



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

2015년 2월
석사학위 논문

황산구리 담체를 이용한 조류제거에 관한 연구

조선대학교 대학원
환경공학과
유진원

황산구리 담체를 이용한 조류제거에 관한 연구

A Study on Removal of Algae Using CuSO_4 Media

2015 년 2 월 25 일

조선대학교 대학원

환경 공 학 과

유 진 원

황산구리 담체를 이용한 조류제거에 관한 연구

지도교수 신 대 윤

이 논문을 공학 석사학위 신청논문으로 제출함

2014 년 10 월

조선대학교 대학원

환경 공 학 과

유 진 원

유진원의 석사학위 논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 최형일 (印)

위 원 조선대학교 교수 정경훈 (印)

위 원 조선대학교 교수 신대윤 (印)

2014 년 11 월

조선대학교 대학원

CONTENTS

List of Tables	IV
List of Figures	V
ABSTRACT	VIII
제1장 서론	1
제2장 이론적 고찰	2
1. 조류	2
1) 정의	2
2) 분류	2
3) 제어	3
4) 국·내외 조류 제어 방법	6
(1) 국외 기술개발 현황	6
(2) 국내 기술개발 현황	8
5) 녹조	12
(1) 정의	12
(2) 발생요인	12
(3) 피해 및 영향	13
(4) 예방과 대책	14
6) 조류관련 법률	15
(1) 조류경보제	15
(2) 수질예보제	17
2. 황토	21
1) 성분 결정요소	22
2) 특성	23
3. 황산동	24

제3장 실험 및 분석 방법	25
1. 실험 재료	25
2. 실험 방법	25
1) 담체 제조	26
(1) 황토 담체	26
(2) 부석 담체	28
2) 담체의 용출을 조사	30
3. 조류제거 실험	31
1) 회분식 실험	31
2) 연속식 실험	31
(1) 시간에 따른 유입유량 선정	31
(2) Chl-a 농도에 따른 적정조건 선정	32
4. 분석 방법	32
1) 분석기기	32
2) Chl-a의 측정	32
제4장 결과 및 고찰	34
1. 담체 제조	34
1) 황토 담체	34
2) 부석 담체	35
2. 황산구리 담체의 용출률	36
1) 황토 담체 Solution	36
2) 황토 담체 Powder	38
3) 부석 담체	40
3. Chl-a 제거 실험	41
1) 회분식 실험	41
(1) Chl-a 제거실험	41
① 황토 담체 Solution	41
② 황토 담체 Powder	42

③ 부식 담체	43
2) 연속식 실험	44
(1) 시간에 따른 유입유량 선정	44
(2) Chl-a 농도에 따른 적정조건 선정	46
 제5장 결론	 48

List of Tables

Table 1. The classification and characteristic of algae	3
Table 2. Eutrophication control method	4
Table 3. Algae inhibition method using the chemica	5
Table 4. Algae alert issued standards	15
Table 5. Step-by-step countermeasures standards authorities	16
Table 6. Measure for each phase by the number of cells	17
Table 7. Attentionphase	18
Table 8. Caution phase	19
Table 9. Alert, serious phase	20
Table 10. The major compounds of loess	21
Table 11. Component content	22
Table 12. Composition made of loess-CuSO ₄ composites	27
Table 13. Composition made of Pumice-CuSO ₄ composites	29
Table 14. Analytical methods and parameters	32

List of Figures

Fig. 1. Procedure of experiment process	25
Fig. 2. Manufacturing method of loess media	26
Fig. 3. Loess media manufacturing process	27
Fig. 4. 100mesh of loess and CuSO ₄ powder	27
Fig. 5. Manufacturing method of pumice media	28
Fig. 6. Pumice media manufacturing process	29
Fig. 7. Coated pumice	29
Fig. 8. Schematic of continuous experiment	31
Fig. 9. Photograph of dried and fired loess media	34
Fig. 10. Photograph of dried and fired pumice media	35
Fig. 11. Dissoluted Cu concentration by Cu content of a loess- solution media heat treatment at 400°C and 600°C	37
Fig. 12. Dissoluted Cu concentration by Cu content of a loess-powder media heat treatment at 400°C and 600°C	39
Fig. 13. Dissoluted Cu concentration by Cu content of a pumice media heat treatment at 105°C~1000°C	40
Fig. 14. Variations of Cu and Chl-a concentration with heat treatment temperatures of loess-solution and according to the time of Chl-a concentration	42
Fig. 15. Variations of Cu and Chl-a concentrations with heat treatment temperatures of loess-powder	43
Fig. 16. Variations of Cu and Chl-a concentrations with Cu contents of pumice	44
Fig. 17. Chl-a concentration and remove efficiency by contact time using loess media	45
Fig. 18. Chl-a concentration and remove efficiency by contact time using pumice media	45
Fig. 19. Chl-a concentration and remove efficiency by contact time using loess media + pumice media	46

Fig. 20. Variations of Chl-a concentration by initial Chl-a concentration ... 47

ABSTRACT

A Study on Removal of Algae Using CuSO_4 Media

Yoo Jin Won

Advisor : Prof. Shin Dae Yewn, Ph.D.

Department of Environmental Engineering

Graduate School of Chosun University

Water eutrophication has become a worldwide environmental problem in recent years, and it is the one of the most challenging environmental problems in the world. Algae problems are usually caused by an overabundance of nutrients (nitrogen and phosphorous).

Blue-green algae (or cyanobacteria) are aquatic organisms which have some properties that are characteristic of bacteria and some that are characteristic of plants. The method of Blue-green algae controls are studying by many researchers. Currently The solutions of blue-green algae control are spraying Loess, using of algal fence, dissolving the copper sulfate and spraying it onto the water surface, electron beam irradiation.

But these methods involve problem, like Loess including heavy metals, requiring periodic back washing and maintenance with algal fence, toxic of the copper sulfate. Consequently, this study was decided to make the Media with loess copper sulfate.

In this study, loess media's optimum condition was firing temperature 600°C , Cu/media weight 30mg. pumice media's optimum condition was firing temperature 105°C , 0.5M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. loess media's dissolute concentration was 1007.3mg/L. pumice media's dissolute concentration was 453mg/L.

To survey Chl-a removal amount by media's unit weight, in the case of Chl-a $63.41\text{mg}/\text{m}^3$, 24hr, loess media's removal efficiency was 88.59% and removal amount was $2.34\text{mg} \cdot \text{Chl-a}/1\text{g} \cdot \text{media}$. in the case of Chl-a

63.41mg/m³, 5hr pumice media's removal efficiency was 91% and removal amount was 11.6mg · Chl-a/1g · media. To maintain Chl-a concentration 74.21mg/m³ and Cu concentration 0.4mg/L, in the case of rate of inflow 0.63L/hr, loess media's removal efficiency was 90%, pumice media 89%, mixture of loess media and pumice media 90%. To maintain Chl-a concentration 30~50mg/m³, 60~80mg/m³ Cu concentration 0.4mg/L, in the case of rate of inflow 0.63L/hr, Chl-a initial concentration 30~50mg/m³, loess media's removal efficiency was 90%, pumice media 91.6%, mixture of loess media and pumice media 90.5%. in the case of Chl-a concentration 60~80mg/m³, loess media's removal efficiency was 89%, pumice media 89.6%, mixture of loess media and pumice media 89.7%. To maintain Cu concentration 0.4mg/L with reactor of effective capacity 15L, in the case of rate of inflow 0.63L/hr, loess media's dwell time was 120hr, pumice media's dwell time was 24hr. loess media's dwell time was longer than pumice media.

제1장 서론

최근 우리나라 국민의 생활 수준이 향상되어 주변 생활환경에 대한 관심이 높아지고 있다. 또한 도시의 친수공간 조성 비율이 매우 높아지고 있어 이러한 친수공간, 도시 근교 저수지 관리 문제 즉 악취 및 조류발생 등 미관상 매우 좋지 않은 환경문제들이 발생하고 있다. 정체된 하천이나 호수에서는 여름철 홍수기 이후 부영양화가 빈발하여 수질을 악화시킴으로써 정수처리를 어렵게 할 뿐만 아니라 수처리 비용을 증가시키고 이취미를 유발하며 생태계를 교란하고 있다¹⁾. 호수의 부영양화는 호수수의 pH, DO, SS, 유기물 등 수질을 불안정하게 하고 소독부산물 및 전구물질 등이 증가하며 심수층의 혐기성 반응에 의한 CH₄, H₂S, NH₃ 등 가스 생성 및 Fe, Mn 등 금속성분의 용출 등으로 수자원으로서 가치가 저하된다²⁾.

이와 같은 부영양화 현상은 육상의 영양물질이 수중에 과다하게 유입됨으로써 진행된다며 주로 수표면에 조류가 급속히 증식된 후 확산되는 양상으로 전개된다. 조류는 해가 거듭될수록 그 규모가 커지고 장기화되고 있으며 독성 또한 가지고 있다. 이로 인한 피해는 점차 증가되고 있으며 심각한 사회적, 경제적 문제가 되고 있다. 이러한 조류가 발생했을시 대책으로는 초음파 및 오존에 의한 처리³⁾, 침강법⁴⁾, 점토에 의한 흡착법⁵⁾, 화학약품을 살포하는 등의 방법들이 사용되고 있다⁶⁾. 그러나 화학약품을 살포하여 조류를 제거하는 방법이나 점토를 이용하여 흡착하는 방법을 제외하고는 현실적으로 실효성을 거두기가 힘들고 실제로 조류 발생 시에도 뚜렷한 성과를 거두지 못하고 있는 것으로 알려져 있어 문제가 되고 있다.

조류는 식물성플랑크톤으로 알려져 있으며 수중에 햇빛이 있는 상태에서 이산화탄소나 질소, 인과 같은 영양염류를 섭취하여 자라며 생태계 전체의 구조 변화를 결정지을 뿐만 아니라 환경 변화에도 민감하게 반응하여 수환경 변화의 대표적인 지표로서 활용되기도 한다.

조류는 대부분이 남조류로서 하천, 습지토양, 호수, 저수지, 설원, 사막 등 매우 다양한 장소에서 서식할 수 있으며 독성물질의 생성, 산소의 고갈, 이취미 발생 등의 문제를 일으킨다.

본 연구에서는 조류발생 초기에 수표면에서 급번식하는 조류를 사멸시키거나 증식을 억제하기 위한 황산구리 담체를 제조하고, 담체의 구리이온의 방출특성과 조류제거 특성을 조사하였다.

제2장 이론적 고찰

1. 조류 (Algae)

1) 정의

조류(藻類)는 물속에서 성장하며 광합성 색소를 가지고 독립 영양 생활을 하는 생물의 총칭이다. 일반적으로 조류는 바다 속이나 육상의 담수에서 생육하는 식물을 가리키나 기수·습지·빙설·온천 속 등에서 생육하는 것도 포함되며 거의가 광합성 색소를 가지고 독립 영양 생활을 한다. 그러나 광합성 색소가 결여된 것일지라도 체제와 생식방법이 비슷하면 조류에 포함시키고 있다.

2) 분류

조류의 기본적인 분류기준은 색소에 의해 *Chlorophylls*, *Carotene*, *Phycocyanine*, *Xanthophylls* 등으로 분류하고, 형태상으로 외부형태와 군체형태 또는 군체내 세포 배열형태와 세포수로 분류한다¹⁾. 또 세포벽 및 세포내 축적물질과 같은 세포구조물, 점액성 연결줄기, 가시상 돌기, 편모의 형태·수, 세포의 크기 등으로도 분류한다. 서식지에 따라서는 해수성, 기수성, 담수성 및 육상으로 분류하고 서식형태에 따라 부착성과 부유성으로 분류한다. 상수원수중의 조류는 Table 1과 같이 남조류, 녹조류, 규조류 및 유색편모조류로 분류 한다^{2),3)}.

Table 1. The classification and characteristic of algae

특 성	조 류 군			
	남조류	녹조류	규조류	유색편모조류
색	청색~녹색	녹색~황녹색	갈색~연녹색	녹색 또는 갈색
색소의 위치	세포 전체	색소 체내	색소 체내	색소 체내
전 분	없음	있음	있음	있음
점액성 막	있음	대부분 없음	대부분 없음	있거나 없음
세포벽	점액성막과 분리 어려움	반고형, 평편함 또는 가시가 있는 경우가 있음	매우 단단하며 규칙적인 무늬가 존재함	얇거나 두꺼움 또는 없을 때도 있음
핵	없음	있음	있음	있음
편 모	없음	있거나 없음	없음	있음
안 점	없음	없음	없음	있음
크 기	3~6 μm	8~14 μm	10 μm	6~12 μm

3) 제어 방법

최근 우리나라 호소의 우점종인 남조류 *Microcystis aeruginosa*는 세포내에 기포를 갖고 있어 물의 표면에 부상하고 물감을 풀어진 것처럼 물들기도 하며, 심할 경우 물 표면에 scum을 형성한다. 이러한 현상이 주로 초여름부터 가을철에 발생하지만 심한 경우 겨울까지 지속하기도 한다. scum 형성 시 두꺼운 층이 형성되어 주간에 빛을 받지 못해 광합성을 할 수 없는 조류는 도태되며 조류사체는 유기물로 저층의 SOD(sediment oxygen demand)를 유발하여 심층수의 용존산소 고갈, 야간에는 호흡작용으로 인해 용존산소 농도가 줄어든다. 따라서 그 수역의 생태계가 파괴되며 환경적인 측면에서 많은 문제들을 유발한다.

