

적조생물 *Cochlodinium polykrikodes* 구제 효율에 미치는 황토의 광물학적 특징

박영태* · 박호섭† · 박대규* · 안경호* · 손문호* · 김평중* · 박맹언**
(*국립수산과학원 · **부경대학교)

Effects of Yellow Clay Contents on Removal Efficiency of Harmful Dinoflagellate *Cochlodinium polykrikoides*

Young-Tae PARK* · Ho-Sup PARK† · Tae-Gyu PARK* · Gyoung-Ho AHN* ·
Moon-Ho SON* · Pyoung-Joong KIM* · Mang-Eun PARK**

(*National Institute of Fisheries Science · **Pukyong National University)

Abstract

To address physicochemical factors of yellow clay for removing *Cochlodinium polykrikoides* blooms, the correlation of removal efficiency with mineralogical characteristics of yellow clay collected from various areas was surveyed. Yellow clay from different localities showed the wide range of chemical compositions SiO₂ : 43~71%, Al₂O₃ : 13~26%, Fe₂O₃ : 5~14%, MgO : 0.4~1.8%, K₂O : 0.6~3.3%, L.O.I.(Loss of Ignition) : 4.5~15%. The mineral compositions of yellow clay were mainly consisted of quartz and feldspar including small amounts of kaolinite, chlorite, and Fe-oxides. The result of size analysis showed that 6 ϕ (31~16 μ m) and 7 ϕ (16~8 μ m) were dominated sizes. The zeta-potential were in the range of -4.1~ -20.7mV(average -13.7).

As increasing removal efficiency of *C. polykrikoides*, contents of Al₂O₃, Fe₂O₃ and L.O.I. in yellow clay increased, whereas SiO₂ content decreased. Furthermore, the amounts of silt mineral and small particle were high when the removal efficiency was high.

According to factor analysis using principle component analysis, two components of factor 1 and factor 2 showed 79% of the total variance, which is related to cohesion and adsorption. Inducing cell lysis of *C. polykrikoides* by cohesion and adsorption between *C. polykrikoides* and yellow clay.

Key words : Yellow clay, *Cochlodinium polykrikoides*, Removal efficiency

I. 서론

1970년대 이후 한국은 산업화와 더불어 연안의 부영양화현상이 심화되면서 적조 발생건수가 꾸준히 증가하기 시작하였다. 1980년도까지는 국부적으로 내만역에서 무해성 적조가 주로 발생하였

으나, 1990년도에 들어서는 대규모 수산피해를 일으키는 *Cochlodinium polykrikoides* 적조가 발생하기 시작하여 광범위 해역에서 장기간 발생하는 경향을 보이고 있다. 특히, 1995년도에는 약 764억원의 막대한 수산피해를 일으켰으며(NFRDI, 1999), 그 이후로 거의 매년 발생하여 수억원 이

† Corresponding author : 051-580-5500 hspark@dage.co.kr, (현)동아지질근무

※ 이 논문은 국립수산과학원 수산과학연구사업(R2016033)의 지원으로 수행되었음

상의 수산피해를 발생시키고 있다.

국내외에서는 적조에 의한 수산피해경감을 위하여 황산동(Rounself and Evans, 1985)을 비롯하여 응집제(Anderson, 1997)와 같은 다양한 화학물이나, 바이러스(Nagasaki and Yamaguchi, 1998; Nagasaki et al., 2003; Kim et al., 2012), 세균(Park et al., 1998; Kim et al., 1998; Doucette et al., 1999; Imai et al., 2001; Kim et al., 2015), 원생동물(Jeong et al., 2001, 2008) 등 생물을 이용한 여러 가지 방법들이 연구되어 왔으나, 현장에는 활용되지 못하고 있다. 오래전부터 황토 등과 같은 점토계열 물질들을 적조구제에 활용은 우리나라(Na et al., 1996; Choi et al., 1998; Kim, 2000)를 포함하여 일본(Maruyama et al., 1987; Shirota 1989a, 1989b), 미국(Senco et al., 2001; Senco and Anderson, 2004; Senco et al., 2005), 중국(Yu et al., 1994, 1995, 2004) 등에서 다양하게 연구되었으며, 한국과 일본에서 적조구제로 현장에서 사용되고 있는데 한국에서는 주로 *C. polykrikoides* 적조, 일본에는 *C. polykrikoides*과 *Chattonella* 적조 발생 시 살포하고 있다.

우리나라에서 적조구제로 사용되고 있는 황토는 암석이 화학적 풍화작용에 의하여 토양화된 풍화산류토(Hwang, 1997; Hwang et al., 2000)로 인근 산에서 쉽게 볼 수 있으며, 천연물질로 원적외선 복사와 유해물질 흡착-응집-침전 효과 등으로 오래 전부터 우리의 건강과 환경에 다양하게 이용되고 있다(Park et al., 2012). 또한 적조구제물질로 황토는 경제적이고 수산생물이나 환경에 심각한 영향을 미치지 않는 실용적인 구제방법으로 알려져 있으며(Yu et al., 2004; seo et al., 2008), 흡착 및 응집과정을 통하여 수괴에서 적조생물을 제거한다. 그러나, 황토는 중요한 유한자원으로서 그 활용가치가 높아, 점차적으로 적조구제물질로서 사용을 줄일 필요가 있다. 이를 위해서는 적조생물의 구제에 관여하는 황토의 물리·화학적 요인을 파악하여 활용하는 것도 황토 사용량 경감에 도움이 되는 방법이다. 관련 연구

로 황토 입자크기(Yun et al., 2003) 및 화학조성(Kim et al., 2006)과 적조제거율과의 관계, 해수 중 황토입자의 침강특성과 적조생물과의 흡착 및 응집(Kim, 1998), 황토입자의 물리·화학적 응집특성(Kim, 2000), 광증감제에 의한 황토의 구제효율 증진 연구(Kim et al., 2001) 등이 있다. 그러나, 황토는 산지별 지질 환경과, 채취 장소의 지형적 특성 및 강우량 등에 따라 입자 및 구성성분 조성이 다르며, 적조생물 구제효율도 상당한 차이가 있다. 따라서 다양한 산지에서 채취된 황토로 적조생물의 구제에 관여하는 황토의 물리·화학적 특성을 검토 할 필요가 있다.

