

부영양화 방지를 위한 란탄-제올라이트 복합체의 성능평가 The Performance of the Lanthanum-Zeolite Composite for the Eutrophication Prevention

강민구 · 신관우 · 박형순* · 김태수** · 이상일[†]

Min-Koo Kang · Gwan-Woo Shin · Hyoung-Soon Park* · Tae-Soo Kim** · Sang-Il Lee[†]

충북대학교 환경공학과 · *한국상하수도협회 · **에코니티

Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University

*Korea Water and Wastewater Works Association · **Econity Co.

(2013년 2월 6일 접수, 2014년 3월 10일 채택)

Abstract : Nutrients such as phosphorus and nitrogen have been widely known as important source of algal appearance in eutrophic water. In order to prevent lake eutrophication, it is required to remove these nutrients not only presented in the lake water, but also released from the sediment. In order to solve this problem this study, the trivalent lanthanum ions and ammonia Nitrogen (NH₄⁺-N) for the adsorption capacity of a zeolite support as it combines the lake water has dissolved in the nutrient removal, as well as deposits in the eluted in the continuously adsorbing the complex to develop and study was to inhibit the growth of algae. In experimental results, lanthanum complexes when the adsorption characteristics were evaluated PO₄³⁻-P and the NH₄⁺-N removal was confirmed that has an excellent ability, when it applied lake water the time of Chl-a and the turbidity decreased. In this study, these results suggest that the lanthanum complexes produced inhibitory effects on algae in the lake water is determined to excellent. Further, when applied to a complex of lanthanum in lake water to a standard 48 hours Acute Toxicity Method of toxicity were measured, and the results for the toxic effect was not observed.

Key Words : Eutrophication, Lanthanum and Zeolite, Nitrogen and Phosphorus Removal

요약 : 영양염류인 질소와 인은 부영양화된 호소에 조류 발생의 주요원인 물질로 알려져 있다. 호소의 부영양화를 억제하기 위해서는 호소에 존재하는 영양염류 뿐 아니라 저니층에서 용출되는 것을 동시에 제거에 해야 한다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 본 연구에서는 3가의 란탄이온에 암모니아성질소(NH₄⁺-N)에 대한 흡착능이 있는 제올라이트를 지지체로 이를 결합하여 호소수내에 용존되어 있는 영양염류 제거 뿐만 아니라 퇴적층에서 용출되는 인을 지속적으로 흡착하는 복합체를 개발하여 조류의 성장을 억제하고자 하였다. 실험결과 란탄복합체의 흡착 특성을 평가하였을 때 PO₄³⁻-P과 NH₄⁺-N의 제거능력이 우수한 것을 확인할 수 있었으며, 이를 호소수에 적용시켰을 때 Chl-a와 탁도가 시간에 따라 감소하는 경향을 나타냈다. 이러한 결과로 볼 때 본 연구에서 제작된 란탄복합체가 호소수에서 조류 억제 효과가 뛰어나다고 판단된다. 또한, 호소수에 란탄 복합체를 적용한 경우를 표준 48시간 급성 독성법으로 독성을 측정된 결과, 독성에 대한 영향이 관찰되지 않았다.

주제어 : 부영양화, 란탄-제올라이트, 질소와 인 제거

1. 서론

현재 우리나라에는 다양한 용도의 수많은 호소가 존재한다. 그중 농업용으로 이용되고 있는 호소는 약 400여개로 보고되고 있으며 그 외의 용도로 사용되는 호소와 보고되지 않는 소규모 호소는 매우 많을 것이라 예상된다. 이러한 호소의 가장 큰 문제점으로는 부영양화에 의해 조류가 대량으로 발생함으로써 이취미와 독소를 발생시키고 심미적으로 악영향을 미치며, 호소의 투명도를 저하시키고 심층수의 용존산소량을 감소시킴으로써 퇴적층에서의 철, 망간, 인 등을 용출시켜 결과적으로 호소의 역할을 수행하지 못하는 원인을 제공한다. 또한 상수원이 부영양화 될 경우 조류에 의한 피해는 매우 커질 수가 있다. 호소의 부영양화란 수계 특히 정체된 수계(호수, 댐, 저수지) 중의 영양수준이 높게 되고 질소, 인 등과 같은 조류번식 양분농도가 높아져

서 조류(식물성플랑크톤)가 대량으로 증식되어 생태계의 생산과 소비 사이의 균형이 파괴되고, 이와 같이 생산된 수생식물은 유기오염물질로 작용하여 수계의 수질이 악화되는 현상을 말한다. 부영양화된 호소 생태계에서 인과 질소가 조류발생의 주요 원인물질로 알려져 있다.¹⁻³⁾ 특히 인의 경우 질소와는 다르게 대기로부터는 생물체가 이용할 수 있는 인의 공급원이 없기 때문에 조류발생에 있어서 가장 큰 영향인자가 된다.⁴⁾ 반면 질소의 경우 heterocystous blue green algae 등과 같은 남조류가 대기 중의 질소를 고정하는 능력이 있어 인보다는 조류발생에 영향을 덜 미치게 된다.⁵⁾ 일반적으로 광합성에 의해 유기물을 만들기 위해서는 7 g의 질소가 요구되고 인은 1 g만을 필요로 한다. 또한 플랑크톤 물질의 평균조성이 C105N16P이기 때문에 수계에서 인을 제거하는 것이 질소제어보다 상대적으로 용이하다.⁶⁾ 이러한 이유로 현재까지 인의 제거에 대해서 많은 연구가 이

[†] Corresponding author E-mail: gatorlee@chungbuk.ac.kr Tel: 043-261-2469 Fax: 043-272-2469