Table 2는 조류 발생을 억제하기 위한 부영양화를 제어하는 방법을 나타낸 것이다.⁴⁾

Table 2. Eutrophication control method

구분	처리 방법
영양염류 불활성화	<ul style="list-style-type: none"> 호소 내 철 또는 알루미늄 염을 첨가하여 인산염을 침전시키는 방법 첨가제가 생물에게 독성을 나타낼 수 있음
교환율 높임	<ul style="list-style-type: none"> 영양염류의 농도가 낮은 물을 호수로 끌어 들여 교환율을 높이고 체류시간 짧게함 다량의 물 필요
심층폭기	<ul style="list-style-type: none"> 수온약층 아래 있는 심층부에 산소 또는 공기를 불어넣어 영양물질 산화 수중 폭기 중단시 다시 원상 복귀
강제 순환	<ul style="list-style-type: none"> 심층 폭기와 유사한 방법이나 수온약층을 파괴하는 것이 주목적
심층수의 방류	<ul style="list-style-type: none"> 영양염류의 체류시간을 짧게 하는 효과(수심 깊은 호소에 매우 효과적임)
호수수위 낮추기	<ul style="list-style-type: none"> 저질토가 드러나게 하여 퇴적된 오염물질을 산화시키는 방법 연암대의 다른 생물상을 파괴함
저질토 도포	<ul style="list-style-type: none"> 합성수지등으로 도포하여 저질토에서 나오는 물질을 차단하는 방법 저서생물에 영향을 주며 비용이 많이 들어감
준설	<ul style="list-style-type: none"> 저질토를 준설하여 호수 내의 인을 크게 감소 처리비용이 비싸고 생물상 영향 크며 준설하여 나온 저질토의 처리가 어려움
생물체 걷어내기	<ul style="list-style-type: none"> 수체로부터 수초와 부착 조류를 걷어내는 방법 즉시 효과가 나타나나 재발하기 때문에 반복 작업 필요 유입수 부근의 수초를 키워 주기적인 수확을 하면 수질 개선 기대 가능
생물학적 제어	<ul style="list-style-type: none"> 조류의 성장을 먹이 연쇄와 기생관계가 있는 다른 생물을 통해 제거 호소에 새로운 종을 이식할 때는 사전에 충분한 검토가 필요함
화학적 처리	<ul style="list-style-type: none"> 수초와 조류를 죽이는 화학물질을 수체에 직접 뿌리는 방법 가격이 비싼 반면 일시적 효과뿐이며 다른 생물체에게 독성 유발

부영양화 억제는 여러 방법이 시행되고 있지만 효과적으로 억제하지 못하기 때문에 조류가 발생하면 즉시 효과가 나타나는 다양한 살조제들이 사용되고 있다.

Table 3은 현재 사용되고 있는 약품을 이용한 조류 억제 방법을 나타낸 것이다⁵⁾.

Table 3. Algae inhibition method using the chemical

구 분	처 리 방 법
CuSO ₄ 살포법	구리이온이 조류의 세포막에 작용하여 세포의 생장억제
황토 살포법	해양 적조 발생시 황토입자가 침강하면서 조류를 응집, 침전하여 제거
NaOCl 살포법	조류와 박테리아의 세포벽을 파괴하여 제거
M 119-1	인과 질소성분을 합성하여 영양공급원을 차단하여 응집 및 침강으로 제거
응집제	정수장에서 사용중인 PACL 등으로 조류의 응집 침전

Table 3과 같이 황산동, 응집제 등을 이용한 조류 억제 방법은 특별한 규정이나 장치 없이 사용되고 있으며, 이에 따라 적거나 많은 양이 호소에 유입되어 조류를 억제하지 못하거나 주변에 서식하는 다른 생물들까지 사멸시킬 위험이 있다. 따라서 각 살조제들의 최적 사용기준과 효과적인 살포시기를 결정하는 방법의 제시가 필요하다.

4) 국내·외 조류 제어 방법

남조류의 경우 직접 독소를 생산하여 인간을 포함한 주변 동물 및 수생의 건강을 위협할 수 있으며, 직, 간접적으로 이취미를 유발하여 심미적, 경제적 손실을 유발한다. 남조류의 대량증식을 직접적으로 조절하는 방법의 하나로 화학적 방법을 들 수 있는데 화학적 방법은 주변 환경에 악영향을 미칠 수 있으며 또 다른 오염을 유발한다는 점에서 생물학적 방법에 비해 약점을 가진다. 반면 생물학적 제어방안들은 환경 친화적이면서도 경제적이라는 장점이 있다. 생물학적 남조류 제어 방안의 일환으로 남조류를 분해하는 미생물에 관한 연구들은 1970년대 초부터 시작되어 최근에 까지 계속되고 있으며 다른 담수 조류 분해 미생물들에 비해 비교적 많이 알려져 있다.

(1) 국외 기술개발 현황

외국의 경우 일반적으로 오·폐수 처리의 기본방침은 질소와 인과 같은 영양물질을 거의 완전하게 제거하는 3차 처리를 기본으로 하고 있다. 미국은 지난 1970, 80년대 조류의 생리·생태에 관한 집중적 연구, 하·폐수 방류수의 인 농도를 1mg/L 이하로 제한, 환경기초시설에 대한 투자 등을 통하여 녹조문제를 성공적으로 해결하였다. 최근에 Wright 주립대학의 Carmichael 박사팀은 남조류가 생산하는 다양한 독소의 규명, 분자생물학적 검출법 개발 등의 연구를 활발히 수행하고 있다. 이와 함께 다양한 공학적 수처리 기술 및 부영양화 방지기술들이 시범 수준 또는 전체 호소수준에서 이루어지고 있으며 많은 평가 자료를 축적하여 적용성과 응용성을 증대시키고 있다⁵⁾. 영국의 Dundee 대학의 Codd 박사팀은 남조류가 생산하는 독소가 다른 생물에 미치는 영향, 독소의 생분해 등의 연구를 중점적으로 수행하고 있으며, 2002년 영국 환경청에서 “Blue-green algae in inland waters: Assessment and control of risks to public health”를 발간하여 수질관리에 활용하고 있다⁶⁾. 일본 1,200만 인구의 식수원인 비와호는 1987년 이후 녹조발생으로 문제가 되고 있으며, 25년간의 장기 연구계획을 수립하여 호수의 수질개선을 위한 연구개발에 많은 투자를 하고 있다. 일본 국립환경연구원의 Watanbe 박사팀은 녹조 발생 남조류의 분자적 분류체계 확립, 독소 생산의 생리·생태적 특성 규명 등의 연구를 수행하고 있다⁷⁾. 생태학적 이론과 원칙을 바탕으로 자연생태계의 기능

과 특성 (즉, 물질의 재순환, 피드백 조절, 항상성 개념 등)을 기초로 하여, 생태학과, 환경공학, 토목공학 등이 접목된 생태 공학적 기술들도 개발·적용하고 있다

미국을 포함하는 북아메리카 대륙의 호소는 대부분 자연적으로 만들어진 자연호소이다. 호수주변의 지형이 완만하고 자연적인 습지 형태를 많이 포함하여 인공습지 또는 자연습지를 이용한 자연적인 정화방법을 적용하는 사례가 많다. 또한 인공습지 및 습지에서 식생을 매개체로 하여 오염물질 및 중금속을 정화하는 사례, 모래와 식생을 동시에 사용하는 Sand-plant 시스템, 부착조류와 수생식물을 이용하는 기술 등의 여러 가지 기법을 복합적으로 이용하는 기술, 수생식물과 어류를 동시에 적용하여 영양염 제거와 양식을 동시에 시행하는 기술, 소규모의 하수를 처리하는 복합적 기법을 응용하는 사례들이 연구되고 있다. 하천의 정화공법을 이용한 정화기술은 일본에서 많이 시행되고 있으며 특히 다마천에서는 다양한 공법의 자연형 하천정화기술들(역간산화접촉법, 자연형 호안 정비, 미생물 부착여재의 이용 등)이 적용되고 있다⁸⁾.

호소 내에서의 오염물질의 처리, 저질토의 관리 및 조류제어 방법은 지난 30년 동안 다양한 지역에서 연구되었다. 외국의 호소관리는 유역으로부터의 오염물질 저감에 일차적인 목표를 두고 호소내 개선방법을 계획하는 것을 원칙으로 하고 있다. 또한 호소 내 생물·물리·지질·화학적인 동태학과 총체성에 대한 이해를 선행함으로써 다양한 기술들을 적용하고 그에 따른 효과를 기대할 수 있는 토대를 마련하고 있다. 호소 내 부영양화 방지 및 조류제어를 위한 물·리·화학적 주요 방법으로는 인의 불활성화, 살조제 처리, 물의 인위적 순환, 심층 폭기, 저니의 준설 등이 있다. 이들의 장·단기적 효과 및 생태계에 미치는 효과는 다음과 같다⁹⁾.

인의 불활성화는 황산알루미늄 등을 사용하여 수중의 인을 침전시키고, 저니의 인을 불활성화 하는 것으로 조류의 발생을 억제하는 효과가 매우 크다. 특히, 성층을 형성하는 수심이 깊은 호수에서 지속적인 효과가 나타나는 것으로 알려져 있다. pH 6 이하의 조건에서 다량 존재하는 수산화알루미늄이나 알루미늄은 수중 생물에 독성이 있을 수 있다.

살조제 중 흔히 사용되는 것은 황산구리이다. 구리는 조류의 광합성을 억제하고 질소대사를 변화시키는 작용이 있는 것으로 알려져 있다. 황산구리는 일시적으로 조류제거에 효과가 있으나, 장기적으로는 어류에 독성을 나타내며, 용존산소를 고갈시키는 부정적 결과를 초래할 수 있다¹⁰⁾.

심층 폭기는 혐기적 상태의 심층에 공기를 불어넣는 방법이다. 산소가 많아지면

저니로부터 인의 용출이 감소하고, 철과 망간과 같은 환원 물질의 양도 감소하게 된다. 미국 캘리포니아주의 Casitas호, 독일 등에서 사용되었으나 시설 및 유지비용의 문제로 대규모로 시설하기에는 어려움이 있는 것으로 알려져 있다.

저니 준설의 경우, 물보다 다량의 영양염류가 농축되어 있는 경우 저니를 준설하여 인을 제거하는 방법이다. 스웨덴 Trummen호, 체코 등에서 성공사례가 보고된 바 있으나, 처리비용이 많이 들고, 수중 생물에 영향을 미치며, 준설된 저니의 처리 등이 문제점으로 지적되고 있다. 그 밖에 저질의 안정화, 희석, Lake Flushing 등의 기술들이 적용된 사례가 있다¹¹⁾.

생물을 이용한 방법으로는 어류조절을 통한 조류제어와 수생식물의 제거를 통한 유기물오염원 제어가 있다. Milligan과 Cosper(1994)는 연안의 갈조 유발 조류로 알려진 아우레오코커스 아노파게페렌스에 특이적으로 반응하는 바이러스를 분리함으로써 생물살조제를 이용한 생물학적 조류제어의 가능성을 보였다. 지금까지 개발된 다양한 종류의 수질개선 방법이 있으나 호소의 특성, 기후 등 환경조건에 따라 각기 다르게 반응한다는 어려움으로 유럽의 환경선진국은 고유의 수질 개선 대책을 강구하고 있다.

(2) 국내 기술개발 현황

우리나라는 1980년대 후반부터 부영양화에 의한 상수원 수질 저하가 심화되었다. 수질오염과 조류의 특성 조사, 수질관리대책의 제시 및 환경기초시설의 확충 등이 지속적으로 추진되고 있다. 그러나 체계적, 집중적인 연구여건의 미비와 기술개발의 실용화가 상대적으로 빈약하여 아직 상수원 수질문제의 근원적 해결을 기대하기 어려운 실정이다¹²⁾.

국내의 부영양화 및 조류저감 기술의 대부분은 오·폐수처리를 통한 배출수 내 오염물질의 농도저감에 의존해 왔으며, 호소 부영양화 및 녹조발생의 원인으로 비점오염원의 중요성이 인식되면서 자연정화기법들의 연구와 적용이 시행되고 있지만, 그 수준은 아직 기초적 단계라 볼 수 있다. 국내에서 호소 부영양화 방지 및 녹조제어를 위해 시도된 몇 가지 방법들은 아직 연구개발 단계를 크게 벗어나지 못하는 모습을 보이면서 실질적인 실용화 및 적용사례는 거의 없다. 또한 적용한 사례로 종합적이기보다는 단편적으로 개별 기술을 적용한 사례가 대부분이며 성공적인

적용사례는 거의 없는 실정이다¹³⁾. 이는 호소라는 복잡한 생태시스템을 전반적으로 이해하지 못한 채 단순히 개발된 기술을 적용한 결과가 주된 원인이라고 판단되어지며, 기술의 고효율성을 위해서는 부영양화와 녹조 발생의 원인과 이들에 영향을 미치는 요인들의 복잡성을 고려하는 것이 필수적이다¹⁴⁾.

우리나라 호소 내에서 연구·적용된 방법들 중에는 가압 부상법, 수중 폭기의 이용, 생물호소를 이용한 방법, 화학응집제에 의한 응집 후 부상처리, 바닷물 전기분해에 의한 적조제거, 등이 있으며, 현재 우리나라에 일반적으로 사용되는 조류제거 방법에는 황토 살포법, 차아염소산 나트륨을 이용한 조류 제거, 화학약품 살포법, 오존처리법, 화학적 응집제를 이용한 조류제거 등이 있다. 또한 식물을 이용하여 수질을 개선하는 연구가 많이 진행되어있다. 그러나 실제로 오염물질을 흡수하는데 있어서 식물의 역할은 전체의 10% 정도에 불과하며 대부분은 토양에 의한 흡착, 미생물의 흡수, 침전 등 다른 기작을 통해 이루어지고 있다는 것이 제대로 인식되지 못하고 있다.

황토 살포법은 황토를 살포하면 황토 입자 사이의 빈공간이 불순물, 오염물질을 흡착 분해해서 산소를 풍부하게 하고 황토의 콜로이드 입자가 수중의 현탁물질을 응집·흡착하게 한다. 황토는 가급적 1mm 이하로 미세하게 분쇄한 다음 해수와 혼합하여 살포한다¹⁵⁾. 그 살포량은 적조생물에 따라 다르며, 살포면적은 가두리면적의 3배로 하며 살포시기는 발생상황에 따라 조정한다. 황토를 살포하면 그 효과는 70~80% 라고 한다¹⁶⁾. 주의할 것은 황토를 살포하고 난 후에 처음에는 일시적으로 부유물질을 증가시키거나 곧 정상 수색을 회복한다고 한다. 그러므로 어류 양식장이나 저층에 조개 양식장 등에서 어류아가미 폐쇄로 호흡장애 등 생물에 영향을 미칠 수 있다. 이 황토 살포는 일회성인데다가 인력 및 경비가 많이 소요되는 문제점이 있다¹⁷⁾.

차아염소산 나트륨을 이용한 조류 제거는 바닷물을 전기분해하면 주요 구성성분인 염화나트륨(NaCl)이 나트륨이온(Na⁺)과 염소이온(Cl⁻)으로 분해된다. 또 물(H₂O)은 수소이온(H⁺)과 수산화기(OH⁻)로 분해된다¹⁷⁾. 이후 나트륨과 수산화기가 만나 수산화나트륨(NaOH)이 되고 여기에 염소이온(Cl⁻)이 붙어 차아염소산 나트륨(NaOCl)이 된다. 차아염소산나트륨은 살균작용을 하기 때문에 적조를 일으키는 미생물들을 죽인다. 그러나 이 제거 기술은 바닷물을 사용해야 하기 때문에 적조 제거에만 쓰인다.