본 연구는 *C. polykrikoides* 적조의 구제에 작용하는 황토의 물리·화학적 요인을 파악하기 위하여 전국의 다양한 산지에서 채취된 황토에 대한 광물학적 특성과 구제효율과의 관계를 조사하였다.

II. 재료 및 방법

1. 황토시료 및 적조생물 구제효율

시험에 사용된 황토시료는 적조생물 실내구제 효율을 기준으로 전국 10개 시군에서 27개가 선별되었다(<Table 1>). 적조생물 구제효율은 F/2배지로 배양한 *C. polykrikoides*(밀도 3000~5000cells/mL)에 대하여 각 산지별 황토를 10g/L 기준으로 투여하여 10분후의 적조생물 밀도변화로 구하였다.

$$\text{구제효율(\%)} = \left(1 - \frac{\text{황토첨가후 개체수}}{\text{초기 개체수}}\right) \times 100$$

2. 황토의 광물특성 분석

황토의 입도분석은 과산화수소(H₂O₂)에 의한 유기물처리 증류수로 염분 제거 후 표준 체(Sieve)로 1mm이상의 입자는 습식 체분석을 하였고, 그 이하의 입자들은 광회절 입도분석장치(HELOS/QUIXEL, Sympatec GmbH)를 이용하여 2.0 μ m 까지 분석하였다.

<Table 1> Information on yellow clays and the removal efficiency(%) of *Cochlodinium polykrikoides*

Yellow clays	Removal efficiency of <i>C. polykrikoides</i> *	Collected area	Color	Parent rock
HT-1	98	Uljin	Reddish brown	Precambrian gneiss
HT-2	98	Ulju	Reddish brown	Cretaceous sedimentary rock
HT-3	97	Pohang	Reddish brown	Cenozoic sedimentary rock
HT-4	95	Pohang	Yellowish brown	Cenozoic sedimentary rock
HT-5	94	Uljin	Dark red	Cenozoic sedimentary rock
HT-6	94	Gyeongju	Reddish brown	Cretaceous granite
HT-7	89	Pohang	Yellowish brown	Cenozoic volcanic rock
HT-8	88	Ulsan	Yellowish brown	Cretaceous sedimentary rock
HT-9	87	Yeongdeok	Bright brown	Cretaceous granite
HT-10	87	Ulju	Reddish brown	Cretaceous sedimentary rock
HT-11	74	Ulsan	Bright brown	Cenozoic sedimentary rock
HT-12	71	Pohang	Yellowish brown	Cenozoic sedimentary rock
HT-13	67	Gyeongju	Yellowish brown	Cenozoic sedimentary rock
HT-14	67	Ulju	Brown	Cretaceous granite
HT-15	67	Ulju	Reddish brown	Cretaceous sedimentary rock
HT-16	63	Yeongdeok	Yellow	Granite
HT-17	62	Yeongdeok	Reddish brown	Cretaceous granite
HT-18	58	Tongyeong	Yellowish brown	Cretaceous granite
HT-19	56	Boryeong	Brown	Cenozoic sedimentary rock
HT-20	53	Yeongdeok	Reddish brown	Cretaceous granite
HT-21	51	Chungsong	Yellowish brown	Cretaceous sedimentary rock
HT-22	46	Pohang	Yellowish brown	Cretaceous sedimentary rock
HT-23	42	Yeongdeok	Brown	Cretaceous sedimentary rock
HT-24	40	Yeongdeok	Yellowish brown	Cretaceous granite
HT-25	40	Pohang	Yellowish brown	Cenozoic sedimentary rock
HT-26	37	Uljin	Yellowish brown	Precambrian gneiss
HT-27	30	Ulju	Reddish brown	Cretaceous granite

*The removal efficiency indicates the percentage of lysed *C. polykrikoides* after 10 minutes with inoculation of yellow clay

화학조성은 황토를 200mesh(75 μ m)이하로 분쇄하여 0.2~2g의 시료와 10~30mg의 용융제를 혼합하여 900~1000 $^{\circ}$ C에서 녹인 후 유리구(glass bead)로 만들어 X-선 형광분석기(XRF-1700, Shimadzu)로 전압 40kV, 전류 95mA 조건에서 분석하였다. 황토의 광물조성은 황토를 아케이드물탈을 이용하여 분말화 하여 X-선 회절분석기(Geigerflex 2301, Rigaku) Cu-K α 선과 Ni-filter로 측정조건은 전압 30kV, 전류 15mA, Scanspeed 2 $^{\circ}$ 2 θ /min로 하였다. 팽창성 광물함유는 Ethylene

glycol 처리, 카올린광물함유는 가열처리(550 $^{\circ}$ C)로 조사하였다. 황토의 zeta전위는 용매로 해수(pH 8)를 이용하여 Zeta전위측정기(ELS-8000, Otsuka Electronic)로 해수내의 높은 염류 농도(Na $^{2+}$, Mg $^{2+}$)때문에 전압을 다소 낮게 하여 측정하였다.

3. 자료처리

적조생물 구제효율과 황토의 광물학적 특성간의 해석을 위하여 통계프로그램(XLSTAT ver. 2016)을 이용하여 주성분 분석(Principle

Component Analysis, PCA)기법을 통한 요인분석을 실시하였다.

