

## 황토와 광물성 한약재의 적조구제 특성에 관한 연구

### A Study of Removal Property of Harmful Algal Blooms by Hwangto and Oriental Mineral Medicines

김 필 근(Pil-Geun Kim)<sup>1</sup> · 박 맹 언(Maeng-Eon Park)<sup>1\*</sup> ·  
성 규 열(Kyu-Youl Sung)<sup>1</sup> · 장 영 남(Young-Nam Jang)<sup>2</sup>

<sup>1</sup>부경대학교 환경지질학과

(Department of Environmental Geosciences, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea)

<sup>2</sup>한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

(Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea)

**요약:** 황토와 황토 구성 물질 중 철과 알루미늄 함량을 지배하는 점토광물과 철산화광물을 주성분으로 하는 광물약에 대한 적조제거 효율을 조사하여 유효성분을 탐색하였다. 적조생물의 구제효과실험은 F<sub>2</sub>배지 내에서 배양한 *C. polykrikoides*에 황토와 광물약을 10 g/L 기준으로 살포하고, 0, 10, 30 및 60분의 시간별로 살아있는 개체수를 광학현미경을 이용하여 3회 이상(3~5회) 계수하였으며, 동일한 실험을 3번 반복하여 그 값의 평균 백분율(%)로 표시하였다. 황토의 적조구제효과 실험결과, 5종의 황토 중 철과 알루미늄 함량이 가장 높은 A 황토의 적조구제효율이 99%(60분 경과)로 가장 높게 나타났다. 점토 함유 광물약 중 적석지가 60분경과 시 92%의 제거효율로 가장 높은 구제효율을 보였으며, 감토(91%)>백석지(89%)>수운모(81%) 순의 제거효율을 보인다. 철함유광물약 중 미립의 토상 대자석이 30분 경과 시 100%, 우여량은 60분경과 시 95%의 높은 제거효율을 보인다. 특히, 미립의 토상 대자석은 황토의 10%인 1 g/L 투여 시에도 60분경과 시에 100%의 높은 제거효율을 나타내었다. 또한, 적조 구제기작은 흡착-팽창-연쇄군체 분리-살조로 구분될 수 있다.

**주요어:** 적조제거, 황토, 광물약, 백석지, 적석지, 감토, 수운모, 자석, 대자석, 우여량

**ABSTRACT:** This study was carried out to find a new material having high removal efficiency for the harmful red tide. *C. polykrikoides* grow very fast and accumulate into dense and visible patches near the surface of the seawater ("Water bloom"). Some mineral medicines and *Hwangto* (reddish soil consist of clay minerals and Fe-oxides) were used in this study to remove *C. polykrikoides*. The pre-determined sprinkling ratio of mineral vs. seawater which contains approximately 5,000 cells/mL of *C. polykrikoides* was 10 g/L. In order to quantify the removal efficiency, the density of living cells was measured by counting with the intervals of 0, 10, 30, and 60 minutes after sprinkling. Five *Hwangtos* from different localities were examined in this study. It is found that a material with a high concentration of Fe and Al was the most effective to remove *C. polykrikoides*. After the sprinkling of the *Hwangto* showing the best removal efficiency in the test, 99% of total algae were found to be eliminated within 60 minutes. *Jeokseokji* showed the highest removal efficiency among clay mineral

\*교신저자: mepark@pknu.ac.kr

medicines(92% removal efficiency after 60 minutes), and the rests in decreasing order are as follows: *Gamto* (91%) > *Baekseokji* (89%) > *Hydromica* (81%). In addition, Fe-oxide mineral medicine similarly looking as fine-grained earthy *Daejaseok* showed 100% removal efficiency after 30 minutes, and *Wooyoeryang*, 95% after 60 minutes. It is noted that even little addition (1 g/L) of *Daejaseok*, 10% of *Hwangto* concentration into seawater showed the removal efficiency of 100% after 60 minutes. From the results, it could be concluded that the fine-grained earthy *Daejaseok* was the most effective natural mineral medicine to remove the *C. polykrikoides* from seawater. Under the microscope the removal mechanism was found to be activated in the following order: adsorption, swelling of chain colony, chain colony crisis and algacide.

**Key words** : Removal efficiency, *Hwangto*, Oriental mineral medicine, *Baekseokji*, *Jeokseokji*, *Hydromica*, *Gamto*, *Jaseok*, *Daejaseok*, *Wooyoeryang*

## 서 론

우리나라 연안 해역에서 발생하는 유해성 적조는 해양환경의 오염으로 발생빈도와 기간이 늘어나고 있을 뿐 만 아니라 그 영역이 확대되어 막대한 피해를 일으키는 사회경제적 문제로 대두되고 있다. 적조는 해수 중 증식속진 물질의 과잉공급과 일사량, 수온 등 해양 환경이 적조생물의 성장조건에 알맞을 때 대량으로 번식하여 발생하는 현상으로서, 우리나라에서 매년 적조현상의 원인이 되는 *Cochlodinium polykrikoides*의 점액질이 어류의 아가미에 흡착되어 질식사시키는 결과를 초래한다. 이러한 적조현상은 1980년대 이후 매년 부영양화 해역을 중심으로 유해·유독성 적조가 발생하였으며, 1995년에는 764억의 수산피해를 가져왔다(Kim *et al.*, 1997; Kim, 1998).

적조 피해를 최소화하기 위한 적조생물 구제법에 관한 연구들이 물리, 생물 및 화학적인 측면에서 활발히 진행되고 있다. 이러한 연구에는 응집제를 이용하는 화학적인 방법(김성재와 조규대, 2000), 천적생물인 살조세균에 의한 생물학적인 방법(박영태 외, 1998), 오존과 미세스크린 장치를 이용한 방법(강성재 외, 2001)과 초음파나 해수전기분해법을 이용하는 물리적 방법 등이 있다(정기철, 2002; 김홍락, 2002). 그러나 이들 연구는 구제효과가 충분히 입증되어 있지 않으며, 유해 적조 이외의 다른 해양생물 및 해양환경 내 영향 등에 대한 검토가 충분히 연구되어 있지 않다.

현재 가장 일반적으로 사용하는 방제법으로는 황토 살포법으로서, 자연에서 산출되는 황토가 다른 방법에 비해 환경 친화적이라는 점을

중시하여 사용하고 있다. 이러한 황토를 이용한 적조구제 연구로는 응집제거 효과(김성재, 2000), 황토 내 철 화합물 등과 같은 광증감제에 의한 적조제거(김창숙 외, 2001), 황토입자의 침강특성(김성재, 1998) 및 부유황토에 의한 적조 방제(나기환 외, 1996) 등이 있다. 그러나 황토의 적조 구제 효율 역시 황토의 종류, 입자크기 및 살포방법의 차이에 따라 30~80%까지 일정하지 않으며(김창숙 외, 2001), 원재료인 황토의 화학적 특성과 물리적 특성에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 풍화 잔류토인 황토와 황토 구성 물질 중 철과 알루미늄 함량을 지배하는 점토 광물과 철산화광물을 주성분으로 하는 광물약에 대한 적조제거 효율을 조사하여 유효성분을 탐색하고, 그 구제기작을 평가하였다. 연구결과는 구제효율을 극대화하기 위한 적조구제용 혼합제를 평가하고 복합적인 기능을 갖는 적조구제 물질의 개발에 활용될 것으로 생각된다.