루어지고 있으며 최근에는 인의 제거를 위해 굴껍질⁷⁾이나 석탄회⁸⁾ 또는 목질 섬유 매트¹⁾와 같은 재활용 재료를 이용한 연구가 진행되었다. 하지만 국내에서는 수중의 인을 제거하는 방법으로 주로 응집침전법을 이용한 방법이 널리 이용되고 있는 실정이다. 특히 Alum과 같은 무기 응집제를 사용할 경우 적용 가능한 pH 범위가 제한되어 있고, 무기 응집제와 결합된 인이 함유된 침전물이 호소 바닥으로 가라 앉을 경우 혐기성 상태가 되어 미생물 내에 축적되어 있던 인이 체외로 방출되는 2차 오염문제가 발생한다. 따라서 지속적으로 조류발생을 억제하기 위해서는 수계 내에 용해되어 있는 영양염류를 제거함과 동시에 퇴적층에서 용출되어질 수 있는 영양염류에 대한 대책을 세우는 것이 필수적이다. 이를 위해 본 연구에서는 수중의 인산염(PO_4^{3-} -P)의 흡착능이 있는 3가의 란타늄이온을 암모니아성질소(NH_4^+ -N)의 흡착능이 있는 제올라이트와 결합시켜 수중의 영양염류를 동시에 제거할 수 있도록 하였다. 3가의 란타늄이온의 경우 탁월한 인 흡착능에 비해 단독으로 사용될 시 수중의 인을 흡착하고 나면 그대로 부유하게 된다. 따라서 지속적으로 수중의 인을 흡착하기 위해서는 이를 침전 시킬 수 있는 지지체가 반드시 필요하다. 따라서 본 연구에서는 3가의 란타늄이온에 암모니아성질소(NH_4^+ -N)에 대한 흡착능이 있는 제올라이트를 지지체로 이를 결합하여 호소수내에 용존되어 있는 영양염류 제거 뿐만 아니라 퇴적층에서 용출되는 인을 지속적으로 흡착하는 복합체를 개발하여 조류의 성장을 억제하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 이온교환에 의한 란탄복합체 제조

본 연구에 사용된 란탄복합체는 단순히 제올라이트의 양이온 교환능에 의해 란탄을 결합시키는 방법으로서 우선 란탄수용액에 제올라이트를 첨가한 후 60분 동안 150 rpm으로 진탕하고 원심분리기를 이용하여 10,000 rpm에서 5분간 고액분리를 하였다. 그 후 24시간 동안 서늘한 곳에서 자연건조를 하고 150℃에서 3시간 동안 초임계건조(supercritical dry)를 하였다. 그 후 고르게 분쇄를 하여 사용하였다.

2.2. 란탄복합체의 성능 평가

제조된 란탄복합체의 성능평가는 Jar test를 이용하였다. Jar test는 지름 11 cm, 높이 15 cm, 용량 1 L의 둥근 Jar를 사용하였다. 란탄복합체의 흡착특성을 알아보기 위한 실험을 제외하고는 NH_4^+ -N 10 mg/L와 PO_4^{3-} -P 1 mg/L의 인공수를 제조하여 란탄복합체를 적용하였다. 란탄복합체의 양은 인공수 1 L당 란탄복합체 0.3 g을 주입하였다. Jar test는 65 rpm으로 30분 교반을 하고 30분 침전을 시킨 후 그 상정수를 채취하였다. 분석은 시료를 0.45 μm membrane filter로 여과한 후 NH_4^+ -N와 PO_4^{3-} -P를 분석하였다. 제조된 인

Table 1. Experimental design in the adsorption experiment

Synthetic water	NH_4^+ -N (mg/L)	PO_4^{3-} -P (mg/L)	Injection weight of adsorbent (g/L)
1	10	1	0.15, 0.3, 0.5
2	15	1.5	0.15, 0.3, 0.5, 0.8
3	20	2	0.15, 0.3, 0.5, 0.8, 1

공호소수를 대상으로 란탄복합체를 적용한 후 시간에 따른 COD 변화를 관찰하였다. 또한 제조된 복합체와 반응 후 복합체의 성분 분석을 위하여 전자주사현미경(Scanning electron microscope, SEM, SHIMADZU-SS550, Japan)과 X선 microanalysis 장치(Energy Dispersive X-ray spectrometer, EDX, SHIMADZU-SS550, Japan)를 사용하여 분석하였다.

2.3. 란탄복합체의 흡착 특성 평가

란탄복합체의 흡착능과 흡착 특성을 알아보기 위해서 란탄복합체의 흡착 특성 실험을 하였다. 실험은 란탄복합체를 적용한 실험군과 순수제올라이트만을 적용한 대조군으로 나누어 실시하였으며, 영양염류 농도가 다른 인공호소수 3종을 제조하여 란탄복합체 첨가량을 다르게 하여 적용 후 2.2절의 방법으로 성능을 평가하였다. 15℃의 온도에서 실험하였으며 각 합성호소수에 따른 영양염류의 농도와 란탄복합체 주입량을 Table 1에 자세히 나타내었다.

2.4. 실험실 규모의 호소수에 란탄복합체 적용

호소수내 영양염류 거동 및 조류 생성 영향을 연구하기 위하여 호소수에 란탄복합체를 적용하는 실험을 하였다. 실험에는 C대학 내의 호소수를 대상으로 하였다. 500 L 부피(가로 1.3 m, 세로 0.9 m, 높이 0.5 m)의 반응조에 호소수를 담은 후 란탄복합체를 적용하였다. 호소수 내의 PO_4^{3-} -P를 측정하여 2.3절 란탄복합체의 흡착 특성 실험의 결과를 토대로 계산하여 란탄복합체의 양을 주입하였다. 이 때 호소수 내 PO_4^{3-} -P의 농도는 0.035 mg/L였으며 란탄복합체는 총 0.056 mg/L을 주입하였다. 조류의 성장을 위해 태양광의 조사가 용이한 곳에 반응기의 위치를 정하였다. 증발의 영향과 우수에 의한 영향을 최소화하기 위해 상부를 비닐로 포장하였다. 그리고 란탄복합체를 첨가하지 않은 대조군을 두고 시간에 따른 PO_4^{3-} -P, NH_4^+ -N, 조류, 탁도를 측정 비교하였다.

