



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 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](#)

이 학 석 사 학 위 논 문

산지별 천연황토의 광물학적 특성에
따른 적조구제 효과



2007년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

환 경 지 질 과 학 과

박 호 섭

이 학 석 사 학 위 논 문

산지별 천연황토의 광물학적 특성에
따른 적조구제 효과

지도교수 박 맹 언

이 논문을 이학석사 학위논문으로 제출함.



2007년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

환 경 지 질 과 학 과

박 호 섭

박호섭의 이학석사 학위논문을 인준함.

2007년 2월



주 심 이학박사 이 민 희 (인)

위 원 이학박사 안 경 호 (인)

위 원 이학박사 박 맹 언 (인)

목 차

그림 (Figure) 목록	iii
표 (Table) 목록	v
초록 (Abstract)	vii
 I. 서 론	1
II. 재료 및 방법	3
1. 연구재료	3
1.1. 황토	3
1.2. 풍화 작용	5
1.3. 적조생물 및 배양	7
2. 연구방법	10
2.1. 적조생물의 구제율 실험	10
2.2. 입도 분석	10
2.3. X-선 형광분석	11
2.4. X-선 회절분석	11
2.5. 원소 분석	12
2.6. Zeta전위 측정	12
2.7. 비표면적 측정	13
2.8. 요인분석(Factor analysis)	13
III. 결과 및 토의	14
1. 결과	14
1.1. 적조생물의 구제율 실험	14
1.2. 입도	17

1.3. 황토의 성분조성 및 광물 조성	17
1.4. 유기탄소와 질소 함량	25
1.5. Zeta전위	25
1.6. 비표면적	25
2. 토의	28
IV. 결론	42
V. 참고문헌	44



List of Figures

Figure 1. Light micrographs of <i>Cochlodinium polykrikoides</i> living cell in culture.	9
Figure 2. Distribution chart of Hwangto for particle size(ϕ).	19
Figure 3. X-ray diffraction patterns after various treatments of Hwangto(HT-3). E.G.: Treated by ethylene glycol, Q: Quartz, K: Kaolinite, C: Chlorite.	21
Figure 4. X-ray diffraction patterns after various treatments of Hwangto(HT-10). E.G.: Treated by ethylene glycol, Q: Quartz, K: Kaolinite.	22
Figure 5. X-ray diffraction patterns after various treatments of Hwangto(HT-27). E.G.: Treated by ethylene glycol, Q: Quartz, C: Chlorite.	23
Figure 6. Correlation between content of SiO_2 and removal efficiency.	29
Figure 7. Correlation between content of Al_2O_3 and removal efficiency.	29
Figure 8. Correlation between content of Fe_2O_3 and removal efficiency.	

.....	30
Figure 9. Correlation between content of L.O.I. and removal efficiency.	30
.....	30
Figure 10. Correlation between content of sand size and removal efficiency.	33
.....	33
Figure 11. Correlation between content of silt size and removal efficiency.	33
.....	34
Figure 12. Correlation between content of clay size and removal efficiency.	34
.....	34
Figure 13. Correlation between content of under silt size and removal efficiency.	34
.....	35
Figure 14. Correlation between content of carbon and removal efficiency.	35
.....	35
Figure 15. Correlation between value of Zeta-potential and removal efficiency.	35
.....	40
Figure 16. Destruction process of <i>C. polykrikoides</i> by Hwangto.	40
.....	41
Figure 17. Distribution of the removal efficiency(R.E.), organic carbon, Zeta-potential, chemical composition and particle size in the space defined by two factors.	41

List of Tables

Table 1. Color and parent rocks of Hwangto on different localities	4
Table 2. Constituents of Culture Solution for <i>Cochlodinium polykrikoides</i>	8
Table 3. Removal efficiency of Hwangto	15
Table 4. Properties of Hwangto by removal efficiency	16
Table 5. Chemical composition of Hwangto on different localities	20
Table 6. Major mineral contents of selected Hwangto (unit : wt. %)	24
Table 7. Carbon contents, Zeta-potential value and specific surface of Hwangto	27
Table 8. Correlation coefficients among factor loadings for each of the 2 factors used in the Varimax-rotated R-mode factor analysis	36

Table 9. Correlation coefficients among removal efficiency(R.E.), organic carbon(C_{org}), Zeta-potential, chemical composition and particle size	39
---	----



Removal efficiency of *Cochlodinium polykrikoides* for the mineralogical characteristics of Hwangto on different localities

Park Ho Sup

Department of Environmental Geosciences, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Hwangto from different localities showed the wide range of chemical compositions $\text{SiO}_2=43\sim71\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3=13\sim26\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3=5\sim14\%$, $\text{MgO}=0.4\sim1.8\%$, $\text{K}_2\text{O}=0.6\sim3.3\%$, L.O.I. (Loss of Ignition)= $4.5\sim15\%$. Moreover small amounts of Mn, Ca and P were existed in Hwangto. The mineral compositions of Hwangto were mainly consisted of quartz and feldspar. A little amount of kaolinite, chlorite, and Fe-oxides were included. The result of size analysis shows that 6Φ ($31\sim16\mu\text{m}$) and 7Φ ($16\sim8\mu\text{m}$) were dominated sizes in th sample. The concentration of organic carbon and Zeta-potential were in the range of $0.1\sim0.81\%$ (average 0.36%) and $-4.14\sim-20.65\text{mV}$ (average -13.67), respectively.

As increasing removal efficiency of *Cochlodinium polykrikoides*, contents of Al_2O_3 , Fe_2O_3 and L.O.I. in Hwangto were increased, whereas SiO_2 content was decreased. Furthermore, the amounts of clay mineral, organic carbon and small particle were high when the removal efficiency was high.

According to factor analysis used to principle component analysis, two components of factor 1 and factor 2 describe 79% of the total variance, which is related to cohesion and adsorption.

1. 서론

적조(Harmful algal blooms, red tide)란 해양에 서식하는 동·식물 플랑크톤, 원생동물 및 박테리아와 같은 미생물이 일시에 다량으로 증식되거나 집적되어 바닷물의 색을 붉게 변색시키고 해양생물에게 나쁜 영향을 미치는 현상이라고 정의할 수 있다(해양수산부, 2004). 최근 20년동안 적조 발생은 더욱 증가하는 추세에 있으며, 더욱이 다른 생물에 해를 주는 미세조류(Microalgae)들에 의한 적조발생이 두드러지게 나타나 인간의 건강과 수산자원을 위협하고 있다(임월애, 2004). 특히 한국연안에서 해마다 발생하는 적조는 *Cochlodinium polykrikoides*의 대량번식에 의한 것으로서, 주로 7~8월경 남해안의 나로도와 남해도 주변해역에서 가장 먼저 출현하여, 인근해역으로 확산되면서 1~2개월간 지속된다.

수산업식에 가장 큰 피해를 일으켰던 1995년에는 8월에서 10월까지 두 달여 동안 완도에서 삼척지역까지 10,000cells/mL이상의 고밀도 적조가 발생하여 764억원의 피해액을 냈으며, 2001년에는 84억원, 2002년에는 49억원, 2003년에는 215억원의 경제적 손실을 가져왔다(김학균 등, 1996, 국립수산과학원, 2004). 이에 적조로 인한 수산피해를 최소화하기 위해 화학약품 살포법, 초음파 및 오존처리법, 해면회수 및 침강법과 천적이용, 미생물을 이용한 구제 등의 물리, 생물학적인 방법들이 연구 되었으나 실용화 되지 못하고 있다.

현재 우리나라는 경제적이고, 친환경적 구제물질로 알려져 있는 황토(Hwangto)를 적조피해 해역에 제한하여 살포하고 있다. 이러한 황토와 적조구제에 관한 연구로는 황토입자의 물리·화학적인 응

집특성을 이용한 연구(김성재, 2000), 해수 중 자연상태의 황토입자의 침강특성을 이용한 연구(김성재, 1998), 황토 내의 철 화합물 등과 같은 광증감제에 의한 광화학적 반응을 이용한 연구(김창숙 등, 2001), 황토 구성광물 중 유효성분을 이용한 연구(김필근, 2003)등이 있다. 자연상태의 황토는 일반적으로 규소와 알루미늄 수산화 광물인 점토광물(Clay mineral)과 철산화물을 비롯하여 풍화잔류산물인 규산염 광물로 구성되어 있다(김성재, 2003). 또한 황토는 산출지역의 지질 환경과, 채취 장소의 배수와 함수율 등 지형적 특성 및 강우량 등에 따라 입자크기와 조성이 달라지며, 그 결과 적조생물 구제효율이 상당한 차이를 나타낸다.

지금까지 황토의 구체적인 물리·화학적 특성에 따른 적조생물 구제효율과의 관계성에 대한 연구가 미흡한 실정으로 본 연구에서는 전국의 주요 황토 산지별 시료에 대한 물리·화학적 특성과 적조생물 구제효율과의 관계를 파악하고자 한다. 황토의 산출지별 지질 특성을 파악하고, 각 특성에 따른 황토의 광물 및 화학조성을 분석하여, 황토의 물리·화학적 특성에 따른 적조생물 구제효율을 파악하였다. 또한 황토내의 유기 탄소와 질소 함량, Zeta전위 및 비표면적과 적조생물 구제효율과의 관계를 조사하였다.

II. 재료 및 방법

1. 연구재료

1.1. 황토

황토(Hwangto)는 학술적인 뜻으로는 “바람에 의해 운반되어 퇴적된 담황색 내지 황회색을 띠는 실트질 퇴적물”인 풍성퇴적물(Loess)을 뜻하지만, 우리나라에서는 암석이 화학적 풍화작용을 받아 변질되어 토양화된 풍화잔류토(풍화토)를 뜻한다(황진연, 1997). 최근 황토는 황토방, 황토팩, 한약재 등으로 실생활에서 건강물질로 널리 활용될 뿐만 아니라, 특히 해양환경 및 해양생태계에 영향이 적은 것으로 알려진 적조구제용으로 활용이 보편화되고 있다(김숙양 등, 2005).

풍화잔류토로서 황토(Hwangto)는 약 40~80%의 점토광물과 그 외에 석영, 장석, 각섬석, 침철석 등으로 구성된다. 황토를 구성하는 점토광물 중에는 카올리나이트, 할로이사이트, 일라이트, 몬모릴로나이트 등이며, 황토가 주로 적색을 띠는 것은 구성 광물 중 산화철 광물인 적철석(Hematite), 침철석(Goethite) 등을 함유되기 때문이다(황진연, 2000).

본 연구에 사용된 황토는 남부지역의 황토 중 구제효율별로 27종을 선택하여 모양의 종류, 화학조성, 구성광물, Zeta전위, 입도, 비표면적 등의 차이에 따른 유형별로 적조생물 구제실험에 사용하였다(Table 1).

