한국환경과학회지 제16권(제6호), 745~750, 2007
Journal of the Environmental Sciences

적조방제용 황토살포의 양을 줄일 수 있는 첨가제에 대한 연구

박 치 현 · 이 병 호
울산대학교 건설환경공학부
(*2007*년 *3*월 *16*일 접수; *2007*년 *6*월 *8*일 채택)

Additive Materials to Reduce the Amount of Loess Being Applied for Red Tide Removal on Coastal Water

Chi-Hyun Park and Byoung-Ho Lee
University of Ulsan, Civil & Environmental Engineering, Ulsan 680-749, Korea
(Manuscript received 16 March, 2007; accepted 8 June, 2007)

Large scale of loess has been applied on the south-sea shore of the Korean peninsula to treat red tides, due to many fishery's devastation by red tides every year. However, coastal ecosystem is ruined by the huge amount of loess applied every year. Almost all creatures, living under water such as sea weeds, clams, and fishes, where loess was applied, are disappearing. In this paper, alternative methods of the loess application are investigated. The amount of loess could be reduced by the alternative methods. Especially, loess mixed with calcium oxide has excellent effects to reduce *Cochlodinium polykrikoides* numbers. It was found that when loess is used with calcium oxide(CaO), removal efficiency of red tides is highly increased. Moreover, the amount of loess could be reduced dramatically.

Key Words : Red tide, Loess, Additive Material, *Cochlodinium polykrikoides*, Calcium Oxide, Calcium Hydroxide

1. 서 론

일반적으로 적조를 일으키는 생물체로는 식물성 플랑크톤, 원생동물, 세균 등이 있으나 식물성 플랑크톤이 주류를 이루고 있다. 이들 식물성 플랑크톤은 형태와 생리적 특성에 따라 남조류(*Cyanophyceae*), 크립토조류(*Cryptophyceae*), 와편모조류(*Dinophyceae*), 규조류(*Bacillariophyceae*), 라피도조류(*Raphidophyceae*), 황금색 조류(*Chryophyceae*), 유글레나조류(*Euglenophyceae*) 및 플라시노조류(*Prasinophyceae*) 등으로 나누어지는데 우리나라에서는 규조류에 속하는 *Skeletonema*속, *Chaetocero*속, *Nitzschia*속과 편모조류인 *Gimnodinium*속, *Prorocentrum*속, *Hetrosigma*속, *Noctiluca*속 등이 주로 적조를 일으키는 것으로 알려지고 있다[1,10].

우리나라에서는 폐쇄적이고 부양양화된 내만 해역을 중심으로 봄부터 여름철에 집중적으로 발생하는 적조가 있는 반면에 늦여름과 초가을에 개방적인 외해에서 대규모 적조를 일으키는 종이 있다. 후자에 속하는 대표적 유해 적조생물은 *Cochlodinium polykrikoides*로 1982년 9월 낙동강 하구에서 최초로 발생한 이래 1984년 진해만 당동해역, 1895년 남해도 서측, 1988년 돌산도 돌안, 그리고 1995년부터는 전남 나로도 동측 연안에서부터 발생하여 인근 해역으로 확대되었다[2,3].

적조발생에 따른 수산피해는 공식적으로 집계된 1981년 진해만에서 편모조류인 *Gymnodinium mikimotoi* 적조가 발생하여 피조개, 홍합, 굴 등이 폐사하여 17억3천만원의 피해가 발생하였다. 그리고 1995년에 대규모 기록적인 *Cochlodinium polykrikoides* 적조가 남해안과 동해안 전역에 발생되어 넙치, 조피 볼락, 방어 등이 집단 폐사되어 964억의 기록적인 피해가 나타났다. 1996년 이후에는 *Cochlodinium polykrikoides* 적조가 남해안과 동해안에 수시로 발생하였으나 발생시기가 집중되지 않아 피해가 적은 편이었다[4].

우리나라에서는 황토가 적조생물을 효과적이고

Corresponding Author : Byoung-Ho Lee, University of Ulsan, Civil & Environmental Engineering, Ulsan 680-749, Korea
Phone: +82-52-259-2279
E-mail: bhlee@mail.ulsan.ac.kr

경제적으로 구제한다고 판단하고 1996년부터 적조생물 발생해역에 황토를 대량으로 뿌렸다. 황토 살포 초기인 1996년과 1997년에는 통계치가 없어 황토 살포량을 정확하게 파악하지 못했고, 1998년에는 7만 톤을 살포했으며, 다음해인 1999년에는 황토13만 톤을 남해안과 동해안에 집중 살포했다. 2000년에 황토 살포량을 7만3천 톤으로 줄였다가 다시 2천1년부터 2천2년까지는 14만-15만 톤으로 살포량이 늘었다[5].