2.5. 생물 독성 실험

생물 독성 실험은 표준 48시간 급성 독성법¹⁰⁾을 사용하였다. 24시간미만 생육상태의 *Daphnia magna*를 준비한 후 실험 비이커에 실험배지를 넣고 독성물질을 농도 별(100%, 50%, 25%, 12.5%, 6.25%)로 주입 후 *Daphnia magna*를 각각 비이커에 10마리씩 넣어 4회 반복 독성실험을 하였다. 실험실의 배양기 온도를 배양온도인 25℃로 하였다. 시료의 접촉시간은 48시간으로 하였다.

2.6. 장기간 퇴적층 포함 호소수의 영양염류 및 조류의 거동

장기간(60일간)의 호소수 및 퇴적층 내의 영양염류 및 조류의 거동을 연구를 위해 컬럼 실험을 하였다. 컬럼 실험의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 실험은 C대학 내의 호소수와 퇴적층을 채취하여 실시하였다. 컬럼은 내경 8.5 cm, 높이 53 cm, 유효부피 2 L의 원통형 실린더로 0.2 L의 퇴적층(함수율: 58%)을 넣고 나머지 부분을 호소수로 채웠다. 퇴적층의 영양염류 용출을 빠르게 유도하고자 컬럼 내를 혐기성

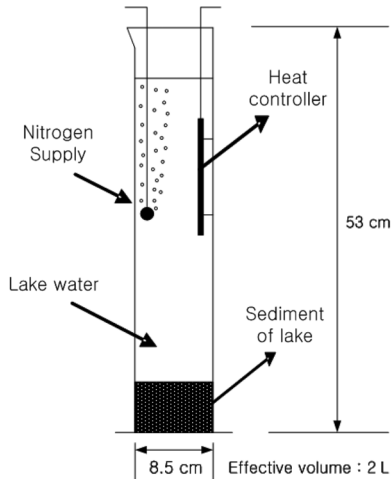


Fig. 1. Schematic diagram of lab-scale column test for observing the behavior of nutrient and algae

조건을 유지하였다. 혐기성 조건은 질소 폭기를 통하여 이루어졌으며 질소폭기의 유량은 약 0.1 L/min으로 하였다. 이때의 DO 농도는 0.5 mg/L 이하로 유지되었다. 수온은 컬럼 내에 온도조절기(SUNLIKE-200, Shenzhen Xing-ri Sheng Industrial)를 설치하여 25 °C로 유지시켰다. 컬럼은 총 3 조를 사용하였다. 하나는 아무런 물질도 첨가하지 않았고 하나는 Alum을 첨가하였고 나머지 하나는 란탄복합체를 첨가하였다. 란탄복합체 투입량은 2.3절 흡착 특성 실험의 결과를 토대로 산정하였으며 퇴적층에서 용출되는 영양염류의 흡착을 확인하기 위해 계산 값보다 1.5배 주입하여 총 약 0.5 mg/L을 주입하였다. Alum 또한 호소수에 포함된 PO_4^{3-} -P와 반응하는 이론적인 Alum의 양을 계산하고 역시 계산값보다 1.5배인 10 mg/L 주입하였다.

2.7. 분석방법

본 연구에서 채취된 시료의 분석은 수질오염공정시험법, Standard Methods (21th ed.), HACH DR/4000 manual에 준하여 이루어졌으며 측정항목 및 방법은 CODcr (5220-COD-D, HACH), NH_4^+ -N (Nessler 법, HACH), PO_4^{3-} -P (OPTIZEN 3200UV (Mecasys. KOR)), Turbidity (HACH US/2100P), Chl-a (Korean official Analysis Methods for water pollutants)로 측정하였으며, Toxicity의 유무에 대한 측정은 독성에 대한 정확한 영향을 관찰하기 위해 48시간 표준 독성 시험법을 사용하였다. 모든 시료의 여과는 0.45 μ m membrane filter (Whatman사, 직경 47 mm)를 사용하였다.

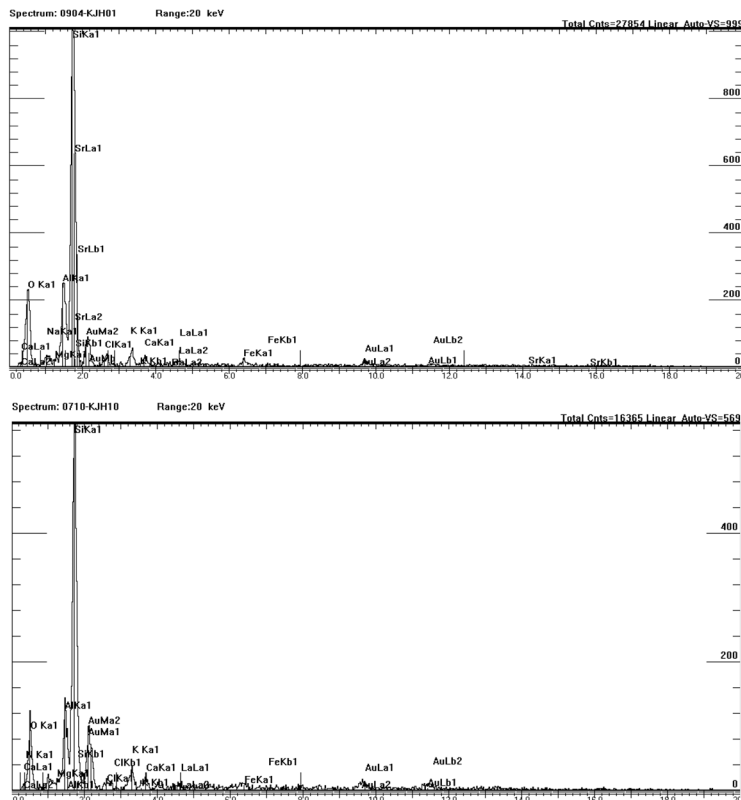


Fig. 2. EDX analyse of the composite adsorbent produced (top) and after reaction with synthetic water (bottom).

