J. Korean Fish. Soc. 35(2), 146~154 한수지, 35(2), 146~154, 2002

황토살포에 의한 해수중 영양염류의 흡착제거기구

김평중+ · 허 승 · 윤성종
국립수산진흥원 해양환경부

Adsorption and Removal Mechanism of Dissolved Inorganic Nutrients in Seawater by Yellow Loess

Pyoung-Joong KIM+, Seung HEO and Seong-Jong YUN
Department of Oceanography Marine Environment, National Fisheries Research & Development Institute, Busan 619-902, Korea

To assess the adsorption and removal mechanism of dissolved inorganic nutrients in seawater by scattering yellow loess, a laboratory experiment was conducted for the change of nutrient concentration in seawater during the course of time depending on particle size and scattered concentration of the yellow loess. Twenty four hours after the addition of yellow loess in the size range of 0 μm to 500 μm in seawater, the removal rate of dissolved inorganic phosphorus (DIP) was increased with increasing amount of yellow loess. There was little difference among the removal rates depending on the size of yellow loess. On average, 26% of dissolved inorganic silicate was reduced for the same period. No greate difference among the removal rate depending on both size and amount of yellow loess was found. Our results suggested that the removal mechanism of DIP seemed to be associated with mostly the chemical bond with iron. More than 99% of initial DIP concentration was likely to be removed by this mechanism. In the case of inorganic dissolved silicate, the removal mechanism was likely to be attributed to a cation exchange between the yellow loess and seawater.

Key words: Loess, Adsorption, Dissolved inorganic phosphate and silicate, Soluble P, Al-bound P, Fe-bound P, Ca-bound P

서 론

한반도 연안 해역은 1960년대 이후 임해공단의 증가와 도시화에 따라 육상으로부터 산업폐수 및 생활하수의 유입증가에 의해 부영양화가 급속히 진전되고 있다 (Hong, 1987; Yang et al., 1984; Yang and Hong, 1988; MOE, 1995). 이러한 연안 해역의 부영양화에 기인하여 매년 발생되고 있는 적조현상은 점차 장기화, 대형화 및 유독화 되는 추세를 나타내고 있다 (Park and Kim, 1967; Park, 1980, 1982, 1995; Park et al., 1988). 특히, 1995년 여름에서 가을에 걸쳐 한반도 남해안과 동해안의 광범위한 해역에서 발생한 *Cochlodinium polykrikoides* 적조는 총 764억원에 달하는 어업피해를 초래하였으며, 그 이후 매년 이 종에 의한 적조가 발생하고 있어 이를 방제하기 위해서 황토를 살포하고 있다. 이제까지 현장과 실험실에서 얻어진 실험 결과들은 황토의 살포가 적조생물의 제거와 함께 영양염류를 흡착제거하는 역할도 할 수 있다는 것을 제시하였다 (Na et al., 1996, 1998; Choi et al., 1998; Kim, 2000).

연안해역에서 인산인과 규산규소는 적조를 유발시키는 영양염류 중의 하나로서 해수중의 입자물질로부터 흡착 제거되거나 혹은 퇴적물로부터 용출되기도 한다. 해수 내에서 영양염류 중 인산인은 산화환경일 경우 입자물질에 흡착이 일어나며, 환원환경 하에서는 용출이 주로 일어난다. 산화환경 내에서 영양염의 흡착은 물리적 흡착과 화학적 흡착으로 분류할 수 있으며, 물리적 흡착은 주로 van der Waals force에 기인하여 가역적으로 발생한다. 이러한 예로서 활성탄에 의한 흡착이 있다. 활성탄은 탄소입자 내에 수많은 미세 공극을 가지고 있으며 흡착할 수 있는 표면으로는 입자의 외부표면과 더불어 공극내의 표면도 포함된다. 또한, 입자물질 혹은 퇴적물 내에서 인의 존재형태는 크게 유기물질의 대사작용에 의한 생성물인 유기 인 (organic P)과 무기 인 (inorganic P)으로 대별되며, 화학적 흡착을 일으키는 무기 인 (nonapatite inorganic phosphorus)은 수주 내 (water column)의 입자물질 또는 퇴적물 입자에 흡착되는 인으로서 수주 내로 쉽게 용존되는 용존 인 (soluble P), 알루미늄 (Al-bound P), 철 (Fe-bound P), 및 칼슘 결합 인 (Ca-bound P)으로 구분되어진다 (James, 1982; Joh, 1983, 1987; de Lange, 1992). 이러한 무기인의 화학적 흡착은 화합물이 흡착되는 정도가 물리적 흡착보다 강한 결합력과 결합에너지를 갖는다. 규산규소의 경우도 인과 마찬가지로 유기물질의 대사작용에 의한 생성물인 유기 생물기원 규산규소 (biogenic silicate)와 무기 규소 (inorganic silicate)로 대별되며, 해수중에서 규산규소는 pH 7.8~9.0 사이에서 마그네슘이온 (Mg^{2+})과 수산이온 (OH^-)이 존재할 때 해포석 (海泡石, sepiolite)을 형성하여 침강·퇴적한다 (Wollast et al., 1968).

그러나, 지금까지 점토나 황토 등을 이용한 적조방제와 관련하여 적조생물 제거기구에 대한 다양한 연구들이 수행되어 왔으나, 실제로 황토 살포에 의한 영양염류의 흡착제거기구는 큰 주목을 끌지 못하였다. 따라서, 본 연구의 목적은 황토의 살포농도와 입자크기를 조절하였을 때 시간 경과에 따른 인산인과 규소의 농도변동을 통하여 황토살포에 따른 이들 무기 영양염류의 흡착제거 효율과 제거기구에 대해 고찰하였다.

+Corresponding author: pjkim@nfrdi.re.kr

재료 및 방법

영양염류의 흡착제거효과를 파악하기 위해서 부산시 기장군 산야의 깊이 50 cm 이상에서 토취한 황토를 자연건조 하였으며, 황토의 화학적 조성은 X선 회절 형광분석기 (XRF, Philips Co. model: PW 2400)로 분석정량 하였다. 건조된 황토는 입도 분석용 표준 체로서 체질하여 황토입자 0 μm<Φ<53 μm 이하, 53 μm≤Φ<125 μm, 125 μm≤Φ<300 μm 및 300 μm≤Φ<500 μm 크기별로 분리하여 준비하였다.

실험에 사용하기 위한 해수는 부산시 기장군 연안해역 (국립수산과학원 앞)에서 채수한 후, 즉시 실험실로 옮겨 Whatman GF/F (공경 0.7 μm) glass fiber filter로 여과한 여액을 autoclave 내에서 121℃, 15분간 멸균시킨 다음, 20 L 사각 플라스틱 통에 멸균 해수 12 L를 넣고, 인산인의 농도가 mL당 7.2 μg-at P인 용액과 규산규소 (silicate)의 농도가 mL 당 5.0 μg-at Si 인 용액을 10 mL씩 첨가하고 하루 밤 동안 20±1℃의 항온으로 정치한 후에 실험에 사용하였다. 실험 시작 전과 실험 종료 직전 수온, 염분, 용존산소 및 pH를 YSI 6600으로 측정하였다. 단, 황토 입자 53 μm 이하의 실험구에서는 여과한 해수에 인산인과 규산규소를 첨가하지 않고 그대로 실험에 사용하였으며, 모든 실험은 2회 반복 실험하였다.

