

오존산화에 의한 정수장의 Microcystin 제거 특성에 관한 연구

김민규 · 권재현 · 조영하*[†] · 이진애 · 권오섭
인제대학교 환경시스템학부, *인제대학교 보건대학원

A Study on the Removal Characteristics of Microcystin in the Water Treatment Plant by Ozonation

Min Kyu Kim · Jae Hyun Kwon · Young Ha Cho*[†] · Jin Ae Lee · O Seb Kwon

School of Environmental Science and Engineering, Inje University

*Graduate School of Public Health, Inje University

(Received November 3, 2002; Accepted February 26, 2003)

ABSTRACT

Microcystin, stable compounds with circular heptapeptides, is presented inside cyanobacterial cell. So far, over 30 types have been known to exist and microcystin-LR, RR among them are the most potent toxin compound. By this reason, a strong oxidant, ozone was used in this study to remove the microcystins produced by cyanobacteria. Removal efficiency of microcystin at M water treatment plant was also evaluated. Microcystin concentration was determined by protein phosphatase inhibition assay. The results showed that dissolved microcystin in raw water detected in the range of 0.011~0.028 µg Microcystin-RR equivalent/l. Above 98% of microcystin was removed through overall treatment system. Therefore, the water treatability of M treatment plant seemed to be excellent. Removal efficiency of microcystin according to unit process varied as characteristics of raw water such as DOC, UV₂₅₄ and turbidity. Removal efficiency of microcystin by ozonation was investigated in laboratory according to contact time and ozone dose. Dissolved microcystin was increased by twice fold according to ozone contact time, but increased by fifth fold according to ozone dose. So, changing of ozone dose more affected microcystin release than changing of ozone contact time. Behavior of microcystin by ozonation was similar to that of DOC, and residual ozone concentration gave influence to removal ratio of microcystin. In conclusion, single ozone treatment wasn't effective on microcystin removal in case of water containing a lot of cells. Therefore, it's more effective to use ozonation process after the removal of cyanobacterial cells in advance.

Keywords: Cyanobacteria, Eutrophication, Ozonation, Microcystin, DOC, Protein phosphatase inhibition assay

I. 서 론

최근 조류는 하·폐수의 발생량이 증가하면서 적절히 처리되지 못한 하·폐수의 방류로 인해 수질오염이 심한 담수역에 전세계적으로 대번무름 하고 있으며, 이에 따라 많은 문제를 일으키고 있다. 특히 부영양화된 수계에서 온도가 높은 여름철에 조류는 수면에 scum을 형성한다.¹⁾ 상수원수 중에 조류가 다량 존재하는 담수 녹조 현상은 찌꺼기, 수체내의 pH 상승을 비롯하여 색도와 탁도의 증가, 돌체, 용수처리과정 중 배관과 기계부

분의 역할 저하, 쉼새, 남조류의 호흡활동과 bacteria 등의 분해활동에 따른 DO의 소모로 수체내 용존산소의 저하, 넷째, 질병의 매개체 및 유기화합물의 전구체로 작용하며, 다섯째, microcystin과 같은 간독성물질의 체외배출과 점착성 물질로 인한 어폐류의 집단적 폐사, 여섯째, 남조류는 Geosmin, 2-MIB(2-Methylisobornel), β-cyclocitral 등 신진대사물질을 수중으로 배출하여 곰팡이 냄새, 비린내 등 불쾌한 맛과 냄새를 일으킨다. 마지막으로 남조류는 체내에 기름성분을 가지고 부유하기 때문에 이들을 집괴하기도 침강시키기도 어렵고, 이 때문에 정수장에서 여과지의 폐색, 침전방해 등 운전상의 문제점을 유발시킨다. 수도수의 이취미 문제는 대개 상수원수에 존재하는 조류와 관계가 깊다. 즉, 조류가 방출하는 냄새물질이 1차적 원인이며, 조류사체세

