

## 저질 개선제의 주입에 의한 수 환경에 미치는 영향 평가

김우항\* · 김도희\*\*

\*,\*\*목포해양대학교 해양시스템공학부

### Assessment for Effect of Water Environment by Addition of Improvement Agents on Sediments

Woo-Hang Kim\* · Do-Hee Kim\*\*

\*,\*\*Faculty of Ocean System Engineering, Mokpo Natural Maritime University, 571 Chukkyo-dong,  
Mokpo, Chonnam, 530-729, Korea.

**요 약** : 새우양식장의 저질에서 암모니아, 황화수소가스과 같은 독성물질의 용출은 수질관리에서 매우 중요하다. 그러므로 이 연구에서는 칼럼에 저질을 주입하고 저질 개선제로 활성탄, 제올라이트, 패각 그리고 철 등을 주입하여 저질로부터 용출되는 독성물질을 중심으로 수질에 미치는 영향을 평가하였다. 암모니아 질소( $\text{NO}_3$ )는 제올라이트와 패각을 주입한 곳에서 효과적으로 제거되었다. 제올라이트는 암모늄이온( $\text{NH}_4^+$ )을 이온교환으로 제거된 것으로 판단되며, 패각은 pH의 상승을 방지하여 안정하게 pH를 유지시켜 암모니아가스( $\text{NO}_3$ )의 농도를 낮게 유지하는 것으로 나타났다. 황화수소와 COD는 활성탄을 주입한 곳에서 효과적으로 제거되었으며 황화수소는 패각에서도 부분적으로 제거가 일어난 것으로 나타났다. 인은 활성탄, 패각, 철에서 잘 제거되었다. 새우 양식장에서는 특히, 주간에 플랑크톤의 광합성에서 의해서 pH가 상승하게 되며 이것은 암모니아가스의 농도가 높게 된다. 그러나 패각의 주입은 pH의 상승을 방지하여 암모니아가스의 농도가 높게 된다. 그러나 패각의 주입은 pH의 상승을 방지하여 암모니아가스의 농도를 낮게 유지할 수 있다는 것을 나타내고 있다.

**핵심용어** : 저질, 독성물질, 암모니아질소, 황화수소, 패각

**Abstract** : Control of Sediment is very important in prawn farm due to the eruption of toxic materials such as unionized  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  and  $\text{NO}_3$ . In this study, column test was conducted with filter media such as activated carbon, zeolite, oyster shell and iron chloride to evaluate the reduction of toxicity from sediment.

ammonia-N( $\text{NH}_3$ ) was effectively removed by Zeolite and oyster shell. It was indicated that ammonium ion( $\text{NH}_4^+$ ) was removed by ion exchange of zeolite. And the ammonia in the column of oyster shell was existed as the form of  $\text{NH}_4^+$ , which is not toxic for prawn because oyster shell was stably kept at 8.9 of pH. Therefore, some of ammonia( $\text{NH}_4^+$ ) was removed by oyster shell. Hydrogen sulfide and COD were effectively removed by adsorption of activated carbon and a partial removal of hydrogen sulfide was accomplished by Oyster shell.

Phosphorous was removed by activated carbon, oyster shell and iron chloride. In prawn farm, the concentration of ammonia was increased with increase of pH by algae photosynthesis in the column of activated carbon, zeolite and iron chloride, but it was revealed that pH was stably kept in the column of oyster shell.