화학약품 살포법은 과거부터 적조발생에 대해 치사력이 있는 황산동 또는 유기화

합물 등 화학약품을 사용하여 적조생물을 사멸하는 방법으로 주로 미국에서 연구되었다. 이 화학약품은 다른 생물에 대해 영향을 미치거나 또는 대규모 사용은 지속성이 없고 경제적이지 못한 것으로 알려져 있다. 미국 텍사스 Galvesron 어업국 생물 실험소에서 1959년부터 12년간 4,700종의 일차 유기화합물을 대상으로 연구하였으나 이들 약품류는 독성의 강도, 품질의 불균일성 및 경제적 문제 등으로 인해 실용화에 실패하였다.

오존처리법에 관해서는 미국에서 1977년경 실험한 것으로써 오존을 공기파이프로 통과시켜 적조생물의 증식을 촉진시켜 회수하도록 하였고, 또한 적조 발생 수역에 고압의 오존을 투입하여 대합류의 독성을 중화시켜 미국식품의약품국의 독성허용 기준 이하로 감소시켰다는 보고가 있다¹⁸⁾. 그러나 오존을 생성시키는데 비용이 많이 들고 또 조류뿐만 아니라 다른 미생물들도 살균해버리는 단점이 있다.

화학적 응집제는 정수공정에서 탁도를 제거하기 위하여 흔히 사용되고 있으며, 폐하수의 화학적 처리 시 사용하고 있다. 인 제거 능력을 가진 칼슘, 철, 알루미늄의 화학적 응집제를 물에 첨가하면 수중의 인과 부유물을 제거한다. 알루미늄 응집제를 주로 사용하고 있으며, 알루미늄 이온은 수중에서 $Al(OH)_3$ 침전을 만들면서 부유물을 공침시키는 성질을 가지고 있다. 또한 인산염과 결합하면 용해도가 낮은 $AlPO_4$ 를 만드는 성질을 가지고 있으므로 부영양호의 수질 개선에 적합하다¹⁹⁾. 호수에서 인을 침전시키는 방법은 스웨덴의 Lagsjon 호수에서 처음으로 시도하였다. 외국의 사례조사결과 미국과 캐나다 등의 지역에서는 이미 호수의 수질개선을 위해 사용한 사례들이 많이 있는 것으로 밝혀졌다 그러나 아직까지 국내에서 화학적 응집제를 이용해 호수에 직접 투여하는 기법이 활용되지 않고 있다. 응집 처리에 의해 잘 제거되지 않는 정수장에 조류나 응집 침전에 내성이 강한 종이 우점하는 호수에서는 응집제를 이용한 조류제거를 하기가 어렵다. 또한 응집제의 반복투여는 응집에 내성이 있는 조류종으로의 전이를 일으킬 가능성이 있다. 조류는 종류에 따라 응집제에 의해 쉽게 제거되는 종이 있고 잘 제거되지 않는 종이 있다. 와편모조류는 가장 쉽게 제거되며 녹조류는 잘 제거되지 않는 경향이 있다. 규조류의 일부 종도 응집, 침강이 되지 않는다. 따라서 응집제를 호수에 반복하여 투여하면서 조류를 제거할 경우 응집, 침강이 되지 않는 종이 우점하는 현상이 나타날 수 있다. 또 하나의 부작용은 수심이 얇은 호수에서는 침강한 알루미늄과 부유물질 및 조류 세포가 바람에 의해 재부유 될 수 있다는 점이다. 대략적으로 평균 수심이 5m 이하인 호수에서는 침전물 재부유의 가능성이 높으므로 알루미늄 응집제의 투여에

적합하지 않는 곳이다²⁰⁾.

지금까지의 연구는 연안의 적조 제어를 위한 단편적 방법이 대부분을 차지할 뿐이며, 담수 수계의 녹조제어를 위한 체계적 연구는 상대적으로 미흡하고 효과도 미비한 실정이다.

5) 녹 조

(1) 정 의

생활하수 중의 질소와 인 등의 영양염류가 지속적으로 연안 해역으로 유입되면 플랑크톤이 서식하기 좋은 부영양화 상태가 된다. 이러한 환경 조건에서 플랑크톤이 이상 증식(해수 1mL당 수만 개체)하여 호소수, 바닷물 등이 푸르게 보이는 현상을 녹조라 한다. 한편, 녹색이나 갈색, 황색을 띠는 조류가 과밀적으로 해역에 나타나 그 조류의 색으로 변하기도 하는데, 이를 각각 녹조, 갈조, 황조 라고 부른다. 녹조 현상을 일으키는 플랑크톤으로는 마리나와 짐내티카 등을 들수 있는데 특히 마리나는 매년 4월경 진해만에서 많이 나타나 부근 해역으로 번져 바닷물을 온통 녹색으로 바꿔놓기도 한다. 녹조는 용존 산소 결핍 상태를 초래하여 수질을 매우 악화시킨다.

(2) 발생 요인

최근 우리나라 남해안 등에서 자주 발생하는 녹조의 원인으로는 기름 유출 사고에 따른 과도한 유처리제의 사용, 생활 향상 및 도시의 산업화에 따른 생활하수 등으로부터 영양 염류 유입, 태풍으로 해저에 침전되어있던 유기물들의 부상, 과도한 축산폐수의 해양 유입 및 수온 상승 등이 거론되고 있다²¹⁾. 이를 종합해보면 충분한 영양염류의 공급과 적절한 수온이 주요 원인임을 알 수 있다. 그러나, 적조 발생은 여러 요인들이 복합적으로 작용한 결과이므로 한 두 가지의 원인에 의한 것이라고 속단하기는 어렵다. 특히 *Cochlodinium*속처럼 외양종인 경우에는 내만종에 비해 비교적 낮은 영양염 농도에서도 잘 번식하며, 오히려 비타민, 킬레이트 화합물, 중금속 등 해수에 미량 포함되어 있는 화학물질에 의해 대량 번식이 일어나는 경우가 있어 구체적인 조사에 의한 원인 규명이 필요하다.

일반적으로 적조 발생에 영향을 미치는 환경요인은 다음과 같이 분류할 수 있다. 수온, 염분, 광도, 영양염류와 같은 물리·화학적 요인, 초식성 동물 플랑크톤에 의한 섭식, 박테리아나 바이러스에 의한 피해, 식물성 플랑크톤들 사이의 경쟁과 같은 생물학적 요인, 조류나 해류의 이동, 물의 순환 및 기상 조건과 같은 자연 환경

적 요인 등이 있다. 여름철에 편모조류에 의해 자주 발생하는 녹조는 높은 수온에 기인한다. 또한 녹조는 많은 비가 내린 후 맑은 날이 계속될 때 나타나는 경우가 많은데, 이때는 많은 양의 빗물이 바다로 유입되므로 해수중의 염분 농도는 감소하는데 비해 낮아지나 육상에 있던 각종 유기물이 빗물에 씻겨 바다로 흘러 들어가기 때문에 식물성 플랑크톤에게 필요한 영양염류는 증가하게 된다. 부영양화는 물 속에 식물성 플랑크톤이 번식을 하기 위해 필요한 질소, 인과 같은 영양염류가 풍부하게 들어있는 것을 말한다. 영양염류는 생활하수에 특히 많은 양이 들어있으며, 부엌에서 하수구로 들어가는 각종 음식찌꺼기와 화장실에서 흘러 들어가는 분뇨, 합성세제 등이 주된 오염원이다. 따라서 인구가 증가하고 생활하수가 늘어나면 당연히 바다로 흘러 들어가는 영양염류의 양이 증가할 것이고, 따라서 부영양화는 점점 더 심해진다. 또한 공업용 폐수에도 식물성 플랑크톤의 성장에 필요한 물질들이 들어있어 산업화로 인한 폐수의 증가는 식물성 플랑크톤의 빠른 번식을 돕는다. 이렇듯 오염물질이 늘어나는 추세와 적조 발생 회수와는 밀접한 관계가 있다. 예컨대, 녹조 발생이 가장 빈번한 마산만과 진해만이 그 좋은 경우이다. 이 인근의 도시인구는 1975년 약 41만명에서 2014년 약 60만명으로 40년이 채 안되는 사이에 거의 2배의 인구증가를 보였다. 생활여건의 개선으로 1인당 사용하는 물의 양도 늘어났으며 화학비료의 사용으로 퇴비로 사용하던 분뇨의 재활용도 줄어들어 하수를 통해 바다로 들어가 오염물질의 양은 인구증가율보다 훨씬 늘어났다²²⁾. 또한 이곳은 1970년대 들어와 수수를 방출하고 있는 업소가 약 600여개 정도 되는 것으로 알려져 있다. 이들 공장에서 배출되는 각종 공업용 폐수의 양은 이미 마산만과 진해만의 자정능력을 초과한 것으로 알려져 있다.

(3) 피해 및 영향

녹조는 우선 수산 양식업에 피해를 준다. 녹조 발생 후 식물성 플랑크톤이 죽어 미생물에 의해 분해되면, 해수 속에 녹아있는 산소가 소비되어 용존 산소가 부족할 빈 산소 상태가 된다. 빈 산소 상태하에서는 어패류들이 호흡장애를 일으켜 죽게 된다. 또한, 식물성 플랑크톤이 다량 발생을 하면 이들이 분비하는 점액물질 때문에 해수의 점도가 높아져 어류가 유영하기 힘들어지며, 식물성 플랑크톤이 아가미를 막아 어패류가 질식사하기도 한다. 한편 유독성 와편모조류가 녹조를 일으킬 때는 어류들의 신경이 마비되어 죽기도 한다²³⁾.

녹조는 공중보건상의 문제를 일으키기도 한다. 유독성 식물성 플랑크톤을 먹은 어패류를 사람이 먹게 되면 여러 가지 패독 현상을 일으키게 된다. 패독 현상에서는 마비성패독, 설사성패독, 기억상실성 패독 등이 있으며, 경우에 따라서는 사망 할 수도 있다. 우리나라에서는 1986년 4월 부산에서 홍합을 먹고 10여명이 마비성패독 증상을 보여, 그 중 2명이 사망하는 사고가 발생하였다.

녹조는 심미적 환경문제도 일으킨다. 우리나라 연안은 경치가 아름다워 유명한 관광지과 해수욕장이 많다. 여름휴가철이면 사람들이 전국의 해수욕장으로 몰려들어 바닷가는 초만원이 된다. 그러나 녹조가 생겨 해수가 푸르게 변하고, 냄새가 나면 휴양지로서의 가치를 잃어버리게 될 것이다.

(4) 예방과 대책

현재까지 녹조를 예방하거나 녹조로 인한 피해를 줄이기 위한 여러 가지 방법들이 연구되고 있다. 우선 녹조를 예방하기 위한 가장 근본적인 방법은 영양염류를 포함하고 있는 생활 오폐수(汚廢水)의 유입을 최대한 차단하는 일이다. 이를 위해 폐수를 방출하는 공장에 대한 폐수 처리 시설의 설치 의무를 확대하고, 하수종말처리시설도 더 많이 건설하여야 할 것이다. 국민들도 환경문제에 관한 인식을 새롭게 하여 오염물질을 되도록 적게 버리고 재활용 하도록 노력해야 할 것이며, 어민들도 양식장에서 나오는 각종 사료 찌꺼기 및 배설물에 의한 부영양화를 막도록 노력하여야 할 것이다. 또한 학교나 환경을 생각하는 시민단체에서도 환경교육을 강화하여야 할 것이다. 그러나 일단 녹조가 발생하면 이로 인해 피해를 줄이기 위한 노력이 필요하다. 화학 점토를 이용하여 녹조 원인 생물을 흡착시켜 바닥으로 침전시키는 방법도 개발되었다. 또한 와편모조류 중에는 휴면포자를 만들어 해저 퇴적물에 묻혀 있다가 대량 발생에 적합한 환경이 되면 번식을 하는 것도 있으므로 해저 퇴적물을 적당한 시기에 준설(浚渫)하는 것도 한 방법이다. 그러나 이런 방법들은 생태계에 또 다른 악영향을 미칠 수 있으며, 광범위한 녹조 발생해역에서 이용되기에는 많은 문제점이 있다. 녹조 원인생물을 제거하는 생물학적 방법에도 연구가 진행되고 있다. 이것은 생태계 내에서 피식자-포식자 관계를 이용해 원하지 않은 생물을 제거하는 방법이다. 초식성 동물 플랑크톤이 얼마나 많은 식물성 플랑크톤을 먹는가에 따라 식물성 플랑크톤의 양이 변할 수 있다.

6) 조류 관련 법률

(1) 조류경보제

조류경보제의 발령권은 유역(지방)환경청장 또는 시·도지사에게 있으며, 발령기준은 클로로필-a, 남조류세포수 이며, Table 4와 같다^{24),25)}.

Table 4. Algae alert issued standards

구분	조류주의보	조류경보	조류대발생
클로로필-a 농도(mg/m ³)	15이상	25이상	100이상
남조류세포수 (세포/ml)	500이상	5,000이상	1,000,000이상
비고	※ 발령기준의 남조류세포수는 유독남조류인 <i>Anabaena</i> , <i>Aphanizomenon</i> , <i>Microcystis</i> , <i>Oscillatoria</i> 속 세포수의 합으로 함 ※ 2회 연속 측정하여 Chl-a 농도와 유독 남조류세포수 모두가 기준에 해당될 때 발령 ※ 조류 모니터링 기관은 경보발령과 관계없이 측정자료를 취·정수장에 신속히 통보, 사전대응토록 조치 - 해체기준은 2회 연속채취 시 클로로필-a 농도 15mg/m ³ 미만이거나, 남조류 세포수 500세포/ml미만인 경우 발령권자가 해제 한다.		

조류경보제 운영체계는 수질검사기관에서 수질을 측정한뒤 환경청장 및 시·도지사가 조류경보를 발령하고 각 기관별 대응을 한 뒤 환경청장 및 시·도지사가 조류경보를 해제한다. 단계별 관계기관 대응조치 기준은 Table 3과 같다.