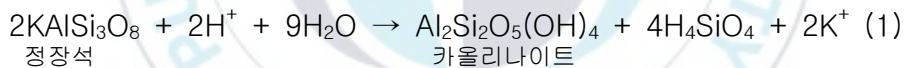
Table 1. Color and parent rocks of Hwangto on different localities

Sample	Location	Color	Parent rock
HT-1	Guenam-Myeon, Uljin	Reddish brown	Precambrian gneiss
HT-26	Jukbyen-Myeon, Uljin	Yellowish brown	
HT-27	Susaeng-Myeon, Ulju	Reddish brown	
HT-14	Susaeng-Myeon, Ulju	Brown	Cretaceous granite
HT-6	Oedong-Yeub, Gyeongju	Reddish brown	
HT-17	Yeongdeok-Yeub, Yeongdeok-Gun	Reddish brown	
HT-20	Yeongdeok-Yeub, Yeongdeok-Gun	Reddish brown	
HT-9	Cuksan-Myeon, Yeongdeok-Gun	Bright brown	
HT-24	Namjeong-Myeon, Yeongdeok-Gun	Yellowish brown	
HT-18	Dosan-Myeon, Tongyeong	Yellowish brown	Cretaceous sedimentary rock
HT-2	Onsan-Yeub, Ulju	Reddish brown	
HT-8	Yongyeon-Dong, Ulsan	Yellowish brown	
HT-10	Ungchon-Myeon, Ulju	Reddish brown	
HT-15	Onsan-Yeub, Ulju	Reddish brown	
HT-21	Jinbo-Myeon, Chungsong	Yellowish brown	
HT-22	Guyongpo-Yeub, Pohang	Yellowish brown	
HT-23	Cuksan-Myeon, Yeongdeok-Gun	Brown	Cenozoic volcanic rock
HT-7	Janggi-Myeon, Pohang	Yellowish brown	
HT-3	Jungchun-Ri, Pohang	Reddish brown	Cenozoic sedimentary rock
HT-4	Guyongpo-Yeub, Pohang	Yellowish brown	
HT-12	Chungha-Myeon, Pohang	Yellowish brown	
HT-25	Chungha-Myeon, Pohang	Yellowish brown	
HT-5	Pyunghae-Yeub, Uljin	Dark Red	
HT-11	Onyang-Yeub, Ulsan	Bright brown	
HT-13	Chunbuk-Myeon, Gyeongju	Yellowish brown	
HT-19	Chungso-Myeon, Boryeong	Brown	
HT-16	Yeongdeok-Yeub, Yeongdeok-Gun	Yellow	Granite

1.2. 풍화 작용

자연상태의 황토는 규소(Si) 및 알루미늄(Al)을 주성분으로 하는 점토광물(Clay mineral)과 철산화물 및 규산염광물로 구성되며, 풍화작용의 특성에 따라 광물조성비와 성분이 달라진다. 풍화작용에는 물리적인 파쇄작용과 화학적인 풍화, 생물학적 풍화로 이루어지며, 그 중 화학적 풍화작용은 모암의 종류, 기후, 온도, 수분량, CO₂, 유기산 등에 영향을 받으며, 이온의 해리, 물과 탄산가스의 첨가, 가수분해 및 산화, 환원 작용을 포함하게 된다.

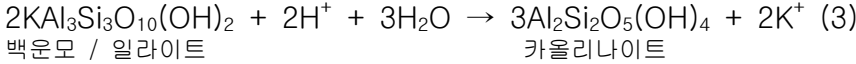
풍화과정에서 1차 광물의 분해로부터 생성되는 점토광물은 용액의 pH는 물론 용액 중에 존재하고 있는 이온종류와 농도에 좌우되며, 식(1)과 같이 정장석은 물과 반응하여 수화작용을 일으켜 1:1형 점토광물인 카올리나이트를 형성한다.



이때 이동성이 큰 K⁺이온은 정장석 내에서 모두 이탈되며 건조지역일 경우 K⁺이 잔류되어 식(2)와 같이 2:1형 점토광물인 백운모나 일라이트를 형성한다.



또한 식(3)과 같이 백운모나 일라이트가 이온이 이동하여 카올리나이트로 변하게 되기도 한다.



백운모(또는 일라이트) 및 몬모릴로나이트와 같은 2:1형 점토광물은 교환 가능한 이온이나 분자를 가지고 있기 때문에 1:1형 점토 광물인 카올리나이트보다 풍화 환경에 민감하다(추창오와 성익환 1999).

1.3. 적조생물 및 배양

한국연안에 보고된 적조생물은 규조류 13종, 라피도조류 3종 그리고 와편모조류 20여종으로 약 43종이며(김창숙 과 김학균, 1999), 이 중 *Cochlodinium polykrikoides*는 와편모조류에 속한다. 한국과 일본에서 발생하는 적조현상의 주원인이 되는 생물이며, 그 원인으로는 점액성분에 의한 어류의 호흡곤란과 질식(Lee, 1996), 유해활성산소와 관련된 산화적 반응에 따른 아가미 기능 저하(Kim *et al.*, 1999) 등이 보고되고 있다. *C. polykrikoides*는 대체로 7-8 월경 남해안의 나로도 주변해역을 중심으로 가장 먼저 출현하여, 인근해역으로 확대된다. 또한 주야 수직일주운동을 보이며, 한낮에는 대부분이 3m이내의 표층에 분포하며, 야간에는 저층으로 이동한다. 발생 수온은 20~28℃이지만 실내배양 실험결과, 25℃ 내외에서 성장이 가장 좋은 것으로 나타났으며, 염분 35 내외의 고염과 조도가 높을수록 성장률이 높다(국립수산과학원, 2002).

적조생물 *C. polykrikoides*를 실내배양하기 위하여 일반 해수를 채수하여 GF/F로 여과후 고압멸균기에서 121℃, 15분간 멸균하여 F/2배지(Table 2)를 제조한 후 초기농도 약 200cells/mL, *C. polykrikoides* 로 접종하여 온도 22℃, 조도 3000lux 이상, 광주기 12L:12D 조건으로 실내배양하였으며, 대수성장기(약 3000~5000cells/mL)에 연쇄 군체를 잘 형성한 *C. polykrikoides*를 구제효율 실내실험에 사용하였다(Figure 1).

Table 2. Constituents of Culture Solution for *Cochlodinium polykrikoides* (Guillard and Ryther, 1962)

	Materials	Concentration
A	NaNO ₃	75mg/L
B	Na ₂ H ₂ PO ₄ · H ₂ O	5mg/L
C	Na ₂ · EDTA	4.36mg/L
	FeCl ₃ · 6H ₂ O	3.15mg/L
D	MnCl ₂ · 4H ₂ O	0.18mg/L
	CoCl ₂ · 6H ₂ O	0.01mg/L
	CuSO ₄ · 5H ₂ O	0.01mg/L
	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	0.022mg/L
	Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	0.006mg/L
E	B ₁₂	0.5μg/L
	Biotin	0.5μg/L
	Thiamine · HCl	0.1mg/L

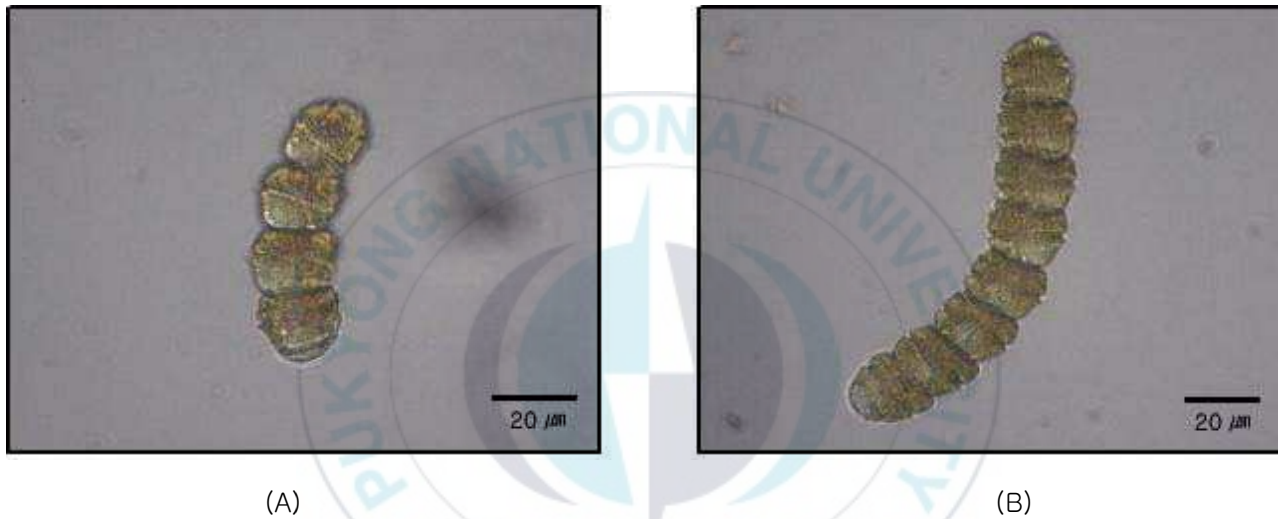


Figure 1. Light micrographs of *Cochlodinium polykrikoides* living cell in culture (A: 4 cells B: 8 cells).

2. 연구방법

2.1. 적조생물의 구제율 실험

적조생물 구제효율 실내실험은 F/2배지에 실내 배양한 *C. polykrikoides*에 산지별 황토를 10g/L 기준으로 투여하여 0, 10, 30, 60분의 4구간별 실험군과 대조군을 분취하였으며 적조생물 분취 시 *C. polykrikoides* 적조의 주광성에 의한 응집하는 특성을 고려하여 유리막대로 저어 분산시킨 후 실험하였다. 구제효과는 광학 현미경에서 생존한 적조생물 개체수를 4회 이상 계수하여 평균값(백분율)을 표시하였다.

$$\text{적조생물 구제율(\%)} = \left(1 - \frac{\text{실험군생존개체수}}{\text{대조군개체수}} \right) \times 100$$

2.2. 입도 분석

산지별 황토의 입도차이에 따른 적조 구제효율의 관계를 조사하였다. 입도분석은 황토시료 10g을 250mL 비이커에 담고 과산화수소(H₂O₂)를 이용하여 유기물을 제거하였고, 증류수로 여러 번 세척하여 용해성 염분을 제거하였다. 전처리된 황토시료는 0φ의 표준체(Sieve)를 사용하여, 1mm이상의 입자는 습식 체분석을 하고, 그 이하의 입자들은 광회절 입도분석장치(HELOS/QUIXEL, Sympatec GmbH)를 이용하여 최하 2.0μm 까지 분석하였다.

2.3. X-선 형광 분석

산지별 황토시료의 화학조성을 알아보기 위해서 X-선 형광 분석을 실시하였다. 황토시료를 분쇄하여 200mesh(75 μ m)이하로 만든 후 0.2~2g의 시료와 10~30mg의 용융제를 혼합하여 900~1000 $^{\circ}$ C에서 녹인 후 유리디스크(glass disk)에 담고 냉각시켜 유리구(glass bead)를 만들어 측정하였다. X-선 형광 분석기는 황토시료의 화학조성을 산화물형태로 출력하며, 측정원리는 X-선에 의해 여기된 각각의 원소들에서 발생되어지는 2차 X-선(형광 X-선)을 분광시켜 검출되는 X-선의 파장과 강도에 따라 원소의 정성과 정량분석이 가능하다. 사용기기는 X-선 형광분석기(XRF-1700, SHIMADZU) 전압 40kV, 전류 95mA의 조건으로 분석하였다.

2.4. X-선 회절 분석

산지별 황토의 점토광물 조성과 적조생물 구제효율과의 관계를 파악하기 위해서 X-선 회절 분석을 실시하였다. 황토를 아케이트 물탈을 이용하여 분말화하여 사용하였다. 점토광물의 동정을 위하여 점토입자크기(2 μ m 이하)만을 분리하여, 약품처리와 가열처리를 하였다. 에틸렌글리콜을 처리하여 팽창성 광물 함유여부를 알아보고, 가열처리(550 $^{\circ}$ C)를 실시하여 카올린광물의 함유여부를 측정하였다. 사용기기는 X-선 회절분석기(Geigerflex 2301, Rigaku) Cu-K α 선과 Ni-filter를 이용하였고, 측정조건은 전압 30kV, 전류 15mA, Scanspeed 2 $^{\circ}$ 2 θ /min 로 하였다.

2.5. 원소 분석

황토내의 유기물질의 함량과 적조 구제효율과 관계를 알아보기 위해서 CHN Analyzer(FlashEA1112, ThermoQuest)를 이용하여 탄소, 질소의 함량을 측정하였다. 황토시료를 1N HCl로 전처리하였고, 900℃ 이상에서 산소에 연소되어 생성되는 기체에 환원제를 이용, 헬륨칼럼에서 분리하여 열전도도 검출기(TCD)로 측정하였다.

