

적토(Red Mud)에 의한 적조방제 (Red Tied Control by Red Mud)

오치정, 신광희, 배현철, 이성오
KC(주) 연구소

1. 연구배경

최근 한국연안에서 발생하고 있는 적조현황을 보면 그 규모가 크고 또한 장시간 지속됨으로써 해당 지역의 수산생물을 포함한 양식산업에 지대한 영향을 미치고 있으며, 이러한 사실은 국내 뿐 만 아니라 미국, 일본 등의 국외적으로도 해마다 심각한 문제로 취급되고 있는 실정이다.[1,2]

국내 적조의 연안 발생 상황을 70년대까지는 간헐적 발생에서 80년대 이후부터 유해성 적조가 발생하기 시작하였고, 90년대에 들어서는 광역화 및 장기화를 통해 양식 어패류의 대량 폐사를 일으키고 있다. 그러나 더욱 큰 문제는 이러한 적조의 발생이 계절적 영향으로부터 벗어나 4월경에 발생하여 7월 및 8월에 급격히 증가하고, 10-11월까지도 일부해역에서 관찰되는 등 연중 발생빈도를 유지한다는 사실이다. 특히, 국내에서 가장 빈번한 지역으로서는 폐쇄성 내만인 진해만, 마산만, 당동만, 원문만과 완도 해역 일원 등을 들 수 있다. 이와 같이 국내 연안의 집중적인 적조발생은 국내 지형적 특성으로 인한 해안구조와 지구온난화에 따른 기온 및 수온상승의 원인을 제외하더라도 육지로부터 다량의 영양염류 유입 및 어패류의 집중양식 등이 가장 큰 문제가 되고 있는 실정이다.

현재 발생 적조생물 중에서 수산생물에 직·간접적으로 피해를 주는 유독성 물질로는 편모 적조생물인 *Cochlodinium*, *Gymnodinium* 및 *Gyrodinium*이 대표적이라 할 수 있다. 그러므로 이러한 적조 생물의 구제방법으로 다양한 방법이 적용되고 시도되고 있지만 그 중에서 황산동 및 유기화합물을 투입하는 화학약품살포법, 오존 및 전해수 병행처리에 의한 산화환원법, 무기응집제 및 계면 활성제를 이용한 침강법, 초음파처리를 이용한 물리적처리, 점토 및 황토 살포법 등이 검토되고 있으나, 현재 국내에서 가장 안정한 방법으로 황토를 살포하여 처리하는 방안이 주로 적용되고 있으나, 해양생태계에 미치는 영향을 고려한다면 황토살포법 또한 최적의 방안은 아닐 수 있다.[3,4,5] 하지만, 현재 적조발생으로부터 해양자원을 지키기 위해서는 부득이 적조구제물질을 사용해야 하는데, 이때는 가급적 황토와 같은 자연 발생적이며 환경친화적인 무해성 재료를 한정적으로 사용할 필요가 있다.

국내외 많은 연구진에 의해 천연 무기질 재료인 황토가 적조구제물질로 사용될 수 있었던 것은 점토광물의 일종인 황토가 갖는 일반적인 화학성분과 생성과정 및 풍화과정에서 형성된 미립화와 큰 비표면적으로 인해 해수중에 분산될 때 수중에 분포하는 적조생물에 흡착됨으로써 적조생물의 세포를 파괴하거나 흡착침강함으로써 적조 구제역활을 수행한다고 일반적으로 알려져 있다.[1]

따라서 본 연구에서는 황토가 가지는 물성과 풍화광물인 보오크사이트를 원료로 사용하는 바이어공정 부산물인 적토가 가지는 물성이 유사하다는 점에 착안하여 황토 대체용 적조구

제물질로서 가능성을 조사하였으며, 이에 따른 기초적인 물성조사와 적조생물인 *Cochlodinium polykrikoides* (배양종)에 대한 침강테스트 수행결과를 소개하고자 한다.

2. 재료 및 방법

실험에 사용된 적토는 호주산 보오크사이크를 원료로 사용하는 바이어프로세스에서 알루미늄 침출 후 발생하는 부산물로 적색이며, 대부분이 20 μ m이하인 미립자로 구성되어 있으며 본 실험에서는 건조시료(R)와 이를 건조 후 1050 $^{\circ}$ C에서 소성하여 활성화한 것(CR), 그리고 전남 일원에 살포되고 있는 천연산 황토(YS)중 하나를 선택하여 사용하였다. 기초 물성 테스트중 화학분석은 XRF, 결정구조분석은 XRD, 입자형상관찰은 SEM을 사용하여 조사하였다.

