤이 접촉하면서 응집된 후, 해수면 아래로 하강되지만, 침강된 프랑크톤들은 일정시간이 경과되면 상당량이 재활됨으로써 적조의 제거효율이 낮아지고, 대량살포에 따라 해양생태계에 오염을 발생시킬 수 있는 개연성이 있다(Choi *et al.*, 2002). 이러한 단점에도 불구하고 황토 살포법은 다른 종류의 적조 방제법과 비교하면

양식중인 어패류에 주는 영향이 가장 적으며, 획득과 사용법이 간편하고 경제성이 있으므로 현재 적조방제법으로 가장 많이 사용되고 있다(배헌민 등, 2002).

현재 국내에서 사용되는 '황토'라는 것은 일반적으로 '가까운 산에서 볼 수 있는 황색 내지 적갈색의 흙' 이므로 이것에 대한 지질학적 의미를 부여하면 '황토'는 '암석이 풍화되어 토양화되는 과정에서 생긴 잔류물'로서 최소 10여 종 이상의 광물로 구성되는데 이중에서 점토광물이 60~80%를 차지한다(황진연, 2000). 따라서 '황토'의 구성광물, 화학성분, 물리적 특성은 지역에 따라 매우 다양한 양상을 갖는다. 그러므로 국제적으로 통용되는 지질학적 용어인 황토 (Loess)와 우리나라에서 통용되는 '황토'(Hwangto)는 전혀 별개의 것이다.

본 연구에서는 적조를 발생시키는 프랑크톤의 구체 매카니즘을 규명하고 구체효율이 탁월한 물질을 개발하기 위한 연구의 일환으로 우선 몇가지 순수한 광물질 특히, 황토를 구성하는 주요 점토광물류에 대해 적조 구체효율을 측정하였다.

2. 출발물질 및 실험방법

적조 구체효율을 측정에 사용된 물질은 모두 점토질 단일광물로써 점토광물인 일라이트 [$\text{KAl}_2(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$], 케올리나이트 [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$], Na-몬토릴로나

Table 1. Physical properties of minerals studied.

	Hydroxide Minerals			
	Illite	Kaolinite	Montmorillonite	Zeolite-A
Compositon	$\text{KAl}_2(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	$\text{Na}(\text{Al}, \text{Mg})_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_{96}\text{Al}_{106}\text{Si}_{96}\text{O}_{384} \cdot 216\text{H}_2\text{O}$
S-gravity	2.8	2.6	2.0	2.2
Sources	Natural	Natural	Natural	Synthetic
Purity(%)	>90	~95	~98	99
Al_2O_3 (wt%)	23.4	39.5	15.6	27.9
Fe_2O_3 (wt%)	1.31	1.06	<1	0
Grain size (μm)	~3	~6	<50	~3
pH	7.9	6.6	10.3	11.2
	Oxide and Hydroxide Minerals			
	Goethite	Amorphous	Red Mud	Hema-43, -45, -46
Compositon	-FeO(OH)	Na-Al-Si-O	Fe_2O_3	Fe_2O_3
S-gravity	4.3	-	5.3	5.3
Sources	synthetic	synthetic	purified	treated
Purity(%)	99	>99	95	>95
Al_2O_3 (wt%)	0	27.9	<1	<1
Fe_2O_3 (wt%)	89.9	0	>90	95
Grain size	30 μm	50100 nm	5~20 μm	50~100 nm
pH	6.1	11.2	11.1	3.8~4.2

이트[Na(Al, Mg)₄Si₈O₂₀(OH)₄·nH₂O] 등의 자연광물 3종과, 합성광물로서 초미립질의 비정질체(amorphous material), A-형 제올라이트[Na₉₆Al₉₆Si₉₆O₃₈₄·216H₂O] 등 2종 그리고 철성분 광물로서 침철석[α-FeO(OH)], 적니(Red Mud) 그리고 나노 크기의 적철석(colloidal hematite; Hema-43, -45, -46)을 실험대상으로 하였으며, 각 자연산 광물 및 합성광물의 중요한 물리적, 화학적 특성을 Table 1에 정리하였다.