위에서 준비한 해수 실험구에 황토 입자크기 별로 황토의 농도가 각각 1, 2, 3, 4, 5 및 10 g/L가 되도록 살포한 다음 1분간 강하게 교반하였다. 이렇게 교반한 후 10분, 20분, 30분, 1시간, 2시간, 4시간, 6시간, 18시간 및 24시간 간격으로 실험구의 상등액을 채수하여 GF/F filter로서 여과한 여액을 사용 인산인과 규산규소를 비색정량 하였다 (Strickland and Parsons, 1972). 또한, 황토에 의한 인산인의 흡착제거 기작을 파악하기 위해서 위의 실험 후 125 μm ≤Φ<300 μm 크기를 살포한 실험구에 남아있는 황토를 원심분리 (3,000 rpm, 15분) 시킨 후에 상등액은 버리고 110℃에서 4시간 동안 건조시킨 다음, 1 N 염화암모늄 (1 N NH_4Cl)으로 추출한 용액을 용존 인 (soluble P), 0.5 N 불화암모늄 (0.5 N NH_4F)으로 추출한 용액을 알루미늄 결합 인 (Al-bound P), 0.1 N 수산화나트륨 (0.1 N NaOH)으로 추출한 용액을 철 결합 인 (Fe-bound P), 0.25 N 황산 (0.25 N H_2SO_4)으로 추출한 용액을 칼슘 결합 인 (Ca-bound P)으로 각각 정의하여 Chang and Jackson (1957) 방법에 의해서 연속추출 분석하였다.

황토살포량 및 입자크기에 따른 영양염류의 농도변화 실험결과의 처리 평균간의 유의성은 two-way ANOVA test로 검정하였고, 처리평균간 상호 비교는 Duncan의 다중 검정 (Duncan, 1995)으로 처리하였으며, 모든 자료의 통계처리는 SPSS (SPSS, 2000) program (Version 10.0)을 이용하여 수행하였다.

결과 및 고찰

1) 실험 전·후 해수 특성과 황토의 화학적 성분

실험에 사용된 해수의 수온은 22±1℃, 염분은 33.5±1, 용존산소는 7.0~7.5 mg/L, pH는 7.8±0.4로 실험 종료 시까지 큰 변화가 없었다. 황토의 화학적 조성에 따라 용존물질을 흡착시키는 정도의 차이를 갖는다. 본 연구에 사용된 황토의 주요성분은 석영 (quartz)성분인 SiO_2가 54%, 산화알루미늄 (Al_2O_3) 13%, 산화철 (Fe_2O_3) 9%, 산화칼슘 (CaO) 8%, 산화마그네슘 (MgO) 3% 및 기타로 구성되어 있어, 인과 규소가 용출 혹은 화학적 결합을 할 수 있는 알루미늄, 철, 칼슘 및 마그네슘이 충분한 화학적 조성을 갖고 있었다.

2) 황토 살포농도에 따른 영양염류의 잔류농도 변화

영양염류가 첨가된 해수 실험구에 황토 농도와 입자크기를 조절하여 살포한 후 시간의 경과에 따른 해수 중에 인산인 (dissolved inorganic phosphorus)과 규산규소 (silicate)의 농도변화를 Appendix 1과 2에 나타냈으며, 해수중 영양염류의 농도 감소는

Appendix 1. Temporal variation of the concentration of dissolved inorganic phosphate (DIP; μM) in the experimental container

Size of Loess (μm)	Time (Hrs.)	Concentration of Loess (g/L)											
		1		2		3		4		5		10	
0<Φ<53	0.00	0.61	0.63	0.64	0.63	0.64	0.64	0.63	0.65	0.61	0.64	0.64	0.65
	0.17	0.36	0.35	0.21	0.22	0.15	0.16	0.12	0.12	0.07	0.09	0.06	0.08
	0.33	0.34	0.33	0.20	0.21	0.14	0.14	0.10	0.12	0.08	0.08	0.05	0.06
	0.50	0.32	0.33	0.20	0.20	0.14	0.14	0.10	0.11	0.08	0.08	0.06	0.05
	1.00	0.33	0.32	0.20	0.21	0.14	0.14	0.10	0.11	0.10	0.09	0.06	0.06
	2.00	0.33	0.31	0.20	0.20	0.15	0.15	0.15	0.11	0.09	0.08	0.07	0.08
	4.00	0.36	0.33	0.23	0.21	0.17	0.14	0.13	0.11	0.09	0.08	0.08	0.07
	6.00	0.35	0.34	0.21	0.21	0.17	0.13	0.12	0.09	0.12	0.09	0.09	0.07
	18.00	0.31	0.3	0.18	0.18	0.04	0.08	0.04	0.08	0.04	0.08	0.03	0.05
	24.00	0.22	0.22	0.12	0.13	0.09	0.09	0.09	0.08	0.08	0.08	0.06	0.05
53≤Φ<125	0.00	6.16	6.15	6.13	6.15	6.15	6.14	6.11	6.13	6.10	6.40	6.17	6.15
	0.17	3.97	4.01	2.49	2.57	1.58	1.58	1.11	1.24	0.68	0.92	0.25	0.72
	0.33	3.89	3.85	2.59	2.54	1.56	1.55	1.14	1.35	0.21	0.72	1.05	0.68
	0.50	3.86	3.86	2.53	2.55	1.70	1.55	1.55	1.33	1.17	0.75	0.74	0.40
	1.00	3.84	3.85	2.53	2.53	1.58	1.50	1.14	1.36	0.76	0.73	0.25	0.33
	2.00	3.78	3.80	2.50	2.52	1.57	1.56	1.34	1.32	0.74	0.68	0.32	0.35
	4.00	3.62	3.62	2.39	2.40	1.49	1.55	1.49	1.33	0.77	0.69	0.29	0.30
	6.00	3.35	3.30	2.20	2.25	1.39	1.43	0.99	1.15	0.71	0.69	0.27	0.25
	18.00	2.78	2.75	1.83	1.99	1.15	1.32	1.76	1.08	0.79	0.73	0.24	0.22
	24.00	2.73	2.73	1.67	1.72	1.43	1.32	0.96	1.05	0.73	0.70	0.25	0.27
125≤Φ<300	0.00	5.89	5.91	5.87	5.95	5.99	5.93	5.91	5.97	6.08	5.99	6.17	5.98
	0.17	3.82	3.88	2.18	2.35	1.18	1.54	0.63	0.85	0.54	0.63	0.21	0.25
	0.33	3.72	3.8	2.31	2.37	1.34	1.43	0.79	0.83	0.63	0.65	0.08	0.10
	0.50	3.72	3.65	2.31	2.32	1.34	1.42	0.79	0.85	0.63	0.65	0.08	0.08
	1.00	3.58	3.55	2.10	2.15	1.34	1.44	0.75	0.85	0.56	0.6	0.06	0.09
	2.00	3.49	3.33	2.11	2.03	1.29	1.35	0.93	0.72	0.64	0.58	0.09	0.08
	4.00	3.08	3.10	1.96	2.03	1.26	1.27	0.71	0.75	0.60	0.58	0.06	0.09
	6.00	3.08	3.10	1.96	1.72	1.26	1.27	0.71	0.73	0.60	0.55	0.06	0.08
	18.00	2.80	2.83	1.61	1.70	0.98	1.11	0.59	0.64	0.50	0.53	0.04	0.05
	24.00	2.54	2.45	1.67	1.70	0.66	0.95	0.54	0.6	0.40	0.35	0.03	0.06
300≤Φ<500	0.00	5.46	5.60	5.35	5.43	5.30	5.47	5.68	5.64	5.07	5.38	5.70	5.68
	0.17	3.82	3.98	2.66	2.78	1.66	1.78	0.48	0.45	0.05	0.12	0.03	0.18
	0.33	3.68	3.54	2.66	2.55	1.90	2.02	0.63	0.57	0.46	0.53	0.19	0.25
	0.50	2.80	3.42	1.98	2.38	1.46	1.49	0.59	0.64	0.04	0.12	0.42	0.38
	1.00	3.52	3.57	2.50	2.39	1.58	1.45	0.53	0.59	0.08	0.08	0.03	0.08
	2.00	3.40	3.30	2.24	2.26	1.42	1.38	0.31	0.42	0.03	0.09	0.01	0.09
	4.00	3.46	3.14	2.35	2.17	1.52	1.60	0.40	0.41	0.01	0.08	0.02	0.07
	6.00	2.98	2.85	2.52	2.10	1.30	1.25	0.34	0.38	0.03	0.09	0.01	0.05
	18.00	2.32	2.18	2.13	2.03	1.10	1.18	0.22	0.25	0.08	0.09	0.08	0.08
	24.00	2.23	2.13	1.50	1.67	0.80	0.75	0.10	0.12	0.09	0.08	0.10	0.08