2.6. Zeta전위 측정

일반적으로 콜로이드입자 등의 표면전위는 그 자체의 측정이 어렵기 때문에, 표면전위에 관한 정보로써 주로 전기영동실험에 의해 구해진 Zeta전위로 논의된다. Zeta전위는 대전된 콜로이드 입자가 분산되어 있는 계에 외부로부터 전기장을 걸면 입자가 전극을 향하여 영동(이동)하고, 그 속도는 입자의 전하에 비례하기 때문에 그 입자의 영동속도를 측정함으로써 Zeta 전위를 구할 수 있다(전기영동산란측정법). Zeta전위는 콜로이드입자의 분산안정성의 지표로서 이용되고 있다. 입자의 Zeta전위의 절대값이 증가하면, 입자간의 반발력이 강해져서 입자의 안정성은 높아지고, 반대로 Zeta전위의 절대값이 0에 가까우면 입자는 불안정해지며, 응집하기 쉬워진다. 황토를 분말화하여 해수(pH 8)를 용매로 이용하였고, Zeta전위측정기(ELS-8000, OTSUKA Electronic) 조건은 해수내의 높은 염류 농도(Na^{2+} , Mg^{2+})때문에 전압을 다소 낮게 장치하여 측정하였다.

2.7. 비표면적 측정

비표면적은 단위중량에 대한 표면적의 크기로 전기력이 입자의 거동에 미치는 영향의 크기를 알아보는데 좋은 척도가 된다. 황토 입자의 비표면적은 입자의 크기, 형상 및 표면 상태에 따라 다르게 나타나며, 입자의 크기가 작고 형상이 편평할수록 비표면적은 크게 나타난다. 황토입자의 비표면적이 증가하면 계면활동이 활발해져 흡수성과 콜로이드적 성질이 현저히 증가한다. 측정방법은 황토입자에 반응하지 않는 질소를 황토시료 표면에 흡착시키고 흡착된 질소의 양을 측정함으로써 비표면적(m^2/g)을 측정하였다. 일반적으로 비표면적이 $25\text{m}^2/\text{g}$ 이상일 경우 점토입자의 물리·화학적 성질에 영향이 있다고 알려져 있으며, Surface Area & Pore Size Analyzer (Autosorb-1, QUANTACHROME)를 이용하여 분석하였다.

2.8. 요인분석(Factor analysis)

요인분석은 많은 변수들을 유사한 항목들끼리 묶어 적은수의 요인으로 축소시키는 통계학적 분석방법이다(Krzysztof and Danuta, 2003). 적조생물구제효율에 관여하는 황토의 물리·화학적 특성들에 대해 통계프로그램(SPSS 12.0KO for windows)을 이용하여 주성분 분석(Principle Component Analysis, PCA)기법을 통한 요인분석을 실시하였다.

Ⅲ. 결과 및 토의

1. 결과

1.1. 적조생물의 구제율

실내 배양한 적조생물에 10g/L 농도의 황토를 투여하여 실험한 결과(Table 3), HT-1~10의 황토의 경우 투여 10분경과 후 87~99%, 30분경과 후 90~99%의 높은 구제효율을 보여주었다. 특히 HT-1, HT-3과 HT-6의 황토는 투여 즉시부터 90~97%의 높은 효율을 보였다. HT-11~17의 황토는 10분후의 구제효율은 62~74%, 30분후 63~81%의 영역을 나타내었으며, HT-14의 경우 60분 경과시에 최고 89%의 구제효율을 보였다. HT-18~27의 황토는 10분경과시에 60% 미만의 구제효율을 나타내었으며, 30분과 60분 경과 시에도 64% 미만으로 전체 황토시료 중에서 전반적으로 낮은 적조생물 구제효율을 보였다. 실험에 이용된 황토의 색상과 구제효율을 비교한 결과, 상대적으로 적색 정도가 강한 황토의 적조생물구제효율이 높아지는 경향을 보였다(Table 1).

황토에 특성에 따른 구제효율의 차이를 알아 보기위해 적조생물 구제효율을 80%이상(HT-1~10)(A), 80~60%(HT-11~17)(B), 60%미만(HT-18~27)(C)으로 구분하여 황토의 입자크기, 화학조성, Zeta전위 등의 물리·화학적 특성을 비교하였다(Table 4).

Table 3. Removal efficiency of Hwangto (unit : %)

Sample	Elapsed Time (min.)			
	0	10	30	60
HT-1	97	98	98	99
HT-2	76	98	99	99
HT-3	94	97	99	100
HT-4	88	95	96	97
HT-5	79	94	95	96
HT-6	90	94	95	95
HT-7	83	89	92	93
HT-8	61	88	90	91
HT-9	83	87	92	94
HT-10	77	87	96	97
HT-11	66	74	81	82
HT-12	61	71	71	76
HT-13	62	67	83	86
HT-14	52	67	80	89
HT-15	61	67	78	83
HT-16	50	63	78	85
HT-17	39	62	63	70
HT-18	55	58	54	64
HT-19	51	56	57	63
HT-20	51	53	53	58
HT-21	33	51	52	56
HT-22	42	46	48	59
HT-23	26	42	48	50
HT-24	29	40	47	53
HT-25	17	40	43	49
HT-26	30	37	46	46
HT-27	22	30	34	35

Table 4. Removal efficiency by properties of Hwangto
(average)

Properties	Removal efficiency(%)		
	A (>80)	B (80 ~ 60)	C (<60)
Sand(%)	17.23 ~ 3.67 (9.97)	43.88 ~ 6.26 (18.80)	57.97 ~ 8.83 (25.40)
Silt(%)	80.83 ~ 69.95 (76.42)	77.60 ~ 48.79 (69.46)	79.00 ~ 38.45 (63.24)
Clay(%)	17.64 ~ 9.30 (13.62)	16.57 ~ 7.34 (11.74)	16.52 ~ 3.58 (11.36)
SiO ₂ (%)	60.78 ~ 42.56 (50.28)	65.55 ~ 42.39 (57.37)	70.6 ~ 51.19 (59.89)
Al ₂ O ₃ (%)	25.25 ~ 17.44 (21.62)	26.08 ~ 16.36 (19.40)	21.1 ~ 12.97 (17.80)
Fe ₂ O ₃ (%)	13.73 ~ 7.47 (10.36)	13.88 ~ 5.15 (7.61)	10.49 ~ 1.06 (6.65)
C content(%)	0.81 ~ 0.23 (0.50)	0.44 ~ 0.20 (0.30)	0.58 ~ 0.11 (0.27)
Zeta-potential (mV)	-4.14 ~ -15.23 (-9.98)	-10.50 ~ -16.73 (-13.82)	-12.19 ~ -20.65 (-16.61)

1.2. 입도

구제실험에 사용된 황토의 입도 분석결과 모래(sand), 실트(silt), 점토(clay)입자의 비율은 각각 74.7~3.7%(평균 20.0%), 80.8~20.9%(평균 68.0%), 17.6~3.6%(평균 12.0%) 범위이며, 실트의 함량이 가장 높게 나타났다. 그리고 평균입도분포도에서도 6 Φ (31~16 μ m)와 7 Φ (16~8 μ m)부분의 실트입자가 가장 많은 부분을 차지하였다(Figure 2). 황진연(2000)의 결과에 비해서는 전반적으로 모래, 실트의 함량이 높았으며, 점토입자의 함량은 낮았다.

황토입자의 크기가 63 μ m이하의 실트입자가 평균함량이 80% 이상이고, 일부 황토에서는 90% 이상을 차지하였다. 적조생물구제효율이 80% 이상인 황토의 경우 모래, 실트, 점토의 평균함량이 10.00%, 76.4%, 13.6%이며, 60% 미만인 황토의 경우 25.4%, 63.2%, 11.4%의 함량을 보였다. 실험에 사용된 황토는 모래함량이 낮고, 실트와 점토의 함량이 높을수록 적조생물구제효율이 높음을 알 수 있었다(Table 4).

1.3. 황토의 성분조성 및 광물 조성

산지별 황토시료의 성분조성은 SiO₂ 42.39~70.60%, Al₂O₃ 12.97~26.08%, Fe₂O₃ 1.06~13.88%, MgO 0.43~1.77%, K₂O 0.58~3.33%, L.O.I.(작열감량) 5.36~14.82%의 범위였고, Mn, Ca, P 등은 미량 포함되어 있었다. 적조생물구제효율이 높은 HT-2 황토의 경우 SiO₂ 47.77%, Al₂O₃ 22.37%, Fe₂O₃ 11.09%이었고, 적조생물구제효율이 낮은 HT-23 황토의 경우 SiO₂ 70.60%,

Al_2O_3 12.97%, Fe_2O_3 4.89%로서 적조생물구제효율이 높을수록 규소의 함량은 적고, 알루미늄, 철의 함량은 상대적으로 많이 함유되어 있다. Fe_2O_3 의 함량이 많은 HT-15가 상대적으로 적은 HT-24 황토 보다 적색정도가 강했다(Table 5). 이는 산화철 광물의 함량이 색상에 관여하고 있음을 시사한다.

또한 적조생물 구제효율이 A(>80%), B(80~60%), C(<60%)의 범위인 황토의 화학조성 중 SiO_2 의 함량은 50.28%, 57.34%, 59.87%의 함량으로 적조생물 구제효율이 높을수록 SiO_2 의 함량은 적었다. Al_2O_3 의 경우 21.61%, 19.4%, 17.8%이며, Fe_2O_3 의 경우 10.36%, 7.61%, 6.65%로 적조생물 구제효율이 높을수록 함량이 많았다. 적열감량의 경우에도 13.05%, 10.84%, 9.56%로 적조생물 구제효율이 높을수록 높은 함량을 보였다(Table 4).

광물 조성은 모든 황토에서 석영과 장석이 나타났고, 카올린광물, 녹니석, 철 산화광물 등이 포함되었다. 적조생물 구제효율이 고, 중, 저 인 3개 시료 HT-3, HT-10와 HT-27의 XRD분석 결과, HT-3과 HT-10의 황토시료는 가열 처리 시 카올린광물에 해당하는 피크(12°)가 사라짐으로 카올린광물이 있는 것으로 나타났다. HT-27 황토시료는 가열 처리 시 8.5° 부근에서 피크가 증가하는 것으로 보아 녹니석을 포함하는 것으로 판단되었다(Table 6). HT-3과 HT-10은 석영 외에 카올린광물이 가장 많이 산출되었고(Figure 3, 4), HT-27은 석영과 카올린광물과 녹니석으로 구성되었다(Figure 5).

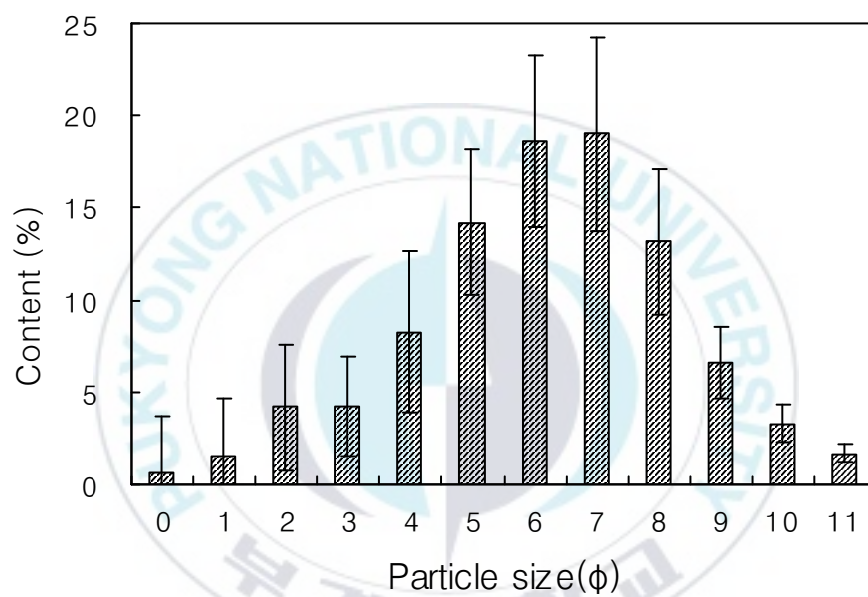


Figure 2. Distribution chart of Hwangto for particle size (φ).