## 재료 및 방법

### 황토 및 광물약

국내에서 산출되는 주요 황토는 모암, 색, 구성광물의 종류와 함량 및 화학조성에 따라 구분된다. 황토는 40~80%에 달하는 점토광물이 함유되며, 그 외에 석영, 장석, 각섬석, 적철석, 침철석 등으로 구성되어 있다. 우리나라 황토를 구성하는 주 구성점토광물로는 카올리나이트, 할로이사이트, 일라이트 등이 있다(황진연 외, 2000). 적조구제에 이용된 대표적 황토 5종을 선택하여, 각각의 황토에 대한 광물조성, 화학

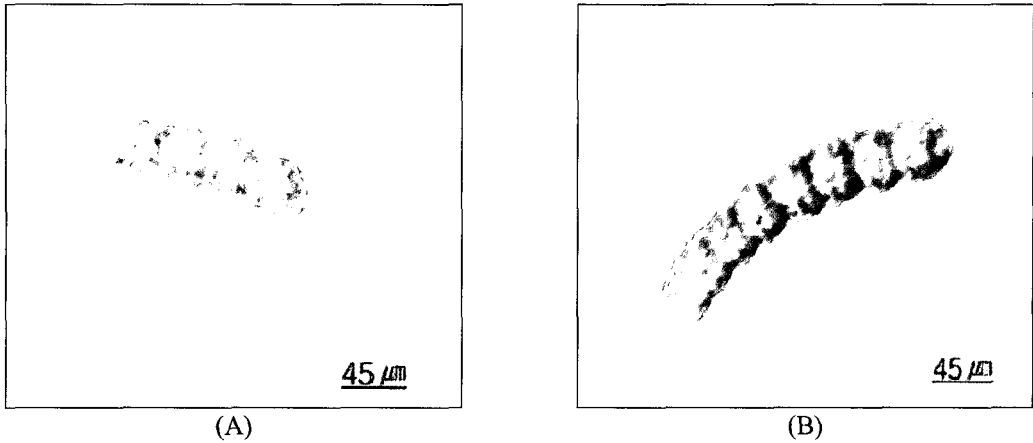


Fig. 1. Light photomicrographs of *Cochlodinium polykrikoides* living cell in culture (A: 4 cells, B: 8 cells).

조성 및 적조 구제효과를 파악하였으며, 철과 알루미늄의 함량에 따른 적조구제효과와 구성 광물에 따른 지배요소를 재평가하였다. 황토 구성 물질 중 철과 알루미늄 함량을 지배하는 점토광물과 철산화광물을 주성분으로 하는 광물약에 대해서는 동일한 실험을 반복적으로 실시하여 가장 효율적으로 구제하는 유효물질을 확인하였다. 적조구제 효과 조사를 위한 대상광물로서 점토 광물약인 수운모, 백석지, 적석지 및 감토를 이용하였으며, 철 광물약으로는 미립의 토상 대자석, 결정질의 금속광택을 띠는 대자석, 우여량 및 하제하여 만든 자석을 이용하였다(이장천과 박명언, 2005).

#### 적조생물

한국연안에 출현하는 적조생물 종은 총 34종으로 보고되어 있으며, 이중 편모조류가 22종, 규조류가 11종, 섬모충류가 1종으로 구성되어 있다(Park, 1991). 그 중 *Cochlodinium polykrikoides* (*C. polykrikoides*)는 와편모조류에 속하며, 형태적 특징은 세포주위에 줄무늬 형태가 상단에서부터 하단에 깊게 파여져 있다. 연쇄군체를 형성하지 않는 단세포의 경우 크기는 40~50 μm, 폭 20~25 μm로서 상단은 뾰족하며 하단은 둥근 형태를 갖는다(이삼근 외, 1993). 일반적으로 2, 4, 8 및 12개의 세포가 연쇄군체를 형성한다(그림 1).

#### X-선 회절 분석 및 주성분 분석

황토 및 광물약을 아게이트 몰타르(agate mortar)에서 200 mesh 크기로 분쇄하여 X-선 회절분석을 실시하였다. 사용된 기기는 네델란드 PHILLIPS사의 X'Pert-MPD System (부경대학교 공동실험실습관)으로 Cu-K $\alpha$ 를 이용하여 가속전압 40 kV, 전류는 30 mA의 조건으로 분석하였다.

황토 및 광물약의 주성분 분석은 일본 SHIMADZU사의 XRF-1700 (부경대학교 공동실험실습관)을 이용하여 전압 40 kV, 전류 95 mA의 조건으로 분석하였다.

#### 적조생물 배양

황토 및 광물약의 적조 구제효과를 조사하기 위하여 적조생물인 *C. polykrikoides*를 배양하여 이용하였다. 배양조건은 조도 3,000 Lux 이상, 온도 20°C를 유지시켰다. 해수는 GF/C 여과지로 여과하고, 멸균기를 이용하여 121°C에서 15분간 멸균하였다. 멸균한 해수에 stock A-E (표 1)를 차례대로 투여하여 F<sub>2</sub>배지를 만든 후 50 cell/mL 농도의 *C. polykrikoides*를 적정하였다(Guillard and Ryther, 1962). 배양된 *C. polykrikoides*는 대수성장기의 3,000~5,000 cells/mL 농도로 연쇄군체(4~8개)를 형성하여 활력이 좋은 개체를 이용하였다(김필근, 2003).

**Table 1.** Constituents of culture solution for *Cochlodinium polykrikoides* (Guillard and Rytter, 1962)

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

**적조구제 효과**

적조생물의 구제 효과 실험은 F<sub>2</sub>배지 내에서 배양된 *C. polykrikoides*에 황토 및 광물약을 10 g/L 기준으로 살포하고, 0, 10, 30 및 60분의 시간별로 실험군과 대조군을 각각 100 µL 오토피펫으로 분취한 후 살아있는 개체수를 광학현미경을 이용하여 3회 이상(3~5회) 계수하였으며, 동일한 실험을 3번 반복하여 그 값의 평균을 백분율(%)로 표시하였다.

$$\text{적조구제 효과(\%)} = (1 - \frac{\text{실험군 생존 개체수}}{\text{대조군 생존 개체수}}) \times 100$$

적조생물 분취시 *C. polykrikoides*의 주광성에 의한 응집특성을 고려하여 유리막대로 저어 분산시킨 후 실험하였으며, 적조구제효과가 좋은 광물약은 살포농도를 1 g/L로 조정하여 실험하였다.

pH 변화에 따른 황토의 적조구제 효과 실험은 해수에 황토를 1%의 농도로 투여하고, 전해수장치에서 분리되어 나온 산성수와 알칼리수를 이용하여 pH를 2.02에서 9.56의 8단계로 조정하였다. pH가 조정된 황토의 상등액을 1% 농도로

투여하여 적조구제효과실험을 실시하였다.