김[12] 등은 생물공학적인 적조구제에 대한 탐구를 수행하였으며, 이화학적인 방법 등의 다양한 적조구제책을 제시하였다. 최[11] 등은 황토 및 점토가 적조구제에 효과가 있다고 했다. 배[4] 등은 적조구제 실험으로 수산화마그네슘을 이용해서 200㎎/ℓ를 투입해서 1시간 후에 90%까지 얻을 수 있었고, 생석회를 사용했을 때는 같은 농도로 1시간 후에 92%까지 제거 할 수 있다고 했다. 같은 연구진은[4] 조개껍질가루와 제오라이트에 NaOCl을 섞은 시료를 각각 1,000㎎/ℓ 투입하여 1시간 후에 99%와 90%를 얻었다고 발표했다[4].

본 논문에서는 많은 양의 황토를 채취하기 위한 어려움을 경감하고, 많은 양의 황토살포가 연안 수중생태계를 파괴할 수 있다고 판단하여 황토의 양을 최소화하고, 적조구제 효과를 높일 수 있는 방안에 대한 연구를 수행하였다. 적조구제의 효과를 높이기 위하여 기존의 황토에 대한 적조구제 효율에 대한 실험을 수행하였으며, 비교실험을 통하여 적조구제의 효과를 높일 수 있는 방안으로 황토에 첨가하여 사용할 수 있는 첨가제에 대한 연구를 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

2.1.1. 적조생물인 *Cochlodinium polykrikoides* 시료준비

적조생물 채취를 위해 적조발생 해역인 여수시 남면 북단의 화태도 부근에서 표층 plankton net, No. 25를 사용하여 해수 표층에 집결한 *Cochlodinium polykrikoides*을 채취하였다. 해수 1ml당 *Cochlodinium polykrikoides*이 8000개체가 관찰되었으며, 다른 종들도 관찰되었으나 개체의 수가 비교적 적었고 *Cochlodinium polykrikoides*를 유독성 적조의 대표종으로 정하여 다른 종은 무시하였다.

실험수조는 25ℓ(44㎝×23㎝×25㎝)크기를 사용했고 20ℓ의 수용적 해수에 채취한 *Cochlodinium polykrikoides* 시료를 수용하고 *Cochlodinium polykrikoides*의 실험밀도와 본 논문에 필요한 적조구제실험을 구제시료 별로 실시한 다음 적조구제효율 측정에는 혈구 계산판을 사용했고 3차례에 걸쳐 측정을 실시했다.

2.1.2. 적조생물 구제실험 시료

황토, 소석회, 생석회의 각각에 대한 적조구제 실험과 황토와 소석회, 황토와 생석회를 섞어 적조구제제로 사용했다.

a) 황토

여수시 덕충동 마래산 중턱 지표 1m 깊이 층에서 채취하여 섭씨160℃의 건조기에서 24시간 건조한 다음 막자사발로 갈아서 1㎜ 눈금의 체로 걸러 체에서 통과한 1㎜ 이하의 미세한 분말을 사용했다. 실험직전에 섭씨110℃의 건조기에 12시간이상 건조시켜 중량을 계측하여 사용했다.

b) 소석회($Ca(OH)_2$)는 생석회(CaO)가 물과 접촉하는 순간 미열을 발하면서 소석회로 변한 물질이며, 입도크기는 #200체를 통과한 분말을 사용했다.

c) 생석회(CaO)의 입도크기는 #200체를 통과한 분말을 사용했다.

2.2. 실험방법

적조 시료가 들어 있는 실험 수조에 황토, 석회혼합물질 등의 적조 방제제를 첨가하여 골고루 확산되게 서서히 저어서 정치하였다. 포화농도는 황토 건조정제분말 1-10g/ℓ의 5단계로 나누어 투입하였다. 황토의 살포 실험농도를 최대 10g/ℓ로 설정한 것은 국립수산과학원이 권장하고 있는 황토살포 적정농도를 따른 것이다. 적조 방제제를 투입한 후 4분간 방치한 후 즉시 상등수를 채취하여 상등수에 남은 *Cochlodinium polykrikoides*의 개체 수를 혈구계산판으로 측정해 확인하였다. 바다에서 현장 관측결과 4분이 지나면 바다표층에 살포한 황토가 희석, 확산, 침전되어 적조생물이 집결한 표층수에는 시각적으로 영향력이 없어 졌음을 확인하고 실내실험시간도 4분으로 설정했다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 황토에 의한 적조구제 실험