Table 5. Chemical composition of Hwangto on different localities (unit: wt. %)

<i>Sample</i>	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>TiO₂</i>	<i>MgO</i>	<i>K₂O</i>	<i>LOI</i>	<i>MnO</i>	<i>CaO</i>	<i>Na₂O</i>	<i>P₂O₅</i>	<i>Total</i>
HT-1	48.36	19.32	13.73	1.43	1.04	2.63	12.15	0.17	0.13	0.32	0.07	99.35
HT-2	47.77	22.37	11.09	1.47	0.76	0.84	14.41	0.11	0.16	0.30	0.08	99.35
HT-3	49.08	23.61	9.26	0.95	0.81	1.15	13.73	0.07	0.10	0.27	0.06	99.08
HT-4	50.54	24.31	9.54	0.98	0.83	1.19	13.73	0.07	0.11	0.27	0.06	99.08
HT-5	43.58	20.98	13.55	0.95	1.24	2.12	14.52	0.79	0.88	0.31	0.24	99.16
HT-6	48.30	23.95	8.87	0.83	0.77	1.13	14.82	0.04	0.10	0.24	0.05	99.10
HT-7	54.83	19.81	8.54	1.06	0.78	1.31	12.53	0.06	0.14	0.37	0.11	99.53
HT-8	57.04	19.13	7.95	0.81	0.93	1.76	11.01	0.13	0.30	0.38	0.06	99.49
HT-9	60.78	17.44	7.47	0.93	0.74	2.18	9.13	0.06	0.17	0.38	0.17	99.44
HT-10	42.56	25.25	13.62	1.55	0.70	0.71	14.46	0.11	0.21	0.30	0.08	99.54
HT-11	61.01	18.61	5.95	0.55	0.43	1.60	10.75	0.07	0.15	0.26	0.13	99.51
HT-12	65.55	16.36	5.15	0.67	0.63	1.88	8.87	0.03	0.11	0.42	0.03	99.70
HT-13	63.56	16.80	6.23	0.89	0.64	1.60	10.45	0.06	0.18	0.39	0.03	99.75
HT-14	62.70	16.58	6.23	0.89	0.64	1.60	10.45	0.06	0.18	0.39	0.03	99.75
HT-15	42.39	26.08	13.88	1.35	0.65	0.58	14.02	0.12	0.15	0.33	0.06	99.61
HT-16	58.01	17.56	6.26	0.96	1.75	2.16	6.91	0.06	1.85	3.51	0.09	99.13
HT-17	48.13	23.80	9.60	0.95	1.00	0.86	14.42	0.08	0.16	0.30	0.04	99.35
HT-18	59.92	18.20	7.34	0.88	0.60	1.74	10.31	0.14	0.16	0.26	0.09	99.64
HT-19	62.65	15.84	7.50	1.06	0.87	2.44	8.25	0.09	0.19	0.31	0.07	99.28
HT-20	55.21	20.65	8.55	0.79	0.87	2.03	10.76	0.03	0.21	0.50	0.04	99.64
HT-21	60.24	18.50	6.41	0.84	0.71	1.71	10.26	0.05	0.16	0.36	0.05	99.29
HT-22	51.19	20.76	10.49	1.29	1.77	1.02	12.00	0.17	0.17	0.56	0.09	99.53
HT-23	70.60	12.97	4.89	0.71	0.81	2.16	5.36	0.06	0.33	1.72	0.05	99.66
HT-24	59.97	17.09	1.06	6.78	1.15	2.05	8.51	0.09	0.82	1.87	0.04	99.44
HT-25	60.24	17.65	6.63	0.88	0.79	1.35	11.17	0.05	0.32	0.38	0.07	99.52
HT-26	58.43	21.10	8.74	0.96	0.88	1.87	6.33	0.05	0.32	0.33	0.08	99.09
HT-27	60.41	15.19	4.87	0.61	0.97	3.33	12.66	0.03	0.07	0.25	0.04	98.43

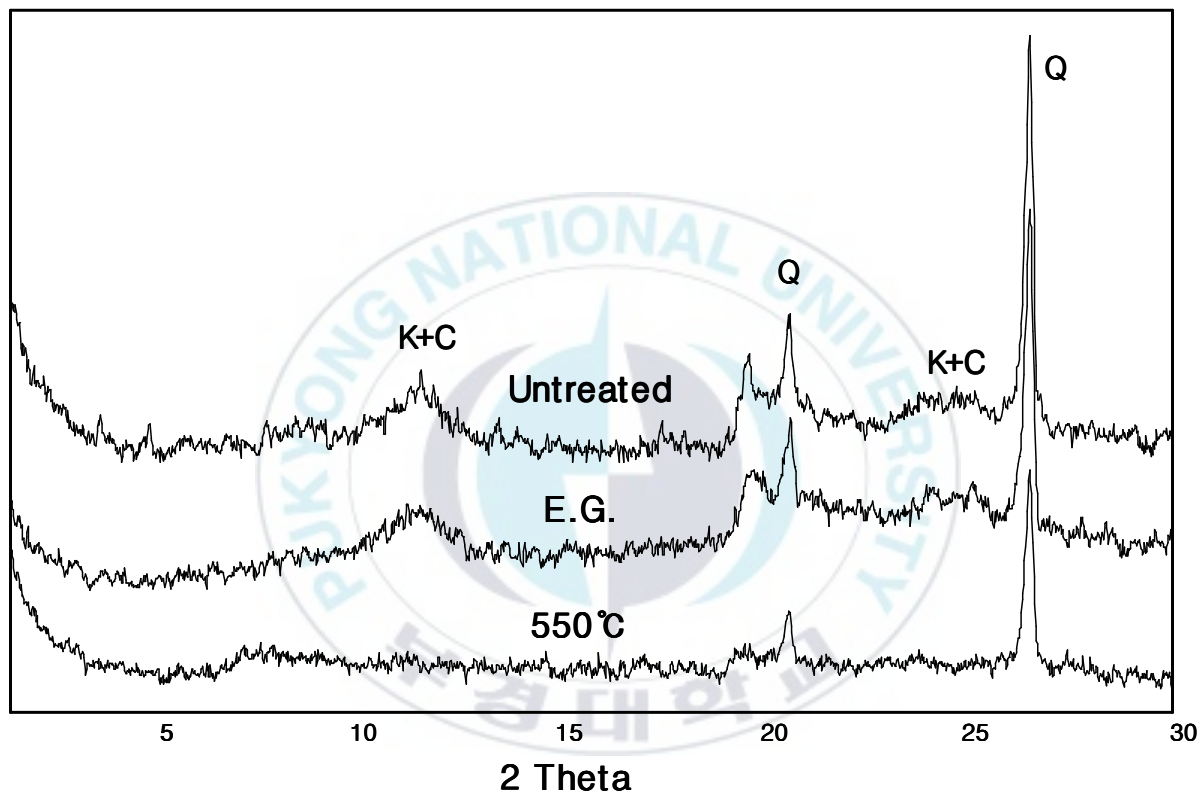


Figure 3. X-ray diffraction patterns after various treatments of Hwangto(HT-3).

E.G.: Treated by ethylene glycol, Q: Quartz, K: Kaolinite, C: Chlorite.

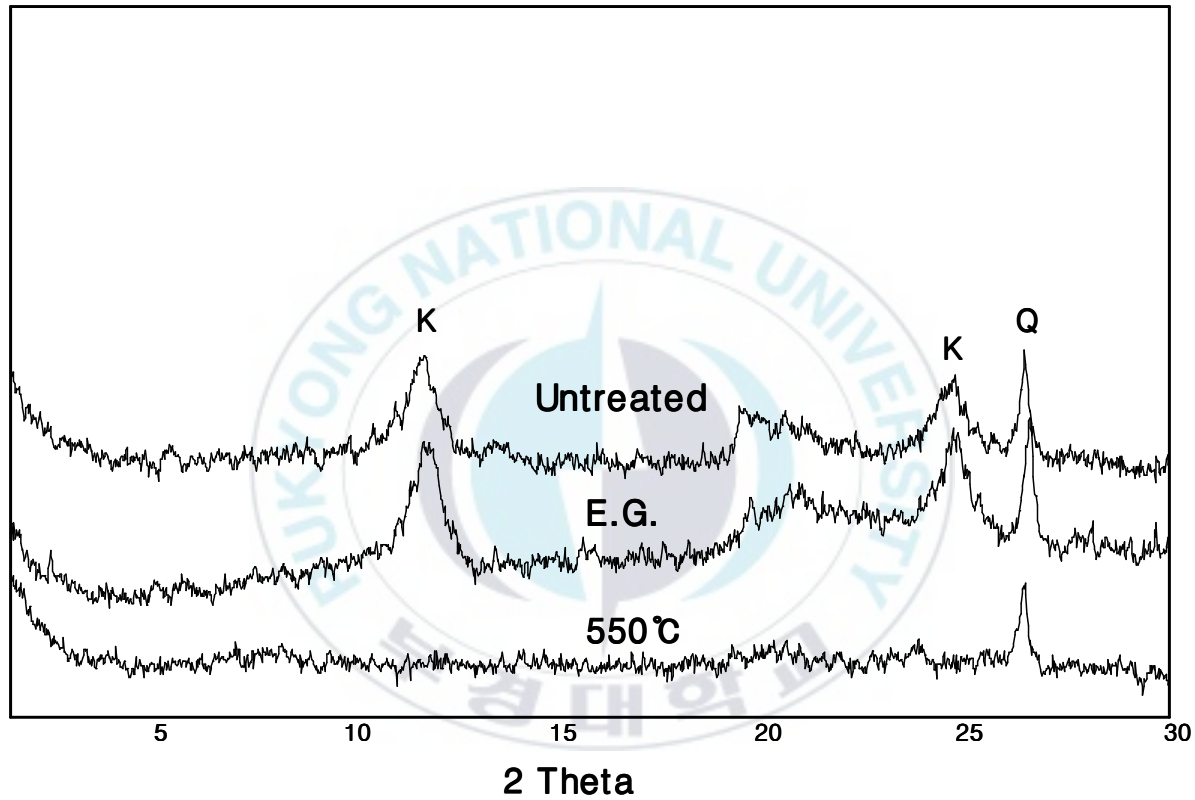


Figure 4. X-ray diffraction patterns after various treatments of Hwangto(HT-10).

E.G.: Treated by ethylene glycol, Q: Quartz, K: Kaolinite.