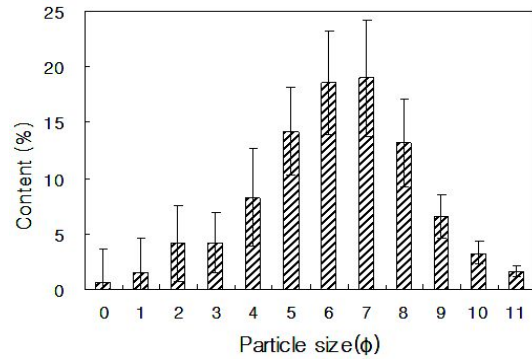
Ⅲ. 결 과

1. 황토의 입도구성과 적조생물과의 구제효율

27개의 황토를 적조구제효율에 따라 80%이상(황토시료 HT-1~10), 60~80%(황토시료 HT-11~17) 및 60%이하(황토시료 HT-12~27)로 구분하여 각 구제효율 구간별 황토의 입도별 범위와 평균 값을 <Table 2>에 나타내었다.

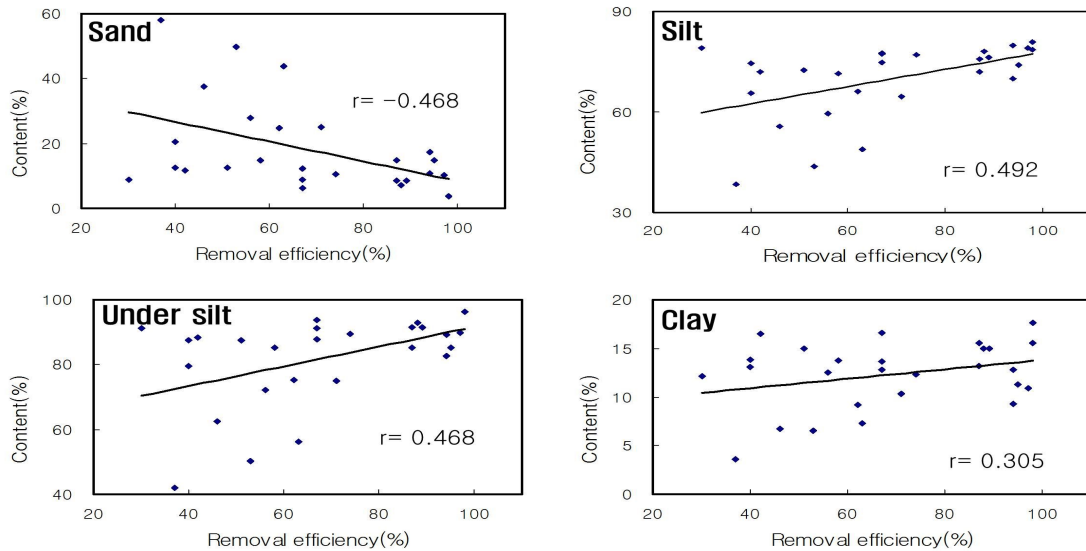
황토의 입도 분석결과 모래, 실트, 점토입자의 함량은 각각 3.7~58.0%(평균 20.0%), 38.5~80.8%(평균 68.0%), 3.6~17.6%(평균 12.0%) 범위이며, 실트의 함량이 가장 높게 나타났다. 평균 입도분포도에서도 6 Φ (31~16 μ m)와 7 Φ (16~8 μ m)부분의 실트입자가 가장 많은 부분을 차지하였다([Fig.1]).

적조생물 구제효율이 80% 이상인 황토의 경우



[Fig. 1] The average distribution of particle size in yellow clays.

모래, 실트, 점토의 평균함량이 10.0%, 76.4%, 13.6% 이며, 60% 미만인 황토의 경우 25.4%, 63.2%, 11.4%의 함량을 보여 적조구제효율이 높은 황토가 낮은 황토에 비하여 입자가 굵은 모래의 함량이 작고, 입자 크기가 작은 실트와 점토의 함량이 많았다. 황토의 입자크기의 구성에 따른 적조생물 *C. polykrikoides* 구제효율과 상관계수(r)는 모래, 실트, 실트이하, 점토의 함량에 대하여 각각 -0.468, 0.492, 0.468, 0.305이었다([Fig. 2]).



[Fig. 2] Correlation between content of sand, silt, clay and under silt size and removal efficiency.

모래, 실트와 실트 이하는 유의확률 $P < 0.05$ 수준으로 유의한 상관관계를 나타내었으나, 점토는 통계적으로 유의하지 못한 값을 보여주었다.

2. 황토의 성분조성 및 zeta전위와 적조생물과의 구제효율

27개의 황토를 적조구제효율에 따라 80%이상(황토시료 HT-1~10), 60~80%(황토시료 HT-11~17), 60%이하(황토시료 HT-12~27)로 구분하여 각 구제효율 구간별 황토의 각 성분이 차지하는 범위와 평균값을 <Table 2>에 나타내었다.

황토의 성분조성은 SiO_2 42.4~70.6%가 가장 많은 부분을 차지하였고, 다음이 Al_2O_3 13.0~26.1%, L.O.I.(Loss on ignition : 작열감량) 5.4~14.8%, Fe_2O_3 1.1~13.9% 순이었다. 그 외에 K_2O 0.6~3.3%, TiO 0.6~6.8%, MgO 0.4~1.8%, Na_2O 0.2~3.5%, CaO 0.1~1.9%의 범위였으며 MnO , P_2O_5 은 극히 미량 포함되어 있었다.