자연산 광물류인 일라이트, 캐올리나이트, 몬모릴로나이트는 각각 동창일라이트(주), 왕표화학(주), 수드케미(주)에서 제공된 시료로서, 캐올리나이트는 어떠한 처리도 하지 않은 시료(Fig. 1a)이며, 일라이트는 수비, 정제된 시료(Fig. 1b)이고, 몬모릴로나이트는 양이온을 치환시킨 Na-몬모릴로나이트(Fig. 1c)로서, 순도는 3가지 모두 95% 이상의 단일광물이었다. 한편, 제올라이트는 폐유리, 물유리와 NaAlO₂를 사용하여 본 연구에서 80°C에서 6시간 동안 가열하여 합성한 99% 순도의 A-형 제올라이트였다(Fig. 1d; 장영남 등, 2001). 또한 비정질체는 물유리(sodium silicate solution)와 NaAlO₂를 이용하여 본 연구에서 합성된 것으로써 화학조성은 P-형 제올라이트 (Na₆Al₆Si₁₀O₃₂·12H₂O)와 동일하며 99% 이상의 순수한 백색분말이었다(Fig. 1e; 장영남 등, 2003).

한편, 침철석(goethite)은 알카리 용액과 철을 함유한 산성용액을 적정시킨 후 7일동안 숙성시켜 성장시킨 99% 이상의 순수한 황갈색의 미립질 물질이었다(Fig. 1f; 이평구 등, 2002). 적니는 보오크사이트로부터 Bayer법으로 수산화알루미늄을 추출할 때 발생하는 슬러리 형태의 부산물을 건조한 진홍색의 분말로서 주성분 광물은 적철석(약 60 wt.%)이었으며, 부성분 광물로는 Na-Al 규산염 광물, 방해석, 아나타제(anatase; TiO₂), 석영 등이 각각 약 10 wt.% 내외를 차지하고 있다(Fig. 1g). Hema(Fig. 1h~1j)는 위의 적니를 분급, 수열처리, 세척 등의 처리과정을 거친 95% 정도의 순도를 갖는 적철석이며, 불순물로서 보헤마이트, 아나타제 및 석영이 각각 약 1~3% 함유되어 있다. 열수처리 공정에서 수용액의 pH의 차이에 따라 Hema-43, Hema-45, Hema-46 등으로 명명하였다.

일라이트, 캐올리나이트, 몬모릴로나이트, 합성제올라이트, 침철석, 적니의 입도는 3~50 μm이었으며, 적철석을 열수처리한 Hema-43, 45, 46(Fig. 2)와 비정질체는 50~100 nm의 초미립 분말이었다. 출발물질의 pH는 증류수와 광물질을 혼합하여 10% 혼탁액을 만들고 약 1시간 연속교반한 후 측정하였다(Table 1).