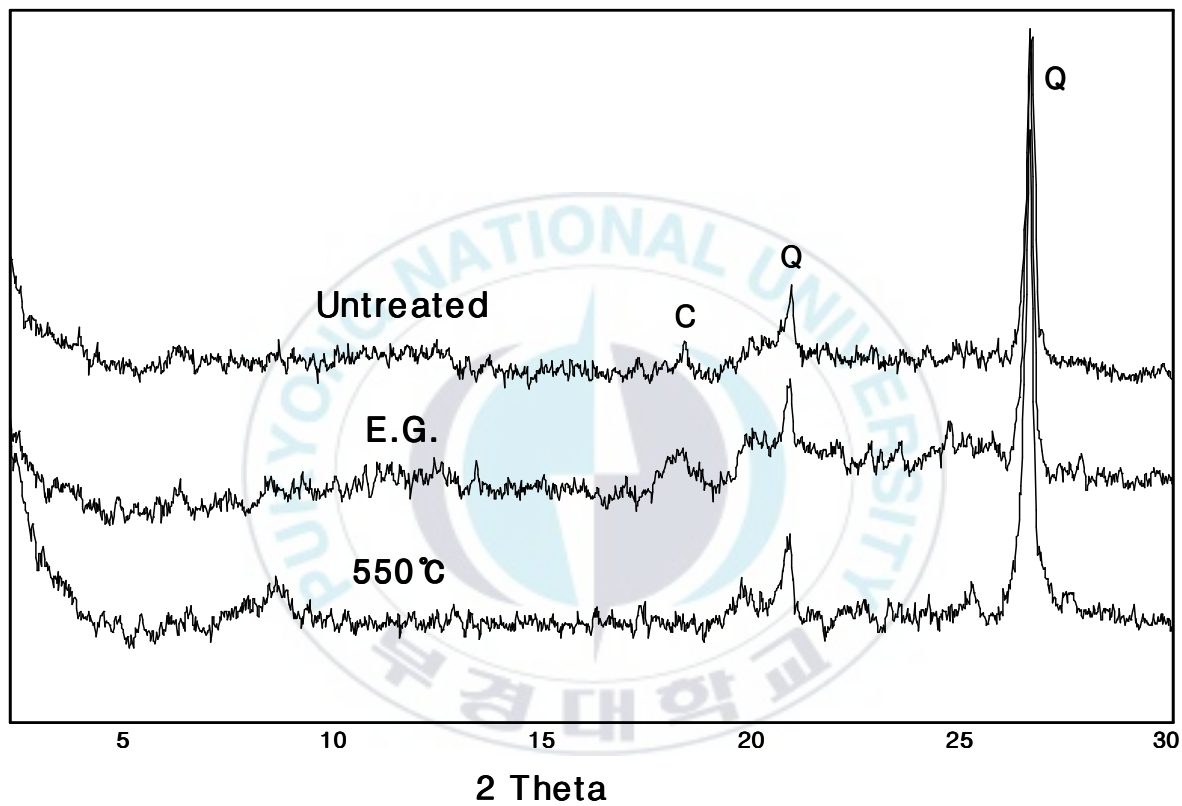
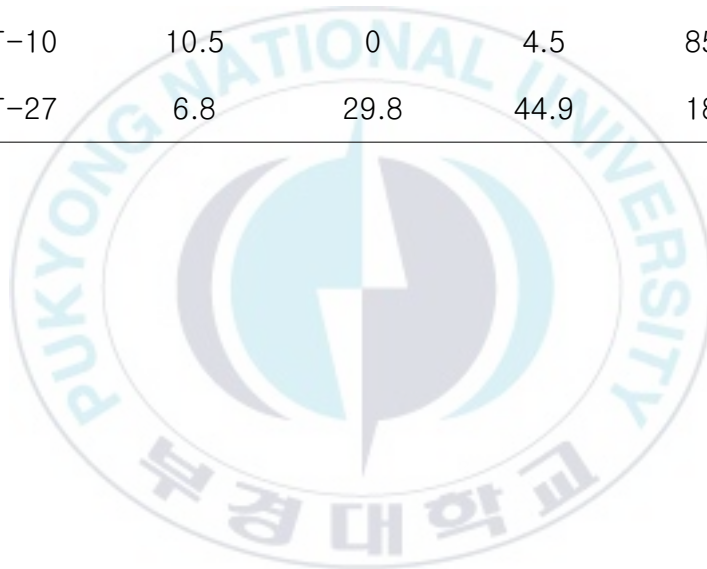


Figure 5. X-ray diffraction patterns after various treatments of Hwangto(HT-27).

E.G.: Treated by ethylene glycol, Q: Quartz, C: Chlorite.

Table 6. Major mineral contents of selected Hwangto (unit : wt. %)

Sample no.	Quartz	Feldspar	Chlorite	Kaolinite
HT-3	25.7	5.6	8.8	59.9
HT-10	10.5	0	4.5	85.0
HT-27	6.8	29.8	44.9	18.5



1.4. 유기탄소와 질소 함량

CHN 원소분석기를 이용하여 유기탄소와 질소를 측정한 결과 질소는 거의 검출되지 않았으며, 유기탄소는 0.11~0.81% (평균 0.36%)의 범위를 나타냈다(Table 7). 이는 심정희 등(1997)이 조사한 연안 가두리양식장 퇴적물의 유기탄소 함량 3~3.5%, 김기현 등(2000)이 낙동강 하구역에서 조사한 1~13.7% 보다 극히 낮은 함량이었다. 또한 강창근 등(1993)이 한국연안해역에서 조사한 0.03~5.41%(평균 1.08%)와 가장 낮은 함량을 보여준 천수만의 평균 0.74%보다 낮았다.

적조생물 구제효율이 높은 황토시료의 유기탄소 함량이 대체로 높게 나타났다. 적조생물 구제효율이 A(>80), B(80~60), C(<60)의 범위인 유기탄소 함량은 0.51%, 0.30%, 0.27%로서, 적조생물 구제효율이 높을수록 유기탄소함량이 많아짐을 알 수 있었다(Table 4).

1.5. Zeta전위

해수(pH8)를 용매로 이용하여 Zeta전위를 측정한 결과 -4.14~-20.65mV (평균 -13.67mV)범위로 측정되었으며(Table 7), 실험에 사용한 황토시료는 전체적으로 음(-)의 Zeta전위 값을 나타냈다.

적조생물 구제효율의 범위가 A(>80), B(80~60), C(<60)인 Zeta전위 값은 평균 -9.98mV, -13.82mV, -16.61mV 이다. 적조생물 구제효율이 높은 황토일수록 Zeta전위 값이 0에 가까운 값을 나타내고 있으며(Table 4), 이에 따라 응집능력이 상대적으로 크게 작용하는 것을 알 수 있었다.

1.6 비표면적

황토의 비표면적을 측정한 결과 $16.86\sim72.99\text{m}^2/\text{g}$ (평균 $46.60\text{m}^2/\text{g}$)범위로 측정되었으며(Table 7), 총 10개 황토시료 중 9개의 황토시료가 $25\text{m}^2/\text{g}$ 보다 높아 점토입자의 물리·화학적 성질에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 황토의 비표면적과 적조생물 구제효율과의 관계에 뚜렷한 경향을 보이지 않는 것은 분석시료 개수와 입도분포에 의한 비 표면적 값의 변화 때문인 것으로 추측된다.



Table 7. Carbon contents, Zeta-potential value and specific surface of Hwangto

Sample no.	C(%)	Zeta-potential (mV)	Specific surface(m ² /g)
HT-1	0.27	-4.94	n.a.
HT-2	0.80	-13.59	37.67
HT-3	0.74	-15.33	52.25
HT-4	0.61	-6.81	41.60
HT-5	0.45	-4.14	72.99
HT-6	0.81	-5.46	70.77
HT-7	0.41	-10.21	n.a.
HT-8	0.31	-15.23	n.a.
HT-9	0.44	-14.53	n.a.
HT-10	0.23	-14.89	n.a.
HT-11	0.23	-13.77	n.a.
HT-12	0.20	-10.86	n.a.
HT-13	0.27	-14.37	n.a.
HT-14	0.44	-14.83	n.a.
HT-15	n.d.	-10.5	n.a.
HT-16	0.39	-16.73	n.a.
HT-17	0.28	-15.7	n.a.
HT-18	0.18	-17.28	n.a.
HT-19	0.58	-16.39	n.a.
HT-20	0.35	-17.34	n.a.
HT-21	0.17	-14.69	n.a.
HT-22	0.49	-20.65	35.54
HT-23	0.26	-12.19	16.86
HT-24	0.18	-18.26	37.71
HT-25	0.15	-15.39	36.73
HT-26	0.11	-20.52	n.a.
HT-27	0.19	-13.42	63.89

n.d.: not detected, n.a.: not analyzed

2. 토의

황토는 규소, 알루미늄 등이 이루어진 점토광물과 산화철광물 및 미량금속 등으로 구성되어 있으며, 점토광물 함량은 40~80% 이상을 차지한다. 이러한 황토 내에 존재하는 점토광물의 특성에 따라 가소성, 흡착성, 흡수 및 탈수성, 현탁성, 촉매성, 이온교환성, 팽윤성 등의 물리·화학적 특성을 가진다(황진연, 2000). 황토에 의한 적조 구제효율은 30~98%로 다양한 차이를 보이며, 황토입자크기, 광물과 화학조성, Zeta전위, 비표면적 등의 특성에 의해 황토입자가 분산, 응집, 침강, 등의 방법으로 적조생물을 구제하는 것으로 생각된다.

황토시료의 적조생물 구제효율과 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , L.O.I. 함량의 상관성을 조사하였다(Figure 6, 7, 8, 9). 황토의 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , L.O.I.와 적조생물 구제효율과의 상관성(r)은 각각 -0.552, 0.503, 0.560, 0.567 이며, 적조생물 구제효율과 유의확률이 $P < 0.01$ 수준으로 유의한 상호관계를 가지는 것으로 나타났다. SiO_2 와 적조생물 구제효율과의 상관성은 부(-)의 상관성을 가지는 반면, Al_2O_3 , Fe_2O_3 와 L.O.I. 등은 정(+)의 상관성을 보였다.

황토시료 HT-3, 10, 27 중 카올리나이트의 함량은 각각 59.9%, 85%, 18.5%이며, 적조생물 구제효율은 97%, 87%, 30%이다. 대체로 카올리나이트의 함량이 많으면 적조생물 구제효율이 높아지는 경향을 보였다.

즉, 철 산화광물, 점토광물 및 알루미늄 함량이 높을수록 적조생물 구제효율이 높음을 알 수 있었다.

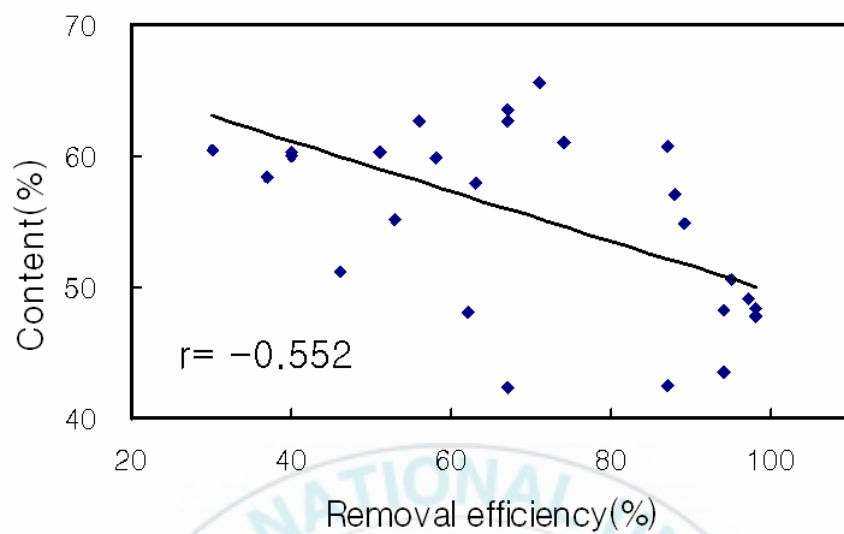


Figure 6. Correlation between content of SiO₂ and removal efficiency.

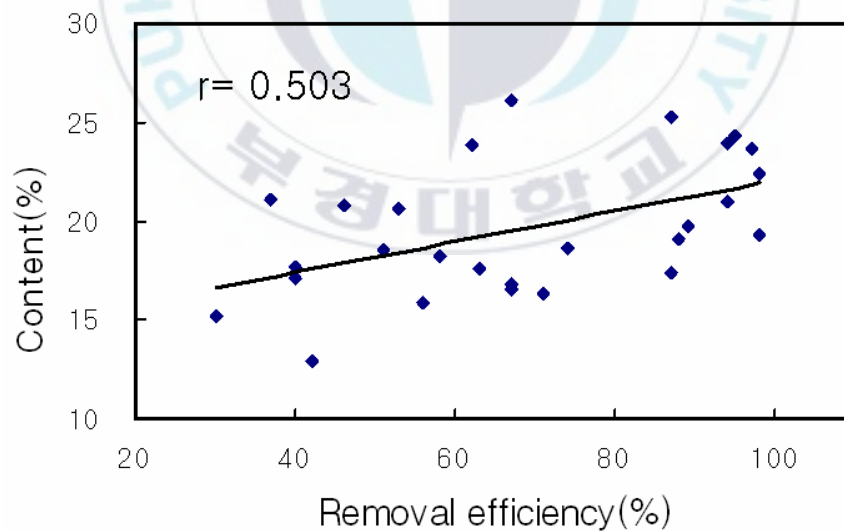


Figure 7. Correlation between content of Al₂O₃ and removal efficiency.