3. 결과 및 고찰

3.1. 란탄흡착제 성능평가

란탄흡착제의 유기물 용출 가능성을 평가한 결과 제조한 란탄복합체를 적용한 후 40일까지 유기물이 용출되지 않는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 제조된 란탄복합체는 유기물 유발 가능성이 없는 것으로 판단되었다. Fig. 2와 Table 2는 이온 교환에 의해 제조된 란탄복합체와 이를 인공 호소수와 반응시킨 후 최종산물을 EDX 분석 결과를 나타낸 것이다. 분석결과 란탄 함유량을 보면 이온 교환을 이용한 란탄복합체는 함유량이 5%로 나타났다. 또한 제조된 란탄복합체의 EDX에서는 발견되지 않았던 N과 P가 각각 4.79%와 2.18%의 질량비로 새로 검출되었다. 따라서 본 연구에서 제조한 란탄복합체가 인과 질소를 흡착한다는 사실을 알 수 있었다. Fig. 3은 각각 란탄 코팅 전의 제올라이트, 란탄 코팅 후의 제올라이트, 그리고 란탄 코팅 제올라이트의 인과의 반응 후의 SEM사진이다. 란탄 코팅 전 제올라이트의 사진을 보면 제올라이트의 입자가 선명하게 보이는 반면 란탄 코팅 후의 제올라이트의 사진에서는 제올라이트의 입자를 확인할 수 없을 뿐더러 흡사 용암처럼 란탄으로 코팅된 모습을 볼 수 있다. 또한 인과 반응 후의 란탄 코팅 제올라이트의 표면에서는 란탄의 모습은 사라지고 제올라이트의 입자와 반응 후 생긴 침전물을 확인할 수 있다.¹¹⁾ 따

Table 2. EDX analyses of the composite adsorbent produced and after reaction with synthetic water

Element	O	Na	Mg	Al	La	N	P
Weight (%)	30.74	2.26	1.07	10.62	5.0	0	0
Element (after reaction)	O	Na	Mg	Al	La	N	P
Weight (%)	2.83	1.47	3.43	0.75	3.60	4.79	2.18

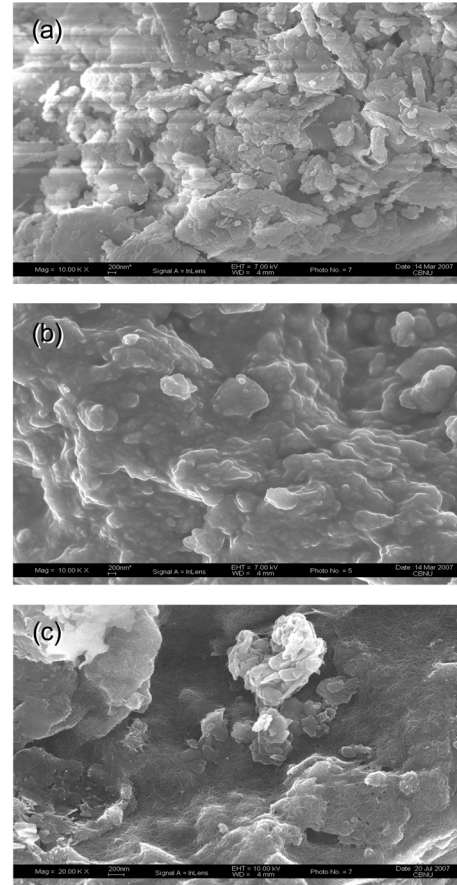


Fig. 3. SEM of (a) raw zeolite, (b) lanthanum coated zeolite, (c) composite adsorbent after reaction with phosphate.

라서 이온교환을 이용한 란탄복합체 적용 시 코팅된 란탄이 인과 반응하며 떨어져 나간 후 제올라이트에 의한 암모니아 제거가 이루어짐을 알 수 있고, 란탄 코팅이 제올라이트의 암모니아 제거에 영향을 주지 않는다는 것을 뒷받침한다.

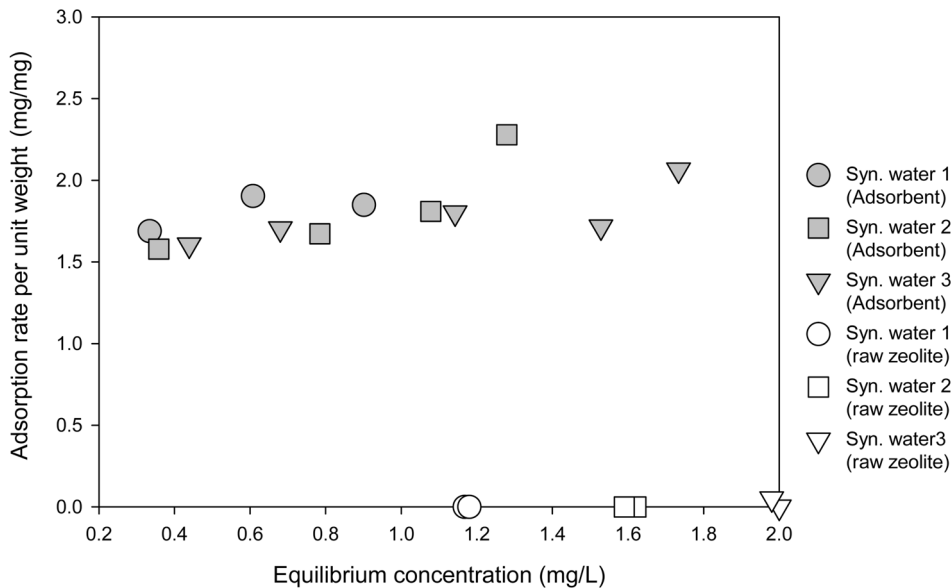


Fig. 4. Adsorption of ortho-phosphate on raw zeolite and composite adsorbent.