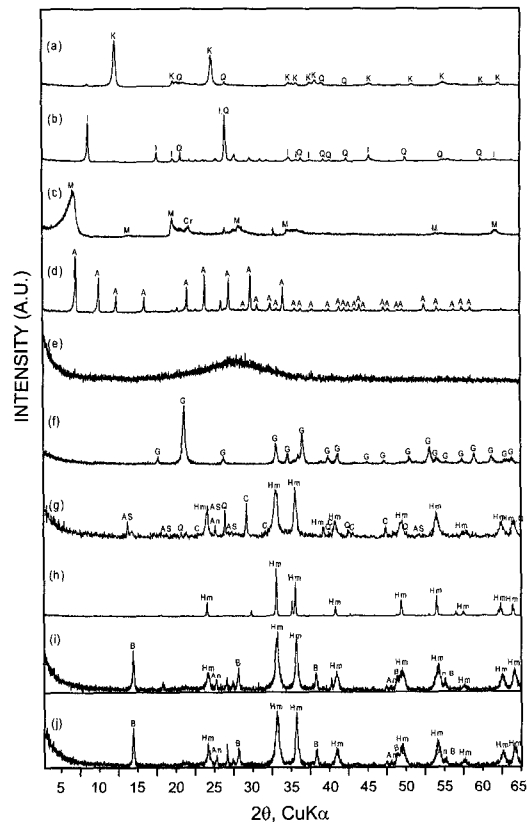


Fig. 1. XRD patterns of starting materials. (a) kaolinite, (b) illite, (c) montmorillonite, (d) zeolite-A, (e) amorphous material, (f) goethite, (g) red mud, (h) hema43, (i) hema45, (j) hema46. Abbreviation : K: kaolinite, Q: quartz, I: illite, M: montmorillonite, Cr: cristobalite, A: zeolite-A, AS: sodium aluminat silicates, Hm: hematite, An: anatase, B: boehmite, G: goethite.

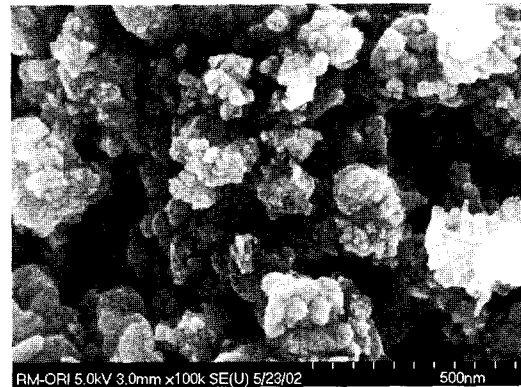


Fig. 2. SEM image of Hema series samples.

각 물질들의 적조구제 효율을 측정하기 위해 식물성 프랑크톤 콜로디니움에 대한 구제실험을 다음과 같

이 실행하였다. 적조 구제효율 조사 실험은 F/2배지 내에서 배양한 코클로디니움에 각각의 구제물질을 10 g/l 기준으로 살포하였으며 이때, 코클로디니움의 개체수가 ml 당 3,000~5,000셀로서 적조상태를 유지하도록 하였다. 살포 후 10분, 30분, 60분이 경과한 후 각각 100 µl 오토피펫으로 분취하였으며 활동성이 있는 적조생물의 개체수를 3회 계수하고 위 실험을 3회 반복하여 그 값을 평균하여 백분율로 표시 하였다. 이상의 실험 절차는 김필근(2003)에 의한 방법에 근거하였다.

3. 실험결과

실험결과를 Table 2와 Table 3에 나타내었으며, 기존의 황토에 의한 구제효율 자료(김학균, 2000)와 비교하였다. 자연산 혹은 합성 점토광물인 일라이트, 캐올리나이트, 몬모릴로나이트, 합성제올라이트의 경우는 대체적으로 황토의 코클로디니움에 대한 구제효율(1시간 후에 84~92%)과 유사하였으므로 단일광물로 된 점토의 구제효율은 광물종에 상관없이 황토의 구제효율 범위에 속하는 것을 알 수 있었다(Table 2). 한편, 함철광물에 대한 실험결과(Table 3)는 대체적으로 점토 혹은 황토에 비해 우수하였다. 처리되지 않은 적조 시료

Table 2. Removal efficiency of *Cochlodinium* by natural and synthetic minerals.

Mineral	Removal Efficiency (%)			
	Exposure time (min)			
	0	10	30	60
Illite	70	77	77	84
Kaolinite	52	72	85	92
Montmorillonite	68.5	73	83	91
Zeolite-A1	77	86	87	88
Zeolite-A2	62	70	81	91
Amorphous	65	85	99	<99
Hwangto*	55~65	-	74~85	84~92

*Kim (2000)

Table 3. Removal efficiency of *Cochlodinium* by treated Fe-containing minerals and synthetic phases.

Mineral	Removal Efficiency (%)			
	Exposure time (min)			
	0	10	30	60
Hema-45	72	89	>99	>99
Hema-46	88	95	98	99
Hema-43	63	87	99	99
Red mud	57	74	80	88
Goethite	53	80	89	96

의 구제효율은 황토와 유사한데 비하여 처리된 Hema-43, Hema-45, Hema-46은 투입 30분 후 98~99%의 매우 우수한 구제효율을 나타내었다. 한편, 침철석 시료의 구제효율은 최대 96%로서 황토 및 단일종의 광물류에 비해 다소 우수하였으며 비정질체의 구제효율은 30분 경과 후 99%에 달함으로써 탁월하였다.