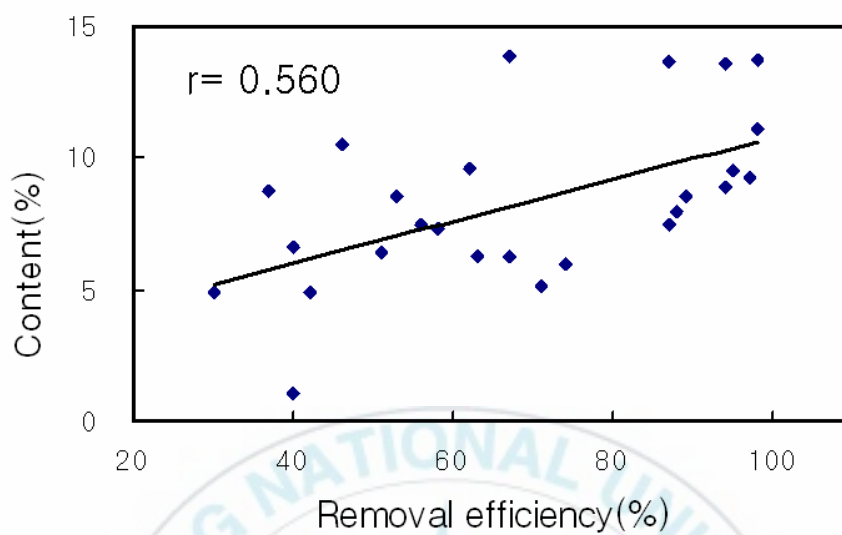


Figure 8. Correlation between content of Fe_2O_3 and removal efficiency.

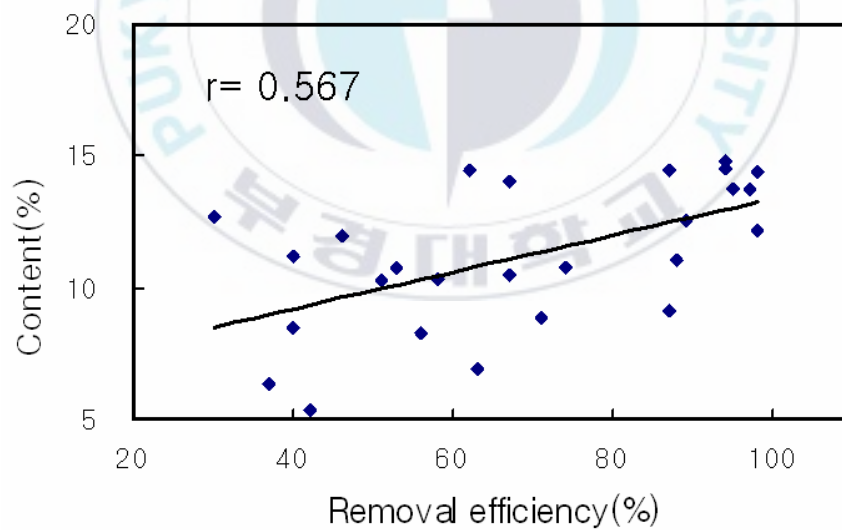


Figure 9. Correlation between content of L.O.I. and removal efficiency.

점토광물의 경우 분석시료의 수가 적어 일반화된 값을 추론하기 어려우며, 추후 점토광물의 함량과 적조생물 구제효율에 대한 자세한 연구가 필요할 것으로 생각된다.

황토의 입자크기(모래, 실트, 점토, 실트이하)와 적조생물 구제효율의 상관성(r)은 각각 -0.468 , 0.492 , 0.305 , 0.468 이었다. 모래, 실트와 실트이하는 유의확률 $P < 0.05$ 수준으로 유의한 상호관계를 나타내었으나, 점토는 통계적으로 유의하지 못한 값을 나타내었다(Figure 10, 11, 12, 13). 모래는 적조생물 구제효율과는 부(-)의 상관성을 보이며, 실트와 실트이하는 정(+)의 상관성을 나타내었다. 윤성종 등(1998)은 황토의 입자크기에 따라 적조생물 구제효율이 차이를 보이고, $50\mu\text{m}$ 이하로 분쇄할 경우 적조생물 구제효율이 자연황토에 비하여 다소 높았다고 보고하였다. 적조생물 구제효율이 높은 HT-1~6의 황토시료는 $63\mu\text{m}$ 이하 크기의 입자함량이 평균 89.9% 이며, 적조생물 구제효율이 낮은 HT-22~27의 경우 평균 75.2% 로써, 크기가 작은 입자가 많을수록 적조생물 구제효율이 높았다. 김성재(1998)는 황토가 효율적으로 적조를 제거하기 위해서는 황토입자가 적조생물입자로 이동하여 충분한 충돌과 화학적 흡착반응을 일으키는 것이 필수적인 메커니즘이며, 크기가 작을수록 부유 분산되어 쉽게 적조생물과 충돌, 응집, 침강할 수 있다고 보고하였다. 그러므로 황토입자의 크기가 작을수록 응집과 흡착이 일어날 수 있는 표면적이 커지기 때문에 적조생물 구제효율이 증가하는 것으로 생각된다.

적조생물 구제효율과 유기탄소 함량의 상관성(r)은 0.603 으로 유의확률 $P < 0.01$ 수준으로 유의한 상호관계를 보였다(Figure 14). 유기탄소는 금속 원소 및 오염물질 등의 흡착과 거동에 중요한 역

할을 하는 것으로 보고되고 있다(Balkis and Cagatay, 2001; Park *et al.*, 1997). 유기탄소함량과 적조생물 구제효율 간에는 정(+)의 상관성을 나타냈으며, 유기탄소의 함량이 높을수록 적조생물 구제효율이 높은 것은 유기물질에 의한 흡착과 연관된다고 생각된다.

Zeta전위는 입자의 표면전위를 대변하는 것으로 상호간의 응집, 흡착능력을 인지하는 수단으로 사용되며, Zeta전위의 절대 값이 0에 가까운 값일수록 상호간의 작용하는 힘이 약해져 응집하기 쉬워지고, 입자들 사이에 응집반응이 일어날 수 있는 환경이 보다 용이하게 생성될 수 있다(Lee *et al.*, 2006). 적조생물 구제효율이 높은 황토일수록 Zeta전위의 절대값이 보다 0에 가까운 값을 나타냈으며, 전반적으로 Zeta전위의 절대값이 낮은 황토시료가 적조생물 구제효율이 높은 경향을 보였다(Figure 15). Zeta전위와 적조생물 구제효율과의 상관성(r)은 0.685로 유의확률 $P < 0.01$ 수준에서 유의한 상호관계를 나타내었다. 식물플랑크톤은 pH 8이상에서 응집하기 쉬운 형태로 변화하였고(Taki Kazuo 등, 2002), 정수처리 시 조류입자의 응집제거에 있어서 Zeta전위의 조절이 중요한 변수로서, 응집반응에 관여하는 것으로 보고되었다(최도영 등, 2005). 이는 해수(pH 8)에서의 황토와 적조생물이 반응을 할 때 Zeta전위의 영향으로 응집반응이 쉽게 일어날 수 있음을 시사하고, 황토의 Zeta전위를 높이는 처리를 할 경우 적조생물 구제효율이 보다 높아 질수 있을 것으로 생각된다.

황토의 입도, 유기탄소함량, Zeta전위, 적조생물 구제효율, 화학조성 등에 대한 주성분 분석(Principle Component Analysis, PCA) 기법을 이용한 요인분석(Factor analysis)을 실시한 결과, 총 분산의 79%를 설명하는 2개의 요인을 도출하였다(Table 8).

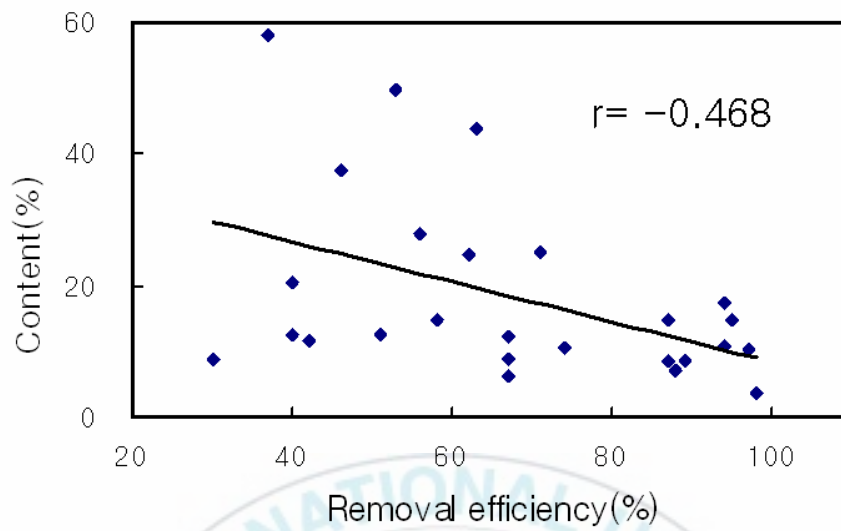


Figure 10. Correlation between content of sand size and removal efficiency.

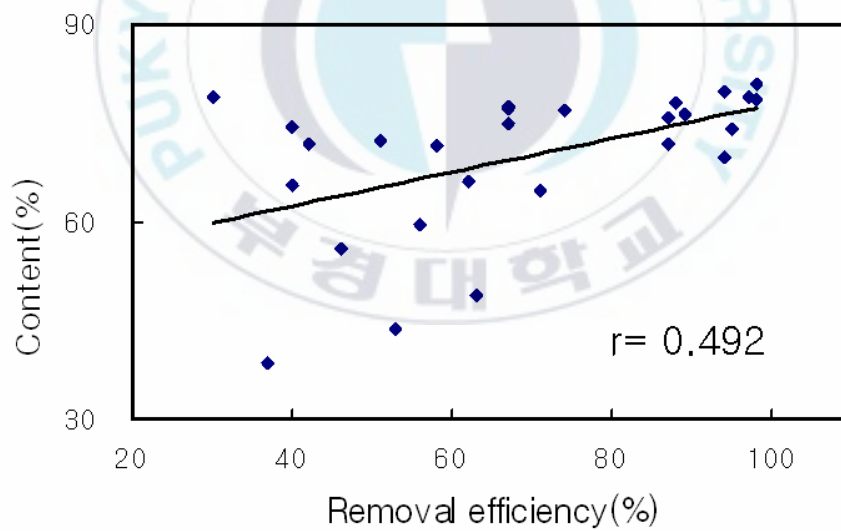


Figure 11. Correlation between content of silt size and removal efficiency .