**Key Word** : sediment, toxic materials, ammonia, hydrogen sulfide, oyster shell

### 1. 서론

최근 염전을 활용한 대체 양식 사업이 진행되어 많은 곳에서 새우양식이 행해지고 있으며, 새우의 양식으로 인한 어민의 소득증대가 기대되고 있다. 서남해의 새우를 양식하는 대부분의 양식장에서는 양수에 의하여 해수를 보충하는 집약식으로서 양식되고 있다. 그것으로 인하여 양식장은 해수교환이 불충분하게 되어 수질환경이 악화되고 있는 실정이다. 이러한 수질환경의 악화는 질병에 대한 내성의 악화로 이어지며 결국

은 새우가 폐사하는 결과를 초래한다. 수질의 악화의 원인으로 새우의 먹이 중에서 먹고 남은 먹이나 배설물 등이 저질에 퇴적되어 분해에 필요한 산소를 많이 필요로 할뿐 아니라 산소의 부족<sup>1)</sup>으로 인하여 혐기성분해에 의한 독성물질의 배출이 가장 크다고 할 수 있다.

수중의 용존산소는 최적 양식 수용밀도와 생산량을 결정하는 중요한 환경요인 중의 하나이다. 새우양식을 위해서는 용존산소를 4 ppm 이상의 적정수준으로 계속적으로 유지하는 것이 중요하며, 용존산소량이 4 ppm 이하로 될 경우에는 새우의 생존에 영향을 미치게 된다. 또한 암모니아는 암모늄이온( $\text{NH}_4^+$ )과 암모니아가스( $\text{NH}_3$ )로 이루어지며, 암모니아가스는 새우에 독성을 일으킨다<sup>2,3,4)</sup>. pH와 수온의 증가에 따라 암

\* 대표저자 : 정희원, whkim@mmu.ac.kr 061)240 7293

\*\* 정희원 doking@mmu.ac.kr 061)240 7079

모니아가스가 증가하며, 이러한 암모니아가스의 축적은 양식 새우에 치명적인 요소가 된다. 일일주기로 pH와 이산화탄소의 농도에 의해 암모니아가스의 농도가 변동된다. 이산화탄소의 농도가 낮고 pH가 높을 때인 오후에 암모니아가스는 최고치에 이르며, 이산화탄소의 농도가 높을 때인 동트기 전에 최소로 된다. 특히, 암모니아는 pH가 높아지면 독성이 강하게 나타나 pH 7을 기점으로 pH 8에서 10배, pH 9에서 100배로 그 독성도가 강해진다. 새우는 0.1 ppm의 암모니아가스에 장시간 노출될 경우 악영향이 나타날 수 있다. 황화수소는 유기물질이 많이 쌓이고 물의 유통이 잘 되지 않는 양식지 바닥의 무산소 상태에서 단백질이 타 영양 세균적 대사에 의한 분해로 많이 발생한다. 그러한 곳은 바닥이 검게 변하고 저질 침전물로부터 기포방울 형태로 메탄가스(CH<sub>4</sub>)와 황화수소가 방출되어 나쁜 냄새를 풍긴다. 썩은 저질로부터 발생하는 황화수소는 해수중의 용존산소를 소비할 뿐 아니라 새우에도 유해한 영향을 준다<sup>5,6,7,8</sup>. 황화수소는 용존산소의 존재 하에서 아황산염(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)과 같은 산화된 형태로 전환되므로 황화수소는 발생하지 않으나 혐기성에서는 황화수소와 이온화된 황화물이 발생한다. 이온화된 황화물과 황화수소의 비율은 pH와 수온에 좌우되며, 배출된 황화수소는 썩은 계란 냄새가 나는 가스로서 약간 감지할 수 있는 수치(0.03 ppm)에서조차도 새우에 심한 독성이 있으며 1.0 ppm에서 폐사가 발생할 수 있다.

이러한 양식장에서 새우의 성장에 영향을 미치는 독성물질의 제어는 새우의 생산량의 증대에서 매우 중요하며, 또한 새우를 튼튼하게 하여 질병 등으로부터도 피해를 줄일 수 있다. 이 때문에 새우양식장에서 독성물질의 배출의 억제시키는 것은 새우의 양식에서 매우 중요한 것이라고 할 수 있다.