Appendix 2. Temporal variation of the concentration of dissolved inorganic silicate (μM) in the experimental container

Size of Loess (μm)	Time (Hrs.)	Concentration of Loess (g/L)											
		1		2		3		4		5		10	
	0.00	11.93	12.05	11.55	11.77	11.64	11.96	12.35	12.12	12.53	11.84	11.64	11.93
	0.17	10.49	10.35	9.52	9.57	10.14	10.25	9.08	8.85	8.90	8.34	9.43	9.63
	0.33	10.85	10.40	9.25	9.30	8.63	8.70	8.37	8.44	8.72	8.40	9.25	9.54
	0.50	10.40	10.35	9.25	9.28	8.55	8.62	8.46	8.32	9.43	8.25	9.16	9.28
$0<\Phi<$	1.00	9.08	10.33	9.34	9.18	8.63	8.82	8.19	8.63	8.55	8.22	8.81	9.25
53	2.00	10.23	10.34	9.08	9.00	8.81	8.87	8.37	8.25	8.63	8.15	9.16	9.27
	4.00	10.58	10.28	9.16	9.15	8.99	8.56	9.25	8.15	9.16	8.55	10.05	9.26
	6.00	10.58	10.29	9.78	9.10	9.25	8.42	9.16	8.64	9.25	8.43	10.40	9.24
	18.00	9.70	10.15	8.37	9.19	8.55	8.48	8.81	8.75	8.99	8.47	8.81	9.08
	24.00	10.14	10.07	9.25	9.03	8.55	8.45	8.72	8.69	8.63	8.47	8.91	9.15
	0.00	16.92	16.85	17.04	16.84	16.69	16.70	16.69	16.76	16.95	16.98	16.60	16.70
	0.17	15.54	15.62	14.74	14.67	13.77	13.62	12.97	13.12	13.77	13.60	13.32	13.43
	0.33	15.01	15.12	14.30	14.15	13.77	13.64	13.50	13.36	13.41	13.52	13.41	13.27
	0.50	15.18	15.05	14.12	14.03	13.15	13.20	13.06	13.15	13.06	12.94	13.15	13.08
$53\leq\Phi<$	1.00	14.74	14.82	14.12	14.07	13.24	13.13	12.97	12.84	13.06	12.96	13.15	13.05
125	2.00	14.47	14.52	14.21	13.84	13.06	12.99	12.44	12.35	12.53	12.48	13.06	13.00
	4.00	15.18	14.23	13.59	13.92	12.97	12.84	13.06	12.36	12.97	12.33	13.15	13.05
	6.00	14.12	14.18	13.59	14.46	12.97	12.87	12.97	12.24	13.15	12.15	13.24	12.99
	18.00	13.24	12.97	12.00	12.14	11.82	11.94	12.26	12.04	12.09	11.64	12.79	12.71
	24.00	12.70	12.68	12.09	12.17	11.64	11.56	11.47	11.57	11.55	11.38	12.88	12.68
	0.00	16.95	17.01	16.60	16.94	17.08	16.83	17.05	16.99	16.60	16.72	17.75	16.96
	0.17	15.36	15.41	14.56	14.89	13.77	13.55	13.94	14.03	12.79	13.07	13.24	12.55
	0.33	15.01	15.08	14.92	14.72	13.86	14.01	13.41	13.57	13.94	13.28	13.06	12.60
	0.50	14.74	14.82	14.39	14.58	13.59	13.68	13.41	13.38	12.88	12.73	12.70	12.07
$125\leq\Phi<$	1.00	15.45	15.01	14.47	14.52	13.86	13.92	13.50	13.29	13.41	12.85	13.50	12.22
300	2.00	15.63	14.73	14.65	14.76	14.12	13.84	13.86	13.27	13.41	13.17	13.41	12.33
	4.00	14.47	15.56	14.21	13.85	13.41	13.05	13.06	12.86	12.79	12.43	12.53	12.01
	6.00	14.30	14.18	13.32	13.53	13.32	12.73	12.79	12.54	12.53	12.57	12.79	12.04
	18.00	13.50	13.37	11.73	12.70	12.26	12.11	11.29	12.67	11.20	11.46	10.58	11.03
	24.00	11.20	11.07	12.70	12.55	12.44	12.15	12.70	12.51	11.64	11.58	11.64	11.38
	0.00	17.40	17.45	17.32	17.46	17.66	17.58	17.48	17.52	18.19	17.63	17.84	17.49
	0.17	16.69	16.57	16.33	16.21	15.80	15.69	15.54	15.47	16.60	16.01	14.39	14.03
	0.33	16.51	16.69	15.63	16.14	15.71	15.58	15.45	15.39	15.27	14.68	15.45	14.61
	0.50	16.69	16.38	16.33	16.03	15.63	15.55	15.36	15.42	15.01	14.52	14.03	13.85
$300\leq\Phi<$	1.00	16.07	16.12	15.63	15.73	15.27	15.08	14.65	14.34	15.18	14.61	14.39	13.88
500	2.00	16.78	15.88	15.98	15.69	14.39	14.53	14.12	14.03	16.16	14.72	14.03	13.72
	4.00	15.54	15.34	16.95	15.34	15.54	14.36	16.69	14.55	16.16	14.33	15.63	14.08
	6.00	15.98	15.27	15.36	14.71	15.27	14.72	15.63	14.07	16.24	14.58	14.74	14.48
	18.00	15.19	14.87	13.92	13.55	13.99	13.48	14.58	13.21	13.17	12.99	14.67	14.25
	24.00	14.39	14.31	13.50	13.42	12.97	13.11	12.79	12.64	12.79	12.37	14.56	14.12

황토에 의해서 흡착제거 된 것으로 가정하여 해수중 남아있는 영양염류의 농도는 각각의 실험구마다 영양염류의 초기농도의 차이 있으므로 이를 표준화하기 위해 잔류농도 비로 다음과 같이 나타내었다.