**연구결과**

**황토의 광물조성 및 화학조성**

X-선 회절분석 결과, A 황토는 카올리나이트, 할로이사이트, 석영 및 적철석이 주 구성광물을 이루고 있다. A 황토의 주성분은 SiO<sub>2</sub> = 54.04%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 31.52%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 10.06%, TiO<sub>2</sub> = 1.29%, MgO = 1.07%, K<sub>2</sub>O = 1.49%로서 실험에 이용된 황토 중 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 가장 높다. B 황토와 C 황토는 카올리나이트와 석영이 주 구성광물이며, B 황토의 주성분은 SiO<sub>2</sub> = 60.21%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 25.14%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 8.73%, TiO<sub>2</sub> = 1.26%, MgO = 2.29%, K<sub>2</sub>O = 2.07%이다. 그리고 C 황토의 주성분은 SiO<sub>2</sub> = 65.04%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 23.09%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5.80%, MgO = 1.63%, K<sub>2</sub>O = 2.69%가 함유되어 있다. D 황토는 석영과 함께 몬모릴로나이트가 주 광물성분을 이루고 있으며, 주성분은 SiO<sub>2</sub> = 65.49%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 20.81%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 8.49%, TiO<sub>2</sub> = 1.34%, MgO = 1.51%, K<sub>2</sub>O = 1.24%이다. E 황토의 주 구성 광물은 석영, 몬모릴로나이트 및 정장석이며(그림 2), 주 구성 성분은 SiO<sub>2</sub> = 71.56%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 19.12%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 4.21%, K<sub>2</sub>O = 2.60%이다(표 2). E 황토의 경우 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량은 실험에 이용된 황토 중 가장 낮았다.

**광물약의 광물조성 및 화학조성**

백석지는 구성광물이 주로 카올리나이트로 구성되어 있어 규소, 알루미늄을 함유하며, 소량 또는 미량으로 수반되어있는 방해석, 명반석, 자로사이트, 적철석 및 석영의 함량에 따라 조성이 변화된다(이장천과 박맹언, 2005). X-선 회절 분석 결과, 백석지의 주 구성광물은 7.13 Å, 3.56 Å, 2.49 Å의 주회절 피크를 가지는 카올리나이트와 석영이며(그림 3), 주성분은 SiO<sub>2</sub> = 57.27%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 38.73%, CaO = 2.01% 등이다. 적석지는 주로 카올리나이트, 할로이사이트, 적철석 및 갈철석으로 구성되는데(이장천과 박맹언, 2005), 실험에 이용된 적석지는 석영과 카올리나이트가 주 광물성분으로 구성되어 있다. 주성분은 SiO<sub>2</sub> = 57.95%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> =

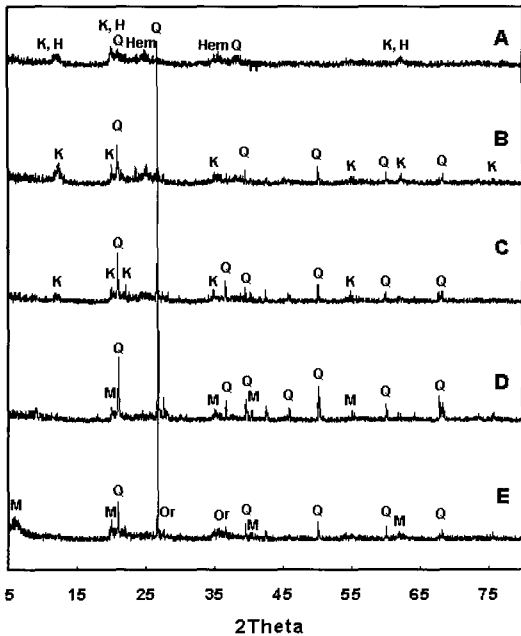


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of hwangtos (K: kaolinite, H: halloysite, Q: quartz, Hem: hematite, M: montmorillonite, Or: orthoclase).

Table 2. Chemical compositions of hwangtos

Composition	Hwangto (%)				
	A	B	C	D	E
SiO <sub>2</sub>	54.04	60.21	65.04	65.49	71.56
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31.52	25.14	23.09	20.81	19.12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.06	8.73	5.80	8.49	4.21
TiO <sub>2</sub>	1.29	1.26	0.88	1.34	0.89
MnO	0.05	0.06	0.06	0.10	n.d.
MgO	1.07	2.29	1.64	1.51	0.99
CaO	0.09	0.05	0.33	0.41	0.08
Na <sub>2</sub> O	0.14	n.d.	0.28	0.18	0.27
K <sub>2</sub> O	1.49	2.07	2.69	1.24	2.60
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.09	0.07	0.06	0.10	n.d.
SO <sub>3</sub>	0.13	0.06	0.06	0.29	0.12

n.d.: not detected

33.47%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5.72%, K<sub>2</sub>O = 1.21%이며, 소량의 CaO, MgO, TiO<sub>2</sub> 등을 함유하였다. 수운모는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> 등을 함유한 수운모 점토암으로 구성된다(이장천과 박맹언, 2005).