황토의 성분조성 중 가장 많은 부분을 차지하

는 SiO_2 의 함량은 적조구제효율 구간별 A(>80%), B(80~60%), C(<60%) 평균값이 50.3%, 57.3%, 59.9%로 적조구제효율이 높을수록 SiO_2 의 함량은 적었다. Al_2O_3 의 경우 평균값이 21.6%, 19.4%, 17.8%이며, Fe_2O_3 은 10.4%, 7.6%, 6.7%으로 적조구제효율이 높은 구간 일수록 차지하는 함량이 높았다. 황토의 성분조성 중 함량 비율이 낮은 K_2O 와 Na_2O 는 적조구제효율이 낮은 구간 일수록 차지하는 함량이 높았으며, CaO 와 MnO 는 적조구제효율이 낮을수록 적게 포함되어 있었다. TiO 와 MgO 는 적조구제효율 구간별 차지하는 함량이 경향을 보여주지 않았다. 작열감량의 경우에는 구제효율 구간별 각각 13.1%, 10.8%, 9.6%로 적조생물 구제효율이 높을수록 높은 함량을 보였다.

27개 황토의 zeta전위는 -4.1~-20.7mV(평균 -13.7mV)범위로 측정되었으며, 실험에 사용된 황토시료는 전체적으로 음(-)의 zeta전위 값을 나타냈다. 적조생물 구제효율의 범위가 A(>80), B(80

<Table 2> Removal efficiency(%) of yellow clay components on *Cochlodinium polykrikoides*

Properties	Removal efficiency(%)*		
	A(>80)	B(80~60)	C(<60)
Sand(%)	3.7~17.2(10.0)	6.3~43.9(18.8)	8.8~58.0(25.4)
Silt(%)	70.0~80.8(76.4)	48.8~77.6(69.5)	38.5~79.0(63.2)
Clay(%)	9.3~17.6(13.6)	7.3~16.6(11.7)	3.6~16.5(11.4)
SiO_2 (%)	42.6~60.8(50.3)	42.4~65.6(57.4)	51.2~70.6(59.9)
Al_2O_3 (%)	17.5~25.3(21.6)	16.4~26.1(19.4)	13.0~21.1(17.8)
Fe_2O_3 (%)	7.5~13.7(10.4)	5.2~13.9(7.6)	1.1~10.5(6.7)
K_2O (%)	0.7~1.2(0.9)	0.6~2.2(1.5)	1.0~3.3(2.0)
TiO (%)	0.8~1.6(1.1)	0.6~1.4(0.9)	0.6~6.8(1.5)
MgO (%)	0.7~0.9(1.2)	0.4~1.8(0.8)	0.6~1.8(0.9)
Na_2O (%)	0.2~0.4(0.3)	0.3~3.5(0.8)	0.3~0.7(1.9)
CaO (%)	0.1~0.2(0.9)	0.1~1.9(0.4)	0.1~0.8(0.3)
MnO (%)	0.04~0.79(0.16)	0.03~0.07(0.12)	0.03~0.17(0.08)
P_2O_5 (%)	0.05~0.24(0.10)	0.03~0.13(0.06)	0.04~0.09(0.06)
L.O.I.(%)	9.1~14.8(13.1)	6.9~14.4(10.8)	5.4~12.7(9.6)
Zeta-potential(mv)	-4.1~-15.2(-10.0)	-10.5~-16.7(-13.8)	-12.2~-20.7(-16.6)

*The removal efficiency indicates the percentage of lysed *C. polykrikoides* after 10 minutes with inoculation of yellow clay

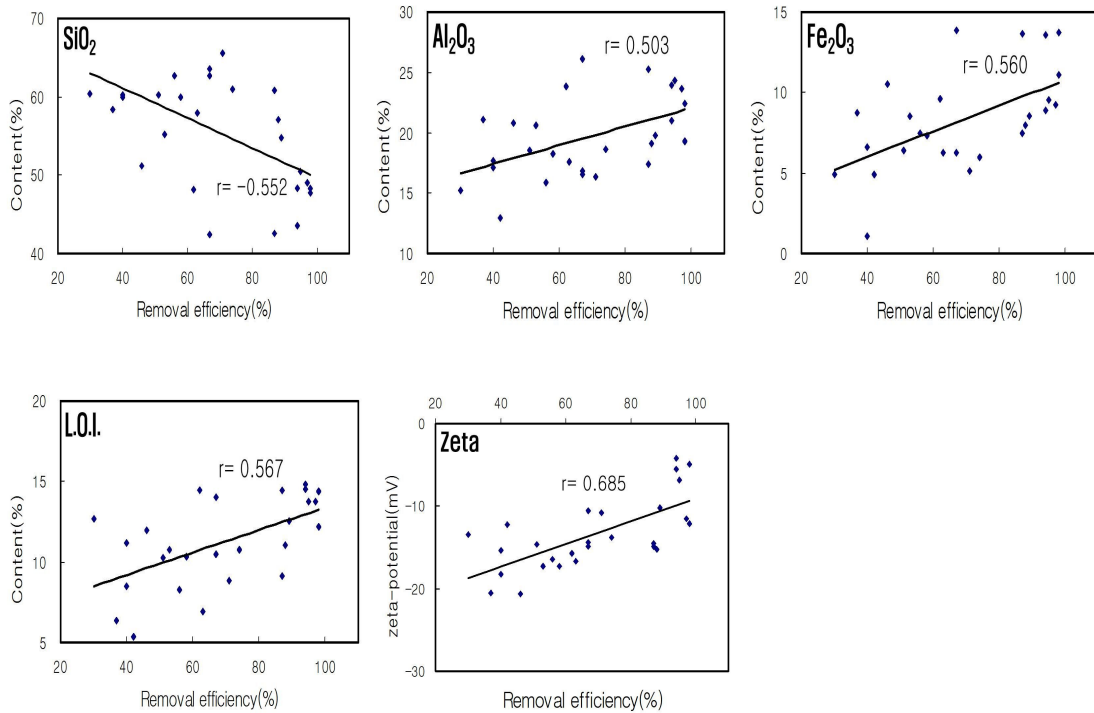
~60), C(<60)인 zeta전위 값은 평균-10.0mV, -13.8mV, -16.6mV으로 적조생물 구제효율이 높은 황토일수록 zeta전위 절대값이 0에 가까웠다.