영양염류 잔류농도 비 $=C_t/C_0$

여기에서, C_t는 t 시간에 영양염류의 잔류농도

C_0는 실험구 내의 초기농도

황토의 살포 농도 및 크기변화에 따른 인산인의 평균 잔류농도 비 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 황토 살포농도 변화에 따른 인산인의 평균 잔류농도 비는 황토살포 10분 후 1.0 g/L의 실험구에서 최대 0.65, 10 g/L의 실험구에서 최소 0.06으로서 실험 초기 10분 이내에 급격한 농도감소를 보였다. 황토살포 양에 따른 인의 제거효율은 Duncan의 사후분석 결과를 Table 1에 나타내었으며, 황토 살포 10분 후 5개의 그룹 (a, b, c, d, e)에서 살포농도가 높을수록 인의 제거율이 높았으며, 5 및 10 g/L 실험구는 동일한 그룹 (e)으로 표현되었다 ($p<0.05$). 그러나, 20분 후 각각의 실험구에서 시간 경과에 따라 인산인의 잔류농도 비는 완만한 감소 경향을 보였다.

실험종료 시 (24시간 경과 후) 인산인의 평균잔류농도 비는 1.0 g/L의 실험구에서 최대 0.40이었고, 10 g/L의 실험구에서 최소 0.04였다. 실험 종료 후 인산인의 제거율과 첨가한 황토농도 사이의 상관관계는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 살포한 황토 농도와 인산인의 제거율 사이에는 지수함수적인 상관관계를 보였다. 실험 24시간 후의 Duncan의 사후분석 결과 황토 살포량과 인산인 제거효율은 10분 후 경우와 마찬가지로 5개의 그룹 (f, g, h, i, j)으로 나누어지지만, 황토 농도 4 g/L 이상의 실험구들에서 인산인의 제거 효율은 유사하였다 (Table 1). 통영산 황토를 이용하여 Na et al. (1996)이 살포농도 1 g/L로서 영양염 흡착 실험을 수행한 결과는 인산인의 잔류농도 비가 0.5로서, 본 실험의 같은 황토 살포농도의 평균 잔류농도 비 0.4와 유사한 결과를 보였고, MAF (1998)에서 황토 살포농도 2.5 g/L으로 행한 실험에서 인산인의 잔류 농도가 0.2인 것과 본 실험에서의 황토 살포농도 2.0 g/L 및 3.0 g/L에서 얻어진 잔류농도 비 각각 0.26과 0.15와도 매우 유사한 결과를 보였다. 또한, 황토살포에 의한 인산인의 제거효율이 좋은 황토입자크기 125 μm$\leq\Phi<$300 μm 및 300 μm$\leq\Phi<$500 μm에서 황토 살포양 5 및 10 g/L의 실험구 등에서 24시간 이후에도 해수중 일정하게 남아 있는 인산인을 해수중에 일정량 존재하는 보존성 인 (conservative DIP)으로서 이들 농도는 해황변동에 크게 영향을 받지 않는 농도로 보여진다 (Joh, 1983, 1987).

황토의 살포 농도 및 크기변화에 따른 규산규소의 평균 잔류농도 비 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 규산규소의 경우도 인산인의 농도감소와 마찬가지로 황토살포 직후 급격히 농도가 감소를 보였으며, 10분 후에 잔류농도 비는 0.92~0.71 범위였으며, 24시간 후에 잔류농도 비의 범위는 0.69~0.77로서 황토 살포 10분 후 규산규소 평균잔류농도 비의 범위는 0.71~0.92 ($0.01<p<0.05$), 24시간 후 평균잔류농도 비의 범위는 0.69~0.77 ($p<0.001$)로 황토농도 5 g/L일 때 규산규소의 제거효율이 31%로 가장 높은 결과를 보였다. 황토 입자크기와 마찬가지로 황토 살포농도에 따른 규산규소의 제거효율에는 그다지 큰 영향을 미치지 않는 것으로 보여진다 (Table 2). 이와 같은 결과들은 인산인이 규산규소에 비해 황토에 의한 제거효과가 훨씬 좋다는 것을 나타낼 수 있을 것 같다 ($p<0.001$). 이와 같은 결과들은 또한 황토 살포직후 효과적으로 인산인과 규산규소가 제거됨을 의미한다 ($p<0.001$).