X-선회절 분석 결과, 일라이트가 주 광물성분으로 나타났으며, 주성분은 SiO<sub>2</sub> = 69.51%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 16.80%, K<sub>2</sub>O = 5.40%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2.82%, CaO = 2.68%, MgO = 1.93% 등을 함유하고 있다. 감토는 12.72 Å, 4.51 Å, 4.06 Å 피크를 나타내는 몬모릴로나이트가 주 구성광물임이 나타났으며, 주성분은 SiO<sub>2</sub> = 69.51%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 16.80%, K<sub>2</sub>O = 5.40%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2.82%, CaO = 2.68%, MgO = 1.93%이며, 소량의 Na<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, MnO 등이다. 대자석은 적철석이 주를 이루며, 침철석, 석영 및 점토광물을 함유하기도 하며, 순수한 대자석의 화학성분은 70%의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 함유한다(이장천과 박맹언, 2005). 실험에 이용된 토상 대자석과 금속상 대자석의 X-선회절분석 결과, 적철석과 석영이 주 광물성분으로 나타났다. 토상 대자석의 주성분은 SiO<sub>2</sub> = 20.78%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1.81%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 76.17%이며, 금속상 대자석은 SiO<sub>2</sub> = 20.67%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 20.01%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 30.94%, TiO<sub>2</sub> = 8.57%, CaO = 6.02%, Na<sub>2</sub>O = 12.01% 등을 함유하였다. 자석의 주 구성광물은 자철석이 주를 이루며, 화학성분은 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 Fe의 함량은 72.4%, O의 함량은 27.6%를 나타낸다(이장천과 박맹언, 2005). X-선회절분석 결과, 자석의 주 구성 광물은 적철석과 석영이 주를 이루고 있다. 일반적으로 자석의 주 구성광물인 자철석은 하제시에 대부분 적철석으로 전환되게 되는데(이홍초 외, 1998), 연구에 쓰인 자석 역시 하제에 의해 자철석이 적철석으로 전환된 것으로 판단된다. 자석의 주성분은 SiO<sub>2</sub> = 31.04%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 4.53%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 62.01%이며, K<sub>2</sub>O, CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, MnO, ZrO<sub>2</sub>를 소량 함유하였다. 우여량의 주 구성광물은 갈철석과 침철석 및 유기물질 등 혼합물을 함유하며, 괴상, 토상 및 분말상을 이루며, 주로 비정질 수산화철 광물 집합체를 나타낸다(이장천과 박맹언, 2005). 실험에 이용된 우여량의 X-선 회절분석결과, 침철석으로 나타났으며(그림 3). 주성분은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 99.31%로 주를 이루고 있으며 SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O가 소량 검출되었다(표 3).

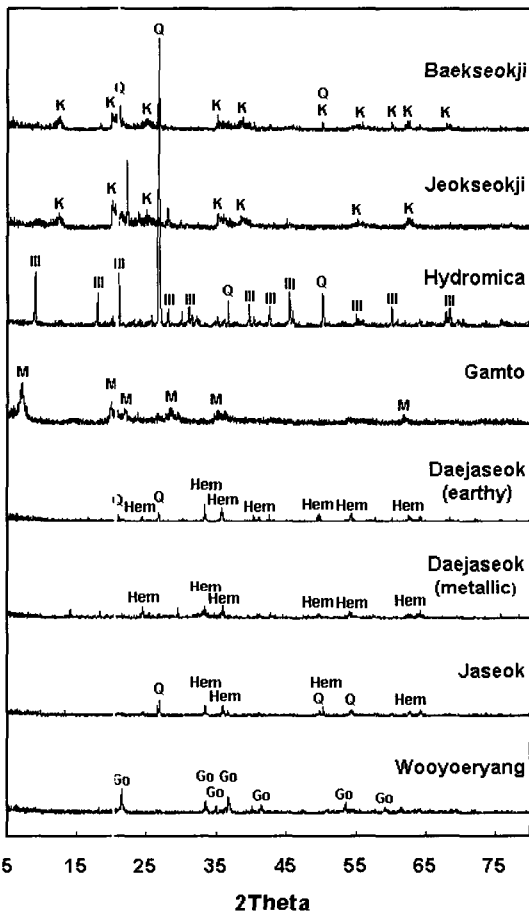
### 황토의 적조 구제효과

C. polykrikoides를 대상으로 실시한 적조생물의 구제효과는 다음과 같다. A 황토는 투여 즉

**Table 3.** Chemical compositions of some mineral medicines (unit in %)

Composition	Baekseokji	Jeokseokji	Hydro mica	Gamto	Daejaseok (earthy)	Daejaseok (metallic)	Jaseok	Wooyeorang
SiO <sub>2</sub>	57.27	57.95	69.50	67.45	20.78	20.67	31.04	0.38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38.73	33.47	16.80	16.67	1.81	20.01	4.53	n.d.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.63	5.72	2.82	3.41	76.17	30.94	62.01	99.31
TiO <sub>2</sub>	0.07	0.77	0.17	0.55	0.12	8.57	0.16	n.d.
MnO	n.d.	n.d.	0.10	n.d.	n.d.	0.05	0.20	n.d.
MgO	n.d.	0.75	1.93	4.97	n.d.	0.35	n.d.	n.d.
CaO	2.01	0.06	2.68	3.27	0.30	6.02	0.50	n.d.
Na <sub>2</sub> O	0.65	n.d.	0.28	3.05	n.d.	12.01	n.d.	n.d.
K <sub>2</sub> O	0.61	1.21	5.40	0.33	0.40	0.05	0.89	0.31
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	n.d.	n.d.	0.23	0.17	0.34	0.21	0.44	n.d.
SO <sub>3</sub>	n.d.	0.05	n.d.	n.d.	n.d.	0.24	n.d.	n.d.

n.d.: not detected



**Fig. 3.** X-ray diffraction patterns of mineral medicines (K: kaolinite, Q: quartz, Ill: illite, M: montmorillonite, Hem: hematite, Go: goethite).

시부터 92%의 높은 효율을 보였으며, 30분과 60분경과 시에 각각 96%와 99%로 5종의 황토 중에서 가장 높은 구제효율을 보였다. B 황토는 투여 즉시 73%의 구제효율을 보였으며, 60분경과 시에는 97%의 높은 구제효율을 보였다. C 황토는 시간별로 각각 58%, 75%, 88% 및 91%의 효율을 보였으며, D 황토는 54%, 64%, 81% 및 86%의 구제효율을 보였다. E 황토의 시간별 적조 구제효과는 50%, 60%, 68% 및 70%로 5종의 황토 중 가장 낮은 효율을 보였다. 5종 황토의 적조구제효과는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 높을수록 적조구제 효율이 높아지는 경향을 보인다(표 4).

황토의 pH 변화에 따른 적조 구제효과

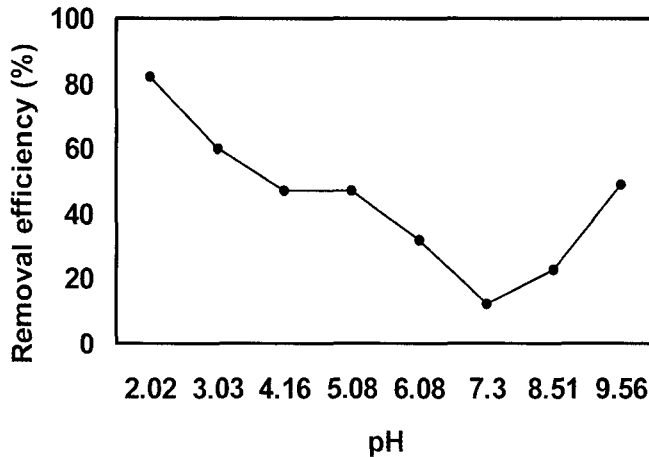
황토 상등액의 pH 변화에 따른 적조 구제효율 조사 결과, pH 2.02에서 82%로 가장 높은 효율을 보였으며, pH가 증가함에 따라 적조 구제효과는 감소하였다. pH 7.3인 중성에서는 12%로 가장 낮게 나타났으며, pH 8.51과 pH 9.6에서 각각 23%와 49%로 다시 증가하였다(그림 4).