적조생물인 *Cochlodinium polykrikoides* (배양종)에 대한 침강테스트는 전문수행기관에 의뢰하여 수행하였으며, 실험조건으로 적조생물밀도 2,000cell/ml에 시료 각 10g/L를 사용하여 수행하였다.

3. 실험결과

3.1. 화학성분 분석

Table 1은 본 연구에 사용된 시료의 화학분석결과를 나타낸 것이다. 건조 적토시료의 SiO₂+Al₂O₃의 함유량은 25.7%를 나타내고 있는 반면에 철분함유량이 전체의 약 40%로 황토에 4.08%에 비해 많은 양을 보여주고 있다. 반면에 황토는 주요 구성물질이 SiO₂+Al₂O₃가 90.04%, 그 이외의 물질이 10%이하로 구성된 대표적인 알루미늄실리케이트 물질임을 볼 수 있다. 또한 적토의 경우 바이어 공정인 NaOH수열침출반응 후 알루미늄이 빠져 나가고 잔류한 다공질인 무기질 고형물로서 다량의 Na이온을 함유하고 있어 수열합성반응에 의한 Na형 제올라이트와 유사한 특성을 기대해 볼 수 있다.

적조 방지제로서 철분의 농도가 미치는 영향에 대해서는 아직 정확히 구명되어지지는 않고 있지만, 사하라 먼지 폭풍의 주된 물질중 철분이 미국 플로리다 해안주변의 토양을 비옥화시켜 적조를 유발하고 있다는 최근 보고가 있지만, 일부에서는 적절한 철분농도가 해양플랑크톤의 먹이사슬역할을 수행함으로써 어장을 형성하는 역할을 한다고 지적하며, 이의 대표적인 예가 철결구구조물에 의한 인공어초가 시멘트 인공어초보다 적절하다는 지적이다. 따라서 상기의 경우를 검토해 보면 철분의 산화환원반응을 면밀히 검토해 볼 필요가 있으며, 대기접촉과정에서는 순수 철이온의 영향이 지배적이고, 해저에서는 느린 산화환원반응에 의해 생성된 용존산소분압의 증가를 예측함으로써 긍정적인 영향을 고려할 수도 있을 것이다.

Table 1. Composition of chemical in Red mud, Calcined red mud and Yellow soil

	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Na ₂ O	CaO	L.O.I
Red mud(R)	15.3	39.9	10.4	8.1	5.2	5.0	9.5
Calcined Red mud(CR)	16.98	53.05	11.35	3.37	7.34	7.39	-
Yellow soil(YS)	22.20	4.08	66.84	0.65	0.89	1.05	6.01

※ R & S : 100 $^{\circ}$ C 2hr Dry red mud, ※※ CR : calcined "R" at 1050 $^{\circ}$ C for 20min

3.2 물리적 특성

Table 2는 시료의 비표면적과 비중측정 결과를 나타냈다. 적토의 비표면적은 20.73m²/g로 황토 9.94에 비해 2배 높은 수치를 나타냈다. 이는 보오크사이크 원료중 알루미늄이 바이어 공정에서 빠져나가 형성된 것으로 화학성분결과에서 알 수 있듯이 다량의 Na이온이 이온교환반응하여 형성된 기공에 치환되어 있음을 볼 수 있다. 하지만 소성적토는 수열반응공정에서 형성된 기공이 고온에서 열처리됨으로서 감소된 현상을 볼 수 있다. 비표면적의 크기는 입자표면에서의 흡착능력을 강화시키기 때문에 적조 구제물질로 사용시 적조생물과의 흡착력강화를 예측할 수 있다. 또한 비표면적과 아울러 무기질의 비중은 수용액중에서 분산성에 영향을 미치게 되며, 이는 입자분포도와 상관관계를 가진다. 적토의 경우 철분이 다량함유된 관계로 비중이 3.11로 황토 2.64에 비해 높은 경향을 나타내고 있다. 그러나 적토의 평균입도 분포를 보면 1.50 μ m으로 황토에 비해 미립자가 많이 존재하여 비중은 다소 높지만 분산성이 좋아 수용액에서 황토보다 2배 이상의 현탁 특성을 나타냈다.

Figure 1은 각 시료의 조립자에 대한 입자형상을 나타냈다. 그림에서 알 수 있듯이 적토나 소성적토의 경우 구상 또는 비정형 극 미립자로 구성되어 있음을 볼 수 있는 반면에 황토의 경우 결정질 입자가 뚜렷하게 존재하고 판상 또는 침상의 형상을 나타내고 있다. 이는 입자형상과 크기가 어폐류의 호흡기관에 미치는 영향을 고려할 때 침상과 판상일 경우 아가미에 흡착되거나, 조직을 파괴하는 경향을 나타낼 수 있는 반면에 구상이거나 무정형일 경우 영향을 적게 받는다.