Table 5. Step-by-step countermeasures standards authorities

단계	관계기관	조 치 사 항
조류주의보	금강유역환경청	· 조류주의보 발령 · 주변오염원에 대한 철저한 지도·단속
	금강물환경연구소	· 주 1회 이상 시료채취·분석 및 분석결과의 신속한 통보
	한국수자원공사	· 취수구와 조류 우심지역에 대한 방어막설치 등 조류제거 조치
	취 · 정수장	· 정수처리강화(활성탄처리, 오존처리)
	지자체*	· 주변오염원에 대한 철저한 지도·단속 및 하천 순찰 강화
조류경보	금강유역환경청	· 조류경보 발령 및 대중매체를 통한 홍보 · 주변오염원에 대한 단속강화
	금강물환경연구소	· 주 2회 이상 시료채취·분석(클로로필-a, 남조류 세포수, 취기, 독소) 및 분석결과의 신속한 통보
	한국수자원공사	· 취수구와 조류 우심지역에 대한 방어막설치 등 조류제거 조치
	취 · 정수장	· 정수처리강화(활성탄처리, 오존처리) · 조류증식 수심 이하로 취수구 이동 · 정수의 독소분석 실시
	지자체*	· 주변오염원에 대한 단속 강화 및 하천순찰 강화 · 수상스키·수영·낚시·취사 등의 활동 자제 권고 · 어패류 어획·식용 및 가축방목 자제 권고
조류대발생 경보	금강유역환경청	· 조류대발생 발령 및 대중매체 통한 홍보 · 주변오염원에 대한 지속적인 단속강화
	금강물환경연구소	· 주 2회 이상 시료채취·분석(클로로필-a, 남조류 세포수, 취기, 독소) 및 분석결과의 신속한 통보
	한국수자원공사	· 취수구와 조류 우심지역에 대한 방어막설치 등 조류제거 조치 · 황토 등 흡착제 살포, 조류제거선 등을 이용한 조류제거 조치
	취 · 정수장	· 정수처리강화(활성탄처리, 오존처리) · 조류증식 수심 이하로 취수구 이동 · 정수의 독소분석 실시
	지자체*	· 주변오염원에 대한 지속적인 단속강화 및 하천 순찰 강화 · 수상스키·수영·낚시·취사 등의 활동 금지 · 어패류 어획·식용 및 가축방목의 금지
비 고	※ 조류주의보, 조류경보 또는 조류대발생경보의 발령 이전이라도 수면관리자는 조류발 생 가능성이 증가할 경우 일정기간 방류량의 증가 조치 등 조류에 따른 피해를 최소 화하는 방안을 마련하여 추진 할 수 있다.	

(2) 수질예보제

하천환경변화와 전 지구적 기후변화에 대응한 선제적 수질관리를 위해 수온, 클로로필-a에 대한 예보를 시행하였으며, 수질관리 강화기준 초과비율, 지속시간, 남조류 세포수에 따라 수질관리단계 발령 및 단계별 대응조치를 시행하였다^{24),25)}.

Table 6. Measure for each phase by the number of cells

Chl-a 예측 농도 (mg/m ³)	남조류 세포수 (세포/mL)			
	10,000 미만	10,000 이상	50,000 이상	2x10 ⁵ 이상
35mg/m ³ 을 초과하고 7일 중 4일 이상 유지	-	관심단계	주의단계	경계단계
40mg/m ³ 을 초과하고 7일 중 4일 이상 유지	관심단계	주의단계	경계단계	심각단계
105mg/m ³ 을 초과하고 7일 중 4일 이상 유지	주의단계	경계단계	심각단계	심각단계
140mg/m ³ 을 초과하고 7일 중 4일 이상 유지	경계단계	심각단계	심각단계	심각단계
175mg/m ³ 을 초과하고 7일 중 4일 이상 유지	심각단계	심각단계	심각단계	심각단계
비고	1. 남조류 세포수는 유해남조류인 <i>Anabaena</i> , <i>Aphanizomenon</i> , <i>Microcystis</i> , <i>Oscillatoria</i> 속 세포수의 합 2. 클로로필-a 농도가 70 mg/m ³ 을 초과하여 수질관리 단계 최초 발령 시에는 초과한 날 이후 전반적으로 농도 상승이 예상될 경우 발령 3. 남조류 세포수가 10,000 미만일 경우, 수질관리 단계 발령을 위한 클로로필-a 농도 기준은 각각 70mg/m ³ , 120mg/m ³ , 160mg/m ³ , 200mg/m ³ 초과 시로 완화 4. 남조류 세포수가 10,000 초과 시에는 클로로필-a 예측 농도 값과 관계없이 “관심”단계 발령			

Table 7는 Chl-a 농도와 남조류 세포수에 따라 발령된 관심단계에서의 각 관련기관 별 취해야할 조치내용을 나타내었다.

Table 7. Attention phase

구 분	내 용
국립환경 과학원장	<ul style="list-style-type: none"> - 수질예보시스템 운영과 수질예보 - 수질관리 강화 통보 및 수질관리 강화 조치의 해제 - 클로로필-a 등의 하천수질 변화 모니터링 강화 - 수질관리 강화기준 초과 원인 및 실태조사
유역·지방 환경청장	<ul style="list-style-type: none"> - 수질관리협의회 운영 - 수질관리 단계별 대응조치 총괄 - 관계기관 대응조치사항 점검 - 수계별 대규모 환경기초시설 점검 강화(5,000톤/일 이상) - 대규모 폐수배출사업장 점검강화(1~3종) - 비점오염원 관리강화(점검 등) - 환경기초시설 규모별 방류수질 강화 협조 요청 - TMS 설치사업장 방류수질 모니터링 강화 - 취·정수장 관리강화 협조 요청 - 이동형 수질측정기기 재배치 등을 통한 예보 지원 - 수질관리 강화기준 초과 원인 및 실태조사 지원 - 하천 수질자동측정망 운영강화(한국환경공단 협조)
지방자치단체	<ul style="list-style-type: none"> - 폐수배출사업장 점검강화 - 축산농가 밀집지역 점검강화 및 계도활동 - 관계기관 합동 폐수배출사업장 점검강화 및 지원 - 환경기초시설 방류수질 강화 운영 - 유기물질, 총인, 총질소 다량배출사업장 목록화 및 점검 - 취·정수장 및 상수도시설 수질모니터링 강화 - 상류지역 부유쓰레기 제거 등 하천정화 활동
관계기관	<ul style="list-style-type: none"> - 환경기초시설 방류수질 강화 운영 기술지원반 편성 운영 - 댐, 보, 농업용 저수지 유입오염원 감시활동 강화 - 상수 취수원 수질감시 강화 - 취·정수장 관리강화

Table 8는 Chl-a 농도와 남조류 세포수에 따라 발령된 주의단계이며, 관심단계에서 보다 강화된 각 관련기관 별 점검 및 조치 사항 등을 나타내었다.

Table 8. Caution phase

구 분	내 용
국립환경 과학원장	<ul style="list-style-type: none"> - 관심 단계 조치사항 이행
유역·지방 환경청장	<ul style="list-style-type: none"> - 관심 단계 조치사항 이행 - 관계기관과 유량 조절 사전협의 - 관계기관 대응조치사항 점검 강화 - 수계별 환경기초시설 점검 강화(전체) - 폐수배출사업장 점검 강화(전체) - TMS 설치 폐수배출사업장 방류수질 강화 협조 요청 - 보, 댐, 농업용저수지 수질모니터링 강화 - 환경감시단, 지자체 등 관계기관 합동점검 실시 및 지원
지방자치단체	<ul style="list-style-type: none"> - 관심 단계 조치사항 이행 - 수질악화 대비 취·정수장 시설장비 및 방제장비 점검 - 상수도시스템 위기상황 적응능력 평가 및 대응준비 - 취·정수장 및 상수도시설 수질모니터링 강화 및 운영강화 - 환경기초시설 및 폐수배출사업장 관계기관 합동점검 지원
관계기관	<ul style="list-style-type: none"> - 관심 단계 조치사항 이행 - 기상상황, 하천수문, 저수량 등을 고려한 방류량 산정 - 상수도 위기평가 및 예방조치 시행 - 수돗물 생산공정 관리강화 시행 - 환경기초시설 및 폐수배출사업장 관계기관 합동점검 지원

Table 9는 Chl-a 농도와 남조류 세포수에 따라 발령된 경계, 심각단계이며, 주의단계에서 보다 강화된 각 관련기관 별 점검 및 조치 사항 등을 나타내었다.

Table 9. Alert, serious phase

구 분	내 용
국립환경 과학원장	<ul style="list-style-type: none"> - 관심, 주의 단계 조치사항 이행 - 수질개선방안 및 이에 대한 수질개선효과 분석
유역·지방 환경청장	<ul style="list-style-type: none"> - 관심, 주의 단계 조치사항 이행 - 관계기관에 유량조절 요청 및 협의
지방자치단체	<ul style="list-style-type: none"> - 관심, 주의 단계 조치사항 이행 - 상수도시스템 위기상황 대응 시행
관계기관	<ul style="list-style-type: none"> - 관심, 주의 단계 조치사항 이행 - 댐, 보, 농업용저수지 방류량 조정 - 댐, 보, 농업용 저수지 조류방제 실시

2. 황토

황토는 Montmorillonites계 점토 광물로서 보편적으로 규산 50~70 %, Alumina 10~15 %, 그 밖의 석회 성분이 10 % 전후로 화강암의 화학성분과 유사하다. 황색 또는 갈색의 색깔을 띄우며 화강암과 같은 암석의 풍화작용에 의해 분해 퇴적된 것이다²⁶⁾. 중국북부, 유럽 중부, 북아메리카 및 북아프리카 등지에 널리 분포하고, 우리나라에도 서해안이나 남해안 일원에 많이 분포한다. 입자의 크기는 0.02~0.05 mm로 조립질과 중립질의 입자들도 포함하며 크기 0.005 mm이하의 입자들도 5~10 %를 포함한다. 입자 크기의 분포는 공급지로부터 멀어짐에 따라 세립질의 입자들로 전이해 가는 것으로 알려져 있다. Table 10은 우리나라 남해안에 분포하는 황토의 성분을 나타낸 것으로 규소, 알루미늄, 철, 석회, 마그네슘 등이 주요 성분을 이루고 있다²⁶⁾. 자연 상태에서 이들 화학성분의 대부분은 수산화물로 존재한다. 규소의 경우 SiO₂(Quartz)형태를 취할 것으로 여겨지나 알루미늄은 Al(OH)₃ (Gibbsite), 철은 Fe(OH)₃ (Goethite) 그리고 마그네슘은 Mg(OH)₂ (Brucite)의 형태가 이상적이다.

Table 10. The major compounds of loess

Components	Distribution ratio	
	A	B
SiO ₂	48%	50~60%
Alumina(Al ₂ O ₃)	35%	8~12%
Fe ₂ O ₃	11%	2~4%
FeO	-	0.8~1.1%
Ti, Zn, Cu, K	6%	-
TiO ₂ +MnO ₄	-	0.5%
CaO	-	4~12%
MgO	-	2~6%

1) 성분 결정요소

황토의 성질은 황토에 함유되어 있는 점토광물의 종류에 의해 결정되며 황토를 구성하는 점토광물의 종류는 황토가 형성된 지질환경과 수문환경, 지형 및 기후 등에 의하여 결정되며 황토를 구성하는 점토광물로는 캐올리나이트, 할로이사이트, 일라이트, 질석, 녹니석 등이 대부분이며 표면이 넓은 벌집구조로 수많은 공간이 복층구조를 이루고 있고 이 스폰지 같은 구멍 안에는 원적외선이 다량흡수, 저장되어 있어 열을 받으면 발산하여 다른 물체의 분자활동을 자극한다²⁶⁾. 즉, 황토는 유수한 세월동안 태양에너지를 흡수하고 규소성 광물로서 쉽게 말해 '태양에너지 저장고' 라고 할 수 있다²⁷⁾.

Table 11. Component content

Component	Content(%)	Component	Content(%)
Silica(SiO ₂)	50~60	Fe ₂ O ₃	2~4
CaO	4~16	FeO	0.8~1.1
Alumina(Al ₂ O ₃)	8~12	TiO ₂	0.5
MgO	2~6	MnO	0.5

2) 특성

황토는 강에 의해 바다로 운반되는 물질의 약 80 % 가량이며, 입자상 형태로 운반되고 약 20 % 가량은 용존형태로 운반된다²⁷⁾. 천연수 중의 입자상 물질들은 무기태 또는 유기태 형태로 존재하며, 무기태 형태의 대부분을 차지하는 부유물질은 암반 등의 풍화작용에 의해 생성되는 규소나 알루미늄과 같은 물질을 포함한다.

황토는 $AlOx$, $FeOx$, CaO 및 SiO_2 와 같은 물질들을 많이 함유하고 있다. 황토 중에 포함되어 있는 이온물질들은 수중 및 저질의 환경하에서 표면에 양전하 또는 음전하를 띄게 되며 다공질 형태로 되어 있어 효과적으로 흡착을 하게 된다²⁸⁾.

질소와 인 성분은 호소나 연안해역의 부영양화와 관련이 깊다. 부영양화에 의해 다량 발생된 부유생물이 사멸하여 분해될 때 산소요구량이 많아지고 유독물질을 생성하는 등 문제점을 유발하므로 적절한 영양염류의 저감은 양식어장 환경개선을 위해 중요하다. 자연 상태에서 이들 영양물질들은 황토나 저질과 흡착-탈착 반응, 산화-환원 반응을 통해 존재형태의 변화를 가져온다²⁸⁾.

3. 황산동

황산동은 수중에 존재하는 조류를 없애는데 사용되며, 살조제 중 가장 많이 사용된다.

황산동은 가격이 저렴하고, 소량으로도 조류제어에 효과가 크며, 인축에 무해하고, 저장과 취급에 용이하다. 황산동중의 구리성분이 조류의 광합성을 저해하여 조류의 성장을 억제하고 살조 효과를 보이는 것으로 알려져있다²⁹⁾.

황산동의 주입방법에는 용액을 주입하는 방법과 결정체를 주입하는 방법이 있으며, 조류의 분포상태에 따라 달라져야 한다. 일례로 Hoover댐의 경우 황산동 용액의 살포로는 3m 이하까지는 침투시킬 수 없었으며, 1.75m 이내에서 95%가 있었다. 또한 용액상태에서는 살포 후 1시간 이후는 분해되어 살조 능력이 현저히 감소하였다²⁹⁾. 따라서 *Oscillatoria sp.*와 같이 깊은 곳까지 부착되어 있는 부착성 조류는 용액상태의 살포로는 제어가 불가능하나 용액상태의 살포가 특수한 경우 외에는 적용될 수 있다.