광물약의 적조 구제효과

수운모의 적조구제 효과는 투여 즉시 70%, 10분과 30분경과 시에 77%, 60분경과 후 81%의 효과를 보였다. 백석지는 10분경과 시까지

**Table 4.** Removal efficiency of *Cochlodinium polykrikoides* from *hwangto*

No.	Color	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Removal efficiency (%)			
				0 min.	10	30	60
1(A)	Dark red	31.52	10.06	90	94	96	99
2(B)	Reddish brown	25.14	8.73	73	91	96	97
3(C)	Reddish brown	23.09	5.80	58	75	88	91
5(D)	Yellowish brown	20.81	8.49	54	64	81	86
6(E)	Light brown	19.12	4.21	50	60	68	70



**Fig. 4.** Removal efficiency of *Cochlodinium polykrikoides* from *hwangto* as a function of pH.

65%의 적조구제효율을 보였으며, 60분경과 시에 89%의 제거 효과를 보였다. 적석지는 투여 즉시 제거 효율이 52%로 점토 광물약 중 가장 낮은 적조제거 효율을 보였으나, 60분경과 시에는 92%로 점토 광물약 중 가장 높은 제거 효율을 보였다. 그리고 감토는 60분경과 시에 91%의 제거효율로 적석지와 유사하게 나타났다(그림 5). 이들 결과로 점토 광물약 중 가장 효율이 높게 나타난 것은 적석지로 나타났으나, 적석지를 포함한 대부분의 광물들의 적조구제효율은 일반적인 황토의 적조구제효율보다 낮거나 비슷하게 나타났다.

자석과 금속상 대자석의 적조구제 효과는 투여 즉시 45%의 제거효율을 보이지만, 시간이 경과함에도 제거율은 변하지 않았다. 우여량은 투여 즉시 64%의 제거율을 보이며, 10분과 30분경과 시에는 각각 87%와 93%의 적조 제거율을 보인다. 그리고 60분경과 시에는 95%로 높은 제거율을 보인다. 토상 대자석은 금속상 대

자석과 같은 광물임에도 불구하고 투여 즉시 99%의 높은 효율을 보였으며, 30분경과 시에는 100%의 제거효율을 보였다. 결정도가 높은 조립질의 금속상 대자석보다 세립질 상태인 토상 대자석의 적조제거효율이 높게 나타났다. 세립질의 토상 대자석을 0.1%로 농도를 낮추어 투여한 결과, 투여 즉시 94%의 높은 제거율을 보였으며, 60분경과시에는 모든 *C. polykrikoides* 을 제거하였다(그림 6).

점토 광물약의 적조제거 효율은 수운모<백석지<몬모릴로나이트<적석지 순이며, 철 함유 광물약의 적조제거 효율은 자석 = 금속상 대자석 <우여량<토상 대자석 순이다.

#### 구제기작

광물에 의한 황토의 구제기작은 살조(algicide), 흡착과 응집을 수반한 침강으로 구분될 수 있다. *C. polykrikoides*는 독성학적인 면에서 어류

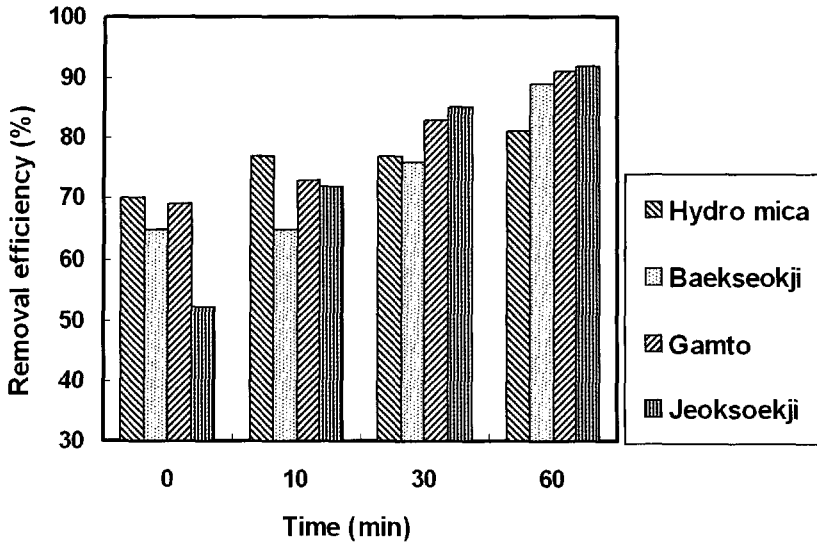


Fig. 5. Removal efficiency of *Cochlodinium polykrikoides* in which clay mineral medicines are constitues of *hwangto*.

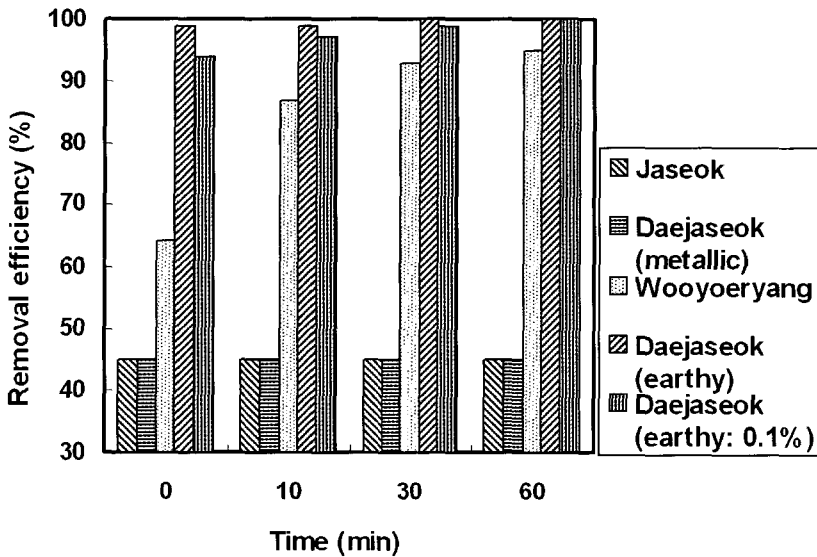


Fig. 6. Removal efficiency of *Cochlodinium polykrikoides* by Fe-oxide mineral medicines are constitues of *hwangto*.