[†]Corresponding author : Graduate School of Public Health, Inje University
Tel: 82-51-890-6864, Fax: 82-51-896-7066
E-mail : gsphyhc@inje.ac.kr

포의 분해작용으로 인한 방선균(actinomycetes), 균류(fungi), 세균(bacteria)의 활성에 의해 취기가 발생된다.²⁾

특히 남조류 세포의 분해로 인해 microcystin과 같은 인체에 유해한 독성물질이 분비되면 수질은 크게 악화되어 공중보건학적으로 심각한 문제를 일으키기 때문에 안전한 수도물의 공급을 위해서는 반드시 제거되어야 하는 수질오염물질이다. 남조류 독성물질을 제거하기 위한 정수 기술로는 응집침전, 부상분리, 염소산화, 오존산화, 활성탄 흡착 등이 있는데 이중에서 오존산화는 활성탄 흡착과 함께 microcystin의 제거에 가장 효과적인 것으로 알려져 있다.^{3,4)}

따라서 본 연구에서는 국내 정수장의 microcystin 제거현황과 효율적인 제거방안을 탐색하기 위해 남조류가 발생한 원수를 취수하는 M정수장을 대상으로 정수공정별로 microcystin을 중심으로 수질오염물질의 제거효율 조사·분석하였다. 또한 microcystin 제거에 효과적인 것으로 알려져 있는 오존산화기술을 이용해 오존주입량과 접촉시간에 따른 microcystin의 제거효율을 평가하였다.

II. 연구 방법

1. 실험재료

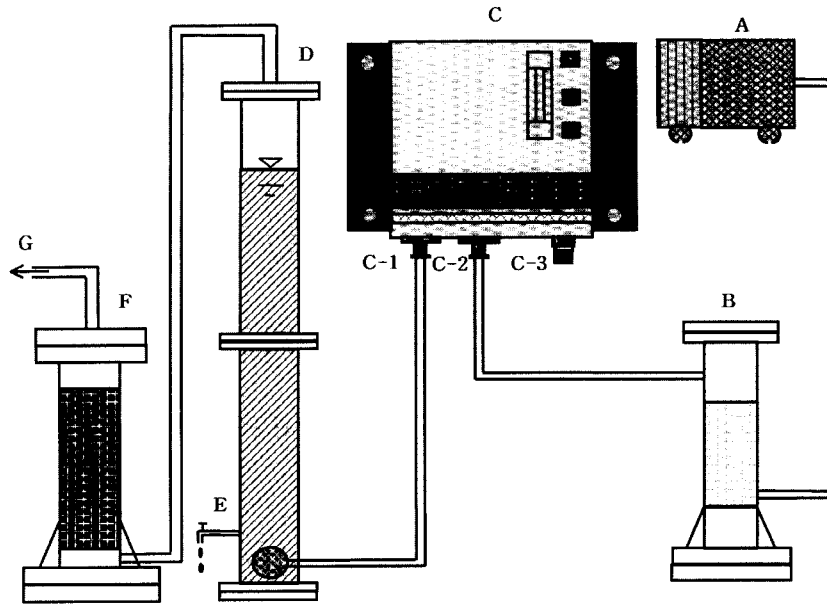
남조류 독성물질의 제거효율을 평가하기 위해 M정수장에서 시료를 채취하였는데, M정수장의 정수처리시스템은 전염소, 전오존, 혼화/응집/침전, 여과, 후염소 공정들로 구성되어 있다. 시료의 채취지점은 원수, 전염소, 전오존, 응집/침전, 여과 및 후염소를 각각 거친 총 여섯 지점이며, 8월과 9월 두 달간 4회에 걸쳐 시료를 채취하였다. 시료채취일 기준, M정수장의 운전현황은 정수생산량이 167,000~172,000 ton/day이며, 전염소 주입량은 0.5~1.5 ppm, 접촉시간은 84~87분이었고, 전오존 주입량은 1.0~2.0 ppm, 접촉시간은 5.8~6.2분이었다. 착수정에서 응집제(PSO-M, PAC)가 주입되는 양은 15~25 ppm이었으며, 혼화지에서 290/sec의 교반강도로 3.2~3.4분간 동력교반시켰다. 그런 후에 장방형, 횡류식 침전지에 15.6~16.7 m/day의 부하율로 유입되어 5.5~5.8시간 체류하였다. 여과공정은 모래와 안트라사이트의 이중여과방식을 사용하고 있으며, 1.8~1.9일 주기로 수역세하였다. 살균을 위한 염소의 주입량은 1.3~1.5 ppm이었으며, 접촉시간은 68~71분이었으며 잔류염소량은 0.7 ppm이었다. 오존산화에 의한 남조류 독성물질의 제거효율 평가를 위한 실험재료는 *Microcystis aeruginosa*가 우점하고 있는 서낙동강 녹산에서 플랑크톤 네트를 사용하여 cell과 지표수를 채취하였고, 실험실에서 일정