그러므로 본 연구에서는 다년간 양식한 새우양식장의 저질을 이용하여 시험실에서 각종 저질개선제를 주입하고 수질의 변화를 평가하였다. 또한 이 실험을 통하여 앞으로 현장실험에 적용하고자하는 저질개선제를 평가하고 선택하는데 도움을 주는 것을 목적으로 하였다.

## 2. 재료 및 방법

실험에 사용된 저질은 3년간 대하의 양식에 사용된 양식장에서 저질을 채취하여 사용하였다. 실험은 칼럼을 이용하여 실험하였으며 사용된 칼럼은 직경이 5cm 이고 길이가 60cm 인 것을 사용하였다. 칼럼에 저질을 15cm 주입하고, GF/C로 여과하고 청정해수 25cm 를 주입하였다. 또한 저질개선제로는 활성탄, 제올라이트, 염화제이철(FeCl<sub>3</sub>), 패각을 사용하였으며 아무 것도 넣지 않는 대조구와 모두 5개의 칼럼을 설치하였다. 활성탄 5g, 제올라이트 5g, 염화철 2.5g, 패각 10g을 주입하였다. 각각의 칼럼은 20°C 항온 수조에서 실험을 행하였다. 분석을 위하여 시료는 일정량을 채취하고 같은 량의 해수를 똑같이 보충해 주었다.

암모니아성질소는 인도페놀법을 이용한 흡광광도법으로 분석하였으며, 황화수소는 5cm 셀을 사용한 메틸렌블루법으

로 측정하였다. 또한 인산염인은 아스코르빈산을 이용한 흡광광도법을 이용하였으며, COD는 과망간산칼륨법으로 측정하였다. pH는 pH meter(ORION model 720A, DO는 DO meter(YSI 5000)를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 각종 저질개선제의 주입에 따른 수질의 변화

저질 개선제를 주입하고 시간의 경과에 따른 pH의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 철을 제외한 나머지의 저질 개선제에서는 pH가 7에서 9사이에서 변화하는 것을 알 수 있다. 철의 경우 FeCl<sub>3</sub>을 주입하였으며 이것이 물에서 반응한 후 산이 생성되어 pH가 낮아진 것으로 판단된다. 그래서 철의 경우 pH가 2이하로 낮아진 경우도 있으나 시간이 지나면서 4까지 올라가는 것으로 나타나 서서히 중화가 일어나고 있는 것으로 나타났다. 실제 철의 양이 많이 주입하여 pH가 낮아졌으며 철의 양을 조절하면 pH가 더 높아질 것으로 판단된다. 다음 Fig. 2는 대조구, 활성탄 그리고 패각을 주입한 곳에서 pH의 변화를 나타내었다. 그 결과 패각의 경우 pH가 초기에 조금씩 상승하여 pH 7.6 -7.8정도에서 매우 안정하게 유지되고 있는 것을 알 수 있다. 그러나 대조구와 활성탄을 주입한 곳에서는 pH의 변화가 패각의 pH변화보다 심하게 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. 이것은 패각이 pH를 안정하게 유지하는 기능을 하는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 용존산소의 변화를 나타낸 것이다. 용존산소에 있어서는 활성탄이 상대적으로 높게 유지되는 것을 알 수 있다. 이것은 활성탄의 기공에 존재하는 산소가 용해되어 산소의 농도를 증가시킨 것으로 판단된다. 블랭크의 경우 용존산소가 매우 낮게 나타났으며 패각과 제올라이트도 낮게 유지되는 것을 알 수 있다. 12일이 경과하면서 용존산소는 조금씩 증가하고 있으며 이것은 유기물의 분해가 이루어져 유기물의 농도가 낮아지고 있는 것으로 판단된다. 철을 주입한 곳에서 용존산소의 농도가 높게 나타나는 것은 pH가 낮아져 미생물에 의한 유기물의 분해가 거의 일어나지 않은 결과로 판단된다.