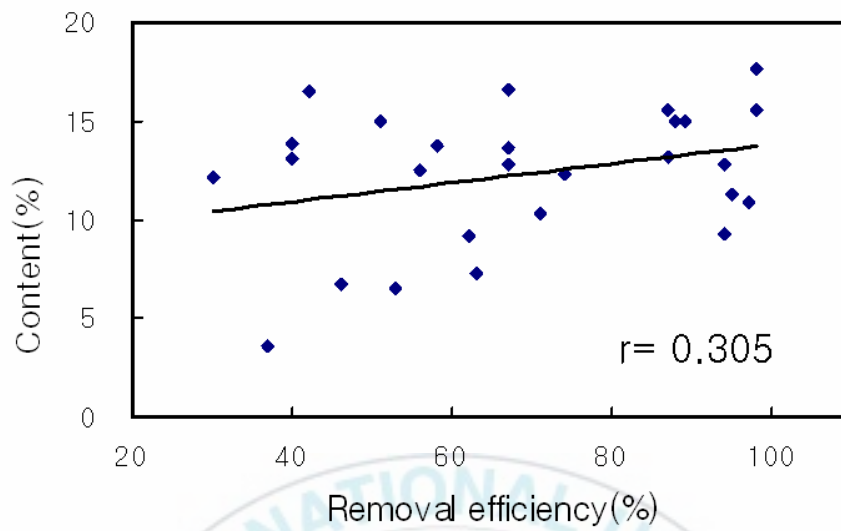


Figure 12. Correlation between content of clay size and removal efficiency.

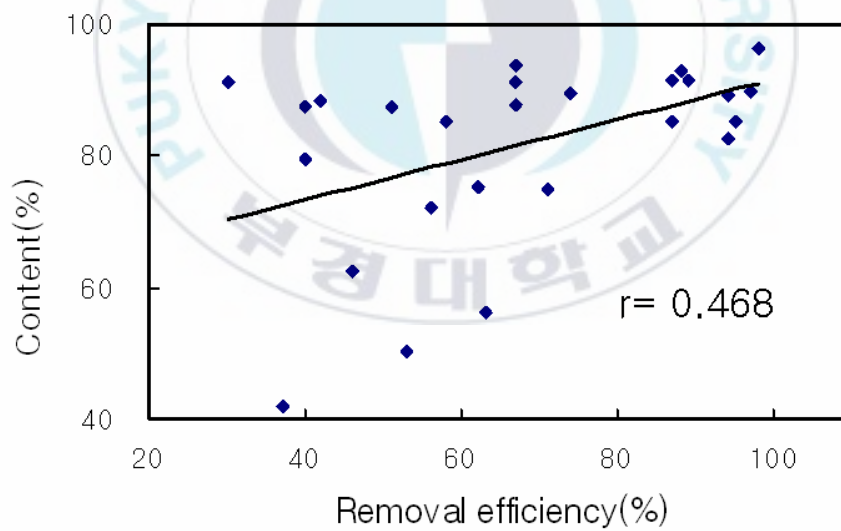


Figure 13. Correlation between content of under silt size and removal efficiency.

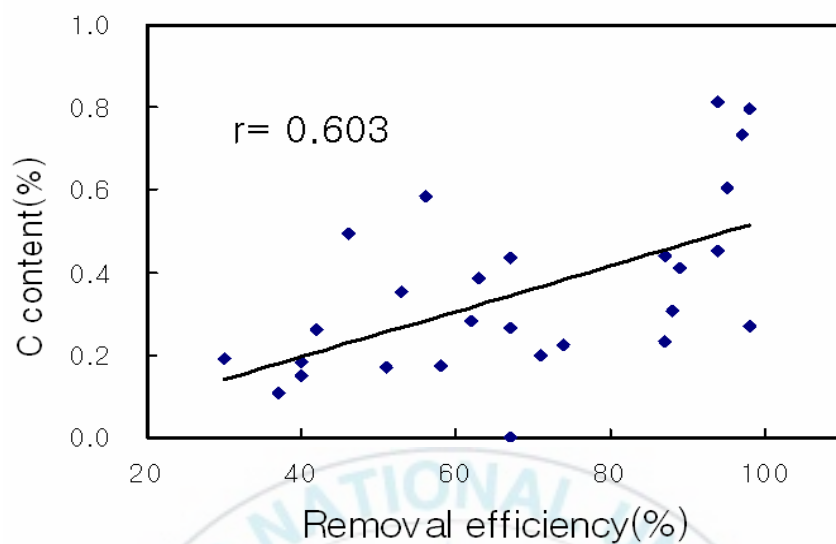


Figure 14. Correlation between content of carbon and removal efficiency.

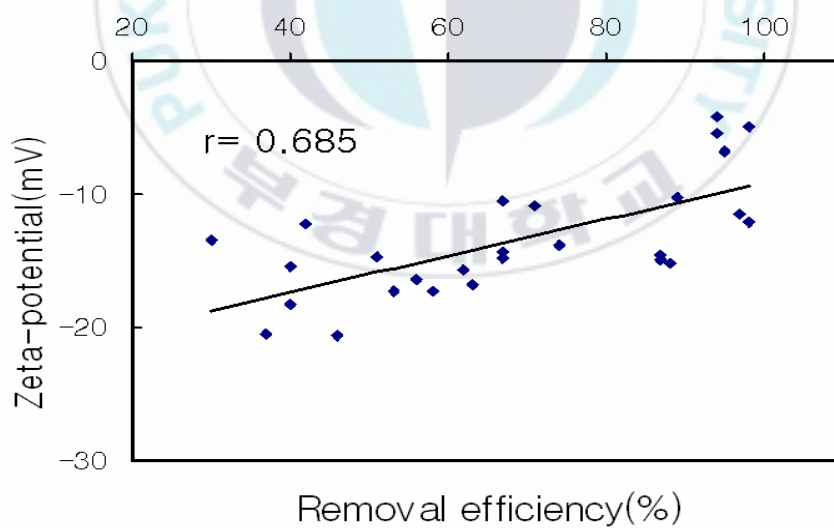


Figure 15. Correlation between value of Zeta-potential and removal efficiency.

Table 8. Correlation coefficients among factor loadings
for each of the 2 factors used in the
Varimax-rotated R-mode factor analysis

Variables	Factor 1	Factor 2
sand	-0.99	-0.10
silt+clay	0.99	0.10
silt	0.96	0.16
clay	0.89	-0.14
Zeta	0.59	0.47
SiO ₂	0.02	-0.94
Al ₂ O ₃	-0.15	0.90
Fe ₂ O ₃	-0.01	0.84
L.O.I. ¹⁾	0.35	0.82
R.E. ²⁾	0.45	0.73
C _{org}	0.13	0.63
Cumulative(%)	39.8	78.9

¹⁾ L.O.I. : loss of ignition

²⁾ R.E. : removal efficiency

Factor 1은 총 분산의 39.8%를 설명하는 요인으로 입도와 Zeta 전위에 대하여 높은 적재값(loading value)을 보였다. Factor 1에 대한 적재값이 높은 입도와 Zeta전위는 서로 유의한 상호관계를 나타냈다(Table 9). 입자의 표면적은 콜로이드의 표면장력, 계면전기, 흡착, 탈착 등의 성질에 영향을 미칠 수 있고(김동수 와 곽종운, 1996), 입자의 크기가 작을수록 표면적이 넓어져, 더 많은 물질을 응집, 흡착할 수 있는 물리적 면적이 증가한다. 또한 Zeta전위는 입자 상호간의 응집, 흡착과 관련된 특성인자로서, Factor 1은 입도에 따른 표면적과 Zeta전위의 변화에 물리적 특성에 의한 응집, 흡착 요인으로 해석된다.

Factor 2는 총 분산의 39.2%를 설명하는 요인으로 성분조성, 유기탄소에 높은 적재값을 보였다. Zeta전위는 Factor 2에서는 상대적으로 낮은 적재값을 나타냈고, Factor 2에서 높은 적재값을 갖는 성분조성, 유기탄소 등은 서로 유의한 상호관계를 나타냈다(Table 9). 유기탄소의 함량이 금속 원소 및 오염물질 등의 흡착과 거동에 중요한 역할을 하는 것으로 보고되고 있으며(Balkis and Cagatay, 2001; Park et al., 1997), 성분조성 중 알루미늄(Al)은 정수처리 시 응집공정에서 응집제(황산알루미늄, PACs)로 사용되고 있고(송유경 등, 2006), 응집제를 이용한 반응은 양이온이 첨가되어 입자 표면의 중화로 응집반응을 촉진시키는 것으로, 입자표면의 반응은 Zeta전위로도 설명할 수 있다. 또한 Al_2O_3 와 Fe_2O_3 의 경우 점토광물과 철 산화광물의 함량과 관련이 있으며, 앞의 결과에서 두 광물의 함량이 높을수록 적조생물 구제효율이 높음을 알 수 있다. Factor 2는 구성성분의 특성에 의한 응집, 흡착요인으로 해석될 수 있고, Factor1과 Factor2는 황토의 물리·화학적 특성에 따른 응

집, 흡착으로 해석된다.

적조생물 구제실험 시 황토입자의 흡착, 응집 등의 영향으로 적조생물의 체인과 세포가 파괴됨을 보여주고 있다(Figure 16).

Factor 1과 2의 각 요인에 상관된 성분도표는 상관성이 높은 변수들이 공통요인에 의해서 영향을 받음을 시사한다(Figure 17).

지금까지 살펴본 황토의 물리·화학·광물학적 특성과 적조생물 구제효율과는 상호관계가 있다고 생각되며, 어느 한 특성이 크게 작용하기도 하지만, 전반적으로 각각의 특성들이 상호간에 작용하여 적조생물 구제효율의 차이를 나타내는 것으로 생각된다.



Table 9. Correlation coefficients among removal efficiency(R.E.), organic carbon(C_{org}), Zeta-potential, chemical composition and particle size (n=26, $p<0.05$)

	R.E.	C_{org}	Zeta	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	L.O.I.	sand	silt	clay	<Silt
R.E.	1.00										
C_{org}	0.60	1.00									
Zeta	0.69	0.44	1.00								
SiO_2	-0.60	-0.45		1.00							
Al_2O_3	0.55	0.45		-0.88	1.00						
Fe_2O_3	0.61			-0.83	0.69	1.00					
L.O.I.	0.58	0.47	0.49	-0.82	0.73	0.62	1.00				
Sand	-0.47		-0.57				-0.46	1.00			
Silt	0.50		0.61				0.52	-0.99	1.00		
Clay							-0.86	0.77	1.00		
<Silt	0.47		0.57				0.46	-1.00	0.99	0.86	1.00

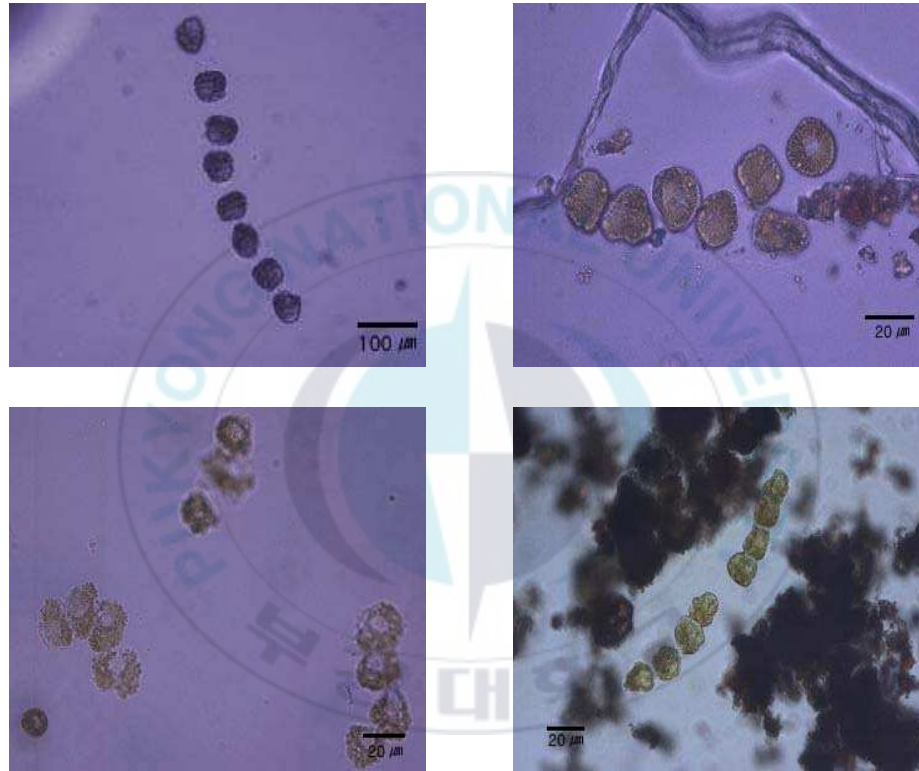


Figure 16. Destruction process of *C. polykrikoides* by Hwangto.