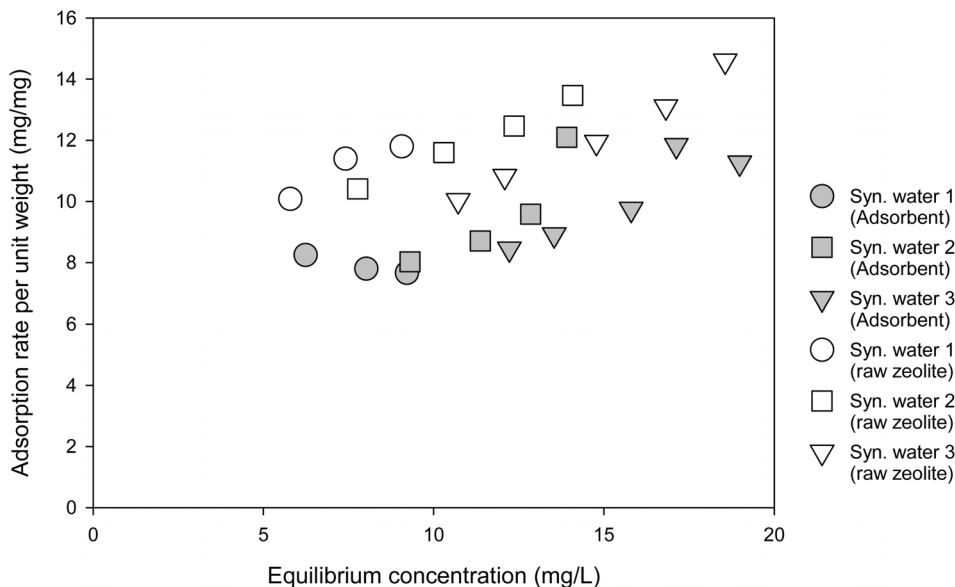


Fig. 5. Adsorption of ammonia-nitrogen on raw zeolite and composite adsorbent.

3.2. 란탄흡착제의 흡착 성능평가

Fig. 4는 순수 제올라이트와 본 연구에서 제조된 란탄복합체의 PO_4^{3-} -P의 흡착 특성을 나타내었다. 순수 제올라이트는 PO_4^{3-} -P이 전혀 제거되지 않은 것을 확인할 수 있었다. 이는 하¹²⁾의 연구결과와도 유사하게 관찰되었으며, 순수 제올라이트는 PO_4^{3-} -P을 흡착하지 않는 것을 알 수 있었다. 반면 란탄복합체의 경우 PO_4^{3-} -P의 흡착능력이 우수한 것으로 나타났으며 흡착 특성을 Freundlich 등은 흡착식에 적용시켜 본 결과 $K = 1.849[(mg/mg)/(mg/L)^{1/n}]$, $1/n = 0.126$ 으로 계산되었다. 이 결과 값은 이 후의 실험의 기초 자료로써 사용되었다. Fig. 5는 순수 제올라이트와 본 연구에서 제조된 란탄복합체의 NH_4^+ -N 흡착 특성을 나타내었다. 순수 제올라이트와 란탄복합체가 비슷한 패턴으로 NH_4^+ -N 제거가 이루어지는 것을 알 수 있었다.¹³⁾ 다만 Freundlich 등은 흡착식에 적용시켜 보았을 때 란탄복합체의 K값이 순수 제올라이트의 K값인 6.262보다 낮은 3.518로 NH_4^+ -N 제거량이 약간

낮은 것을 확인할 수 있는데 이는 순수 제올라이트를 란탄복합체로 제조하면서 제올라이트 외 3가의 란탄이온의 중량이 추가되어 같은 중량이라도 순수 제올라이트보다 제올라이트 함량이 낮게 되었기 때문이다. 또는 제올라이트에 란탄이 코팅된 점에서 제올라이트 본연의 질소흡착력이 감소했기 때문으로 유추된다. 하지만 그 차이가 미비한 점으로 보아 이온교환으로 란탄흡착제를 제조해도 제올라이트의 NH_4^+ -N 제거에 많은 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다. Table 3은 Freundlich 등은 흡착식에 적용시켰을 때 계수의 값을 나타내었다. Table 3을 종합해보면 란탄이 인 흡착에 주된 작용을 하였으며,¹⁴⁾ 질소 흡착은 제올라이트의 역할이었음을 알 수 있다.¹⁵⁾

Table 3. Constants value of adsorption character at Freundlich adsorption isotherm

	Raw zeolite				Adsorbent			
	K	1/n	R ²	TRE (%)	K	1/n	R ²	TRE (%)
PO_4^{3-} -P	-	-	-	-	1,849	0,126	0,602	6,145
NH_4^+ -N	6,262	0,2609	0,606	5,810	3,518	0,391	0,630	7,467

- K and n is indicate constants of Freundlich adsorption isotherm
 - R² is indicate the fraction of the variance in the data
 - TRE : Total Relative Error, which imply good agreement between the model and the experimental data when TRE is less than 10%⁷⁾

$$TRE = \frac{1}{N_i} \sum_{j=1}^{N_i} \left[\frac{|q_m - q_e|}{q_e} \times 100 \right]$$

q_m = modeled adsorbate concentration adsorbed on the adsorbent
 q_e = experimental adsorbate concentration adsorbed on the adsorbent
 N_i = number of data points