황산동을 이용한 다른 제어방법은 조류의 성장시기를 이용한 것으로 Log-Exp. Growth Injection법이다^{29,30)}. 이방법은 수화형성이 되고 나면 조류가 점차 감소하게 되므로 그 조류의 최소성장기를 기준으로 황산동을 투입하는 방법이다. 그러나 황산동은 조류에 따라 살조효과가 차이가 있는데, 특히 *Microcystis sp.*, *Anabaena sp.*, *Asterionella sp.*, *Closterium sp.* 등에는 살조효과가 뛰어나다.

제3장 실험방법 및 분석방법

1. 실험 재료

실험에 사용된 황토는 전라북도 고창군 공음면 칠암리 (주) 고창황토를 구입하였으며, 부석은 광주광역시 북구 용봉동 (주) 청호환경에서 구입하였다.

Cu는 분말 황산구리 CuSO_4 (Copper(II) sulfate pentahydrate (주) DUKSAN) 25% 이상 함유된 것을 사용하였다.

2. 실험 방법

Fig. 1은 실험 방법에 대한 전체적인 절차를 도식화하여 나타낸 것이다. 황토에 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 용액 및 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 가루를 혼합하여 황토담체를 제작하고 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 용액에 부석을 넣어 구리를 첨착시켰다. 제조한 담체를 105~1000 °C로 건조 및 소성한 후 용출을 조사, 시간에 따른 적정 유입유량 선정 및 Chl-a 농도에 따른 적정 조건 선정 실험을 통해 최적의 조건을 조사하였다.

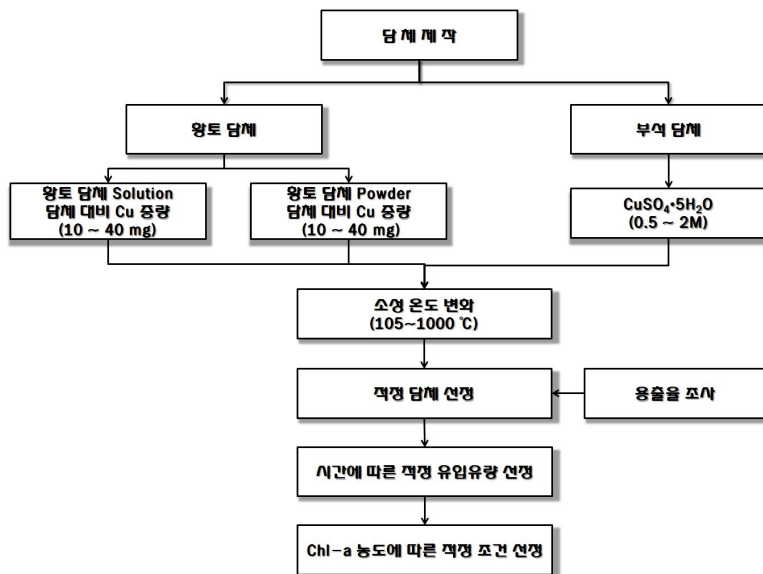


Fig. 1. Procedure of experiment process.

1) 담체 제조

(1) 황토 담체

실험에 사용된 황토와 황산구리 분말은 자연건조 시켜 분쇄 후 입경 100mesh로 체가름하여, 건조기에서 105℃로 24시간 동안 증발 건조시킨 후 데시게이터에 보관하여 사용하였다.

Table 12은 황토의 담체 제작조성비를 나타낸 것이다. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 용액을 0.5, 1, 1.5 및 2M으로 조제하고 황토 100g에 30ml를 주입하여 혼합 제작하였으며, 각각 담체의 단위 g당 Cu 함량은 10mg, 20mg, 30mg 및 40mg이 되게 하였다.

Table 12. Composition made of loess-CuSO₄ composites

Division	Loess(g)	Water contents (%)	Cu mg / 담체 단위 g 당	Sample name	
1	100	30	10	S-1	P-1
2			20	S-2	P-2
3			30	S-3	P-3
4			40	S-4	P-4

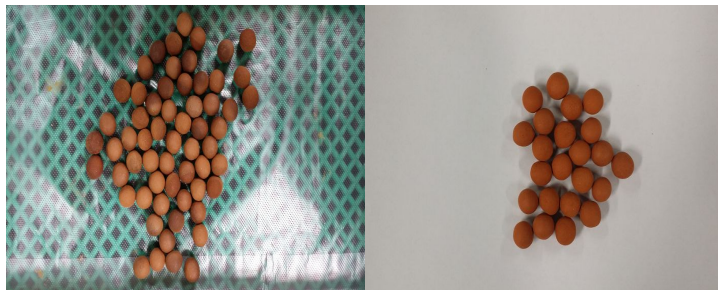


Fig. 2. Manufacturing method of loess media.

Fig. 2는 담체 제조과정을 나타낸 것으로 황산구리 용액과 황산구리 가루를 이용한 일정량의 Cu 농도가 함유 되도록 담체를 제조하여 5일 동안 자연건조 시킨 후 200, 400, 600, 800 및 1000℃의 온도 변화를 주어 전기로에서 2시간씩 소성시킨 후 데시게이터에 방냉 후 실험에 사용하였다.

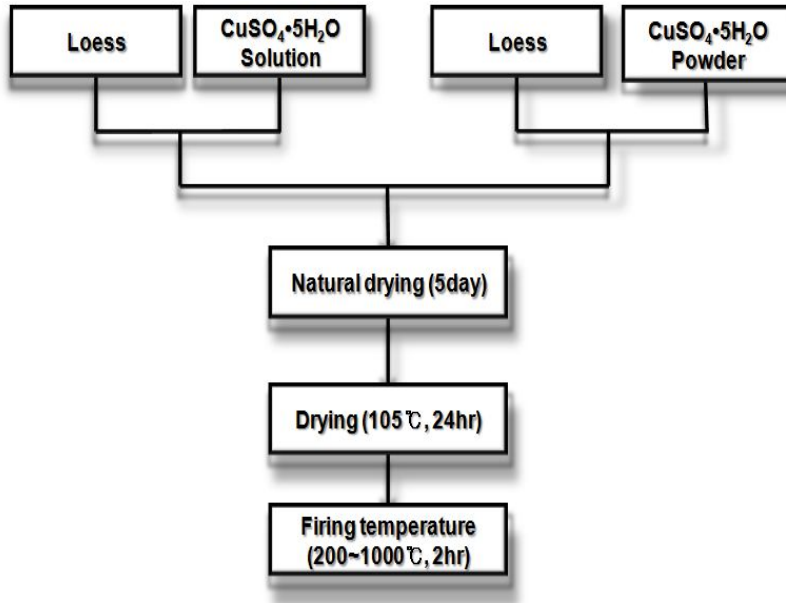


Fig. 3. Loess media manufacturing process.



황토

황산구리

Fig. 4. 100mesh of loess and CuSO₄ powder.

실험에 사용된 부석은 3차 증류수로 수회 세척, 24hr 자연건조하고 건조기에서 105℃로 24시간 동안 증발 건조시킨 후 데시게이터에 보관하여 사용하였다.

Table 11은 부석의 담체 제작조성비를 나타낸 것이다. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 용액을 0.5, 1, 1.5 및 2M으로 조제하여 부석 10g에 구리용액 200ml를 충전하여 80rpm으로 24hr동안 교반하여 구리를 침착시켰다.

Table 13. Composition made of Pumice- CuSO_4 composites

Division	Pumice (g)	Cu mg / 담체 단위 g 당	rpm (회/min)	Sample name
1	10g	10	80	P-1
2		20		P-2
3		30		P-3
4		40		P-4



Fig. 5. Manufacturing method of pumice media.

(2) 부석 담체

Fig. 5는 담체 제조과정을 도식화하여 나타낸 것으로 부석담체를 제조하여 24hr 동안 80rpm으로 교반하여 침착하고 200, 400, 600, 800 및 1000℃의 온도 변화를 주어 전기로에서 2시간 동안 소성시킨 후 데시게이터에 방냉하여 실험에 사용하였다.

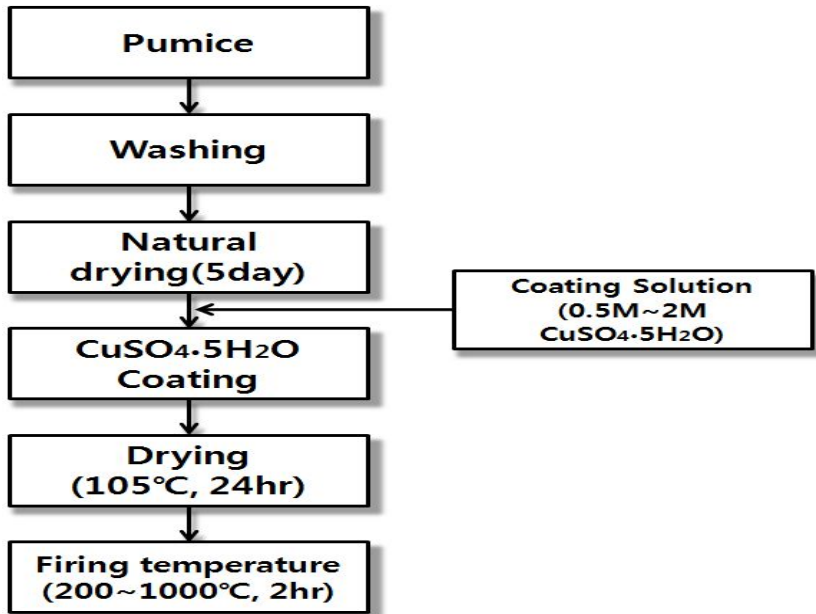


Fig. 6. Pumice media manufacturing process.



Fig. 7. Coated pumice.

2) 담체의 Cu 용출율 조사

적정담체를 선정하기 위해 담체의 Cu 용출율을 조사하였다. 용출율 조사를 통해 담체의 Cu 용출 농도량 비교 및 강도를 비교 조사하였다.

300mL 삼각플라스크에 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 용액 200mL를 주입하였다. 여기에 0.5~2M 및 105~1000°C 조건의 황토 및 부석담체를 10g씩 투입하여 25°C, 80rpm에서 24hr 교반하여 용출율을 조사하였다. 황토 및 부석담체의 시간에 따른 Cu의 용출하는 양을 분석하여 담체의 용출율 (3.1)의 식을 통해 조사하였다³¹⁾.

$$DR(\%) = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100 \dots\dots\dots (3.1)$$

여기서, DR은 황산구리 담체의 용해율 (%), C_1 은 반응전의 구리 농도이며 C_2 는 반응후의 구리 농도를 나타낸다.

3. 조류제거 실험

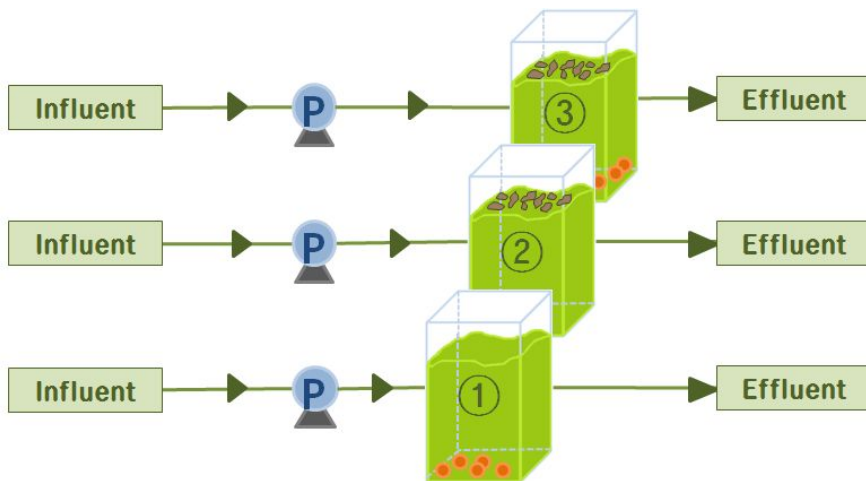
1) 회분식 실험

시간에 따른 Chl-a 제거율을 알아보기 위하여 300mL 삼각플라스크에 Chl-a 농도 60~80 mg/m³인 원수를 주입하고, 여기에 용출실험을 통해 선정된 각 조건의 황산구리 담체 10g씩 투입하여 25℃, 80rpm에서 24hr 교반하여 시간에 따른 Chl-a 제거율 변화를 조사하였다.

2) 연속식 실험

(1) 시간에 따른 유입유량 선정

회분식 실험을 통해 선정된 황산구리 담체를 유효용량 15L인 (20cm × 20cm × 44cm) 반응조에 용출된 Cu mg 농도가 0.2mg/L 및 0.4mg/L로 유지되도록 담체를 충전하고, 시간을 18hr, 24hr, 30hr으로 하여 펌프유량을 각각 0.5L/hr, 0.63L/hr, 0.83L/hr로 달리여 Chl-a 제거율을 조사하였다.



① Loess Media ② Pumice Media ③ Pumice + Loess Media

Fig. 8. Schematic of continuous experiment.

2) Chl-a 농도에 따른 적정조건 선정

유입유량 선정 실험에서 선정된 유입유량에 따라 Chl-a 농도를 30~50, 60~80 mg/m³으로 각각 달리하여 Chl-a 제거 실험을 실시하였다.

4. 분석 방법

1) 분석기기

Cu²⁺, Chl-a 및 pH 등을 분석하였다. Chl-a 분석은 수질오염공정시험법에 의하였고, Cu²⁺, pH는 분석기기를 이용하여 분석하였다.

Table 12에 각 분석항목의 분석방법, 분석기기를 나타내었다.

Table 14. Analytical methods and parameters

Parameters	Analytical methods
pH	pH meter (Thermo Scientific Orion 810UWMMD)
Cu ²⁺	Elan DRC- II, Perkinelmer, USA
	Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS - 7000, SHIMADZU)
Chl-a	UV-Spectrophotometer (UV-160A, SHIMADZU)

2) Chl-a의 측정

시료 적당량(100~2000ml)을 유리섬유거름종이(GF/C, 45mmD)로 여과한 다음 거름종이를 조직마쇄기에 넣고 아세톤(9+1) 적당량(5~10ml)을 넣어 마쇄한다.