3) 황토입자 크기에 따른 영양염류의 잔류농도 변화

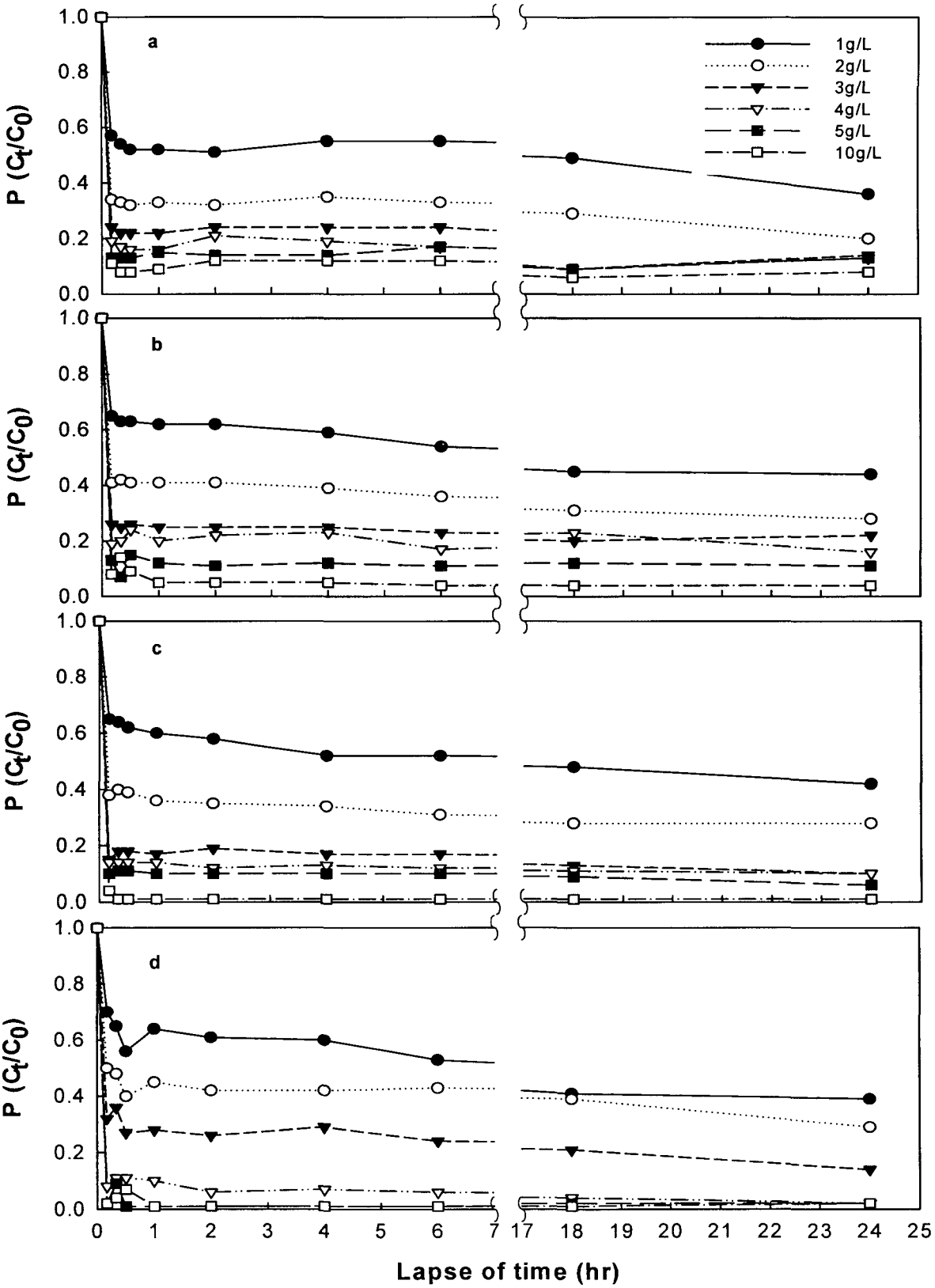

Fig. 1. Residual concentration ratio of temporal variation of dissolved inorganic phosphate after the dispersion of yellow loess in the experiment container. C_0=Initial concentration, C_t=Concentration at time t.
(a) 0 μm<Φ<53 μm, (b) 53 μm≤Φ<124 μm, (c) 125 μm≤Φ<300 μm, (d) 300 μm≤Φ<500 μm.

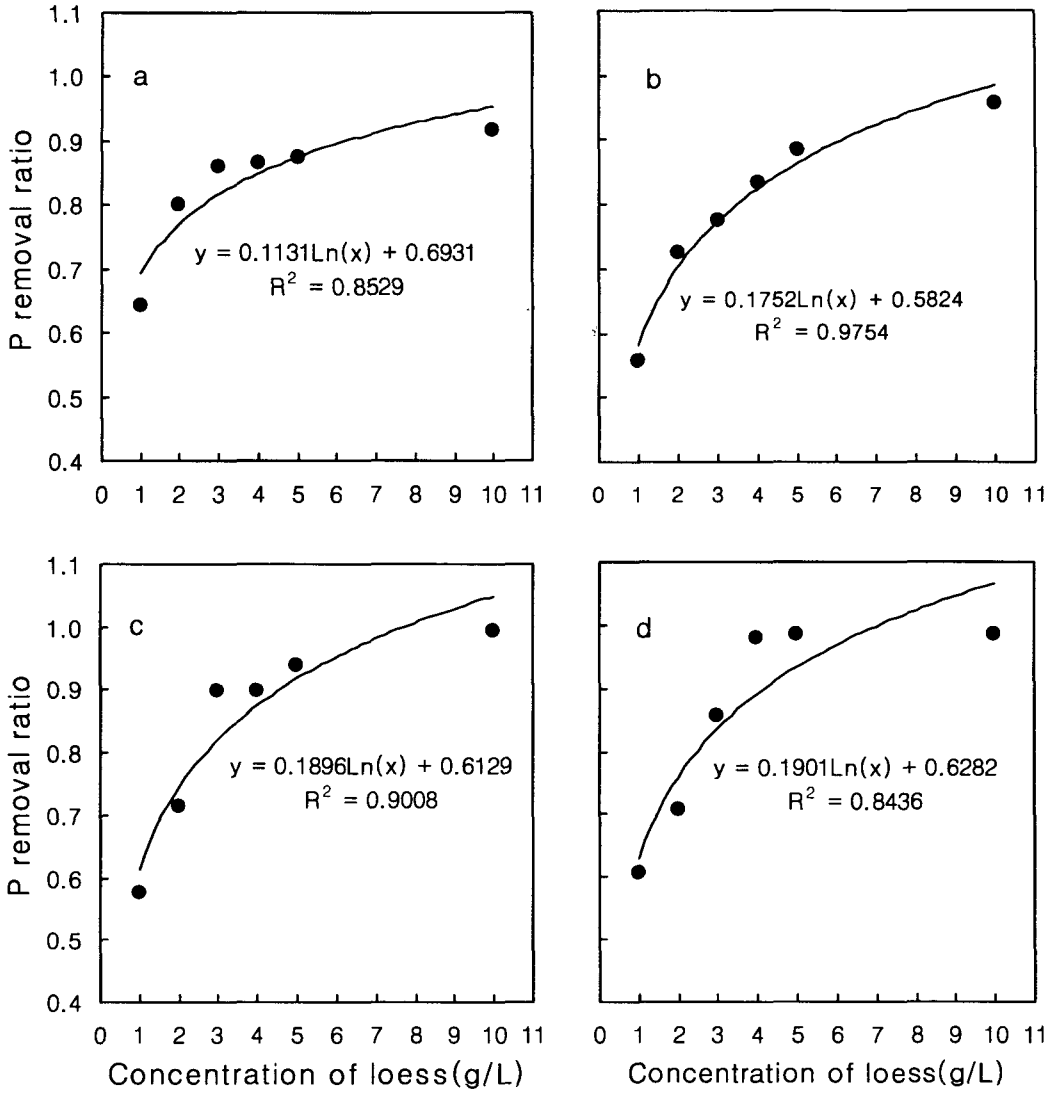

Fig. 2. Relationship between dissolved inorganic phosphate removal rate and dispersion quantity of yellow loess. (a) 0 μm<Φ<53 μm, (b) 53 μm≤Φ<124 μm, (c) 125 μm≤Φ<300 μm, (d) 300 μm≤Φ<500 μm.

황토입자 크기에 변화에 따른 각 실험구내에서 인산인의 잔류농도 비는 황토살포 10분 후 및 24시간 후 각각 0.24~0.29 및 0.15~0.21 범위로서 Duncan의 사후분석 결과 황토입자 크기와 관계없이 동일 집단으로 나타나는 것으로 보아 황토입자의 크기는 인산인의 제거 효과에 미치는 영향이 뚜렷하지 않은 것으로 보여진다 (Table 1).

살포한 황토 입자의 크기에 따른 규산규소의 잔류농도 비 변화는 황토 살포 10분 후 0.79~0.92 (Table 2) 범위로서 0 μm<Φ<53 μm, 53 μm≤Φ<125 μm 및 125 μm≤Φ<300 μm의 실험구가 동일 집단으로, 300 μm≤Φ<500 μm 실험구가 또 하나의 집단으로 나누어진다 ($p<0.5$). 24시간 후 평균잔류농도 비의 범위는 0.69~0.70으로서 통계적으로는 황토 입자의 크기에 따른 제거효율에서 유의한 차이가 있는 것으로 나타났지만 ($p<0.001$), 이들 사이의 평균값의 차이는 최대 0.05 정도로서 극히 작은 차이만을 나타내어, 입자 크기에 변화에 따른 규산규소 제거효과의 차이는 미미한 것으로 보여진다.