Table 2. Surface Area and Specific gravity of the Samples

Specific Surface Area(m ² /g)			Specific Gravity			Average Particle Size(μ m) (-500 μ m이하 100% 기준)		
R	CR	YS	R	CR	YS	R	CR	YS
20.73	6.83	9.94	3.11	3.56	2.64	1.50	6.56	5.70

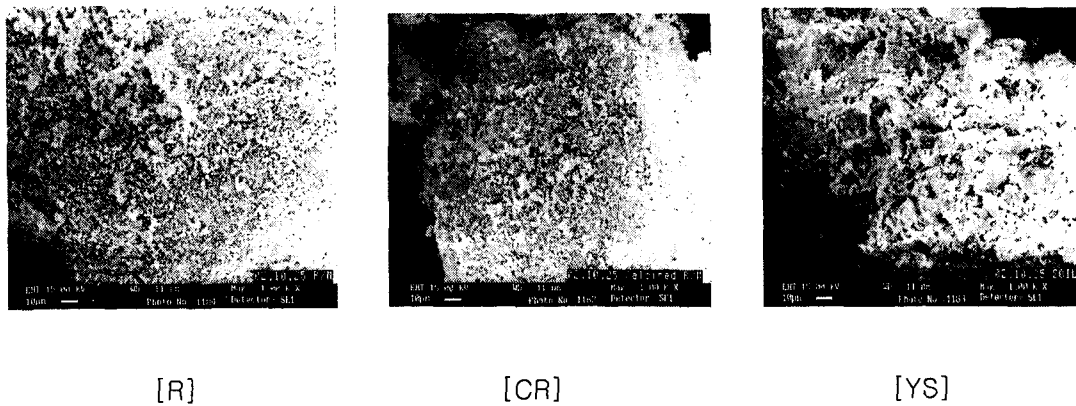


Fig. 1. SEM micrograph of R, CR, YSI

3.3 수용액 중에서 pH 변화

Table 3 및 4는 담수와 해수에서의 각 시료에 대한 pH영향을 조사하였다. Table 3은 담수에 각각의 시료를 넣고 pH변화를 조사한 결과를 나타냈다. 각 시료 10g을 1L에 넣고 실온에서 시간변화에 따른 pH변화를 관찰한 결과 황토의 경우 반응시간 1시간 후 pH 5.3을 나

타낸 반면에 적토는 pH 10.4, 소성적토는 pH 10.87를 나타냈으며, 반응시간의 변화에 따라서는 영향의 크지 않았다. 적토 및 황토의 담수에 비해 pH가 높게 나타나는 것은 시료에 이온교환되어 있던 Na이온이 pH를 상승시키는 주된 원인으로 작용하였다.

반면에 Table 4의 결과에서 볼 수 있듯이, 반응시간 1시간 후 해수에서 적토의 pH는 8.22, 소성점토는 pH 7.98 그리고 황토는 pH 7.42를 나타냈다. 담수에 비해 해수에서 적토의 pH가 낮게 나타난 것은 해수의 염분이 완충역활을 함으로써 pH가 유지됨을 볼 수 있다. 해수에서 초기 pH의 상승은 유해성 적조생물의 초기 사멸율을 증가시킨다는 연구결과로 토대로 볼 때 적토의 적용 가능성을 높다 할 수 있다.

Table 3. Change of pH in water (sample 10g/L, Initial pH 5.98)

Time(hr)	1	2	3	4	5	6	7
R	10.4	10.51	10.45	10.46	10.32	10.25	10.2
CR	10.87	11.07	10.89	10.74	10.61	10.52	10.5
YS	5.3	5.45	5.48	5.71	5.66	5.68	5.65

Table 4. Change of pH in sea water (sample 10g/L, Initial pH 7.02)

Time(hr)	1	2	3	4	5	6	7
R	8.22	8.25	8.23	8.24	8.25	8.26	8.26
CR	7.98	8.02	8.05	8.07	8.08	8.08	8.08
YS	7.42	7.24	7.19	7.14	7.15	7.09	7.04

3.4 적조생물 구제실험 (Lab Test)

Table 5는 각 시료를 사용한 적조구제실험결과를 나타냈다. 적조생물인 *Cochlodinium polykrikoides* 배양종을 선택하여 적조생물밀도 2,000cell/ml에 시료 각 10g/L를 사용하여 수행하였다. 적조생물 구제 실험결과 황토를 사용한 경우 초기 구제율이 60-65%로 적토나 소성적토를 사용한 경우보다 다소 높게 나타났으나, 반응시간을 60분으로 증가하였을 때 구제율이 각각 82-85%, 85-88%로 적토의 경우가 다소 높게 나타남을 볼 수 있다. 그러나 소성적토의 경우 황토나 적토에 비해 낮은 구제율을 나타냈다.