마쇄한 시료를 마개있는 원심분리관에 넣고 밀봉하여 4℃ 어두운 곳에서 하룻밤 방치한 다음 500g의 원심력으로 20분간 원심분리한다. 원심분리 후 상등액의 양을 측정하고 다음 상등액의 일부를 취하여 총장 10mm 흡수셀에 옮겨 시료용액으로 한다. 따로 바탕시험액으로 아세톤 (9+1) 용액을 취하여 대조액으로 하여 663nm,

645nm, 750nm, 630nm에서 시료용액의 흡광도를 측정하고 다음의 계산식에 따라 Chl-a량을 계산한다³¹⁾.

$$\text{클로로필 } a (\text{mg}/\text{m}^3) = \frac{Y \times \text{상등액의량} (\text{ml})}{\text{여과한시료의량} (\ell)} \dots\dots\dots (3.2)$$

여기서 Y는 Chl-a의 양 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)

$$Y = 11.64X_1 - 2.16X_2 + 0.010X_3$$

$$X_1 = \text{OD}_{663} - \text{OD}_{750}$$

$$X_1 = \text{OD}_{645} - \text{OD}_{750}$$

$$X_1 = \text{OD}_{630} - \text{OD}_{750}$$

여기에서 OD는 흡광도(Optical density) 이다.

제4장 결과 및 고찰

1. 담체 제조

1) 황토 담체

Fig. 9는 소성온도에 따라 제조한 황토담체의 모양을 나타낸 사진이다. 황토담체를 105~1000℃로 건조 및 소성한 결과 소성온도가 높아질수록 황토색에서 점점 짙어져 검은색을 나타냈으며, 105℃ 와 200℃는 실험과정에서 성형 형태를 유지하지 못하였다.



(a) 105℃ dried loess media



(b) 200℃ fired loess media



(c) 400℃ fired loess media



(d) 600℃ fired loess media



(e) 800℃ fired loess media



(f) 1000℃ fired loess media

Fig. 9. Photograph of dried and fired loess media.

2) 부석 담체

Fig. 10은 소성온도에 따라 제조한 부석담체의 모양을 나타낸 사진이다. 부석담체를 105~1000℃로 건조 및 소성한 결과 부석은 400℃까지 백색을 유지하였으며, 600℃ 및 800℃에서는 황색을 나타냈고, 1000℃에서는 흑색을 나타냈다.



(a) 105℃ dried pumice media



(b) 200℃ fired pumice media



(c) 400℃ fired pumice media



(d) 600℃ fired pumice media



(e) 800℃ fired pumice media



(f) 1000℃ fired pumice media

Fig. 10. Photograph of dried and fired pumice media.

2. 황산구리 담체의 용출률

1) 황토 담체 Solution

황토담체(s)를 증류수에 24시간 접촉하여 용출율을 조사하였다.

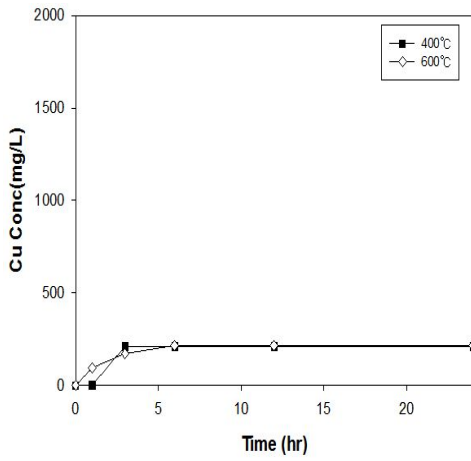
105℃ 와 200℃에서 소성한 담체는 성형 형태를 유지하지 못하여 실험에 적용할 수 없었다.

400℃에서 소성한 담체의 용출률은 Cu·10mg 42.36%, Cu·20mg 59.9%, Cu·30mg 67.21% 및 Cu·40mg 69.05%를 나타내었으며, 용출 지속시간은 3hr이었다.

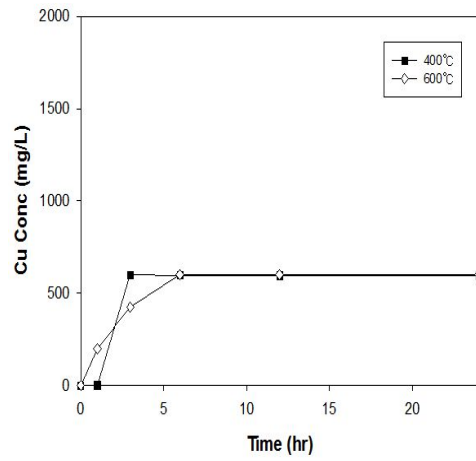
600℃에서 소성한 담체의 용출률은 Cu·10mg 43.53%, Cu·20mg 60.24%, Cu·30mg 67.5% 및 Cu·40mg 69.55%를 나타내었으며, 용출 지속시간은 6hr이었다.

800℃ 와 1000℃는 용출되지 않았는데 이는 높은 온도에서 황토담체가 유리화되어 용출되지 않는 것으로 판단된다.

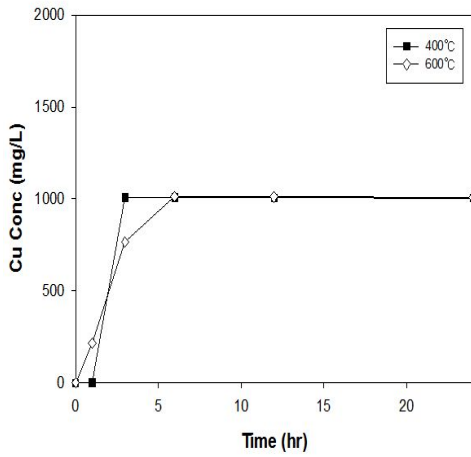
400℃와 600℃는 각 농도별 비슷한 용출률을 나타냈으나, 600℃의 용출 지속시간이 더 긴 모습을 보였다.



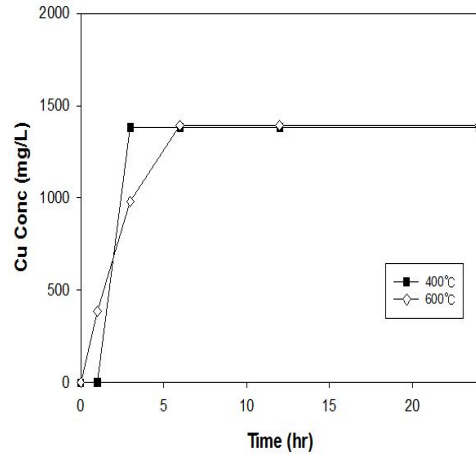
(a) Cu-10mg



(b) Cu-20mg



(c) Cu-30mg



(d) Cu-40mg

Fig. 11. Dissolved Cu concentration by Cu content of a loess-solution media heat treatment at 400°C and 600°C.

2) 황토 담체 Powder

황토담체(P)를 증류수에 24시간 접촉하여 용출률을 조사하였다.

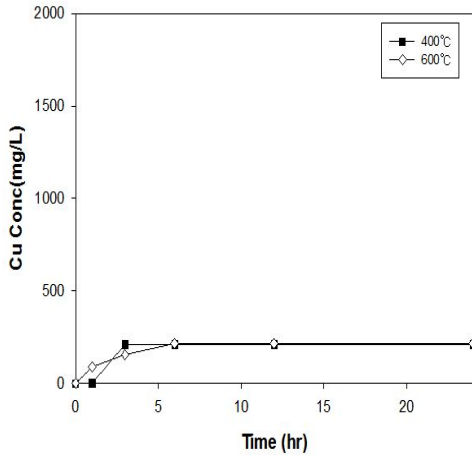
105℃ 와 200℃에서 소성한 담체는 성형 형태를 유지하지 못하여 실험에 적용할 수 없었다.

400℃에서 소성한 담체의 용출율은 Cu·10mg 42.2%, Cu·20mg 58.9%, Cu·30mg 67.91% 및 Cu·40mg 69.14%를 나타내었으며, 용출 지속시간은 3hr 이었다.

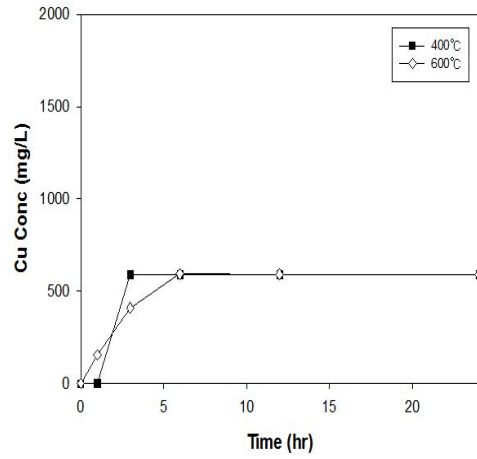
600℃에서 소성한 담체의 용출율은 Cu·10mg 43.2%, Cu·20mg 59.34%, Cu·30mg 68.02% 및 Cu·40mg 69.59%을 나타내었으며, 용출 지속시간은 6hr 이었다.

800℃ 와 1000℃는 용출되지 않았다. 이는, 높은 온도에서 황토담체가 유리화되어 용출되지 않는 것으로 판단된다.

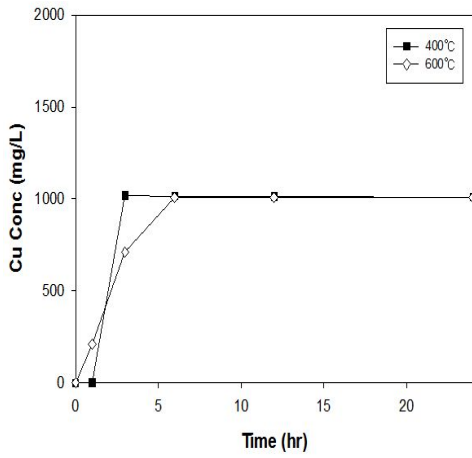
400℃와 600℃는 각 농도별 비슷한 용출률을 나타냈으나, 600℃의 용출 지속시간이 더 긴 모습을 보였다. 황토담체(P)는 황토담체(S)와 온도 및 농도별 매우 흡사한 경향을 보였다.



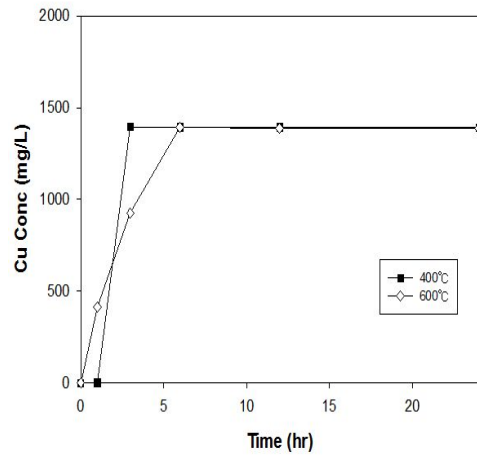
(a) Cu-10mg



(b) Cu-20mg



(c) Cu-30mg



(d) Cu-40mg

Fig. 12. Dissolved Cu concentration by Cu content of a loess-powder media heat treatment at 400°C and 600°C.

3) 부석 담체

부석담체를 증류수에 4시간 접촉하여 용출률을 조사하였다.

부석담체는 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 용액 농도에 관계없이 1hr만에 Cu가 용출되었고 소성온도에 따라서 용출률이 감소하는 형태를 나타냈다. 105°C에서 건조한 담체의 용출율은 0.5M 90.16% 및 1M 89.2%를 나타내었다.

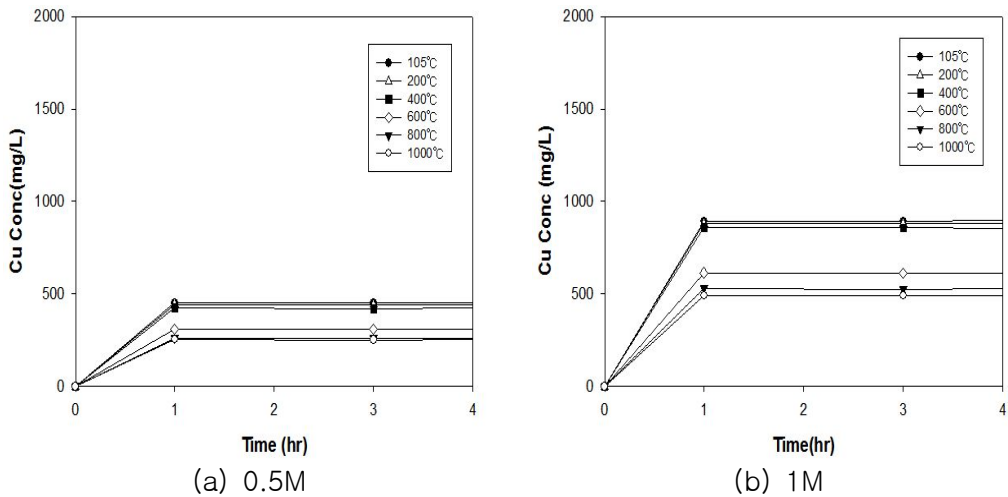


Fig. 13. Dissolved Cu concentration by Cu content of a pumice media heat treatment at 105°C~1000°C.

3. Chl-a 제거 실험

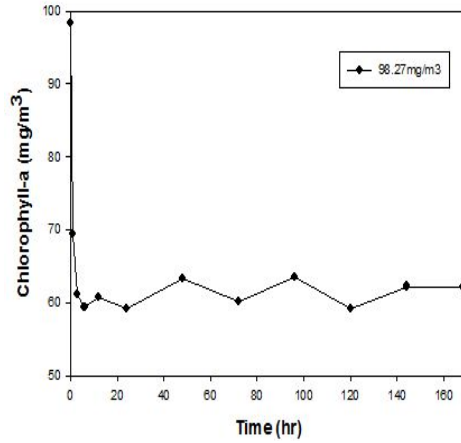
1) 회분식 실험

(1) Chl-a 제거 실험

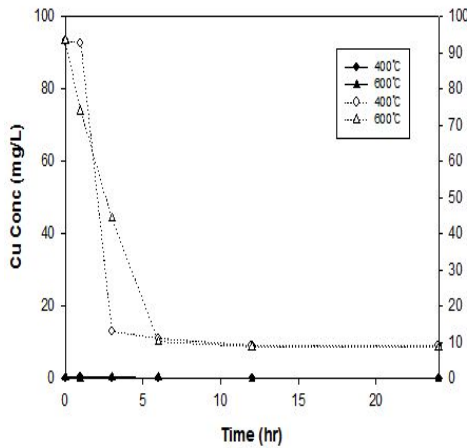
① 황토 담체 Solution

유효 용량 15L(20cm×20cm×40cm)인 반응조에 담체를 투입하지 않고 Chl-a 98.27 mg/m³의 원수를 투입하여 168hr 동안 자연 그대로의 Chl-a의 농도 변화를 보았다. 시간이 지나면 침전이 되어 초기의 Chl-a 농도보다 38~39% 감소되지만 168hr까지 일정한 농도를 유지하였다.