황토의 포화농도는 황토 건조정제분말 1~10g/ℓ의 5단계로 나누어 투입하였다. 황토가 가장 많이 들어간 10g/ℓ (10,000㎎/ℓ, 1.0%)수조에서 pH가 6.8로 나타나 황토에 의한 pH의 변화가 심한 것으로 나타났다. Table 1에서와 같이 적조구제는 황토에 의한 실내실험에서 최고 30%의 제거 효율 밖에 나타나지 않았다. 특히, 적조는 30,000㎎/ℓ까지는 구제 효과가 거의 나타나지 않기 때문에 적조제거를 위해서는 많은 양의 황토를 투입하여야 하는 것

Table 1. Removal of red tides by loess with pH variation

Loess Added (g/ℓ)	0	1.0	3.0	5.0	7.0	10.0
pH of Treated Water	7.8	7.6	7.5	7.3	7.1	6.8
No. of *Cochlodinium polykrikoides*(cells/mℓ)	2,300	2,300	2,300	2,000	1,700	1,600
Removed *Cochlodinium polykrikoides* (cells/mℓ)		0	0	300	600	700
Removal rate of *Cochlodinium polykrikoides* (%)		0	0	13.0	26.1	30.4

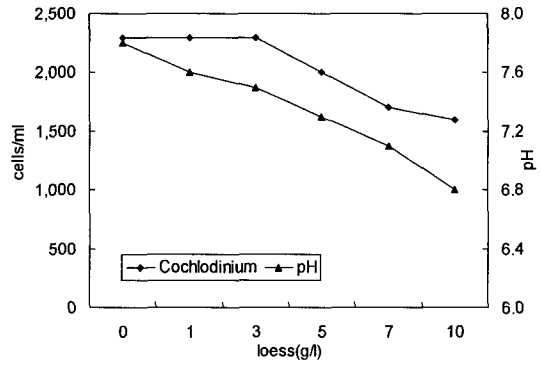

Fig. 1. Reduction of *Cochlodinium polykrikoides* and pH variation with loess concentration.

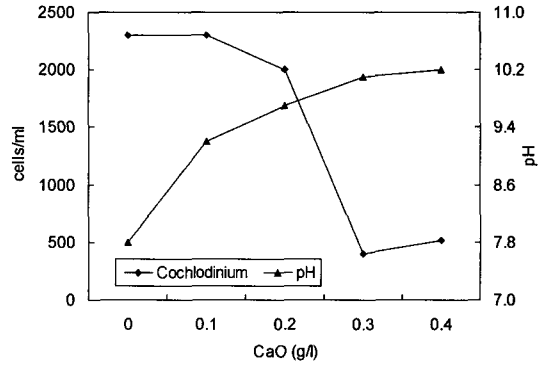

Fig. 2. Reduction of *Cochlodinium polykrikoides* and pH variation with calcium oxide(CaO) concentration.

으로 밝혀졌다. 본 실험의 결과치는 3차례 실시해 얻은 평균값이고 황토의 투입량이 적을 때는 pH가 서서히 변화하지만 투입량이 많아질수록 pH가 급격하게 떨어지는 것으로 나타났다. 이 같은 현상은 김[9] 등이 실시한 실험 결과와 일치하였다.

실제로 현장에서 황토가 투입될 때는 황토더미를 물로 쓸어내리듯 투입하기 때문에 집중 투입되는 곳이 나타나고 있으며, 이런 다량의 황토 투입에도 불구하고 수산농가의 피해액은 점차 늘어나는 추세에 있다[4].

실내에서 수행한 실험에서 황토에 의해 제거되는 적조의 양을 Fig. 1에 표시하였다.

3.2. 생석회에 의한 적조구제 실험

생석회 0.0~0.4g/ℓ를 투입한 실험에서는 4분 동안의 적조구제효율은 0.3g/ℓ에서 80%가 넘어 황토에 비해 뛰어난 제거효율을 나타내었다. pH도 7.8에서 생석회 0.4g/ℓ의 투입에 의하여 pH 10.2까지 갑자기 올라가서 pH에 의한 조류의 제거 효율도 크게 작용한 것으로 분석된다[6,7].