Table 5. Removal of rate at each time after dispersion of R, CR, YS (sample 10g/L, Initial pH 7.02)

Time(hr)	Initial	10min	30min	60min
R	45-50%	55-60%	70-75%	85-88%
CR	60-61%	65-70%	73-75%	75-80%
YS	60-65%	70-75%	80-81%	82-85%

3.5 적조생물 구제실험(현장 테스트)

실험실 테스트 결과 적토의 적조생물 구제효율이 황토에 비해 높게 나옴에 따라 2003. 8월 통영~압해 주변 적조발생해역에 적조생물 구제효율을 조사하기 위하여 적토의 투입전의 적

조의 적조 생물 밀도와 투입후 시간별로 적조생물 밀도를 측정하였다. 또한 적토가 해양환경에 미치는 영향을 분석하기 위하여 구제물질 투입전·후의 영양염, 염분, pH, 부유물질을 조사·분석하였다.

현장실험에서 적토의 코클로디니움 적조생물에 대한 구제 효율은 살포직후 55%이었으며, 살포후 10분이 경과 하였을때는 81%로 황토에 비해 다소 높은 효율을 나타내었다.

Table 6. Removal of rate at each time after dispersion of Red mud

Time(hr)	Initial	10min
Red mud	55%	81%

적토의 살포 전·후 해양환경변화를 조사한 결과 살포직후 총질소, 규산염이 미세한 변동이 있었으며, 부유물질은 살포전에 비해 살포직후 94.6mg/l 증가하였다. 실내실험의 1%농도에 서 염분은 약간씩 증가하여 30분 후 투입전에 비하여 0.8증가하였으며, pH는 살포전에 비하여 살포 직후 0.51, 30분경과후에는 0.37증가하였다.

Table 6. Change of sea water environmental after dispersion of Red mud

Time	Items	Temp.	Salt	pH	Total nitrogen	Phosphate	Silicate	SS
					(mg/l)			
Before dispersion		24.0	29.95	8.28	0.488	0.004	1.321	37.2
Initial		23.8	30.26	8.25	0.500	0.004	1.197	131.8
After 10min		23.9	29.77	8.33	0.486	0.004	1.310	57.2



Fig 2. Pictures of test at sea

4. 결론

본 연구조사에서는 적토 및 소성적토와 황토에 대한 기초적인 물성을 비교 고찰한 후, 현장 테스트를 실시하였다. 그 결과 적토는 황토에 비해 미립자로 구성되어 있으며, 다공성이며, 비표면적이 크며, 화학성분중 철분을 다량함유하고 있었다. 그러나 황토는 알루니노실리케이트가 주 물질로 구성된 판상 또는 침상의 결정질로서 다공성을 나타냈다. 해수 및 담수에서 pH 변화 결과 적토가 황토에 비해 pH가 높게 나타났으며, 적조구제실험에서는 적토가 황토에 비해 초기 구제율이 낮은 반면에 60분에서는 구제율이 황토 82-85%, 적토 85-88%로 적토가 다소 높거나 유사함을 나타냈다.

2003년 8월 경남 해역의 유해적조 발생 해역에서 적토의 적조구제효율과 해양환경에 미치는 단기적 영향을 조사하였다. 적조 구제 효율은 살포 10분 경과후 81%로 통영에 살포한 황토에 비하여 다소 높은 효율을 보였고, 살포 후 부유물질의 증가와 환경인자의 미세한 변동이 있었다.

참고문헌

1. 이삼근 외 “한국의 적조 예보 및 방제 전략” Proceedings of the Interstate Symposium on Harmful Algal Blooms & control, 2002, 1-11
2. 김학균, “ 국내의 적조 피해 방제 대책 기술 연구 동향, Proceedings of the 3rd International Symposium on Harmful Algal Blooms & Clay 2000, 11-27
3. 나기환, “부유황토에 의한 적조 방제” Proceedings of the 3rd International Symposium on Harmful Algal Blooms & Clay 2000, 34-46
4. 배헌민 외 “황토살포가 생태계에 미치는 영향 연구” 수진사업보고서 2001
5. 배헌민 외 “황토의 적조구제효율 증진 기술 및 생태계 영향 연구” Proceedings of the 3rd International Symposium on Harmful Algal Blooms & control, 2002