량의 cell을 지표수에 투입하여 원수를 제조한 후에 오존산화실험을 오존접촉시간과 오존발생량 변화에 따라 수행하였다.

2. 실험장치 및 분석방법

실험장치는 크게 오존발생장치와 오존접촉조로 구성되며(Fig. 1), 오존 발생장치는 TOG-2 모델로 Ozonia사에서 제작한 실험실용 오존발생기를 사용하였고, 오존접촉조는 높이 2 m, 직경 0.1 m의 아크릴 원통형이며, 오존의 흐름은 상향류 기포형이다. 본 연구의 실험은 시료 일정량(5 l)을 오존접촉조에 채운 다음(시수주입 : batch type), 오존을 일정조건에서 시료와 접촉시킨 후, 채수하여 각종 수질인자를 분석하였다. 오존접촉조를 거친 배출가스의 경우, 잉여오존 파괴기를 거쳐 충분히 오존을 파괴시킨 후 hood를 통하여 밖으로 배출시켰다. 오존산화실험은 오존발생기로부터 일정 농도의 오존을 발생시켜 시료가 들어 있는 반응조에 접촉한 후 일정시간이 지난 다음 시료를 채취하여 수질을 분석하였다. 오존산화실험 동안 오존발생기의 운전상태는 Table 1과 같으며, 오존주입량(ozone dose, mg O₃/l of sample)을 계산하는 방법은 다음 식과 같다.

본 연구에서는 정수능력의 적합성을 평가하고, 남조류 세포 및 용존 microcystin의 제거와 다른 수질인자와의 상관성을 밝히기 위해 수온, pH, 알칼리도, 탁도, 암모니아성 질소, DOC, UV₂₅₄ 등의 수질평가항목들을 분석하였으며, 분석방법은 Table 2와 같다. 이러한 수질항목은 각 시료에 대해 2회 분석하여 평균값을 사용하였다. 기체상의 오존농도분석은 Standard Method에 따랐으며, 잔류오존농도의 분석은 Indigo Calorimetric Method를 이용하였다. 물 속의 남조류 독성물질인 microcystin을 분석하기 위한 시료의 준비는 20 l 용량의 플라스틱 용기를 사용하여 물을 채수하였으며, microcystin을 분리하기 위하여 시료 500 ml을 Harada⁵⁾의 방법을 기초로 한 Clean Up Method로 정제, 농축하였다. 채수한 물을 먼저 GF/C와 membrane(pore size : 0.2 μm) 여과지로 여과 한 후, ODS-cartridge를 20% methanol로 씻어낸 다음 100% methanol(~10 ml)을 사용하여 microcystin을 추출하였다. 이것을 rotary vacuum evaporator를 사용하여 건조시킨 후 다시 20% methanol로 녹여 PP-assay를 위한 시료(1 ml)를 준비하였다. Microcystin은 유기인산 에스테르의 가수분해작용을 저해한다. Protein Phosphatase Assay는 이러한 가수분해작용의 저해정도를 분석함으로써 microcystin의 농도를 측정하는 방법이다. 분석과정은 먼저, crude enzyme extract를 준비하는 과정, 방사성 동위원소로 표