점토광물의 구제효율이 광물종에 상관없이 대동소이하므로 각 광물의 Al₂O₃의 함량과 구제효율은 무관함을 지시한다. 특히, Al₂O₃의 함량이 비교적 낮은 비정질체와 Al₂O₃의 함량이 서로 유사한 A-형 제올라이트 혹은 월등히 높은 캐올리나이트의 실험결과와 비교할 때 이러한 결과는 더욱 명백해진다(Table 1~3). 또한, Fe₂O₃ 함량과 구제효율과의 관계도 Fe₂O₃의 성분이 전혀 없는 비정질체의 구제효율을 고려할 때 상호 관련성이 없음을 확실하다. 이러한 실험결과는 지금까지 알려진 메카니즘과는 달리 구제효율이 구제물질의 화학 조성과는 상관관계에 있지 않다는 것을 지시한다.

입도와 구제효율과의 관계는 입도가 마이크론 단위일 때 특이한 차이를 나타내지 않았다. 즉, 3 µm 인 A-형 제올라이트와 50 µm 이하인 몬모릴로나이트의 구제효율은 상호 유사하였다. 그러나 비정질체와 처리된 적철석 분말은 코클로디니움에 대한 구제효율이 탁월하였는데 이 두 가지 물질의 공통점은 나노크기의 입도 50~100 nm를 가지므로 콜로이드 특성이 있다는 것이다. 즉 이러한 결과는 입도가 대개 3~50 µm 범위인 자연산 점토광물의 실험결과와 대비됨과 동시에 입도와 구제효율과의 상관관계를 지시하는 것으로 판단된다(Table 1~3).

한편, pH와 구제효율과의 관계는 상호연관성이 크지 않았다. 강염기성(pH 11.2)인 A-형 제올라이트와 염기성인 몬모릴로나이트(pH 10.3)의 구제효율이 큰 차이가 없었으며 입도가 서로 유사하면서 강염기성인 A-형 제올라이트와 약산성인 캐올리나이트(pH 6.6)의 구제효율도 현격한 차이를 보이지 않았다. 또한, 구제효율이 탁월한 적철석과 비정질체는 각각 산성(pH 3.8~4.2)과 강염기성(pH 11.2)이었다.

4. 토 의

‘황토’는 적조방제물질, 황토방 등 실생활에서 많이 활용되는 자원이지만 이에 대한 기초적 및 응용연구가 거의 시행되지 않고 있다. 적조제거용 ‘황토’의 경우, ‘황토’의 광물학적 특성, 즉, 구성성분, 구성광물의 상호비율 및 미량원소 함량, 입도 등은 암석의 종류, 풍

화원인 및 정도에 따라 판이하게 달라지므로, 결과적으로 '황토'의 물리적, 화학적 성질은 산출지별로 매우 상이할 수 밖에 없다. 설사 동일지방에서 채취한 시료라 하더라도 작년에 살포한 것과 올해의 것의 광물학적 특성이 서로 상이할 수 있으므로 '산지별 황토의 구제효율'이나, '황토의 농도별 구제효율' 등의 용어는 무의미하다.

그러나 적조구제제로서 단일 광종을 사용할 경우, 온도별, pH별 해수조건에서의 용해도 등 열역학적 자료를 알 수 있으며 따라서 어류별 혹은 해양식물별로 독성 혹은 위해성을 정성적 및 정량적으로 논할 수 있을 것이다.

위의 실험결과를 바탕으로 구제효율은 방제물질의 화학 조성 및 pH와 무관하지만 입도와 매우 밀접한 상관관계에 있으며 특히 입도가 나노크기일 때만 탁월한 구제효율을 보인다는 것을 확인할 수 있었다. 그러므로 좀더 구체적이고 체계적인 연구가 필요하지만 '황토살포법'에서의 적조구제 매카니즘은 흡착 및 응집이 주요 원인이며 입도가 작을수록 이 매카니즘이 작동되기 유리하다고 판단된다. 그러나 입도와 함께 광물질의 전자기적 특성, 광학적 특성 등, 물리적 기타 요인들이 관련된 것인지의 여부는 현재로서는 판단을 유보할 수밖에 없다.