폐사에 직접적인 영향을 줌으로써 독성을 가지고 있다고 추정되는 보고도 있으나(Onoue and Nozawa, 1989; Yuki and Yoshimatsu, 1989), 현재 국내에 출현하는 *C. polykrikoides*는 연쇄군체를 형성하기 위하여 분비하는 점질물질이 어류의 아가미를 폐쇄시켜 호흡장애를 일으켜 결

국 어류를 폐사시키는 것으로 추측된다(서필수 등, 1998). 이런 점질물질들은 연쇄군체 형성 뿐만 아니라, 광물과 응집하여 *C. polykrikoides*의 활동을 억제시키는 구제기작으로 작용되는 것으로 여겨진다. 이러한 응집 현상을 광학 현미경상에서 lugol' solution을 이용하여 점질물



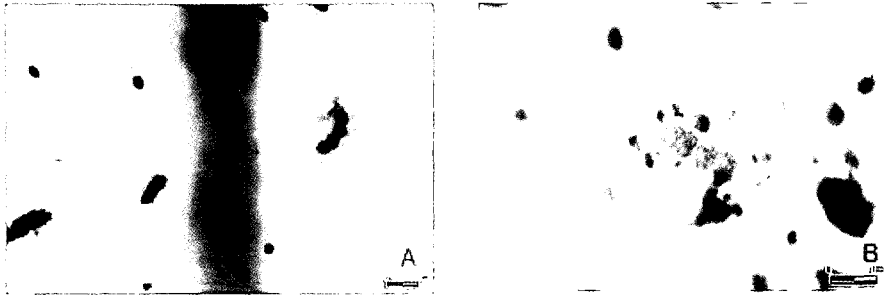


Fig. 7. (A) Fixed *Cochlodinium polykrikoides* motile cells by Lugol's solution and (B) mucous substance and mineral react upon each other.

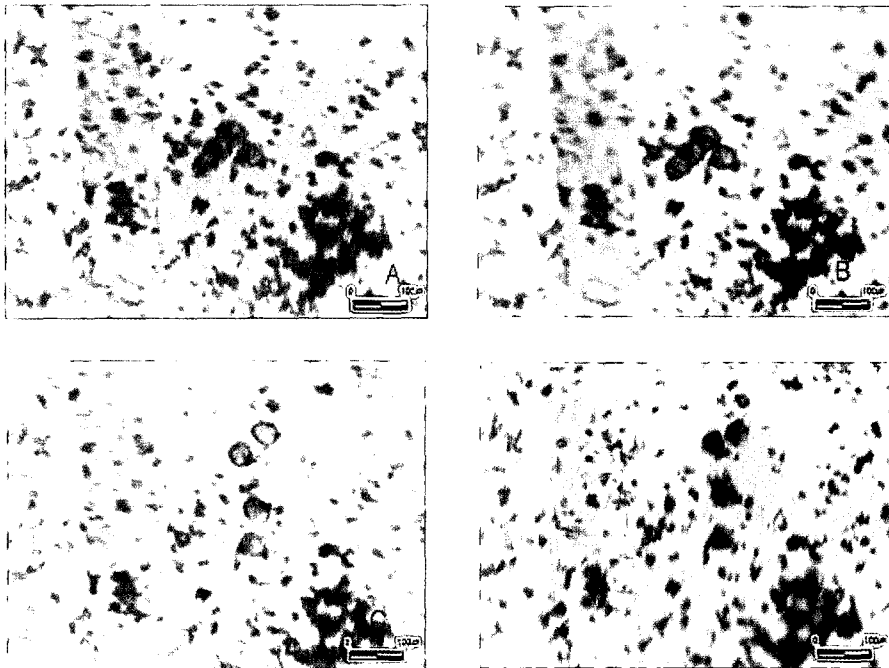


Fig. 8. Sequential photomicrographs of *Cochlodinium polykrikoides* treated with mineral.

질과 광물과의 응집에 의해 활동성이 저하되고 유영이 정지되는 것을 확인하였다(그림 7). 또한 광물에 의한 적조 구제 기작은 흡착-팽창-연쇄군체 분리-살조로 구분할 수 있다. *C. polykrikoides*의 반응을 광학 현미경상으로 확인한 결과, 점질물질과 반응 또는 광물의 흡착에 의해 *C. polykrikoides*의 활동이 저하되며(그림 8A), *C. polykrikoides*의 팽창-연쇄군체 분리(그림 8B와 C)가 거의 동시에 일어나 최종 살조(그림 8D)에 이르게 된다.

## 토 의

### 황토의 화학조성과 적조구제효율의 상관성

황토는 점토광물의 조성비가 클수록 알루미늄의 함량이 높으며, 적색 정도가 강할수록 철의 함량이 많아진다. 황토의 적조구제효과는 점토광물의 조성비가 높을수록 큰 것으로 판단되며, 점토조성비가 유사할 경우에는 알루미늄과 철 함량이 증가함에 따라 커진다. 황토의 적조

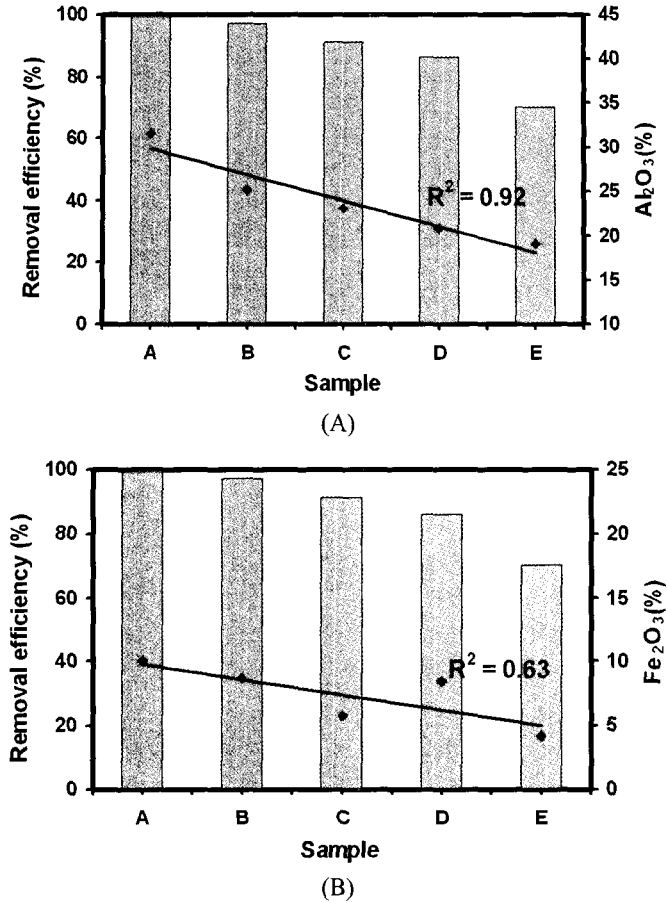


Fig. 9. Correlation between removal efficiency of *Cochlostinium polykrikoides* and chemical species of  $Al_2O_3$  (A) and  $Fe_2O_3$  (B) in hwangto.