적조생물 구제효율과 황토의 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, L.O.I. 함량 및 zeta전위값과의 상관관계수(r)는 각각 -0.552, 0.503, 0.560, 0.567, 0.685([Fig. 3])이며, 모두 유의확률이 P<0.01 수준으로 유의한 상호관계를 보여주었다. SiO₂와 적조생물 구제효율과는 음(-)의 상관관계를 보이는 반면, Al₂O₃, Fe₂O₃와 L.O.I. 등은 양(+)의 상관관계를 보였다. K₂O, MgO, Na₂O, CaO, MnO와 상관관계수(r)는 각각 -0.341, -0.357, -0.274, -0.117, 0.289으로 유의하지 못한 값을 보여주었다.

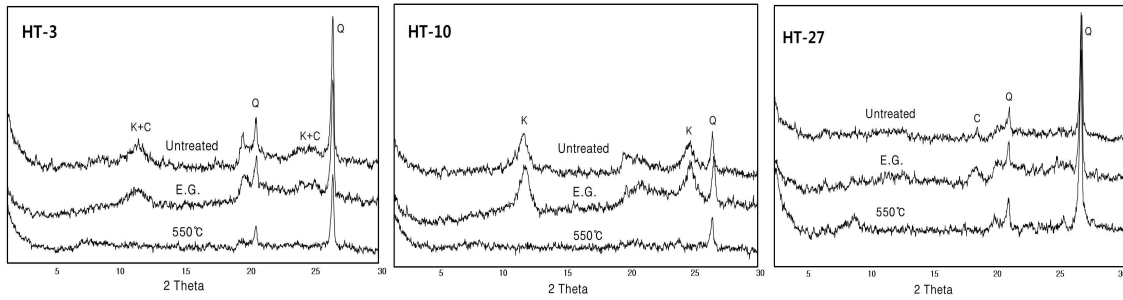
3. 황토의 광물조성

적조생물 구제효율이 크게 차이가 나는 3개 황

토 HT-3(10분후 구제효율 : 97%), HT-10(10분후 구제효율 : 87%)와 HT-27(10분후 구제효율 : 51%)를 선별하여 광물조성을 분석하였다. 모든 황토에서 석영과 장석이 나타났고, 카올리나이트, 녹니석, 철 산화광물 등이 포함되었다. HT-3과 HT-10의 황토시료는 가열 처리 시 카올리나이트에 해당하는 피크(12°)가 사라짐으로 카올리나이트가 있는 것으로 나타났다([Fig. 4]). HT-27 황토시료는 가열 처리 시 8.5° 부근에서 피크가 증가하는 것으로 보아 녹니석을 포함하는 것으로 판단되었다. 적조구제효율이 80% 이상인 HT-3과 HT-10은 카올리나이트가 가장 많이 포함되어 있었고, 다음이 석영이 차지하였다(<Table 3>). 구제효율이 낮은 HT-27은 녹니석과 장석으로 주로 구성되었으며, 석영과 카올리나이트가 차지하는 비율이 낮았다.



[Fig. 3] Correlation between content of Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂, Zeta-potential, organic carbon, L.O.I and removal efficiency.



[Fig. 4] X-ray diffraction patterns after various treatments of yellow clay HT-3, HT10 and HT-27 (E.G.: Treated by ethylene glycol, Q: Quartz, K: Kaolinite, C: Chlorite).

<Table 3> Major mineral contents of selected yellow clay (unit : wt. %)

Samples	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

IV. 고찰

황토, 인산질 점토(Sengco, 2001), 카오리나이트 계열 점토(Yu et al., 1995), PAC첨가 점토(Senco, 2001) 및 PAC 첨가 벤토나이트계열 점토(Senco et al., 2005) 등 여러 가지 점토가 *C. polykrikoides*(Choi et al., 1998; Sun et al., 2004; Song et al., 2010), *Alexandrium tamarense*(Sun et al., 2004), *Prymnesium parvum*(Senco, 2005) 및 *Chlorella* sp.(Pan et al., 2011) 등 다양한 적조생물에 대한 구제가 조사되어졌으며, 점토의 입자 크기, 형태, 조성 등 다양한 요인이 적조구제효율에 영향을 미친다고 하였다(Soballe and Threlkeld, 1988; Choi et al., 1998; Kim, 2000). 점토에 의한 적조생물 구제기작은 점토입자와 적조생물이 흡착 및 응집되어 수피에서 제거(Anderson et al., 2004)된다고 하였다. *C. polykrikoides*의 경우는 황토를 첨가하면 황토입자와 적조생물이 흡착 및 응집과 동시에 세포가 파괴되는 현상을 보여주어 적조생물 제거에는 흡착 및 응집이 중요한 과정

임을 알 수 있다.