Na-Al-Si 계열의 비정질체와 Hema-43, Hema-45, Hema-46은 인산염 인과 As 등의 중금속을 흡착하는 능력이 뛰어나므로(김정식 등, 2000; Altundogan *et al.*, 2002) 적조구제의 효과 외에 해양저질의 개선효과가 높아 적조의 발생원인을 억제하는 효과가 있을 것으로 판단되었다.

5. 결 론

적조를 효율적으로 구제할 수 있는 물질을 개발하기 위해 점토광물, 철 광물 및 제올라이트 등 환경 친화성 천연 단일광물 혹은 합성광물에 대해 코클로디니움에 대한 적조구제 효율을 측정하였으며 실험결과는 다음과 같다.

1) 자연산 일라이트, 캐올리나이트, 벤토나이트, 적철석 및 합성제올라이트 등의 구제효율은 대체적으로 '황토'와 유사한 84~92% 범위였다.

2) 합성 침철석[α -FeO(OH)]의 구제효율은 황토에

비해 다소 우수하여, 투입후 1시간 후에 96%에 달하였다.

3) Na-Al-Si 계열의 비정질체와 적니를 열수처리한 Hema-43, 45, 46 시료는 투입 30분 경과 후 구제효율은 99%에 달함으로써 매우 우수하였다.

4) 적조구제효율은 구제물질의 구성성분과 pH에 무관하였으며 입도가 3~50 μ m 범위일 때는 황토와 유사하지만 50~100 nm의 나노크기일 때는 탁월하였다.

사 사

이 연구는 2003년도 과학기술부 프론티어사업인 산업폐기물재활용기술개발사업단 연구사업의 일환으로 수행된 바, 이에 심심한 감사를 표한다.

참고문헌

김정식, 이재록, 한상원, 황인국, 배재홍 (2000) 적니를 이용한 무기응집제의 제조연구. 대한환경공학회지, 22권, p. 2085-2095.
 김필근 (2003) 황토 특성에 따른 적조생물 구제효과 및 유효성분 평가. 부경대 이학석사 학위논문, p.15
 김창훈, 임준혁, 이재근 (2002) 제오플렉을 이용한 적조 미생물의 제거특성. 제3회 적조방제 기술에 관한 국제 심포지움, p. 29-35.
 김학균 (2000) 국내의 적조피해 방제 대책기술연구동향. 제 1회 적조와 황토에 관한 국가간 심포지움, p. 11-27.
 배현민, 김창수, 김필근, 황진욱 (2002) 황토의 적조구제 효율 증진기술 및 생태계 영향연구. 제 3회 적조방제 기술에 관한 국제심포지움, p. 66-84.
 이평구, 박성원, 이재호, 고경석, 전치완 (2002) 산화광물로 처리된 모래를 처리한 광산폐수 고도처리연구. 산업자원부 보고서, 135p.
 장영남, 배인국, 채수천, 김유동, 유장한 (2003) 소각재 용융슬래그를 이용한 제올라이트 제조법 개발 및 상용화 연구. 과기부 프론티어사업 보고서 (in Press).
 장영남, 배인국, 채수천, 류경원 (2001) 브라운관의 후면유리폐기물을 이용한 제올라이트 합성. 자원환경지질, 34 권, p. 167-173.
 황진연 (2000) 우리나라 황토의 성분 및 특성. 제 1회 적조와 황토에 관한 국가간 심포지움, p. 28-33.
 Altundogan, H.S., Altundogan, S., Tumen, F and Bildik, M. (2002) Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud. Waste Management, v. 22, p. 357-363.
 Choi, J.K., Sun, X., Lee, Y., and Kim, E. K. (2002) synergistic effect of sophorolipid and loess combination in harmful algal blooms mitigation. 제3회 적조방제 기술에 관한 국제심포지움, p. 85-90.

2003년 9월 29일 게재승인, 2003년 12월 8일 원고접수.