4) 용존 무기영양염류의 흡착제거기구

본 실험에 사용한 해수는 여과와 멸균처리에 의하여 생물학적 작용이 없도록 하였으며, 황토는 50 cm 이심에 있는 것을 채취하여 낙엽에 의한 부식과 미생물의 작용이 거의 없을 것으로 생각되는 황토를 사용하였으므로 유기 인은 고려하지 않았다. 황토의 어떠한 기작에 의해 해수 중 인산인이 결합 제거되는가를 살펴보기 위하여 위의 인 흡착실험을 마친 황토입자크기 125 μm≤Φ<300 μm를 회수 건조한 후 인을 형태별로 분석하였다. 그 결과 인의 총량 (Soluble P+Al-bound P+Fe-bound P+Ca-bound P)은 흡착실험을 실시하기 전 황토의 경우, 9.5 μg P/g.dry 중에서 용존성과 알루미늄, 철 및 칼슘 결합 인의 평균농도는 각각 0.02, 0.004, 9.45

Table 1. Two-way ANOVA and means for concentration of dissolved inorganic phosphate (DIP) after the dispersion of yellows loess in the experimental container (after 10 min. and 24 hr.). Main factors were particle size (0 $\mu m<\Phi<53\ \mu m$, $53\ \mu m\leq\Phi<124\ \mu m$, $125\ \mu m\leq\Phi<300\ \mu m$, $300\ \mu m\leq\Phi<500\ \mu m$) and concentration of loess (1, 2, 3, 4, 5 and 10 g/L)

ANOVA	After 10 minutes			After 24 hours		
	df	MS	F	df	MS	F
Concentration of loess	5	0.4020	915.30***	5	0.1490	1,462.22***
Particle size of loess	3	0.0037	8.51***	3	0.0083	81.05***
Size×Concentration	15	0.0071	16.04***	15	0.0038	36.84***
Residual	24	0.0004		24	0.0001	
Mean values	**n**	**Mean**	**SD**	**n**	**Mean**	**SD**
Concentration of loess						
1 g/L	8	0.65^{a}	0.05	8	0.40^{f}	0.035
2 g/L	8	0.41^{b}	0.06	8	0.26^{g}	0.041
3 g/L	8	0.25^{c}	0.07	8	0.15^{h}	0.047
4 g/L	8	0.15^{d}	0.05	8	0.10^{i}	0.058
5 g/L	8	0.09^{e}	0.05	8	0.08^{ij}	0.049
10 g/L	8	0.06^{e}	0.05	8	0.04^{j}	0.033
Particle size of loess						
$0\ \mu m<\Phi<53\ \mu m$	12	0.26	0.17	12	0.17	0.092
$53\ \mu m\leq\Phi<125\ \mu m$	12	0.29	0.20	12	0.21	0.133
$125\ \mu m\leq\Phi<300\ \mu m$	12	0.24	0.22	12	0.16	0.150
$300\ \mu m\leq\Phi<500\ \mu m$	12	0.27	0.27	12	0.15	0.157

*$0.01<p\leq0.05$, **$0.001<p\leq0.01$, ***$p\leq0.001$.

Table 2. Two-way ANOVA and means for concentration of dissolved inorganic silicate after the dispersion of yellows loess in the experimental container (after 10 min. and 24 hr.). Main factors were particle size (0 $\mu m<\Phi<53\ \mu m$, $53\ \mu m\leq\Phi<124\ \mu m$, $125\ \mu m\leq\Phi<300\ \mu m$, $300\ \mu m\leq\Phi<500\ \mu m$) and concentration of loess (1, 2, 3, 4, 5 and 10 g/L)

ANOVA	After 10 minutes			After 24 hours		
	df	MS	F	df	MS	F
Concentration of loess	5	0.041	590.35***	5	0.007	61.35***
Particle size of loess	3	0.033	619.50***	3	0.010	88.42***
Size×Concentration	15	0.012	87.45***	15	0.003	31.14***
Residual	24	0.011		24	0.000	
Mean values	**n**	**Mean**	**SD**	**n**	**Mean**	**SD**
Concentration of loess						
1 g/L	8	0.92^{a}	0.03	8	0.77^{e}	0.080
2 g/L	8	0.88^{ab}	0.05	8	0.76^{ef}	0.031
3 g/L	8	0.85^{bc}	0.04	8	0.72^{efg}	0.019
4 g/L	8	0.81^{cd}	0.06	8	0.72^{fg}	0.022
5 g/L	8	0.80^{cd}	0.26	8	0.69^{g}	0.015
10 g/L	8	0.79^{d}	0.03	8	0.76^{ef}	0.059
Particle size of loess						
$0\ \mu m<\Phi<53\ \mu m$	12	0.80^{a}	0.07	12	0.76^{b}	0.052
$53\ \mu m\leq\Phi<125\ \mu m$	12	0.79^{a}	0.22	12	0.72^{c}	0.036
$125\ \mu m\leq\Phi<300\ \mu m$	12	0.82^{a}	0.06	12	0.71^{c}	0.041
$300\ \mu m\leq\Phi<500\ \mu m$	12	0.90^{b}	0.04	12	0.76^{d}	0.048

*$0.01<p\leq0.05$, **$0.001<p\leq0.01$, ***$p\leq0.001$.

±1.1 (n=6) 및 0.02 μg P/g.dry로서 99% 이상에 이르는 대부분의 인은 철과 결합된 형태로서 존재하였다 (Fig. 4). 반면, 황토를 살포하여 인산인이 흡착되어진 황토 중의 인의 총량은 41.2 μg P/g. dry로 황토를 살포하여 인을 흡착시키기 전 보다 4배 이상 증가하였는데, 용존성과 알루미늄, 철 및 칼슘 결합 인 등 각 흡착형태에 따른 인산인의 평균농도는 각각 0.13, 0.008, 40.9 ± 7.6 (n=6) 및