C. polykrikoides 적조의 구제에 작용하는 황토의 물리·화학적 특성을 파악하기 위하여 다양한 구제효율(30~98%)의 황토를 선별하여 *C. polykrikoides* 구제효율에 대한 입자크기, 광물, 화학조성 및 zeta전위 등과의 상관관계를 조사하였다. 황토의 입자구성에서 모래함량은 적조생물 구제효율과 유의한 음(-)의 상관관계, 실트와 실트 이하는 양(+)의 상관관계를 보여주어, 황토의 적조생물 구제효율은 입자가 큰 모래의 함량이 높을수록 낮고, 실트이하로 미세한 입자가 많이 포함되어 있을수록 구제효율이 높음을 알 수 있었다. Yun et al.(1998)은 황토의 입자크기에 따라 적조생물 구제효율의 차이를 보이고, 50 μ m이하로 미세하게 분쇄할 경우 적조생물 구제효율이 자연 황토에 비하여 다소 높다고 보고하였다. 또한, Yun et al.(2003)은 *Gymnodinium sanguineum*에 대하여 황토 입자크기별 구제효율 조사결과 황토의 입자크기가 작을수록 구제효율이 높다고 하였다. Kim(1998)은 황토가 효율적으로 적조를 제거하기 위해서는 황토입자가 적조생물입자로 이동하여 충분한 충돌과 화학적 흡착반응을 일으키는 것이 필수적인 메커니즘이며, 크기가 작을수록 부유 분산되어 쉽게 적조생물과 충돌, 응집 할 수 있다고 보고하였다. 그러므로 황토입자의 크기가 작을수록 응집과 흡착이 일어날 수 있는 표면적이 커지기 때문에 적조생물 구제효율이 증가하는

것으로 생각된다. 한편, Han and Kim(1999)은 황토의 입자는 적조생물의 크기(30~40 μ m)와 비슷하여야 구제효율이 높다고 하였는데, 황토의 점토(입도 2 μ m 이하)함량과 구제효율간의 상관관계를 보여주지 못한 것은 점토입도가 적조생물에 비하여 극히 작은 이유로 사료된다.

적조생물 구제효율과 황토의 성분조성과의 상관관계에서 SiO₂가 음의 값을 보이는 것은 SiO₂는 적조구제효율이 낮은 모래의 주요성분으로 황토의 모래 함량과의 관계로 인한 것으로 판단된다. 적조생물 구제효율과 Al₂O₃ 및 Fe₂O₃와는 양의 상관관계를 보이는 것은 알루미늄과 철은 수처리에서 유기물 제거 응집제로 사용되고 있으며 (Song et al., 2006), 황토에 포함된 이들 성분들이 적조생물에 황토입자가 흡착하는데 응집제로 역할을 하는 것으로 사료되며, Kim et al.(2006)이 황토산지와 구제효율이 다른 5개의 황토에 대한 구제효율과 조사한 Al₂O₃ 및 Fe₂O₃간에 상관관계수 각각 R²=0.92, R²=0.63에 비하여 낮은 상관계수를 보여주었다. 또한, 적조생물 구제효율과 L.O.I 함량과는 유의한 양(+)의 상관관계를 보여주었으며, L.O.I.는 간접적으로 유기물의 함량을 보여주는 것으로 유기물은 금속 원소 및 유기오염물질 등과의 응집·흡착과 거동에 중요한 역할을 하는 것으로 보고 (Balkis and Cagatay, 2001; Park et al., 1997) 되고 있어 황토에 포함된 유기물도 적조생물과 응집·흡착에 관여 하는 것으로 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). 27개 황토에 대한 zeta전위와 적조생물 구제효율과는 유의한 양(+)의 상관관계를 나타내었으며, 적조생물 구제효율이 높은 황토일수록 zeta전위의 절대값이 0에 가까운 경향을 보여 황토와 적조생물의 응집 및 흡착력이 높을

수록 구제효율이 높음을 알 수 있으며, 황토의 적조생물 구제에 응집 및 흡착이 주요 기작임을 알 수 있었다.

황토의 광물조성에서 HT-3, HT-10와 HT-27의 카올리나이트 함량은 각각 59.9%, 85%, 18.5%로 적조생물 구제효율 60%이상의 황토에서 카올리나이트가 차지하는 함량이 높았다. 카올리나이트는 지하수 등에서 휴믹산의 흡착 제거(Lee et al., 2010), 토양에서 납(Jang and Kang, 2002)과 인산염(Cho et al., 2006)의 흡착 등으로 흡착작용이 우수한 것으로 알려져 있어 황토에 포함된 카올리나이트는 적조생물과 흡착하여 구제에 관여하는 것으로 사료된다.

적조생물 구제효율에 대한 황토의 입도, zeta전위 및 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 4>).

<Table 4> 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*	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.***	0.35	0.82
Cumulative(%)	39.8	78.9

*<Silt : under the silt size

**Zeta : Zeta-potential

***L.O.I. : Loss of ignition

Factor 1은 총 분산의 39.8%를 설명하는 요인으로 황토의 입도구성과 zeta전위에 대하여 높은

적재값(loading value)을 보였다. 입자의 표면적은 콜로이드의 표면장력, 계면전기, 흡착, 탈착 등의 성질에 영향을 미칠 수 있고(Kim and Kwak, 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 황토의 성분조성에 높은 적재값을 보였다. 성분조성 중 알루미늄과 철은 수처리 시 응집제로 사용되며, 응집제 반응은 양이온이 첨가되어 입자표면의 중화로 응집반응을 촉진시키는 것으로, 입자표면의 반응은 zeta전위로 설명된다. 따라서 factor 2는 황토의 구성성분 특성에 의한 응집, 흡착요인으로 해석될 수 있으므로, factor 1과 2는 황토의 물리·화학적 특성에 따른 응집, 흡착으로 인한 적조생물 구제로 해석된다.

C. polykrikoides 적조의 구제에 작용하는 황토의 물리·화학적 요인을 조사하였으며, 황토의 구성입자 중 실트이하의 입자가 많고, 조성성분 중 알루미늄, 철 등이 많이 포함될수록 구제효율이 높아 광물학적 특성과 적조생물 구제효율과는 상호관계가 있다고 생각되며, 어느 한 특성이 크게 작용하기도 하지만, 전반적으로 각각의 특성들이 상호간에 작용하여 것으로 생각된다.