생석회는 석회석을 가열하여 제조한 CaO의 형태이다. CaO는 물과의 반응에 의하여 소석회($Ca(OH)_2$)로 변하면서 많은 양의 열을 발생시키고, 생성된 OH^-에 의하여 pH를 높이는 역할을 한다. 생석회에 의해 적조가 구제되는 정도를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에 보면 pH 7.8인 시료가 pH가 10이상으로 높아졌다. 이는 수소이온농도가 국지적으로 100배 이상 높아졌다는 의미이다. 적조 생물인 *Cochlodinium polykrikoides*이 갑작스런 pH 상승으로 인하여 사멸한 것으로 분석되었고 치어나 치패에도 나쁜 영향을 줄 수 있는 것으로 추정되었다. 바다 생물은 pH 7~9 사이에서 생존하며 이 범위를 벗어나는 곳에서는 생존이 어려운 것으로 알려져 있다[6,7]. 또한 생석회가 수화작용에 의해 소석회로 변할 때 적조생물들도 같이 응집 침전되어 제거되는 것으로

Table 2. Removal of red tides by CaO

CaO Added (g/ℓ)	0	0.1	0.2	0.3	0.4
pH of treated water	7.8	9.2	9.7	10.1	10.2
No. of *Cochlodinium polykrikoides* (cells/mℓ)	2300	2300	2000	400	520
Removed *Cochlodinium polykrikoides* (cells/mℓ)	-	0	300	1900	1780
Removal rate of *Cochlodinium polykrikoides* (%)	-	0	13.0	83.6	77.8

Table 3. Removal of red tides by Calcium Hydroxide(Ca(OH)2)

Ca(OH)2 Added (g/ℓ)	0	0.2	0.4	0.6	0.8
pH of treated water	7.8	8.4	8.7	8.8	8.9
No. of *Cochlodinium polykrikoides* (cells/mℓ)	2300	2300	2300	2200	2100
Removal of *Cochlodinium polykrikoides* (cells/mℓ)		0	0	100	200
Removal rate of *Cochlodinium polykrikoides* (%)		0	0	4.3	8.7

분석되었다.

3.3. 소석회에 의한 실험

소석회 0.0~0.8g/ℓ의 4단계에서 4분 동안에 pH는 7.8에서 8.9로 상승하였으며, 적조 제거율은 10% 이내로 미미하였다. Table 3에 소석회에 의한 결과를 정리하였으며, Fig. 3에 소석회에 의한 적조생물의 제거와 pH의 변화를 나타내었다.

소석회에 의한 *Cochlodinium polykrikoides*의 제거율은 생석회에 비하여 현저하게 떨어지는 것으로 나타났다(Fig. 3). 이는 소석회는 이미 수화작용($Ca(OH)_2$)이 끝나서 생석회에서와 같이 CaO가 $Ca(OH)_2$로 수화작용이 일어날 때 적조와 동시에 응집 반응을 할 수 있는 기회가 적고, OH^- 이온의 해리율이 낮기 때문에 pH의 상승이 적어 생석회와 비슷한 성분임에도 불구하고 제거율에 큰 차이가 나는 것으로 나타났다.

3.4. 황토와 생석회 혼합시료

황토 5g/ℓ에 생석회를 미량 섞으면서 실험을 수행하였다. 황토 5g에 생석회 0.4g을 섞었을 때 pH는 9.7로 높아졌으나, 이는 생석회만 섞었을 때 보다 상승률이 낮았다. 이는 생석회에서 발생되는 OH^-이온이 황토의 수화작용에 사용되었기 때문으로 분석된다. 적조제거율은 황토 5g에 생석회 0.4g을 섞었을 때 황토만 사용했을 때 보다 훨씬 높은 제거율을 나타내었다. 이는 황토의 수화작용에 필요한 OH^-이온을 생석회가 제공해 주고 발열 반응에 의해서 응집 효과도 동시에 높여주었기 때문으로 분석된다.

황토에 의한 적조의 제거율이 5g/ℓ에서 13%이고, 생석회 0.4g/ℓ에 의한 적조의 제거율이 약 80% 정도 되었는데 황토와 생석회를 섞은 시료는 100%의 제거율로 높아져 상호 시너지 효과가 나타났다. 이는 황토에 안정적으로 존재하던 Al_2O_3가 물에 노

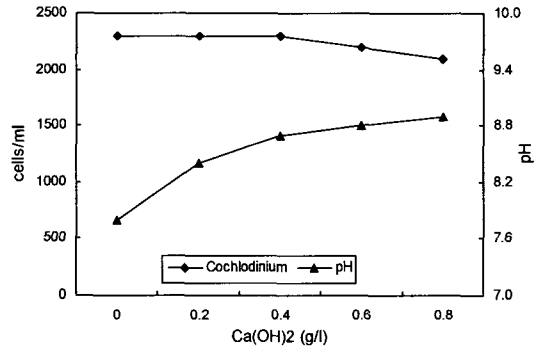

Fig. 3. Reduction of *Cochlodinium polykrikoides* and pH variation with calcium hydroxide $Ca(OH)_2$) concentration.