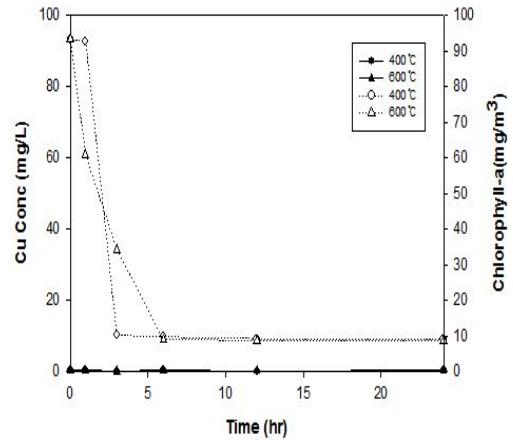
황토담체(S)는 용출율 실험을 통해 담체대비 Cu 중량 Cu·30mg 와 Cu·40mg, 소성온도 400℃ 와 600℃가 선정되었으며, 각 조건의 담체에 따라 Chl-a 제거실험을 하였다. 400℃에서 소성한 담체의 제거율은 Cu·30mg 90.69%, Cu·40mg 90.33%를 나타냈으며, 2.4mg·Chl-a/1g·담체, 2.39mg·Chl-a/1g·담체 가 제거 되었다. 600℃에서 소성한 담체의 제거율은 Cu·30mg 90.12%, Cu·40mg 90.39%를 나타냈으며, 2.38mg·Chl-a/1g·담체, 2.39mg·Chl-a/1g·담체가 제거 되었다. 용출 지속시간은 24hr이었다.



(a) Control experiment



(a) Cu-30mg



(b) Cu-30mg

Fig. 14. Variations of Cu and Chl-a concentration with heat treatment temperatures of loess-solution and according to the time of Chl-a concentration.

② 황토 담체 Powder

황토담체(S)는 용출을 실험을 통해 담체대비 Cu 중량 Cu-30mg 와 Cu-40mg, 소성온도 400°C 와 600°C가 선정되었으며, 각 조건의 담체에 따라 Chl-a 제거실험을 하였다. 400°C에서 소성한 담체의 제거율은 Cu-30mg 88.91%, Cu-40mg 89.34%를 나타냈으며, 2.35mg · Chl-a/g · 담체, 2.36mg · Chl-a/g · 담체가 제거

되었다. 600℃에서 소성한 담체의 제거율은 Cu·30mg 88.59%, Cu·40mg 88.76%를 나타냈으며, 2.34mg·Chl-a/1g·담체, 2.35mg·Chl-a/1g·담체 가 제거 되었다. 용출 지속시 간은 24hr이었다.

황토 담체 (P)는 황토 담체 (S)와 매우 흡사한 경향을 보여 담체제조 과정에서 황산구리 용액을 만드는 것보다 가루를 이용하여 담체를 제작하는 것이 시간적, 경제적으로 유리할 것으로 판단된다.

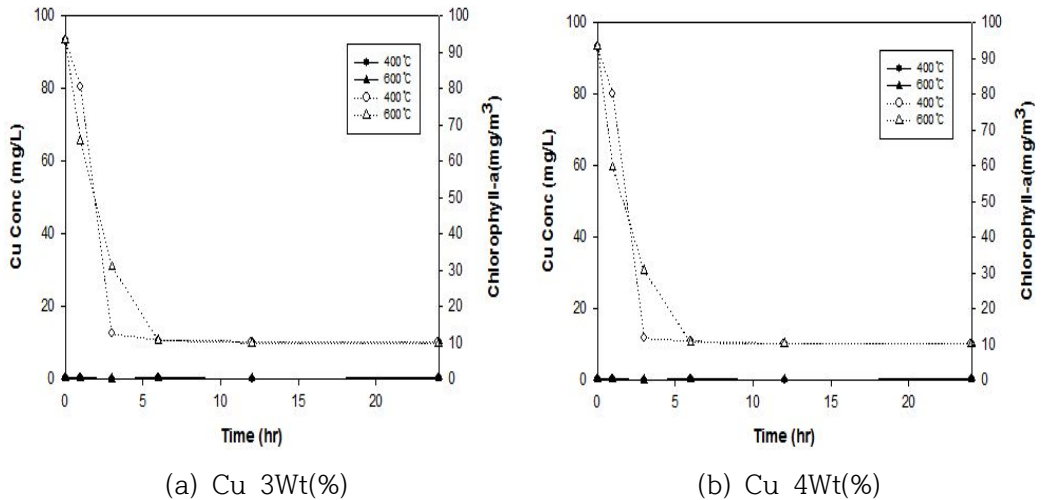


Fig. 15. Variations of Cu and Chl-a concentrations with heat treatment temperatures of loess-powder.

③ 부석 담체

부석담체는 용출을 실험을 통해 황산구리 용액 농도 0.5M 와 1M, 건조온도 10 5℃가 선정되었으며, 각 조건의 담체에 따라 Chl-a 제거실험을 하였다.

105℃에서 건조한 담체의 제거율은 0.5M 91.27%, 1M 91.77%을 나타내었으며, 11.6mg·Chl-a/1g·담체, 11.64mg·Chl-a/1g·담체 가 제거 되었다. 용출 지속 시간은 5hr이었다.

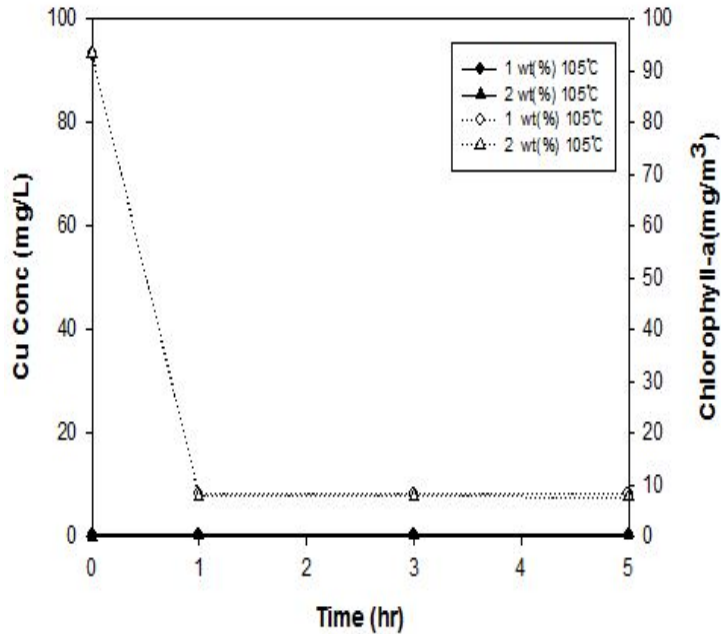


Fig. 16. Variations of Cu and Chl-a concentrations with Cu contents of pumice.

2) 연속식 실험

(1) 시간에 따른 유입유량 선정

회분식 실험을 통해 선정된 황토담체(P)는 담체대비 Cu 중량 Cu:30mg, 소성온도 600℃이며, 부석담체는 황산구리 농도 0.5M, 건조온도 105℃ 이었다. 황토담체 (P), 부석담체 및 황토담체(P)+부석담체를 각각 유효 용량 15L (20cm×20cm×40cm)인 반응조에 Cu 농도 0.2mg/L, 0.4mg/L가 되게 하여 투입 하고 적정 유입유량을 조사하기 위해 펌프유량을 0.83L/hr, 0.63L/hr, 0.5L/hr로 달리하여 실험하였다. 펌프유량을 달리한 결과 Cu 농도 0.2mg/L에서 황토담체(P)의 Chl-a 제거율은 78%, 81% 및 81%를 나타냈고 부석담체의 Chl-a 제거율은 82%, 85% 및 84%을 나타냈으며, 황토담체(P)+부석담체의 Chl-a 제거율은 79%, 82% 및 80%을 나타냈다. Cu 농도 0.4mg/L에서 황토담체(P)의 Chl-a 제거율은 88%, 90% 및 90%를 나타냈고 부석담체의 Chl-a 제거율은 85%, 90% 및 89%을 나타 냈으며, 황토담체(P)+부석담체의 Chl-a 제거율은 87%, 91% 및 90%을 나타냈다.

유입유량 0.63L/hr의 Chl-a 제거율이 가장 높기 때문에 적정 유입유량으로 선정하였다.

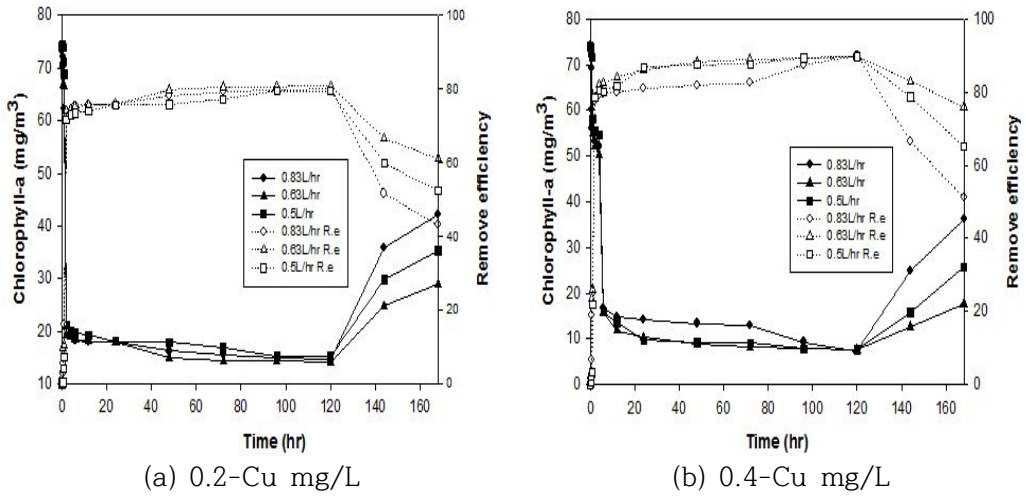


Fig. 17. Chl-a concentration and remove efficiency by contact time using loess media.

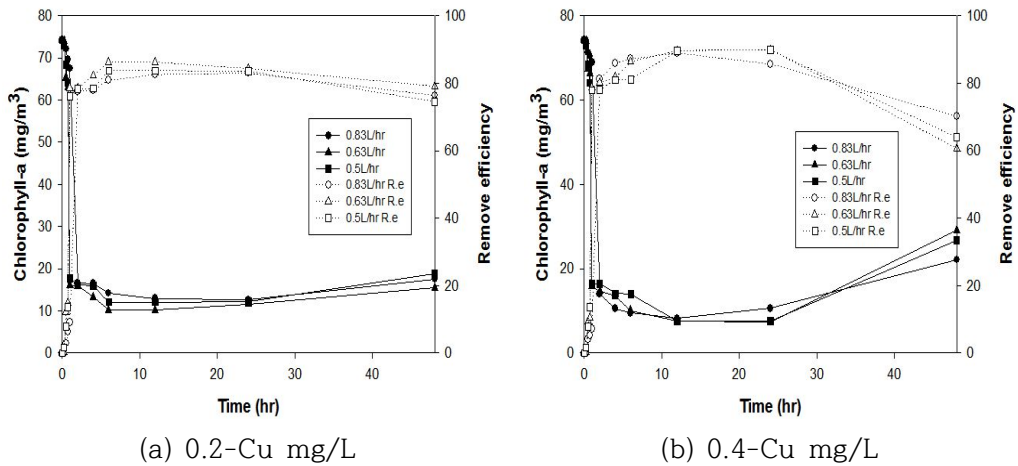


Fig. 18. Chl-a concentration and remove efficiency by contact time using pumice media.

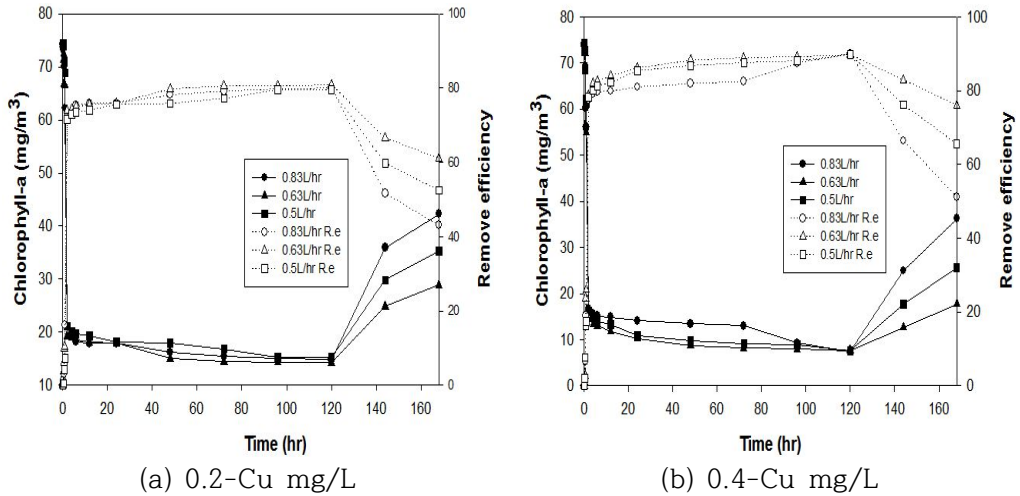


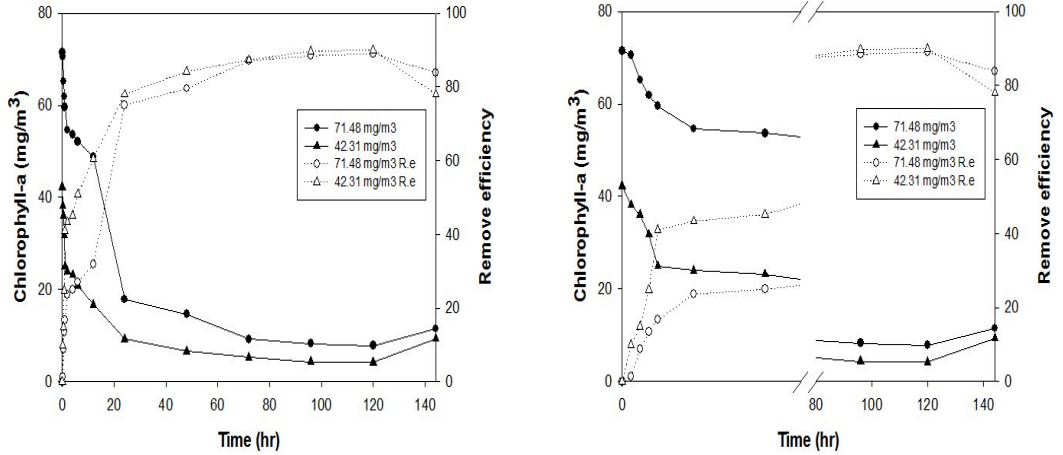
Fig. 19. Chl-a concentration and remove efficiency by contact time using loess media + pumice media.