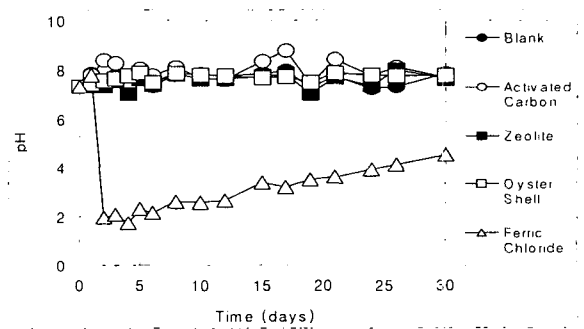


Fig. 1 pH profiles for each column during a month operation.

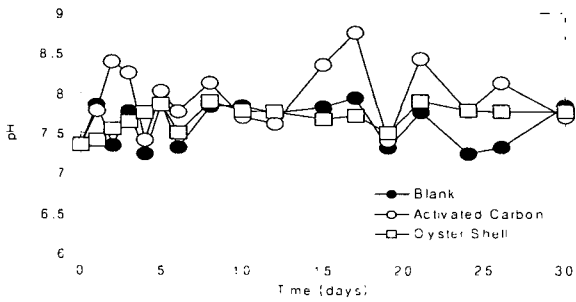


Fig. 2 Comparison of the pH profiles with activated carbon, zeolite and oyster shell adding.

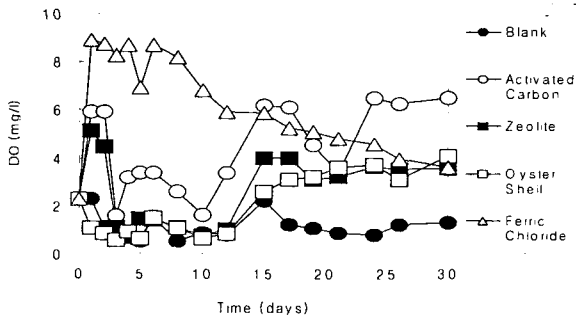


Fig. 3 DO profiles for each column during a month operation.

Fig. 4는 황화수소의 농도를 나타내고 있다. 황화수소는 약 3일이 경과하면서 증가하여 약 11일에서 낮아지는 것을 알 수 있다. 블랭크와 제올라이트를 주입한 곳에서 황화수소의 농도가 매우 높게 나타나고 있으며, 그 다음이 패각이며, 활성탄과 철에서는 매우 낮은 농도로 나타났다. 활성탄에서는 황화수소가 흡착되어진 것으로 판단되며, 철에서는 분해가 거의 일어나지 않은 것으로 판단된다. 그리고 패각에 있어서도 황화수소가 블랭크에 비하여 낮게 유지되고 있어서 황화수소의 제거가 어느 정도 일어나고 있는 것으로 판단된다. 그러나 제올라이트에서는 황화수소의 제거는 거의 일어나지 않는 것으로 나타났다.

암모니아성질소의 농도를 Fig. 5에 나타내고 있다. 암모니아성질소의 농도는 암모니아가스와 평형을 유지하면서 일정한 비율을 유지하고 있으므로 새우에 독성을 나타내는 암모니아가스의 간접적인 지표이다. 또한 암모니아가스는 pH에 따라 농도가 매우 급격하게 변화하므로 암모니아성질소의 농도와 더불어 pH가 높아지지 않도록 안정하게 유지하는 것이 매우 중요하다. 암모니아성질소의 농도는 제올라이트를 주입한 곳에서 가장 낮게 유지되고 있는 것을 알 수 있다. 이것은 제올라이트가 가지고 있는 암모늄이온의 이온교환 능력에 의한 것이라고 할 수 있다. 그러나 철을 제외한 나머지의 경우 높게 나타나고 있으나 패각의 경우 다른 활성탄에 비해 낮게 유지되는 것으로 나타났다. Fig. 6은 활성탄과 패각을 주입한 곳에서 암모니아가스의 농도를 비교하였다. 이것은 pH를 기준으로 계산한 결과이며 이 결과에 따르면 패각의 경우 새우의 성장에 영향을 미치는 농도인 0.1 mg/l를 초과하지 않고 안정하게 유지되는 것을 알 수 있다. 그러나 활성탄의 경우 기준을 초

과하는 경우가 많았으며 매우 불안정하게 나타나는 것을 볼 수 있다.