A : Blower B : Silicagel C : Ozone generator(C-1 : Ozone Outlet, C-2 : Ozone Inlet, C-3 : Variable Control)
D : Contact Chamber E : Sampling Point F : Destructor G : Exhaust

Fig. 1. Experimental apparatus of ozone oxidation.

Table 1. Operating condition of ozone treatment apparatus

오존발생기	TOG-2
처리방식	회분식(시료), 연속식(오존)
처리 시료량	5 l
공기유량	13.5 l of air/min
공기내 오존농도	0.5~5.8 mgO ₃ /l of air
접촉시간	2.5~20분
시료 수집량	2 l

Table 2. Analytical methods used in this study

Items	Analytical Methods
pH	pH/ION Meter(DMS model DP-880M)
Alkalinity	Titration Method
Turbidity	Nephelometric Method(LaMotte Chemical Model 2008 turbidimeter)
Chlorophyll- <i>a</i>	Trichromatic Method
NH ₄ ⁺	Phenate Method
DOC	TOC Analyzer(Shimadzu model TOC 5000)
UV ₂₅₄	UV-VIS Spectrophotometer(Kontron model Uvicon 930)
SS	Standard Method
Ozone Production	Ozone Analyzer(BTM 963)
Residual Ozone	Indigo Colorimetric Method
Dissolved Microcystin	Protein Phosphatase Inhibition Bioassay

지한 지질을 만드는 과정, assay 과정의 3단계로 구성 되어 있다.

III. 결과 및 고찰

1. 정수장에서의 microcystin의 제거효율 평가

1.1 원수의 수질특성

일반수질평가항목에 대한 원수의 수질분석결과를 시료 채취일 별로 Table 3에 나타내었다. 원수의 수온은 23~28°C, pH는 7.24~9.59, 알칼리도 19.8~24.3 mg/l, 탁도 12.4~32.3 NTU, 암모니아성 질소 82.8~128 µg/l, 용존유기탄소인 DOC는 5.26~9.05 mg/l, 난분해성 천연 유기물질(Natural Organic Matter, NOM)의 지표인 UV₂₅₄는 0.107~0.579 cm⁻¹이었으며, 남조세포의 생체량을 나타내는 클로로필-*a*는 8.30~28.9 µg/l의 범위를 보였다. 남조류의 활성이 높아 pH는 비교적 높게 나타났고, 암모니아성 질소 농도는 낮았으며, 남조류의 발생으로 인해 탁도와 DOC는 대체로 높은 값을 보였다. DOC는 날짜 순서별로 볼 때 5.70 mg/l, 5.26 mg/l, 9.05 mg/l, 5.52 mg/l로 분석되었는데 pH가 가장 높은 9월 18일에 9.05 mg/l로 가장 높은 값을 보였다. UV₂₅₄는 날짜별로 0.579, 0.113, 0.495, 0.107 cm⁻¹를 나타내었는데 8월 26일과 9월 18일에 각각 0.579 cm⁻¹,

Table 3. Characteristics of raw water

Parameters	Sampling Dates			
	Aug. 26	Sep. 11	Sep. 18	Sep. 25
Temperature(°C)	28.0	28.0	24.0	23.0
pH	9.22	7.79	9.59	7.24
Alkalinity(mg/l as CaCO ₃)	23.0	19.8	24.3	22.8
Turbidity(NTU)	27.20	32.34	23.17	12.40
NH ₄ ⁺ (μg/l)	127.7	82.8	105.8	114.8
Chl.-a(μg/l)	24.70	8.30	14.92	28.90
DOC(mg/l)	5.70	5.26	9.05	5.52
UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	0.579	0.113	0.495	0.107
UV ₂₅₄ /DOC	0.102	0.022	0.055	0.019