References

- Anderson D. M.(1997). Turning back the harmful red tide. *Nature* 388, 513~514.
- Anderson D. M. · Senco M. R. · Li A. and Beaulieu E.(2004). Control of florida red tide using phosphatic clay. Woods Hole Oceanographic Institute, MA. USA, 83p.
- Balkis N. and Cagatay M. N.(2001). Factors controlling metal distributions in the surface sediments of the Erdek Bay, Sea of Marmara, Turkey. *Environment International* 27, 1~13.
- Cho H. G. · Cliff T. J. · Gnanasiri S. and Premachandra G. S.(2006). Phosphate adsorption of Kaolinite KGa-1b(source clay). *J. Miner. soc. Korea*, 19(4), 247~258.
- Choi H. G. · Kim P. J. · Lee W. C. · Yun S. J. · Kim H. G. and Lee H. J.(1998). Removal efficiency of *Cochlodinium polykrikoides* by yellow loess. *Korean J. Fish. Soc.* 31, 109~113.
- Doucette G. J. · McGovern E. R. and Babinchak, J. A.(1999). Algicidal bacteria active against *Gymnodinium breve*(Dinophyceae). I. Bacterial isolation and characterization of killing activity. *J. Phycol.* 35, 1447~1454.
- Han M. Y and Kim W.(1999). "A theoretical consideration of algae removal with clays," in proceeding of the fifth international symposium on advanced analytical techniques and application, Kyungnam Univ., Korea, 50~62.
- Hwang J. Y.(1997). Characteristics and application of Macbansuk and Hwangto. In : Proceedings of the 10 years anniversary symposium. The Miner Soc Korea, 89~98.
- Hwang J. Y. · Jang M. I. · Kim J. S. · Cho W. M. · Ahn B. S. and Kang S. W.(2000). Mineralogy and chemical composition of the residual soils(Hwangto) from South Korea. *J. Miner. Soc. Korea* 13, 147~163.
- Imai I. · Sunahara T. · Nishikawa T. · Hori Y. · Kondo R. and Hiroishi S.(2001). Fluctuations of the red tide flagellates *Chattonella* spp.(Raphidophyceae) and the algicidal bacterium *Cytophaga* sp. in the Seto Inland Sea, Japan. *Mar. Biol.* 138, 1043~1049.
- Jang K. S. and Kang B. H.(2002). Adsorption characteristics of lead on kaolinite. *Journal of KoSSGE.* 7(4), 24~30.
- Jeong H. J. · Kang H. J. · Shim J. S. · Park J. Y. · Kim J. S. · Song J. Y. and Choi H. J.(2001). Interactions among the toxic dinoflagellate *Amphidinium carterae*, the hetero-trophic dinoflagellate *Oxyrrhis marina*, and the calanoid copepods *Acartia* spp. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 218, 77~86.
- Jeong H. J. · Kim J. S. · Yoo Y. D. · Kim S. T. · Song J. Y. · Kim T. H. · Seong K. A. · Kang N.

- S. · Kim M. S. · Kim J. H. · Kim S. · Ryu J. · Lee H. M. and Yih W. H.(2008). Control of the harmful alga *Cochlodinium polykrikoides* by the naked ciliate *Strombidinopsis jeokjo* in mesocosm enclosures. *Harmful Algae* 7, 368~377.
- Kim C. S. · Bae H. M. and Cho Y. C.(2001). Control of harmful algal blooms by clay via photochemical reactions. *Algae*, 16, 67~73.
- Kim, D. S and Kwak J. W.(1996). Influence of surface properties and ζ -potential of particle on coagulation/flocculation. *J. KTSWT*, 4, 27~36.
- Kim J. J. · Kim C. H. · Takano Y. · Jang I. K. · Kim S. W. and Choi T. J.(2012). Isolation and physiological characterization of a new algicidal virus infecting the harmful dinoflagellate *Heterocapsa pygmaea*. *Plant Pathol. J.* 28(4), 433~438.
- Kim M. C. · Yoshinaga I. · Imai I. · Nagasaki K. · Itakura S. and Ishida Y.(1998). A close relationship between algicidal bacteria and termination of *Heterosigma akashiwo* (Raphidophyceae) blooms in Hiroshima Bay, Japan. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 170, 25~32.
- Kim P. G. · Park M. E. · Sung K. Y. · Jang Y. N.(2006). A study of removal property of harmful algae blooms by Hwangto and oriental mineral medicines. *J. Miner. Soc. Korea*, 19(4), 277~289.
- Kim S. J.(1998). Settling characteristics of natural loess particles in seawater for removal of red tides. *J. Ins. Marine Industry*, 10, 51~55.
- Kim S. J.(2000). Removal of red tide organisms: 2. Flocculation of red tide organisms by using loess. *J. Kor. Fish. Soc.* 33, 455~462.
- Kim Y. S. · Son, H. J. and Jeong, S. Y.(2015). Isolation of an algicide from a marine bacterium and its effects against the toxic dinoflagellate *Alexandrium catenella* and other harmful algal bloom species. *J. of Microbiol.* 53(8), 511~517.
- Lee H. C. · Kim J. H. and Chang Y. H.(2006). Preparation and interface properties of colloidal silica. *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 17, 386~390.
- Lee M. H. · Lee K. W. · Park K. K. · Jung E. C. · Song K. S. and Shin H. S.(2010). A study of adsorption behaviour of humic acid and americium on the kaolinite. *J. of the Korean Radioactive Water Society*, 8(2), 107~113.
- Maruyama T. · Yamada R. · Usui K. · Suzuki H and Yoshida T.(1987). Removal of marine red tide planktons with acid treated clay. *Nissuishi/Bulletin Japanese Society of Science and Fisheries*, 53(10), 1811~1819.
- Na G. H. · Choi W. J. and Chun Y. Y.(1996). A study on red tide control with clay suspension. *J. Aquaculture* 9, 239~245.
- Nagasaki, K and Yamaguchi, M.(1998). Effect of temperature on the algicidal activity and the stability of HaV(*Heterosigma akashiwo* virus). *Aquat Microb Ecol.* 15, 211~216.
- Nagasaki K. · Tomaru Y. · Nakanishi K. · Hata N. · Katanozaka N. · Yamanaka S. · Tanabe H. and Yamaguchi, M.(2003). Growth characteristics and intra-species host specificity of a large virus infecting the dinoflagellate *Heterocapsa circularisquama*. *Appl. Environ. Microbiol.* 69, 2580~2586.
- National Fisheries Research & Development Institute, (1999). Management and mitigation techniques to minimize the impacts of harmful algae blooms. 527pp.
- Pan G. · Chen J. and Anderson D. M.(2011). Modified local sands for the mitigation of harmful algal blooms. *Harmful Algae* 10, 381~387.
- Park H. S.(2007). Removal efficiency of *Cochlodinium polykrikoides* for the mineralogical characteristics of Hwangto on different localities. Master's dissertation. The Graduate School, Pukyong National University. 49pp.
- Park J. B. · Song Y. W. and Kwon. H. J.(1997). Adsorption characteristics of contaminants on soils with various organic carbon contents. *J. Korean Soc. Civ. Eng.*, 17, 403~413.
- Park Y. T. · Lee C. K. · Park T. G. · Lee Y. and Bae H. M.(2012). Effects of yellow clay on the production of volatile fatty acids during the anaerobic decomposition of the red tide dinoflagellate *Cochlodinium polykrikoides* in marine sediments. *J. Kor. Fish. Soc.* 45(5), 472~479.
- Park Y. T. · Park J. B. · Chung S. Y. · Song B. S. · Lim W. A. · Kim C. H. and Lee, W. J.(1998). Isolation and algicidal properties of *Micrococcus* sp. LG-1 possessing killing activity for harmful Dinoflagellate *Cochlodinium polykrikoides*. *J. Kor.*