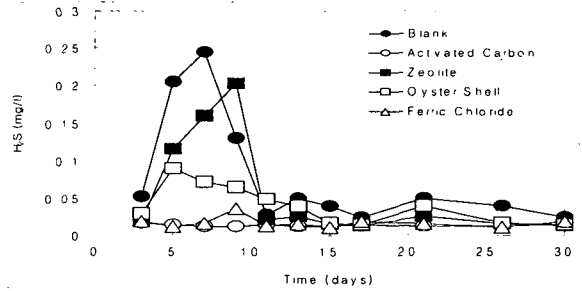


Fig. 4 H<sub>2</sub>S profiles for each column during a month operation.

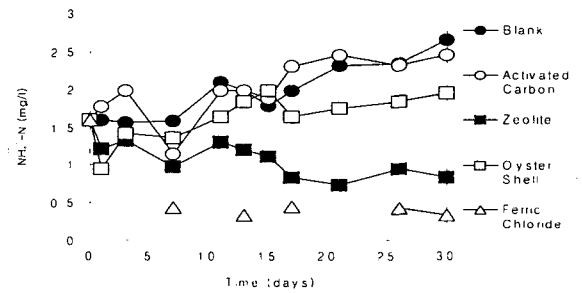


Fig. 5 NH<sub>4</sub>-N profiles for each column during a month operation.

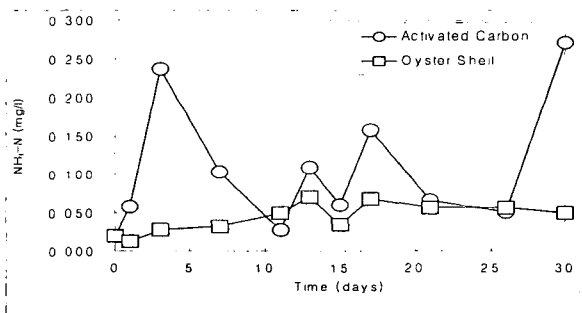


Fig. 6 Comparison of NH<sub>3</sub>-N profiles for each column during a month operation.

Fig. 7은 COD의 결과를 나타내고 있다. COD에서는 활성탄을 주입한 곳에서 매우 낮게 나타나고 있으며 나머지의 경우 서서히 낮아지는 것으로 나타났다. 활성탄의 경우 유기물이 활성탄의 흡착에 의하여 제거되었기 때문인 것으로 판단된다. 철의 경우에는 거의 분해가 일어나지 않고 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 인산염 인의 농도를 나타내고 있다. 인은 식물성 플랑크톤의 성장에 필요한 영양염이므로 적당량을 필요로 한다. 활성탄과 철을 주입한 것에서 낮게 유지되고 있는 것을 알 수 있다. 이것은 활성탄에 인이 흡착되어 감소한 것으로 판단된다. 다음은 패각에서도 블랭크보다 낮게 유지되고 있으며, 제올라이트는 다른 것에 비하여 거의 변화가 없는 것으로 나타나고 있다. 패각은 탄산칼슘이 인과 반응하여 인의 용출을 방해한 것으로 생각된다.

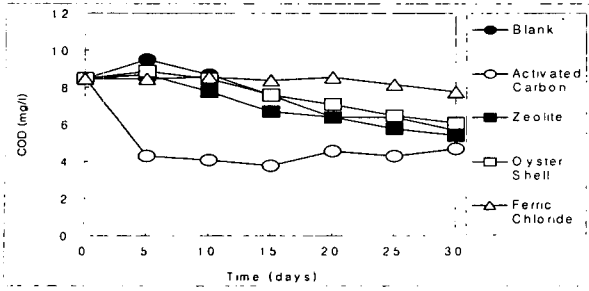


Fig. 7 COD profiles for each column during a month operation.