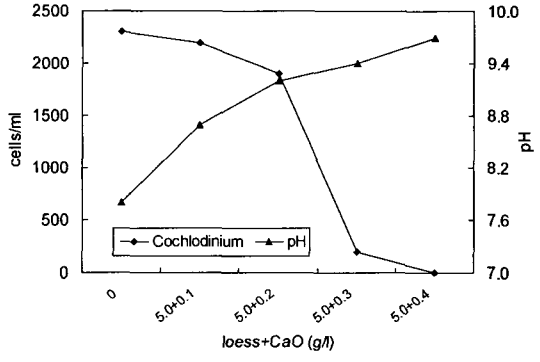

Fig. 4. Reduction of *Cochlodinium polykrikoides* and pH variation with loess mixed with calcium oxide (CaO).

Table 4. Removal of red tides by loess mixed with CaO

(loess 5g/ℓ +CaO 0.1~0.4g/ℓ)	0	5.0+0.1	5.0+0.2	5.0+0.3	5.0+0.4
pH of treated water	7.8	8.7	9.2	9.4	9.7
No. of *Cochlodinium polykrikoides*(cells/mℓ)	2300	2200	1900	200	0
Removed *Cochlodinium polykrikoides* (cells/mℓ)	-	100	400	2100	2300
Removal Rate of *Cochlodinium polykrikoides* (%)	-	4.3	17.4	91.3	100

Table 5. Removal of red tides by loess mixed with Ca(OH)2

(loess 5.0g/ℓ+Ca(OH)2 (0.2~0.8g/ℓ)	0	5.0+0.2	5.0+0.4	5.0+0.6	5.0+0.8
pH of treated water	7.8	8.3	8.6	8.8	8.9
No. of *Cochlodinium polykrikoides* (cells/mℓ)	2300	2300	2200	2200	2100
Removed *Cochlodinium polykrikoides* (cells/mℓ)	-	0	100	100	200
Removal Rate of *Cochlodinium polykrikoides* (%)	-	0	4.3	4.3	8.7

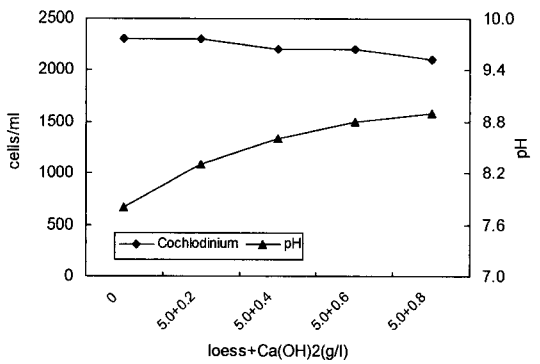

Fig. 5. Reduction of *Cochlodinium polykrikoides* and pH variation with loess mixed with calcium hydroxide($Ca(OH)_2$).

출될 때 $Al(OH)_3$로 수화작용(dehydration)이 일어기 때문에, 생석회의 수화작용 시 생성되는 OH^-이온을 빠르게 공급하여 적조와 응집이 효율적으로 일어난 것으로 풀이된다(Fig. 4). 따라서 황토와 생석회의 무게의 비를 5:0.4로 섞어서 사용할 때 적조 제거를 극대화 할 수 있는 것으로 나타났다(Fig. 4).

3.5. 황토와 소석회 혼합시료

황토에 소석회를 섞어서 실험한 결과에 의하면 황토에 생석회를 섞은 시료 보다 pH의 증가도 낮았고, 적조의 제거율은 미미하였다(Table 5). 이것은 소석회는 이미 수화반응이 끝나 OH^-의 배출이 적기 때문에 pH의 상승도 낮을 뿐만 아니라 황토의 수화작용을 크게 돕지 못하기 때문에 적조의 제거율도 낮은 것으로 추정된다[8].