3.3. 실험실 규모의 호소수에 란탄복합체 적용

Fig. 6은 이온교환법을 이용하여 제조한 란탄복합체를 실험실 규모의 호소수에 적용시켰을 때 시간에 따른 PO_4^{3-} -P, NH_4^+ -N, Chl-a, 탁도를 나타낸다. 인산염 인과 NH_4^+ -N의 경우를 보면 란탄복합체의 적용 여부와는 상관없이 시간에 따라 PO_4^{3-} -P와 NH_4^+ -N 모두 초기 값의 1/5 이하로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 Chl-a와 탁도를 보면 란탄복합체의 적용 여부에 따라 크게 대조를 이루고 있음을 알 수 있었다. 란탄복합체를 적용한 실험군은 시간에 따라 Chl-a와 탁도가 초기 값의 약 1/2 이하의 값이 측정된 반면 란탄복합체를 적용하지 않은 대조군은 Chl-a 또한 초기 값의 2배 이상으로 증가하였고, 탁도는 초기값에 비해 무려 9배 이상이 증가하였다. 모든 자료들을 통합하여 볼 때 실험군의 경우는 란탄복합체에 의해 PO_4^{3-} -P와 NH_4^+ -N가 흡착되었기 때문에 그 농도가 감소한 것으로 유추할 수 있다. 또한 그로 인해 조류발생이 저감되어 Chl-a가 감소하고 탁도가 감소했다고 판단된다. 대조군의 경우는 초기의 호소수에 포함된 ortho-phosphate와 NH_4^+ -N의 영양염류를 바탕으로 조

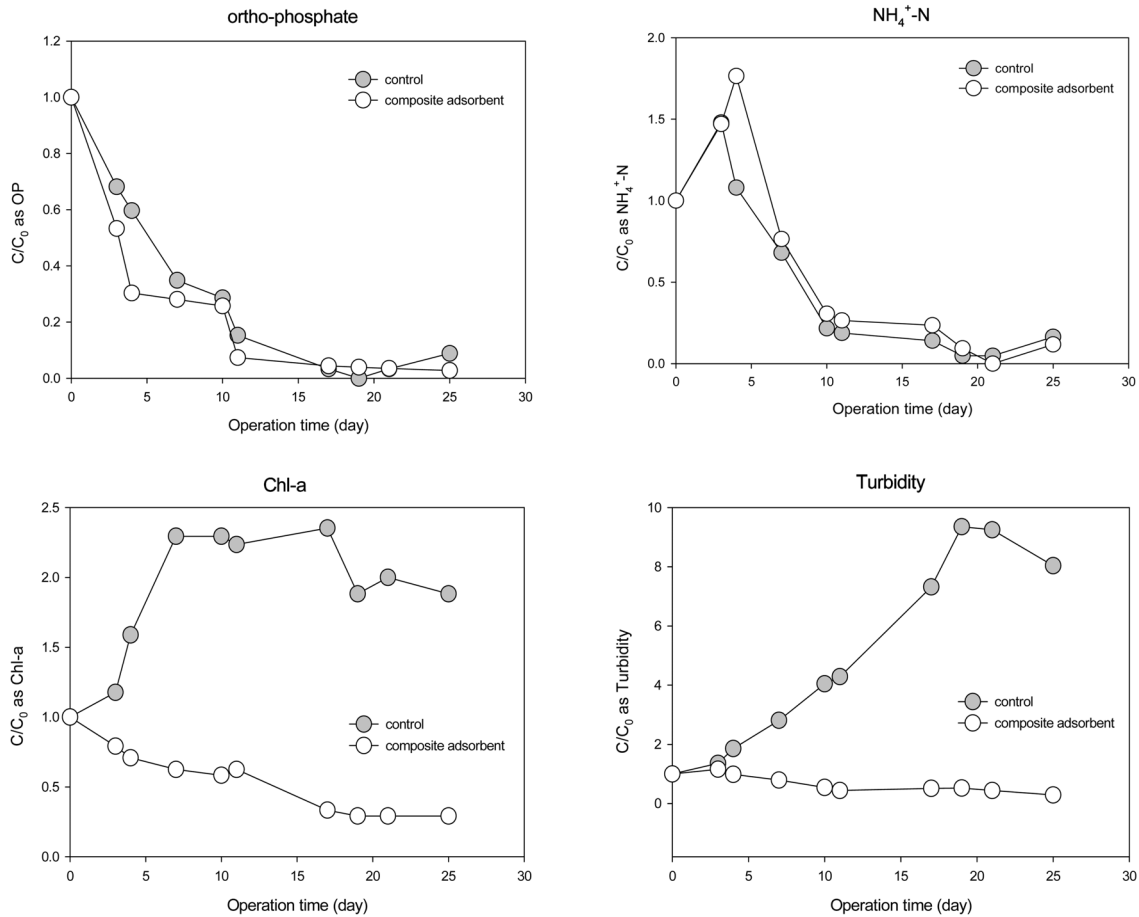


Fig. 6. Relative concentration variation of ortho-phosphate, ammonia-nitrogen, Chl-a and turbidity in the lab-scale application of composite adsorbent.

류가 번식을 함에 따라 $PO_4^{3-}-P$ 와 NH_4^+-N 는 감소, Chl-a와 탁도는 증가하는 경향을 보였다고 판단된다.

3.4. 란탄복합체의 생물독성실험

란탄복합체 적용 여부에 따른 두 호소수 시료를 대상으로 표준 48시간 급성 독성법에 의한 독성실험 결과 모든 실험 결과에서 *Daphnia magna*가 사멸하지 않고 전부 생존함으로써 실험군과 대조군 모두 독성의 영향이 관찰되지 않았다. 따라서 이를 바탕으로 란탄복합체를 실제 적용을 실시하는 것에 아무 문제가 없다고 판단되었다. 하지만 상기 결과는 단기간 노출에 의한 결과이므로 향후 란탄복합체의 장기간 적용 시 이에 대한 독성의 영향에 대한 실험이 추가되어야 할 것으로 판단된다.