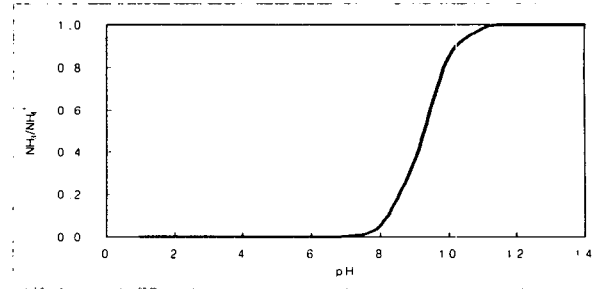


Fig. 9 Profile of  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+-\text{N}$  ratio according to pH variation.

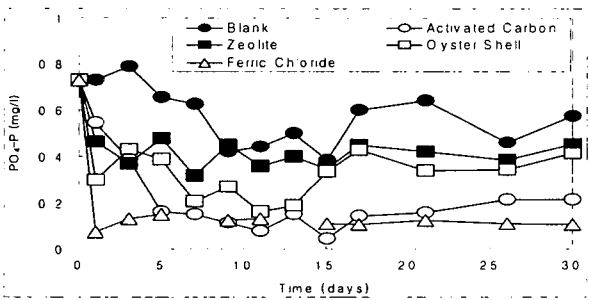


Fig. 8  $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$  profiles for each column during a month operation.

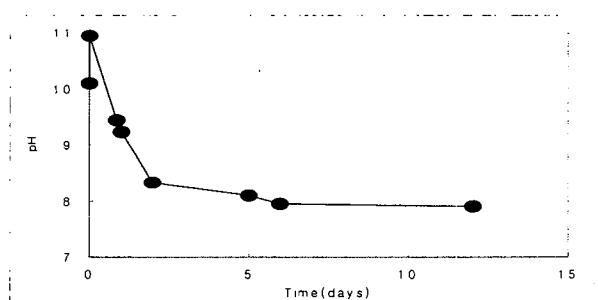


Fig. 10 pH stabilization with oyster shell adding.

### 3.2 패각에 의한 수질의 안정화

새우 양식장은 물 만들기에서 새우의 먹이로 조류들을 증식시킨 후 입식이 시작된다. 조류들의 증식을 위한 광합성은 물속의 탄산가스를 소비하게 된다. 그러므로 물속의 pH는 증가하며 pH 9를 초과하는 경우도 많다. 이러한 결과는 물속의 암모늄이온을 암모니아가스로 변하시켜 새우의 독성을 유발하게 된다. 다음 Fig. 9는 pH의 변화에 따른 암모늄이온과 암모니아가스의 비를 나타낸 것이다. pH가 7에서는 암모니아가스의 비가 거의 0에 가깝다. 그러나 pH 8에서는 약 5%, pH 9에서는 약 36%, pH 10에서는 85%가 암모니아가스로 전환된다. 그러므로 암모니아가스의 독성은 pH에 따라서 크게 변화하며, pH의 불안정은 새우의 스트레스를 크게 하며, 또한 질병에도 매우 약하게 될 것이다.

Fig. 10은 pH를 증가시킨 후 패각을 주입하고 pH의 변화를 측정하는 것이다. pH는 시간이 지나면서 중성으로 안정화되는 것을 볼 수 있다. 이것은 물속에서 수질의 변화를 억제할 수 있는 기능이 있다고 할 수 있다. 패각은 거의 탄산칼슘으로 이루어져 있으며 이것이 물속에서 서서히 용해되면서 물속의 중탄산의 농도를 증가시킨다. 증가된 중탄산은 물속에서 산과 알칼리의 양쪽성 물질로서 물이 산과 알칼리로 변화하는 것은 억제시킨다. 이것이 결국 알칼리도를 증가시켜 수질의 안정화를 가져오게 되는 것이며 또한 암모니아가스의 양을 줄이는 결과로 나타난다.