구제효과는  $Al_2O_3$ 와  $Fe_2O_3$ 의 함량이 높을수록 높으며, 적조구제효율에 대한  $Al_2O_3$ 와  $Fe_2O_3$ 의 함량의 상관성은 각각 0.916, 0.627으로 나타났다(표 4, 그림 9). 이러한 결과는 황토 내에 존재하는 점토 및 철의 함량이 적조구제 효율에 높은 상관성이 있음을 시사하며, 철과 알루미늄 함량이 높은 황토에서 보여주는 높은 구제효율은 점토광물과 철산화광물에 의한 영향을 잘 반영하고 있다.

#### 광물약의 특성에 따른 적조구제 효과

pH 변화에 따른 황토 상등액의 적조구제효과는 pH가 낮을수록 구제효율은 증가하고, 중성의 pH에서 가장 낮으며, 알칼리성으로 갈수록

적조구제효과는 다시 증가하는 경향을 보인다. 광물약에서도 광물의 상대적인 pH에 따라 적조구제효과가 높아지는 것을 알 수 있다. 점토 광물약의 경우, 해수의 pH와 유사한 수온도에 비해 pH가 낮은 백석지와 적석지의 구제효율이 높으며, pH 10.03인 몬모릴로나이트의 구제효율이 높다. 그리고 백석지와 적석지의 경우, 주구성광물이 동일한 카올리나이트임에도 불구하고 pH가 더 낮은 적석지의 구제효율이 더 높다. 금속상 대자석과 자석의 pH는 해수의 영역과 유사하며, 적조 구제효율은 45%이다. 우여량의 pH는 5.26이며, 적조구제효율은 95%로 금속상 대자석과 자석보다 높다(표 5). 그러나 토상 대자석의 pH는 7.57이며, 금속상 대자석과 주구성광물이 동일함에도 불구하고 높은 구제

**Table 5.** Comparison of properties of mineral medicines

	Baekseokji	Jeokseokji	Hydromica	Gamto	Daejaseok (earthy)	Daejaseok (metallic)	Jaseok	Wooyoeryang
Mineralogy <sup>1)</sup>	K, Q	K, Q	Ill	M	Hem, Q	Hem, Q	Hem	Go
R. E. <sup>2)</sup>	89%	92%	81%	91%	100%	45%	45%	95%
pH	6.6	4.41	7.97	10.03	7.57	7.43	7.44	5.26
Medical usage <sup>3)</sup>	Stanch, Stomach protection, Traumatism, Emesis prevention, Inflammation, Diarrhea, Jaundice		Eye disease treatment	Counteracting poison, Sterilization	Stanch, Liver protection, Dysentery	Purulent inflammation	Stanch, Diarrhea	

<sup>1)</sup> K: kaolinite, Q: quartz, Ill: illite, M: montmorillonite, Hem: hematite, Go: goethite; <sup>2)</sup> R.E.: removal efficiency; <sup>3)</sup> Heo, 1613; Lee and Park, 2005; Park *et al.*, 2006

효율을 보인다. 금속상 대자석의 주 구성광물은 결정질의 적철석으로 토상 대자석의 주 구성광물인 토상의 적철석보다 결정도가 높다. 동일한 광물에서의 상이한 적조구제율은 결정도와 입도의 차이에 따라 달라지는 것으로 판단되는데, 이는 구제효율이 비표면적의 차이에 비례한다는 것을 의미한다. 또한 적조구제효과는 각 광물의 pH뿐만 아니라 흡착 및 응집 특성 등의 광물 특성이 복합적으로 작용하는 것으로 판단된다.

광물약의 한의학적 특성에 따른 적조구제 효과

백석지와 적석지는 한의학적으로 손과 발의 양명과 폐의 기운을 기르고, 골수를 보하며 여성의 붕중루(崩中漏), 하적백옥(下赤白沃), 고탈(固脫)을 다스리는데 이용되어 왔다(許俊, 1613). 또한 흡착작용에 의해 소화기관 내의 독성물질을 제거하며, 위장점막의 염증부위를 피복하여 위산으로부터의 손상을 보호하고 위장과 피부의 천부 출혈시 지혈작용을 돕는다(박맹언 외, 미발간). 수운모는 눈병을 치료하며, 감토는 독성물질을 제거하고 살균작용을 한다(이장천과 박맹언, 2005). 철 함유 광물약인 대자석의 경우 간을 보호하고, 지혈작용 및 이질을 다스리는 효능이 있으며, 자석은 응중이라고 하여 현대의 화농성 염증을 치료하는 약으로 이용되었다. 그리고 우여량은 지혈과 설사를 멈추는 작용을 한다(李鴻超, 1988). 특히 백석지와 적석지 내에 함유되어 있는 카올리나이트는 위장 내에

서 독성물질, 박테리아 및 바이러스 등을 흡착하는 역할을 한다(Carretero, 2002). 이들 광물약의 한의학적 효능은 설사, 지혈작용, 이질 및 염증치료에 주로 이용되는 것이 공통점이다(표 5). 이들의 효능은 대부분 광물의 흡착 및 응집작용이 주를 이루는 것으로 판단되며, 이러한 한의학적 효능이 적조제거기작의 흡착, 응집 및 살조에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

황토의 적조구제효율은 수반광물의 종류와 그 양에 의해 지배되는 것으로 여겨지며, 황토 내에 존재하는 광물들의 pH, 비표면적 및 입도 등의 특성에 의해 구제율이 달라진다. 황토 내에 존재하는 광물 중 가장 구제효율이 높은 특효성분은 미립인 토상의 적철석으로 판단되며, 황토 투여량의 10%인 1 g/L만을 투여해도 60분 후 100%의 적조제거 효율을 보인다. 또한 적조구제기작 중 응집현상은 *C. polykrikoides*의 점질물질과 광물의 상호작용뿐만 아니라, 광물질의 물리화학적 특성과 전기적 특징 등에 기인된다고 생각된다. 그리고 흡착-팽창-연쇄군체 분리-살조의 구제기작은 광물의 한의학적 특성과 비표면적과 같은 물리·화학적 특성이 복합적으로 작용하여 이루어지는 것으로 판단된다. 앞으로 구제효율을 극대화하기 위한 방법으로 구제기작을 극대화할 수 있는 혼합물질의 종류와 첨가량을 최적화하는 연구가 이루어져야 할 것이다.