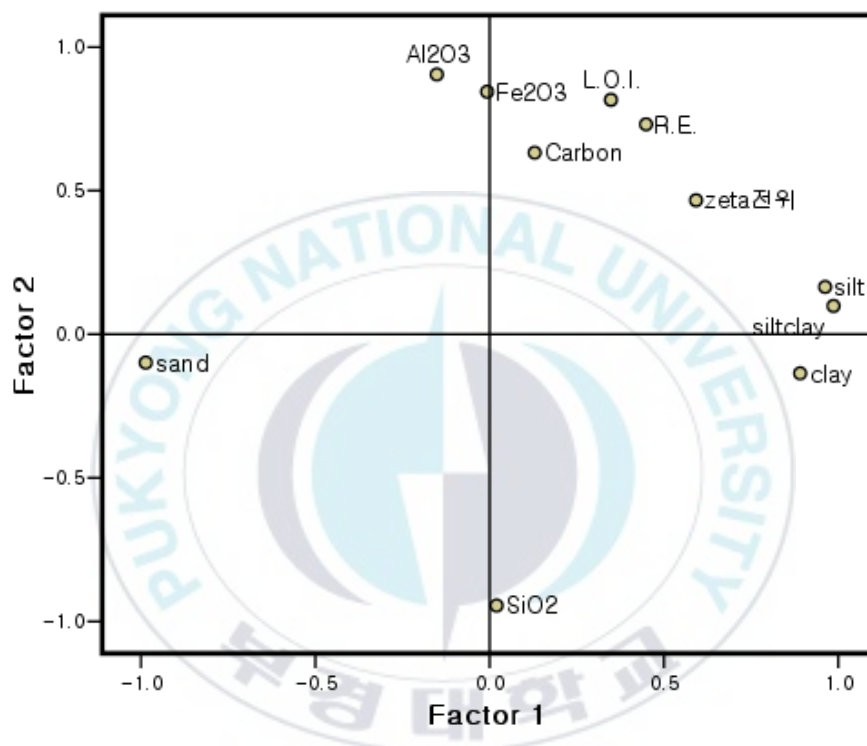


Figure 17. Distribution of the removal efficiency(R.E.), organic carbon, Zeta-potential, chemical composition, and particle size in the space defined by two factors.

IV 결론

1. 본 연구에 조사된 산지별 황토시료의 성분조성은 SiO_2 42.39~70.60%, Al_2O_3 12.97~26.08%, Fe_2O_3 1.06~13.88%, MgO 0.43~1.77%, K_2O 0.58~3.33%, L.O.I.(작열감량) 5.36~14.82%의 범위이며, Mn, Ca, P 등이 미량으로 포함되어 있었고, 광물 조성은 모든 황토에서 석영과 장석을 함유하며, 카올린광물, 녹니석, 철 산화광물 등이 수반되었다.
2. 적조생물 구제효율이 높을수록 SiO_2 의 함량은 적고, Al_2O_3 , Fe_2O_3 와 L.O.I.의 함량은 많은 경향을 보였으며, 대체로 점토 광물의 함량이 많으면 적조생물 구제효율이 높다. 황토의 색은 Fe_2O_3 의 함량이 많은 것이 더 붉은 색을 나타내며, 산화철 광물의 함량과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.
3. 입도분석결과 6 Φ (31~16 μm)와 7 Φ (16~8 μm)부분의 실트입자가 가장 높게 나타났다. 63 μm 이하 입자의 함량이 많은 황토시료가 적조생물 구제효율이 높고, 대체로 황토입자의 크기가 작을수록 적조생물 구제효율이 높다.
이러한 결과는 적조생물과 반응할 때 입자크기가 작은 황토가 용이하게 부유, 응집, 침강하여 적조제거효율이 높을 것으로 생각된다.
4. 황토에는 유기질소는 거의 검출되지 않았으며, 유기탄소는 0.11~0.81% (평균 0.36%)를 함유되었다. 또한 유기탄소함량이 높을수록 적조생물 구제효율이 높음을 알 수 있었다.
5. 연구에 이용된 황토의 Zeta전위는 -4.14~-20.65mV (평균 -13.67mV)범위로 측정되었으며, 본 조사에서 Zeta전위 값이

큰 차이를 보이진 않지만, 적조생물 구제효율이 높을수록 Zeta 전위는 0에 가까운 값을 나타내었다. 이는 적조생물 구제효율이 높은 황토가 응집능력이 보다 높다는 것을 시사한다.

6. 산지별 황토의 물리·화학적 특성과 적조생물 구제효율의 상관관계 및 주성분 분석(Principle Component Analysis, PCA) 기법을 통한 요인분석을 실시한 결과, 총 분산의 79%를 설명하는 2개의 요인을 도출하였으며, 두 요인은 황토입자크기, Zeta전위, 유기탄소, 성분조성 및 광물조성 등에 관련하여 응집과 흡착의 요인으로 해석되었다.
7. 지금까지 살펴본 황토의 물리·화학·광물학적 특성과 적조생물 구제효율과는 상호관계가 있다고 생각되며, 황토입자의 크기, 산화철 광물, 점토광물의 함량과 성분조성, 유기탄소함량, Zeta전위 등의 특정성분만이 크게 작용하기도 하지만, 전반적으로 각각의 특성들이 상호작용하여 적조생물 구제효율의 차이를 보이는 것으로 생각된다.

V. 참 고 문 헌

- 강창근, 김평중, 이필용, 박주석 (1993) 한국연안해역 표층퇴적물중
의 유기탄소 및 질소함량 분포 특성, 한국수산학회, 1993년도
춘계학술발표회, p. 22-23
- 국립수산과학원 (2002) 한국의 적조연구 편람, pp. 172.
- 국립수산과학원 (2004) 2002-2003년 한국연안의 적조발생 상황,
pp.273.
- 김기현, 조진형, 박남준 (2000) 낙동강 하구역 퇴적물 중금속의 분포
와 오염의 역사 추정, 한국해양학회지, Vol. 5, No. 4, p.
285-297.
- 김동수, 곽종운 (1996) 입자의 표면특성과 ζ-전위가 응집에 미치는
영향, 한국수처리기술연구회, Vol. 4, No. 2, p. 27-36.
- 김성재 (1998) 적조제거를 위하여 사용하는 자연 상태의 황토입자의
해수 중에서의 침강특성, 해양산업연구소보 J. Ins. Marine
Industry, Vol. 10, p. 51-55.
- 김성재 (2000) 적조생물 구제 2. 황토에 의한 적조생물의 응집제거,
한국수산학회지, Vol. 33, No. 5, p. 455-462.
- 김성재 (2003) 소성굴패각분말과 황토의 동시 사용에 의한 적조생물
의 응집, 한국수산학회지, Vol. 36, No. 6, p. 716-722.
- 김숙양, 윤성규, 박영태, 김귀영, 전상호 (2005) 황토살포에 의한 해
양환경 및 생물 변화 특성, 한국물환경학회 춘계학술발표회
논문집, p. 747-751.
- 김창숙, 김학균 (1999) 적조원인 식물성플랑크톤의 독성, 농업생명과학
지, 6: p. 6-14.

- 김창숙, 배헌민, 조용철 (2001) 황토의 광화학 반응이 매개한 적조구제효과, *Algae*, Vol. 16, No. 1, p. 67-73.
- 김필근 (2003) 황토의 특성에 따른 적조생물 구제효과 및 유효성분평가, 부경대학교 대학원 이학석사학위논문, pp. 57.
- 김학균, 이삼근, 안경호, 윤성화 (1996) 한국연안의 유독성 *Cochlodinium* 적조 발생과 변천. 제 2회 연구발표 및 귀국보고, 국립수산진흥원, p. 23-24.
- 심정희, 강영철, 최진우 (1997) 남해안 통영지역 가두리양식장 해수-퇴적물 경계면에서의 chemical fluxes, *한국해양학회지*, Vol. 2, No. 2, p. 151-159.
- 송유경, 정철우, 손희종, 손인식 (2006) 급속교반조건에서 Alum 응집제의 가수분해중 분포특성과 유기물특성변화, *상하수도학회지*, Vol. 20, No. 4, p. 59.
- 엄인권, 임동일, 이미경, 전수경, 정희수, (2003) 한국 동해안 영일만 표층 퇴적물의 금속 함량과 공간 변화 특성, *한국지구과학회지*, Vol. 24, No. 5, p. 477-490.
- 임월애 (2004), 한국 남해안의 *Cochlodinium polykrikoides* 적조 발생과정에 관한 연구, 부산대학교 대학원 이학박사학위논문, pp. 119.
- 윤성종, 배헌민, 허승, 이필용 (1998) 황토입자크기에 따른 적조생물 구제효과, *한국수산학회 학술대회 발표논문집*, p. 393-394.
- 최도영, 김성진, 정흥조, 이세일, 백도현, 이재욱, 곽동희 (2005) 점토와 조류입자의 제타전위가 부상분리 효율에 미치는 영향, *대한상하수도학회지* Vol. 19, No. 4, p. 437-445.
- 추창오, 성익환 (1999) 토양광물에 대한 중금속원소의 흡착특성 비교

- 연구: 일라이트, 할로이사이트, 제올라이트, 및 침철석, 한국
토양환경학회지, Vol. 4, No. 1, p. 57-68.
- 해양수산부 (2004) 적조피해 및 예방 사례집, pp. 157.
- 황진연 (1997) 맥반석과 황토의 특성과 활용, 한국광물학회 창립
10주년 기념 심포지움 논문집, p. 89-99.
- 황진연, 장명익, 김준식, 조원모, 안병석, 강수원 (2000) 우리나라
황토(풍화토)의 구성광물 및 화학성분, 한국광물학회지, Vol.
13, No. 3, p. 147-163.
- Balkis N. and M. N. Cagatay (2001) Factors controlling metal
distributions in the surface sediments of the Erdek Bay,
Sea of Marmara, Turkey. Environment International Vol.
27, p. 1-13.
- Guillard, R. R. L. and H. Ryther (1962) Studies of marine
planktonic diatoms 1. *Cyclotella nana* HUSTEDT, and
Detonula confervacea(CLEVE) GRAN. Can. J. Microbiol.,
Vol. 8, p. 229-239.
- Kim C. S., S. G. Lee, C. K. Lee, H. K. Kim and J. Jung
(1999) Reactive oxygen species a causative agents in
the ichthyotoxicity of the red tide dinoflagellate
Cochlodinium polykrikoides. J. Plankton Res., 21, p.
2105-2115.
- Krzysztof, L. and Danuta, W. (2003) Application of principal
component analysis for the estimation of source of
heavy metal contamination in surface sediments from
the Rybnik Reservoir. Chemosphere, Vol. 51, p.

723-733.

- Lee, G. C, J. H. Kim, Y. H. Chang (2006) Preparation and Interface Properties of Colloidal Silica. J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 17, No. 4, p. 386-390.
- Lee, J. S, (1996) Bioactive components from red tide plankton *Cochlodinium polykrikoides*, J. Kor. Fish. Soc., Vol. 29, No. 2, p. 165-173.
- Park J. B., Y. W. Song, H. J. Kwon (1997) Adsorption characteristics of contaminants on soils with various organic carbon contents. J. Korean Soc. Civ. Eng., Vol. 17, No. III-4, p. 403-413.
- Taki kazuo, H. S. Kim, G. Dockko, M. Y. Han (2002) Zeta potential on the surface of plankton cells and DAF technology. J. Kor. Soc. Water and Wastewater, Vol. 16, No. 4, p. 399-410.