### 4. 결론

수년간 새우양식장으로 사용되어 퇴적물이 쌓인 저질을 대상으로 저질에서 용출되는 물질이 수질에 미치는 영향을 최소화시키기 위하여 저질 개선제를 주입하고 수질을 평가하였다. 그 결과 암모니아가스의 제어에는 제올라이트와 패각이 우수한 것으로 나타났으며, 제올라이트는 암모늄이온의 제거로 인하여 암모니아가스를 감소시킬 수 있었으며, 패각은 pH의 상승을 억제하는 효과로 암모니아가스의 비율을 감소시키는 것으로 나타났다. 황화수소에 있어서는 황성탄을 주입한 곳에서 낮게 나타났으며 황성탄의 흡착에 의한 것으로 판단되었다. 또한 패각을 주입한 곳에서의 황화수소 농도는 황성탄을 주입한 곳에서 보다는 높은 농도를 나타내었으나 블랭크나 다른 것을 주입한 곳에서 보다는 낮은 농도를 나타내는 것으로 나타나 황화수소의 제거에도 효과가 있는 것으로 나타났다. 그러나 황성탄과 패각은 인의 농도를 낮추는 결과를 나타내고 있으며, 이는 조류의 번식에 영향을 미칠 것으로 판단된다. 또한 용존산소는 황성탄에서 높은 농도로 나타났으며 15일이 경과한 후에는 블랭크와 비교할 때 패각과 제올라이트는 높은 농도를 나타내었다. COD는 황성탄에서 낮은 농도를 나타내었으나 다른 것을 주입한 것에서는 거의 비슷한 값을 나타내었다.

### 참고 문헌

[1] 강주찬, 구자근, 이정식(2000), 대하양식장의 생산성향상을 위한 환경관리에 관한 연구, I. 대하 양식장의 저질 및

- 수질특성에 따른 성장, *Journal of Aquaculture*, 13 (1), pp.39~46.
- [2] 강주찬·松田 治·山本 民次(1993), 히로시만의 빈산소수와 황화수소가 가자미의 초기발생단계에 미치는 영향, *J. Fac. Appl. Biol. Sci.* 32, pp.61~70.
- [3] 河合 章(1997), 수역에서의 저층수의 저산소화와 저질에 관한 연구.
- [4] Chen. J. C. and Y.Z. Kou(1992), Effects of Ammonia on Growth and molting of *Penaeus Japonicus* Juveniles. *Aquacult*, 104, pp.249~260.
- [5] Chen. J. C. and C.Y. Lin(1991), Lethal Effects of Ammonia and Nitrite on *Penaeus Penicillatus* Juveniles at Two Salinity Levels. *Comp. Biochem. Physiol*, 100C : 477~482.
- [6] Ju-Chan KANG and Osamu MATSUDA(1994), Combined Effects of Hypoxia and Hydrogen Sulfide on Early Developmental Stages of White Shrimp *Metapenaeus monoceros*, *J. Fac. Appl. Biol. Sci.* Vol. 33, pp.21~27.
- [7] Kang, J.C.(1997), Acute Toxicity of Hydrogen Sulfide to arvae and Adults of Blue Crab *Portunus Tituberculatus*, White Shrimp *Metapenaeus Monoceros* and Prawn *Macrobrachium Nippanense*, *J. Fish Pathol.* 10, pp.65~72.
- [8] Toshiyuki Masuzawa and Yasushi Kitano(1983), Sulfate Reduction and Sulfide Deposition in Deep-Sea Sediments from the Southwestern Japan Sea, *J. of the Oceanographical Society of Japan*. Vol.39, pp.251~258.

---

원고접수일 : 2004년 05월 25일

원고채택일 : 2004년 06월 24일