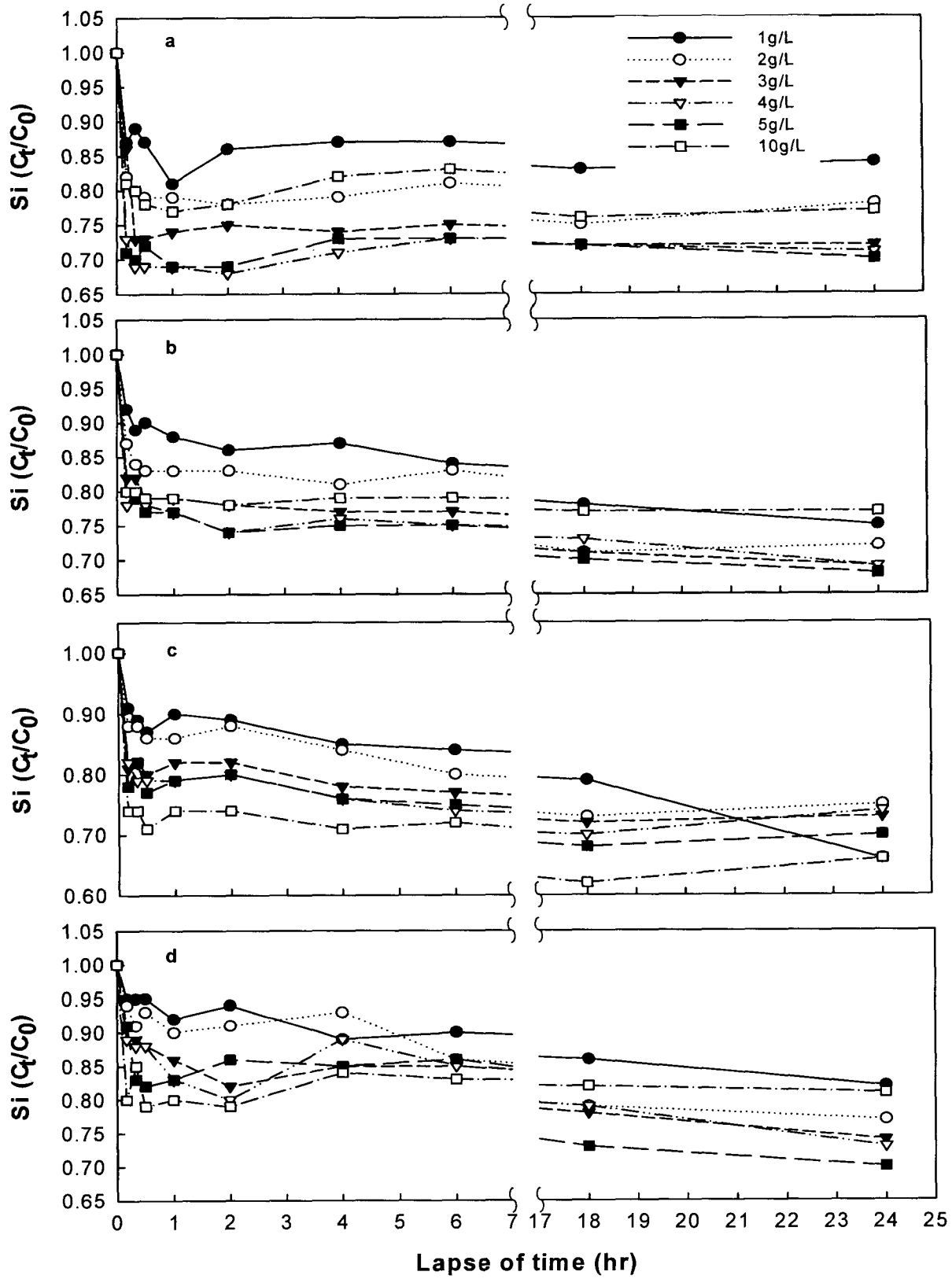

Fig. 3. Residual concentration ratio of temporal variation of dissolved in organic silicate after the dispersion of yellow loess in the experiment container. C_0=Initial concentration, C_t=Concentration at time t.
(a) 0 μm<Φ<53 μm, (b) 53 μm≤Φ<124 μm, (c) 125 μm≤Φ<300 μm, (d) 300 μm≤Φ<500 μm.

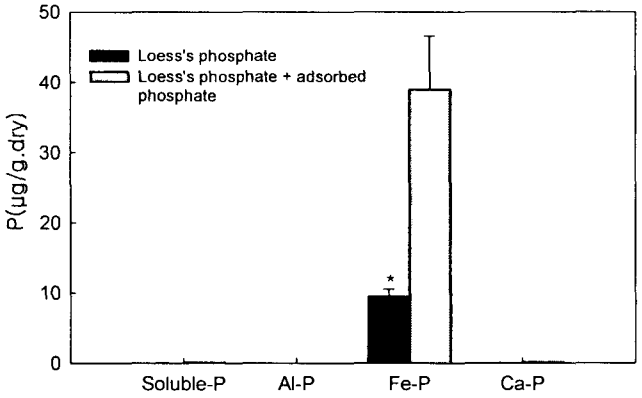

Fig. 4. The content of phosphorus in the natural yellow loess and absorbed phosphorus after the dispersion of yellow loess.
***Values (mean ± S.D., n=6) were significantly different (P<0.1).**

0.14 μg-at P/g.dry로서 흡착실험을 실시하기 전의 황토에서의 경우와 유사하게 철결합 인이 99% 이상을 차지하였다. 이는 물리적인 흡착보다 강한 결합 에너지를 갖는 화학적 흡착에 의해서 인산인이 제거된다는 것을 시사해 준다. 이중 예상되었던 알루미늄결합 인 (Al-bound P)의 농도가 낮았던 것은 알루미늄결합 인은 저염분역에서 화학적 흡착이 강한 반면에 고염분역에서는 결합력이 낮은 특성을 가지기 때문일 것으로 판단된다 (Joh, 1983, 1987).

Mackenzie et al. (1967)은 해수중에서 점토광물과 규산규소와의 사이에 반응을 파악하기 위해 규산규소가 높게 함유된 해수와 규소의 농도가 매우 낮은 해수에 고령토 (Kaolinite), Montmorillonite 및 Glauconite를 첨가하고 시간경과에 따른 규산규소의 농도 변화를 실험하였다. 이 실험에서 이들은 해수내에서 점토광물이 존재할 때 규산규소와 양이온 사이에는 빠른 농도변화가 있으며, 해수내에 규산규소의 농도가 결핍될 경우 점토광물로부터 규산질 화합물이 해수중으로 용출되고, 반대로 해수 중에 규산규소가 풍부할 경우, 점토 광물중 양이온들이 이온세기가 강한 해수와 혼합되면 양이온교환이 일어나는 것으로 보고하였다. 이 실험에서는 또한 점토광물 고령토와 Montmorillonite를 첨가한 규산규소의 농도가 높은 실험구에서 초기 농도의 25~30% 정도 감소한다는 결과를 보고하였는데, 본 연구 결과에서도 이와 유사한 경향을 얻을 수 있었다. 따라서, 규산규소가 황토 내에 들어있는 알루미늄 (Al^{3+}), 철 (Fe^{3+}) 및 크롬 (Cr^{3+}) 등과 같은 양이온들과 결합하여 여러 가지 무질서 (disordered)한 규소착화물을 형성하게 됨에 따라 해수중 규산규소가 제거되는 것으로 판단된다.