3.5. 장기간 퇴적층 포함 호소수의 영양염류 및 조류의 거동

컬럼 실험에서 대조군과 란탄복합체 적용군과 Alum 적용군의 시간에 따른 $PO_4^{3-}-P$ 와 NH_4^+-N 의 변화를 Fig. 7에, 초기와 47일 후의 Chl-a를 Fig. 8에 나타내었다. $PO_4^{3-}-P$ 의 경우 초기에는 세 실험군이 모두 감소하는 경향을 보이고 있다. 하지만 시간이 경과했을 때 대조군과 란탄복합체 적

용군의 $PO_4^{3-}-P$ 는 유지되는 경향을 보인 반면 Alum 적용군은 증가되는 경향을 보였다. 대조군의 경우 47일 후의 Chl-a가 0.42 mg/L로써 초기 0.28 mg/L에 비해 거의 두 배 가까이 증가한 것으로 보아 조류가 성장하면서 $PO_4^{3-}-P$ 를 영양분으로 이용하여 감소한 것으로 판단된다. 반면 란탄복합체 적용군의 경우 란탄복합체에 의한 $PO_4^{3-}-P$ 흡착이 주 기작으로 보이며 47일 후의 Chl-a가 0 mg/L로 분석된 것이 이를 증명한다. Alum 적용군의 경우 초기에는 Alum에 의한 제거로 인하여 $PO_4^{3-}-P$ 의 농도가 감소하였지만 시간이 지남에 따라 퇴적층의 유기물 분해에 의한 영향으로 $PO_4^{3-}-P$ 의 농도가 증가하였고 47일 후의 Chl-a가 0.11 mg/L로 분석되어 지속적인 조류 억제에 있어서는 그 효능이 낮은 것으로 나타났다. NH_4^+-N 의 경우에는 대조군과 Alum 적용군이 시간이 지남에 따라 증가하는 경향을 보였다. 반면 란탄복합체 적용군의 경우 약간 감소하는 경향을 보였다. 대조군의 경우에는 역시 퇴적층 유기물의 혐기성 분해에 의한 NH_4^+-N 방출로 인해 증가되는 것으로 보이며 Alum 적용군은 Alum에 특별한 NH_4^+-N 제거 기작이 없으므로 대조군과 비슷한 경향을 보이는 것으로 판단된다. 란탄복합체 적용군의 경우 초기 란탄복합체에 의한 NH_4^+-N 제거는 관찰되지 않았으나 시간이 지남에 따라 퇴적층에서의 암모니아 용출은 관찰되

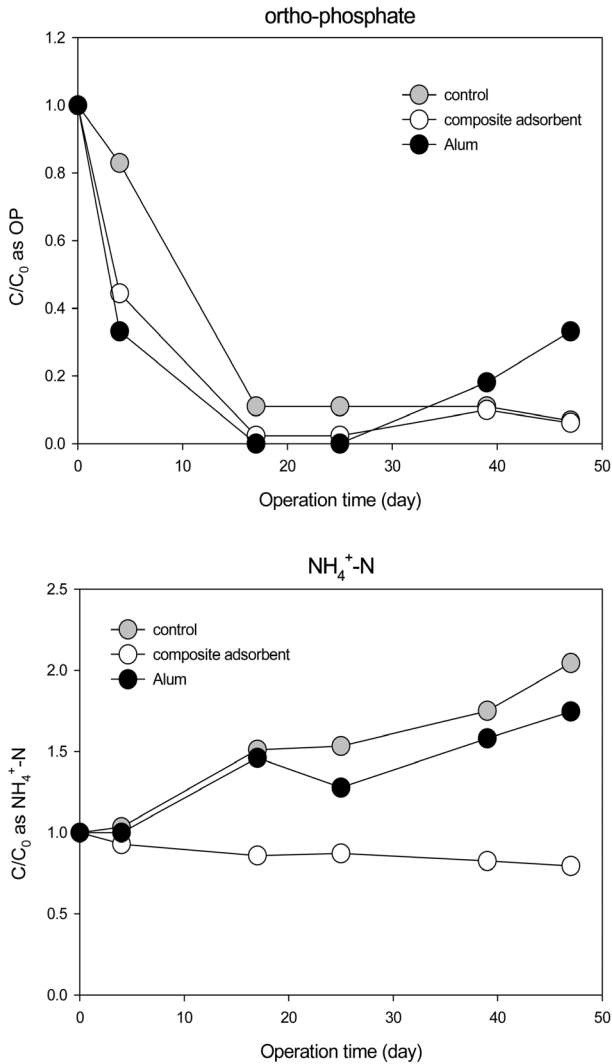


Fig. 7. Relative concentration of ortho-phosphate and ammonium-nitrogen with time in column test.

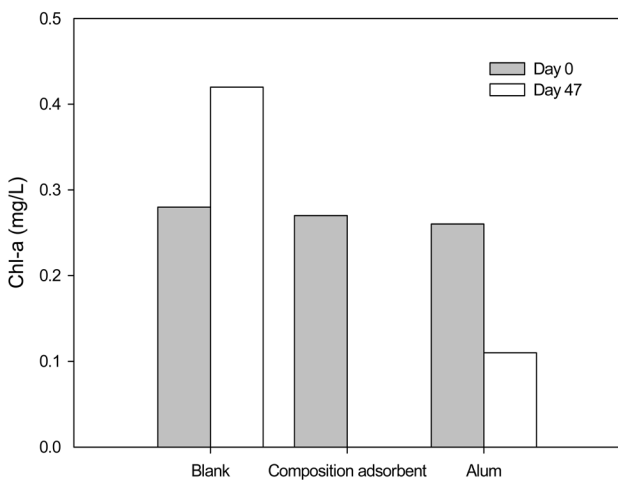


Fig. 8. Comparison of Chl-a variation in column test.