황토와 소석회를 혼합하여 사용한 결과 적조의 제거율은 소석회만 사용했을 때와 똑 같이 나타나 황토에 의한 제거율은 거의 나타나지 않았다(Fig. 5). 황토만 넣었을 때보다도 오히려 제거율이 훨씬 낮아진 것은 소석회의 미세한 분말이 황토의 수화작용 때 적조가 만나서 응집이 되는 것을 가로 막기 때문으로 추정된다[8].

여러 가지 실험 중에서 적조의 제거율이 가장 낮아 생석회와 소석회를 황토와 같이 섞어서 사용하는 것은 피해야 되는 것으로 사료된다.

4. 결 론

우리나라의 연안에 적조가 매년 증가 추세에 있으며 이에 따라 황토의 사용양도 급격하게 늘어나고 있다. 그러나 황토의 살포는 연안에 국지적으로 pH를 낮추는 역할을 하고[8], 살포된 황토가 해저 생태계를 크게 파괴하는 것으로 밝혀졌다. 따라서 연안의 해저 생태계를 보호하기 위해서는 적조를 효과적으로 구제하면서도 황토의 사용을 최소화해야 한다.

본 연구에서는 황토와 미량의 생석회를 섞어 사용하면 적조의 구제율을 현저하게 높이고, 황토의 양을 크게 줄일 수 있는 것으로 나타났다. 황토만 5g/ℓ 사용했을 때 13%, 10g/ℓ를 사용했을 때는 30.4%의 적조 제거율을 보였다. 그러나 황토 5g/ℓ에 생석회 0.4g을 섞어 사용했을 때 불과 4분만에 적조가 100% 제거되는 것으로 나타나 적조의 제거율이 획기적으로 증가하였고, 황토의 양을 크게 줄일 수 있었다. 황토와 생석회를 섞은 시료는 황토만 사용했을 때 pH가 낮아지는 현상도 완화시킬 수 있었다. 생석회만을 사용할 때는 적조의 제거율이 황토와 생석회를 사용할 때 보다 떨어지는데 이는 황토가 적조를 응집 제거시키는 역할을 할 수 없기 때문으로 분석되었다. 그러나 소석회와 황토를 섞어 사용하면 오히려 제거율이 낮아지기 때문에 황토에 소석회를 섞어서 사용하는 것은 피해야 하는 것으로 밝혀졌다.

생석회와 황토에 의한 적조 구제 메카니즘과 생석회와 황토를 섞은 시료에 의한 자원생물의 피해 가능성에 대한 연구가 추가적으로 이루어져야 한다.

참 고 문 헌

1) 김창숙, 김학균, 1999, 적조원인 식물성 플랑크톤의 독성, 농업생명과학회지, 6(1), 1-2.
2) 김학균, 박주석, 김봉안, 1994, 적조발생기구와 유독성 플랑크톤에 관한 연구, 수산진흥원, 수진사업보고서, 117호.
3) 김학균, 최우정, 정영균, 정창수, 박종수, 안경호, 백철인, 1999, 나로도 인근해역에서 *Cochlodinium poykeikoides* 적조의 최초발생과 환경특

성. 수진연구보고 57, 119-129.
4) 이삼근, 김학균, 배헌민, 이창규, 김숙양, 김창숙, 임월애, 2002, 한국의 적조예보 및 방제전략, 적조방제기술에 관한 국제심포지엄, 국립수산과학원, 66-80.
5) 해양수산부, 2004, 미발표 통계자료.
6) 日本水産學會, 1980, 赤潮-發生機構と對策, 水産學シリーズ34券, 恒星社厚生閣, 12-114.
7) 日本石灰工業組合, 1994, 石灰による海水域の環境改善, 1-30.
8) Vernon L. S., David J., 1980, Water Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., 254-258.
9) 김성재, 2000, 적조생물의 구제 2. 황토에 의한 적조생물의 응집제거, 한국수산학회지, 33(5), 455-462.
10) 김학균, 이필용, 이삼근, 조용철, 최희구, 2000, 해양환경정보 총람, 해양수산부 국립수산진흥원, 268-272.
11) 최희구, 이필용, 윤성종, 이원찬, 배헌민, 1999, 황토와 점토류에 의한 *Cochlodinium polykrikoides* 적조생물 제거 및 영양염 흡착, 수진연구보고 57, 105-110.
12) 김학균, 이삼근, 안경호, 윤성화, 이필용, 이창규, 조은섭, 김정배, 최희구, 김평중, 1998, 한국연안의 적조 - 최신 적조의 발생원인과 대책, 국립수산진흥원, 209~240.