- Fish. Soc. 31, 767~773.
- Rounsefell G. A. and Evans, J. E.(1958). Large-scale experimental test of copper sulfate as a control for the Florida red tide. US fish and wildlife service, Washington, DC. Spec. Sci. Rep, Fish No. 270.
- Sengco M. R.(2001). The aggregation of clay minerals and marine microalgal cells: physicochemical theory and implications for controlling harmful algal blooms. In: Doctoral dissertation. Massachusetts Institute of Technology/Woods Hole Oceanographic Institution Joint Program in Oceanography.
- Sengco M. R. · Li A. · Tugend K. · Kulis D. and Anderson D. M.(2001). Removal of red- and brown-tide cells using clay flocculation Laboratory culture experiments with *Gymnodinium breve* and *Aureococcus anophagefferens*. Marine Ecol. Prog. Ser. 210, 41~53.
- Sengco M. R. and Anderson D. M.(2004). Controlling harmful algal blooms through clay flocculation. J. Eukaryot. Microbiol. 51, 169~172.
- Sengco M. R. · Hagström J. A. · Graneli, E. and Anderson D. M.(2005). Removal of *Prymnesium parvum* (Haptophyceae) and its toxins using clay minerals. Harmful Algae 4, 261~274.
- Seo K. S. · Lee C. K. · Park Y. T. and Lee, Y.(2008). Effect of yellow clay on respiration and phytoplankton uptake of bivalves. Fish. Sci. 74, 120~127.
- Shirota A.(1989a). Red tide problem and countermeasures (1). Int. J. Aq. Fish. Technol. 1, 25~38.
- Shirota A.(1989b). Red tide problem and countermeasures (2). Int. J. Aq. Fish. Technol. 1, 195~293.
- Soballe D. M. and Threlkeld S. T.(1988). Algal-clay flocculation in turbid waters: variations due to algal and mineral differences. Verh. Int. Ver. Limnol. 23, 750~754.
- Song Y. C. · Sivakumar S. · Woo J. H. · Ko S. J. · Hwang E. J. and Jo Q.(2010). Removal of *Cochlodinium polykrikoides* by dredged sediment: a field study. Harmful Algae 9, 227~232.
- Song Y. K. · Jung C. H. · Son H. J. and Sohn I. S.(2006). Characterization of natural organic matter by rapid mixing condition. J. KSWW, 20, 559~571.
- Sun X. X. · Han K. N. · Choi J. K. and Kim E. K.(2004). Screening of surfactants for harmful algal blooms mitigation. Marine Pollut. Bull. 48, 937~945.
- Yu Z. · Sengco M. R. and Anderson D. M.(2004). Flocculation and removal of the brown tide organism *Aureococcus anophagefferens* (Chrysophyceae), using clays. J Appl. Phycol. 16, 101~110.
- Yu Z. · Zou J.Z. and Ma X.(1994). Application of clays to removal of red tide organisms: coagulation of red tide organisms with clays. Chin. J. Oceanol. Limnol. 12, 193~200.
- Yu Z. · Zou J. Z. and Ma X.(1995). Application of clays to removal of red tide organisms: the coagulation of kaolin on red tide organisms. Chin. J. Oceanol. Limnol. 13, 316~324.
- Yun S. J. · Bae H. M. · Heo S. and Lee P. Y.(1998). The removal efficiency of red-tide organisms depends on the size of yellow clay. Ann. Meet. J. Kor. Fish. Soc., 393~394.
- Yun, J. S. · Kim S. H. and Yoon C. H.(2003). Red-tide removal by loess spreading. J. of KSEE 25(3), 358~363.

-
- Received : 30 August, 2016
 - Revised : 13 September, 2016
 - Accepted : 10 October, 2016