지 않았다. 이는 란탄복합체가 처음에 란탄이 인과 먼저 반응한 후에 떨어져 나가고 그 이후에 제올라이트에 의해 NH₄⁺-

N가 제거되기 때문으로 판단된다. 즉 과량의 란탄복합체를 적용하였을 때 시간이 지남에 따라 퇴적층에서 영양염류가 용출되면 란탄복합체의 란탄이 떨어져나가게 되고 그 후에 제올라이트에 의해 NH₄⁺-N가 제거된다는 것이다. 이러한 결과로 볼 때 본 연구에서 제조한 란탄-제올라이트 란탄복합체가 퇴적층 유기물의 혐기성 분해에 의해 지속적으로 용출될 수 있는 영양염류의 제어에 있어 capping제로서 그 역할을 충분히 발휘하며 지속적인 조류억제 효과가 있다는 것이 실험적으로 입증되었다.

4. 결론

본 연구는 호소 내 지속적인 부영양화 원인물질인 질소와 인을 고정화시킬 수 있는 처리제를 개발하고 이를 실험실 규모에서 적용하였다. 개발된 처리제는 란탄이 가진 인산염인 치환 능력과 제올라이트의 암모늄 질소 흡착능을 결합시킨 복합체로서, 실험에서 얻어진 결론은 다음과 같다.

- 1) 이온교환 반응을 이용하여 제조한 란탄복합체를 적용하였을 때 사용된 시약에 의한 유기물의 용출이 장기간 발견되지 않았기 때문에 유기물의 용출은 우려되지 않았다.
- 2) SEM 분석 결과 이온교환 반응을 이용한 란탄복합체 적용 시 코팅된 란탄이 인과 반응하며 떨어져 나간 후 제올라이트에 의한 암모니아 제거가 이루어지는 것을 알 수 있었다.
- 3) 란탄복합체의 흡착 특성을 평가하였을 때 PO₄³⁻-P과 NH₄⁺-N의 제거능력이 우수한 것을 확인할 수 있었고, 또한 이온교환 반응을 이용하여 란탄복합체를 제조해도 제올라이트의 NH₄⁺-N제거에 많은 영향을 미치지 않는다고 판단된다.
- 4) 란탄복합체를 호소수에 적용시켜보았을 때 PO₄³⁻-P과 NH₄⁺-N는 란탄복합체의 적용 여부에 관계없이 모두 감소하였으나 Chl-a와 탁도의 경우 란탄복합체를 적용한 실험군은 시간에 따라 Chl-a와 탁도가 감소한 반면 란탄복합체를 적용하지 않은 대조군은 Chl-a와 탁도가 증가하였다. 이러한 결과로 볼 때 본 연구에서 제작된 란탄복합체가 호소수에서 조류 억제 효과가 뛰어나다고 판단된다.
- 5) 호소수에 란탄 복합체를 적용한 경우를 표준 48시간 급성 독성법으로 독성을 측정된 결과 실험군과 대조군 모두 독성에 대한 영향이 관찰되지 않았다. 따라서 이를 바탕으로 란탄복합체를 실제 적용을 실시하는 것에 아무 문제가 없다고 판단된다. 하지만 상기 결과는 단기간 노출에 의한 결과이므로 향후 란탄복합체의 장기간 적용시 이에 대한 독성의 영향에 대한 실험이 추가되어야 할 것으로 판단된다.
- 6) 퇴적층을 포함한 모형 호소를 대상으로 란탄복합체를 적용한 경우에는 47일 후 바탕 실험과 비교하였을 때 지속적인 조류 억제 효과를 관찰할 수 있었다.

사 사

이 논문은 2011년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

KSEE

Reference

1. Lee, J. H., "Removal of Nitrogen and Phosphorus in Lake Water Using Wood Fiber Mat," Master's Thesis, Kangwon National University(2004).
2. Bricker, B. S., Clement, G. C., Pirhalla, E. D., Orlando, S. P. and Farrowl, R. G. D., "National Estuarine Eutrophication Assessment: Effects of Nutrient Enrichment in the Nation's Estuaries," National Oceanic and atmospheric(1999).
3. Kim, W. I., "A Study on the release and removal of phosphorus from sediments," Master's Thesis, Chonbuk National University(1993).
4. Cooke, G. D., Welch, E. B., Peterson, S. A. and Newroth, P. R. "Restoration and Management of lakes and Reservoirs," 2nd Ed., Lewis Publishers, Boca Raton, FL., pp. 9~51(1993).
5. Lanbert, D., Maher, W. and Hogg, T., "Changes in phosphorus fractions during storage of lake water," *Water Res.*, **26**(5), 645~648(1992).
6. Hakanson, L., "On the relationship between lake trophic level and lake sediments," *Water Res.*, **18**(3), 315~318(1984).
7. Kim, H. S., "Phosphorus removal in the wastewater using waste oyster shells and reuse of product sludge," Doctorate thesis, Kangwon National University(2006).
8. Lee, K. A., "Phosphorous Removal by Coal Fly Ash," Master's Thesis, Hanyang University(2000).
9. David, P. L., Donald, W. Schults, K. and Malueg, W., "Summer internal phosphorus supplies in Shagawa Lake, Minnesota," *Limnol. Oceanogr.*, **26**(4), 740~753(1981).
10. US EPA, "Aquatic invertebrate acute toxicity test, freshwater Daphnids," Ecological Effects Test Guidelines, OPPTS 850.1010(1992).
11. No, J. H., "Study of Utilization of Natural Zeolites as Functional Materials for Water Purification (1): Cation Exchange Property of Domestic Zeolites," *Environ. Mineral.*, **16**(2), 135~149(2003).
12. Ha, K. S., "Studies on Removal and Recovery of Ammonium from Raw Drinking Water by Natural Zeolite," *Water Technol.*, **67**, 52~57(1994).
13. Hong, S. H., "Removal of concentrated Ammonia in landfill leachate using natural Zeolite," Master's Thesis, Chungang University (2002).
14. Jung, W. K., "Phosphorus and Nitrogen control by Zeolite-Lanthanum Composite," Master's Thesis, Chungang University (2008).
15. Booker, N. A., Coony, E. L., Priestly, A. J., "Ammonia removal from sewage using natural australian zeolite," *Water Sci. Technol.*, **34**(9), 17~24(1996).