황토는 *Cochlodinium polykrikoides* (Na et al., 1996; Choi et al., 1998; Kim, 2000), *Prorocentrum tristinum* (Kim, 1986) 등의 적조 생물 구제에 효과적일 뿐만 아니라, 본 연구 결과에서 나타난 바와 같이 황토입자크기에 관계없이 황토농도 4 g/L 이상의 농도에서 해양에서 적조를 일으키는 원인 물질인 인산인을 효과적으로 흡착 제거시키고, 또한 용존무기 규소의 경우 황토농도 5 g/L에서 높은 흡착제거 효율을 보이는 것으로 보아 적조생물 구제시 혹은 부영양화 방지를 위한 황토 살포시 황토농도를 5 g/L 전후로 살포하는 것이 효과적일 것으로 나타났다. 그러나, 황토에 의한 인산인의 제거 기구는 철결합 인의 형태로 나타났는데, 이러한 화학적 결합형태는 빈산소 수괴 형성시 저층 수주 (water column)로 쉽게 재생 (regeneration)되는 화학적 성질을 갖기 때문에 (Joh, 1983, 1987), 진해만과 같이 폐쇄성이 강하고 빈산소 수괴가 형성되는 해역 (Hong, 1987; Yang and Hong, 1988; Lee, 1993)에서의 황토 살포시 이와 같은 효과를 고려하여 황토살포에 신중을 기해야만 할 것으로 보인다.

요 약

황토살포에 따른 해수중 영양염 제거효율 및 제거기구를 파악하기 위하여 황토의 입자 크기와 살포농도에 따른 경과시간별 해수중 영양염 농도변화를 실내 실험을 통하여 측정하였다. 53 μm 이하에서 500 μm 크기범위의 황토입자를 해수중에 첨가하여 24시간이 경과 후, 인산인의 제거효율은 황토 살포농도에 따라 59~99%까지 변하였으며, 살포농도가 증가할수록 제거효율은 높게 나타났다. 그러나, 황토 입자크기에 따른 인산인의 제거효율의 차는 그다지 크지 않았다. 규산규소의 제거효율은 황토입자 크기 및 살포 양의 차이에 관계없이 평균 약 26%가 일정하게 감소하였다. 해수중 황토 살포 후, 인산인의 제거기구를 파악하기 위한 인의 존재형태별 분석결과는 99% 이상의 인산인이 철성분에 의한 화학적인 결합에 의해 제거된다는 것을 나타내었고, 규산규소는 해수와 황토 내에 들어있는 양이온과의 이온교환에 의하여 제거되는 것을 시사해 주었다.

감사의 글

본 연구는 국립수산과학원 고유연구과제인 국가 해양환경측정망 운영사업의 일부로 수행되었습니다. 익명의 세분 심사위원의 세심한 심사와 날카로운 지적에 심심한 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

Chang, S.C. and M.L. Jackson. 1957. Fractionation of soil phosphorus. Soil. Sci., 84, 133~144.

Choi, H.G., P.J. Kim, W.C. Lee, S.J. Yun, H.G. Kim and H.J. Lee. 1998. Removal efficiency of *Cochlodinium polykrikoides* by yellow loess. J. Korean Fish. Soc., 31, 109~113 (in Korean).

Duncan, D.B. 1955. Multiple-range and multiple F test. Biometries, 11, 1~42.

de Lange, G.J. 1992. Distribution of various extracted phosphorus compound in the interbedded turbiditic/pelagic sediments of the Maderira Abyssal Plain, eastern North Atlantic. Mar. Geol., 109, 115~139.

Hong, J.S. 1987. Summer oxygen deficiency and benthic biomass in the Jinhae Bay system, Korea. J. Oceanol. Soc. Kor., 22, 246~256.

James, I.D. 1982. The Geochemistry of Natural Waters. Prentice-Hall INC., Engle wood Cliffs, New Jersey, pp. 65~83.

Joh, H. 1983. Fractionation of phosphorus and releasable fraction in sediment mud of Osaka Bay. J. Japanese Fish. Soc., 49, 447~454 (in Japanese).

Joh, H. 1987. Cycling behavior of phosphorous in Osaka Bay-characteristic distribution of various forms of phosphorus. Bull. Coast. Oceanogr., 24, 158~168 (in Japanese).

Kim, H.G. 1986. Ecological study of dinoflagellates responsible for red tide. 1. The population growth and control *Prorocentrum tristinum* schiller. Bull. Nat'l. Fish. Res. Dev. Agency, 39, 1~6 (in Korean).

Kim, S.J. 2000. Removal of red tide organisms. 2. Flocculation of red tide organisms by using loess. J. Korean. Fish. Soc., 33, 455~462 (in Korean).

Lee, P.Y. 1993. Occurrence and seasonal variation of oxygen-defficient watermass in Wonmun Bay. Bull. Korean Fish. Soc., 26, 392~400 (in Korean).

Mackenzie, F.T., R.M. Garrels, O.P. Bricker and F. Bickley. 1967. Silica in seawater: Control by silica minerals. Science, 155, 1404~1405.

MAF (Ministry of Agriculture & Forestry). 1998. Studies on the Effect of Red Clay on Arkshell (*Scapharca broughtonii*) Culturing Grounds. Final Res. Report. Seoul, 199pp. (in Korean).

MOE (Ministry of Environment). 1995. Management Technique for Marine Environmental Protection. Technical Report, Seoul, pp. 63~119 (in Korean).

Na, G.-H., W.-J. Choi. and Y.-Y. Chun. 1996. A study on red tide control with loess suspension. J. Aquaculture Kor., 9, 239~245 (in Korean).

Na, G.H., J.B. Nam, K.D. Park. and J.A. Lee. 1998. Experimental elimination of blue-green algae *Microcystis* sp. by loess suspension in column test. J. KSWQ, 399~404 (in Korean).

Park, J.S. and J.D. Kim. 1967. A study on the "Red-water" caused at Chinhae Bay. Bull. Nat'l. Fish. Res. Dev. Agency, 1, 63~79 (in Korean).

Park, J.S. 1980. Studies on the seasonal changes in the population and species composition of phytoplankton, their effects on the oyster and local fishery resources as food organisms, their effects on red tides around the south coast of Korea. Bull. Nat'l. Fish. Res. Dev. Agency, 23, 7~157 (in Korean).

Park, J.S. 1982. Study on the characteristics of red tides environmental conditions in Jinhae Bay. Bull. Nat'l. Fish. Res. Dev. Agency, 28, 55~88 (in Korean).

Park, J.S., H.G. Kim and S.G. Lee. 1988. Red tide occurrence and the succession of its causative organisms in Jinhae Bay. Bull. Nat'l. Fish. Res. Dev. Agency, 41, 1~26 (in Korean).

Park, J.S. 1995. Succession and control of red tide. Fish. Res. Kor., 9, 6~19 (in Korean).

SPSS. 2000. SPSS Base 10.0 for Window, SPSS Inc., 444N. Michigan Avenue, Chicago.

Strickland, J.D.H. and T.R. Parsons. 1972. A Practical Handbook of Seawater Analysis. Bull. Fish. Res. Bd. Canada, Otawa, Canada, 167pp.

Wollast, R., F.T. Mackenzie and O.P. Bricker, 1968. Experimental precipitation of sepiolite at earth surface conditions. Am. Min., 53, 1945~1962.

Yang, D.B., S.H. Kim and K.W. Lee. 1984. Vertical distribution of chemical oceanographic parameters in Jinhae Bay in July, 1983. J. Oceanol. Soc. Kor., 19, 89~93.

Yang, D.B. and J.S. Hong. 1988. On the biogeochemical characteristics of surface sediments in Jinhae Bay in September 1983. Bull. Korean Fish. Soc., 21, 195~205.

2001년 7월 31일 접수
2002년 3월 15일 수리