(2) Chl-a 농도에 따른 적정조건 선정

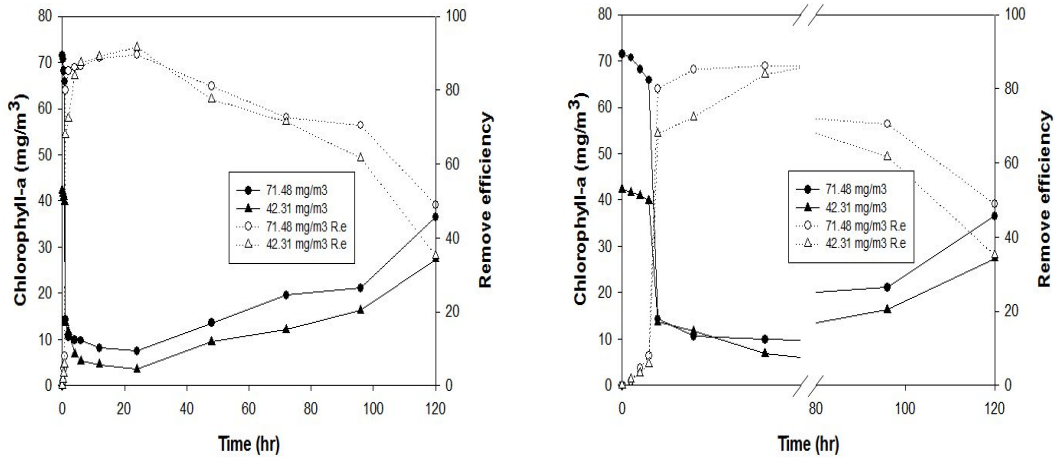
유효용량 15L의 반응조에 유입유량 선정 실험을 통해 선정된 유입유량 0.63L/hr 으로 Chl-a 농도 범위를 30~50mg/m³, 60~80mg/m³로 각각 달리하여 24~120hr 운전하여 실험하였다.

Chl-a 농도를 30~50mg/m³, 60~80mg/m³로 실험한 결과 Cu 농도 0.4mg/L에서 Cu 농도 0.4mg/L에서 30~50mg/m³ Chl-a 농도 제거율은 황토담체 90%, 부석담체 91.6%, 황토담체+부석담체 90.49% 제거율을 나타냈으며, 담체g당 Chl-a 제거량은 3.6mg · Chl-a/담체 · 1g, 1.55mg · Chl-a/담체 · 1g 및 7.6mg · Chl-a/담체 · 1g 이었고 60~80mg/m³ Chl-a 농도 제거율은 황토담체 89%, 부석담체 89.58%, 황토담체+부석담체 89.77% 제거율을 나타냈으며, 담체g당 Chl-a 제거량은 6.05mg · Chl-a/담체 · 1g, 2.05mg · Chl-a/담체 · 1g 및 12.81 mg · Chl-a/담체 · 1g 이었다.

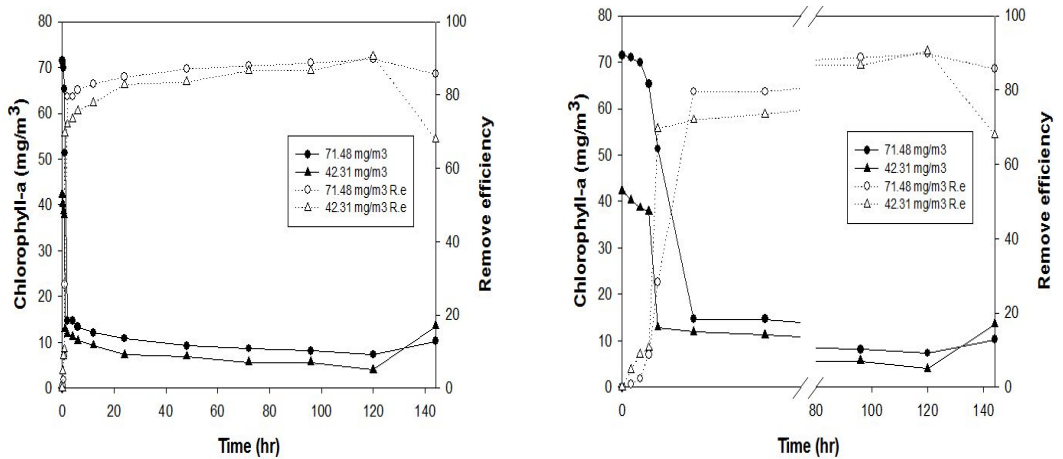
낮은 Chl-a 농도에서 높은 제거율을 보였으며, 황토담체가 부석담체보다 긴 용출 지속시간은 나타냈다.



(a) Less media



(b) Pumice



(c) Loess+Pumice

Fig. 20. Variations of Chl-a concentration by initial Chl-a concentration.

제5장 결 론

조류제거를 위해 황토와 부석을 지지체로 하여 Cu를 부착시킨 황토 및 부석담체를 개발하여 조류 제거효율을 조사한 결과는 다음과 같다.

- 1) 황토담체 및 부석담체를 Cu 함량비와 소성온도에 따라 제조하여 시간에 따른 용출을 변화를 본 결과, 황토담체 제조의 담체대비 Cu 중량 Cu-30mg이었으며, 적정 소성온도는 600℃이었고 부석담체의 적정 첨착 Cu 용액의 농도는 0.5M, 소성온도는 105℃이었다. 선정된 적정담체의 Cu 용출농도는 황토담체 1007.3mg/L이었으며, 부석담체 453mg/L이었다.
- 2) 선정된 담체의 Chl-a 제거율 및 단위 Chl-a 제거량을 조사한 결과 Chl-a 농도 63.41mg/m³에서 황토담체의 제거율은 88.59%을 나타내었고 부석담체의 제거율은 91%를 나타내었다. 단위 무게당 Chl-a의 제거량은 황토담체는 24hr동안 2.34mg · Chl-a/1g · 담체가 제거되었으며, 부석담체는 5hr동안 11.6mg · Chl-a/1g · 담체를 제거되었다.
- 3) 반응조에 Chl-a 농도를 74.21mg/m³ 및 Cu 농도 0.4mg/L으로 유지시키기 위해 유입유량을 0.63L/hr하여 연속실험한 결과 황토담체 90%, 부석담체 89%, 황토담체 + 부석담체 90%의 Chl-a 제거율을 나타냈다.
- 4) 반응조에 Chl-a 농도를 30~50mg/m³, 60~80mg/m³ 및 Cu 농도 0.4mg/L으로 유지시키기 위해 유입유량을 0.63L/hr하여 연속실험한 결과 농도 30~50mg/m³에서 황토담체 90%, 부석담체 91.6%, 황토담체 + 부석담체 90.5%의 Chl-a 제거율 나타냈고 Chl-a 농도 60~80mg/m³에서 황토담체 89%, 부석담체 89.6%, 황토담체 + 부석담체 89.7%의 Chl-a 제거율 나타냈다.
- 5) 유효용량 15L인 반응조에 Cu 농도 0.4mg/L을 유지시키기 위해 유입유량을 0.63L/hr하였을 때 황토담체 및 부석담체의 지속시간은 황토담체 120hr, 부석담체 24hr을 나타냈었다.

참 고 문 헌

- 1) 이선영, 김혜연, 주재백 “조류제거를 위한 구리이온 발생 반응기의 특성 연구”
Journal of the Korean Electrochemical Society, Vol. 15, No. 1 pp. 41~47
(2012).
- 2) 박혜경, 류재근, 정원화, 박수용, 변명섭, 국내 주요 상수원에서의 조류 발생
추이에 관한 연구, 한국수질보전학회, 추계학술발표논문 초록집, (1997).
- 3) 백경희, 상수원수의 조류 이취미 및 독성물질 발생과 처리에 관한 연구,
(2001).
- 4) Environmental Protection Agency of China. "Chinese environmental annual
reports of 2000". Journal of Environmental Protection 7 : pp. 1-6. (2000)
- 5) 이부규 ; "팔당원수의 조류 상생·정수처리 공정에서의 조류제거에 관한 연구",
인하대학교 학위 논문, (2000).
- 6) Zerox ; "Water and waste treatment using advanced Dissolved Air
Flotation", Zerox corperation technical report, (1993).
- 7) Jayalath, J. Padmasiri, J. Kulasooriya, S. Jayawardena, B. Fonseka, W.
and Wijesinghe, L. "Algae Removal by Roughing filter", 20th WEDC
Conference, Colombo, Sri Lanka, (1994).
- 8) 김규동, "상수처리에서 조류 제거를 위한 응집 침전 공정 연구", 서울대학교 석
사학위논문, (1997).
- 9) 오재일, 김소녀, 최영화 “조류(Algae)가 정수처리공정에 미치는 영향 및 조류
제거 방안” (2001).

- 10) A. A. Liao, M. Spitzer and A. J. Motheo, "Electrocombustion of humic acid and removal of algae from aqueous solutions" J. Appl. Electrochem., 38, 721 (2008).
- 11) Korea Environmental Corporation(KEC), "Proceedings of the Conference for Algae Removal Technology" KEC, Seoul. (2012).
- 12) Sun-Young Lee, Hae-Yon Kim and Jeh-Beck Ju, "A study on the Characteristics of Copper Ion Generator Removal of Algae" in JKES, Vol. 15, pp.41-47, (2012).
- 13) F. Pagnanelli, L. Toro and F. Veglio, "Olive mill solid residues as heavy metal sorbent material: a preliminary study" Waste Management, 22, 901 (2002).
- 14) 정용, 권속표, 최윤호 ; "상수처리 방법으로서 용존공기 부상법", 한국수처리기술 연수회, Vol. 3, No. 2, pp.81-96, (1994).
- 15) 박중현, 한무영, 독고석, 남기진 ; "용존공기부상법에서 조류제거시 총돌/부착 특성", 한국수질보전학회 추계학술발표회 논문초록집, pp.223-226, (1997).
- 16) 김호섭, 황순진, 고재만 "도심의 얇은 인공호인 일감호의 수질변화 특성과 퇴적환경의 평가" 한국육수학회지 36: pp. 161-171.KISTI KOI (2003).
- 17) 전향배, 이영주, 이동주, 이병두 ; "여과지 폐색 조류 제거를 위한 최적 응집제 조합 연구", 대한환경공학회지, Vol. 20, No. 12, pp.1803-1809, (1998).
- 18) Oh H-M, SJ Lee, B-D Yoon, WJ Lee, S-K Lee and L Choi. "Control of microalgae using a porous silicate material, CellCaSi. Korean J. Limnol. 33:145-15. (2000).
- 19) Keith, E. Dennet, A. Amirtharahah, Thomas F. Moran, and Joseph P. Gould. ;

- "Coagulation: its effect on organic matter", J. AWWA, Vol. 88, No. 4, (1996).
- 20) 윤종섭, 김승현, 윤조희 "황토살포에 의한 적조생물 제거". 대한환경공학회지 25: pp. 358-363. (2003).
- 21) 이학영 "주암호의 조류분포 조류발생요인 조사" (2002).
- 22) Carmichael, W.W. and I.R. Falconer. "Disease related to freshwater blue-green algae toxins and control measures, p. 187-209. In: Algal Toxins in Seafood and Drinking (Falconer, I.R., ed.)", Academic Press, Cambridge. (1993).
- 23) 환경부, 수질오염총량 관리 업무 편람, (2004).
- 24) 환경부, "영산강 수계 물관리 종합대책", pp. 142~144, (2000).
- 25) 환경부, 하수도법 및 수질 및 수생태계 보전에 관한 법률, (2012).
- 26) 정현지 "금속첨착 황토복합체를 이용한 인 제거에 관한 연구" (2013).
- 27) 감상규, 홍정연, 허철구, 이민규 "황토로부터 합성한 제올라이트에 의한 Cd (II) 및 Cu (II) 흡착특성" 한국환경과학회지 12: pp. 817-824 .KISTI KOI (2003).
- 28) Nagasaki, K., K. Tarutani and M. Yamaguchi. "Growth characteristics of Heterosigma akashiwo virus and its possible use as a microbiological agent for red tide control". Applied and Environmental Microbiology 65: pp. 898-902. (1999).
- 29) Shirai, M., A. Ohtake, T. Sano, S. Masumoto, T. Sakamoto, A. Sato, T. Aida, K.I. Harada, T. Shimada, M. Suzuki and M. Nakano. "Toxicity and

- toxins of natural blooms and isolated strains of *Microcystis* spp. (cyanobacteria) and improved procedure for purification of cultures. *Applied and Environmental Microbiology* 57" : pp. 1241–1245. (1991).
- 30) Drikas, M., C.W.K. Chow, J. House and M.D. Burch. "Using coagulation, flocculation, and settling to remove toxic cyanobacteria. *Journal of American Water Works Association* 93" : pp. 100–111. (2001).
- 31) 김종택 “환경오염공정시험법해설 (수질분야)” 신광출판사 pp. 398, (2008).

감사의 글

오늘이 있기까지 불철주야 아낌없는 격려와 조언으로 지도해 주신 신대윤 교수님께 머리 숙여 깊은 감사드립니다. 저의 논문을 심사하여 주시고 많은 가르침을 주신 최형일 교수님, 정경훈 교수님께도 진심으로 감사를 드립니다.

본 논문이 완성되기까지 대학원 생활동안 힘이 되어주신 문경란 선생님께 마음속 깊이 감사드리고 실험실에서 자정이 넘도록 실험분석을 같이한 민호 형, 형석이, 희문이, 현진이 에게 감사드리며, 작은 소망의 기쁨을 같이 하고 싶습니다.

지난 2년간의 대학원 생활 동안 격려와 사랑을 가지고 항상 응원해주었던 친구들과 원일, 동균, 선우, 윤철, 환빈, 희철, 진호, 홍희, 결이 그리고 다른 실험실에서 함께 고생하며 응원해준 정현이, 대근이, 해종이 등 모든 사람들에게 감사의 마음을 전합니다.

끝으로, 항상 희생과 사랑으로 보살펴 주신 사랑하는 나의 부모님께 감사드리며, 격려의 말을 아끼지 않았던 사랑하는 형에게 작은 결실을 바치고 싶습니다.

2014년 12월

유진원 올림