## 결 론

1) 이번 연구에 사용된 황토의 주 구성 광물은 카올리나이트, 할로이사이트, 몬모릴로나이트, 석영, 적철석, 정장석 등이며, A 황토의  $Al_2O_3$ 와  $Fe_2O_3$ 의 함량은 각각 31.52%와 10.06%로 5종의 황토 중 가장 높다.

2) 황토의 적조구제 효과는  $Al_2O_3$ 와  $Fe_2O_3$ 의 함량이 가장 높은 A 황토에서 가장 높으며,  $Al_2O_3$ 와  $Fe_2O_3$ 의 함량이 가장 낮은 E 황토의 적조구제효율이 가장 낮다.

3) 황토 상등액의 pH 변화에 따른 적조구제 효율 조사 결과, pH 2.02에서 가장 높은 제거율을 보이며, 중성으로 갈수록 적조 구제효율은 낮아진다. 그리고 pH가 알칼리성으로 갈수록 다시 높아지는 경향을 보인다.

4) 점토 광물약의 적조구제효율은 수운모<백석지<몬모릴로나이트<적석지 순으로 증가되며, 철 함유 광물약은 자석<금속상 대자석<우여량<토상 대자석 순으로 증가된다.

5) 황토 구성 광물약 중 적조구제를 극대화할 수 있는 광물약은 미립의 토상 대자석으로 판단되며, 이는 황토 투여 농도의 10%인 1 g/L의 농도만을 투여해도 60분경과 후 100%의 적조제거효과를 보인다.

6) 적조 구제기작은 흡착-팽창-연쇄군체 분리-살조로 구분될 수 있으며, 광물약의 구제기작은 한의학적인 효능 뿐 만 아니라 광물 특성이 복합적으로 작용되는 것으로 판단된다.

## 사 사

본 연구는 부경대학교 지구환경시스템사업단(2단계 BK21 사업)의 지원비를 받아 수행되었습니다. 본 논문에 대한 세심한 심사를 해주신 충남대학교 김원사 교수님과 익명의 심사위원님께 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

강성재, 임성일, 이병현 (2001) 미세스크린과 오존을 이용한 적조생물 제거. J. of Korea Technological Society of Water and Waste Water Treatment 9, 11-17.  
 김성재 (1998) 적조제거를 위하여 사용하는 자연상태 황토입자의 해수중에서의 침강특성. 해양산업연구

소보, J. Ins. Marine Industry, 10, 51-55.  
 김성재 (2000) 적조생물의 구제 2. 황토에 의한 적조생물의 응집제거. J. Korean Fish. Soc., 33, 455-462.  
 김성재, 조규대 (2000) 적조생물의 구제 1. IOSP에 의한 적조생물의 응집제거. J. Korean Fish. Soc., 33, 448-454.  
 김창숙, 배현민, 조용철 (2001) 황토의 광화학 반응이 매개한 적조구제 효과. algae, 16, 67-73.  
 김필근 (2003) 황토특성에 따른 적조생물 구제효과 및 유효성분 평가. 부경대 이학석사학위 논문, 57p.  
 김홍락 (2002) 해수전기 분해법에 의한 유해성 적조 제거 기술. '적조방제기술'에 관한 국제심포지엄, 120-123.  
 나기환, 최우정, 전영렬 (1996) 부유황토에 의한 적조 방제 연구. J. of Aquaculture, 9, 239-245.  
 박맹언, 이장천, 성규열, 김필근 (2006) 백석지의 품질 표준 설정을 위한 약용광물학적 연구(심사중).  
 박영태, 박지빈, 정성운, 송병철, 임월애, 김창훈, 이원재 (1998) 적조생물 살조세균 탐색. 1. 유해 적조생물 *Cochlodinium polykrioides* 살조세균 탐색. J. Korean Fish. Soc., 31, 767-773.  
 서필수, 이상준, 김윤, 이정호, 김학균, 이재동 (1998) 적조 와편모조류 *Cochlodinium polykrioides*의 순수분리 및 성장. J. Korean Fish. Soc., 31, 71-76.  
 이상근, 박주석, 김학균 (1993) 한국 남해 연안 해역에서 출현하는 유독 편모조류의 분류. 국립수산진흥원, 48, 1-22.  
 이장천, 박맹언 (2005) 동의 약용광물학. 의성당, 654p.  
 정기철 (2002) 적조대책 SYSTEM. '적조방제기술'에 관한 국제심포지엄, 110-113.  
 황진연, 장명익, 김준식, 조원모, 안병석, 강수원 (2000) 우리나라 황토(풍화토)의 구성광물 및 화학 성분. 한국광물학회지, 13, 147-163.  
 Guillard, R.R.L. and H. Ryther (1962) Studies of marine planktonic diatoms 1. *Cyclotella* and *Detonula*. Can. J. Microbiol., 2, 229-239.  
 Kim. H.G. (1998) Harmful algal blooms in Korea coastal waters focused on three fish-killing dinoflagellates. In: Proceedings of Korea-China joint symposium on harmful algal blooms hosted by the national fisheries research and development institute and the Chinese academy of fisheries science. Pusan. Korea 5-7 December, 1-20.  
 Kim. H.G., S.G. Lee, K.H.G. Choi and P.J. Kim (1997) Fecent retides in Korean coastal waters. National fisheries research and development institute. Korea, 280p.  
 M. Isabel Carretero (2006) Clay minerals and their

- beneficial effects upon human health. A review. *Applied Clay Science* 21, 155-163.
- Onoue, Y. and K. Nozawa (1989) Separation of toxins from harmful red tides occurring along the coast of Kagoshim prefecture. In *red Tides: Biology, Environmental Science and Technology*, T. Okaichi, D.M. Anderson, and T. Nemeto, eds., Elsevier, New York, 371-374.
- Park, J.S. (1991) Red tide occurrence and countermeasure in Korea. In *Recent approaches on red tides*, J.S. Park and H.G. Kim, eds. Department of Oceanography and Marine Resource, National Fisheries Research & Development Agency, Korea, 1-24.
- Yuki, K. and S. Yoshimatsu (1989) Two fish-killing species of *Cochlodinium* from Harima Nada, Seto Inland Sea, Japan. In *red Tides : Biology, Environmental Science and Technology*, T. Okaichi, D.M. Anderson, and T. Nemeto, eds., Elsevier, New York, 451-454.
- 許俊 (1613) 동의보감. 성문사(홍문화, 김환희 역. 1993. 동의보감), 572p.
- 李鴻超, 嚴壽鶴, 劉萬, 李大經, 張亞敏. (1988) 中國鑛物藥. 地質出版社, 569p.

---

2006년 11월 20일 원고접수, 2006년 12월 18일 게재승인.