0.495 cm⁻¹로 상당히 높은 값을 보였다. 이는 강우에 의해 상당량의 부식질이 호수내로 유입되었기 때문으로 여겨진다. UV₂₅₄/DOC값을 보면 날짜순으로 0.102, 0.022, 0.055, 0.019로 8월 26일이 가장 높은 값을 보여 DOC내 천연유기물질의 함량이 가장 높음을 알 수 있다. 반면에 9월 18일은 천연유기물질 외에도 조류기인 유기물질의 함량도 높아 조류의 사멸에 의한 세포내 유기물질의 수중 유출이 발생하고 이로 인해 DOC 농도가 높은 것으로 추정된다. 더욱 시간이 경과한 9월 25일에도 DOC 농도가 8월 26일과 비슷한데 UV₂₅₄는 아주 낮게 나타나 이날에는 조류기인 유기물질이 용존 유기물질의 주류를 이루는 것으로 판단된다. 따라서 시료 채취일에 따라 원수내 용존유기물질의 발생원과 성상에 차이가 있는 것으로 판단되는데, 즉 8월 26일은 DOC중 천연유기물질이 많고, 온도와 pH가 가장 낮아 남조세포의 활성이 뚜렷이 저하된 9월 25일은 조류에서 발생한 유기물질의 함량이 매우 높은 것으로 추정된다.

1.2. 정수처리효율

연구기간 동안 시료채취지점이었던 M정수장의 정수처리 능력을 평가하기 위해서 여과공정을 거친 후의 물에 남아 있는 각 수질오염물질의 잔존량을 기준으로 제거효율을 분석한 것을 Fig. 2에 나타내었다. 9월 11일과 18일의 경우 여과수 내의 pH는 6.8로 원수에 비해 크게 감소하였으며, 알칼리도도 각각 11.75 mg/l, 13.35 mg/l로 감소하였는데 이는 응집제의 영향으로 판단된다. 암모니아성 질소는 0.07~0.092 mg/l로 13~15%의 제거율을 그쳤는데 이는 정수 초기 단계에서 전염소가 투입되지 않았기 때문이다. 탁도는 96%에서 97%로 높은 제거율을 보였고 DOC는 43%에서 65%로 비교적 양호한 제거율을 보인 반면에, UV₂₅₄는 25%에서 37%의 제거율을 보여 DOC보다 제거율이 낮았다. 정수장 유입수 내에 9월 18일의 DOC 값이 9월 11일 보다

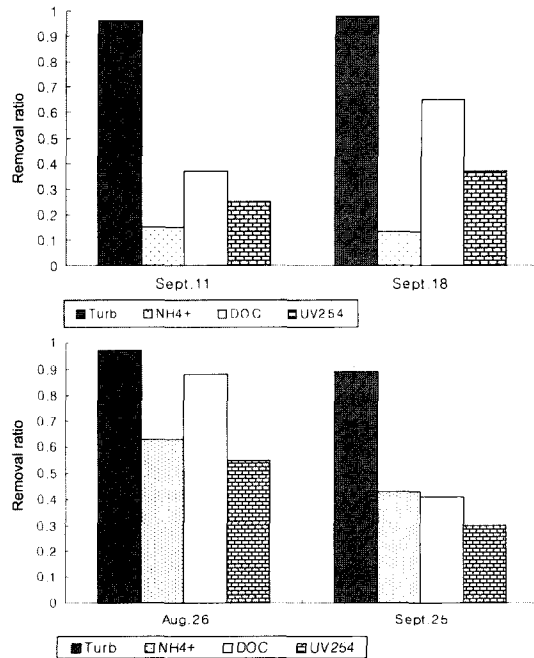


Fig. 2. Overall performance of water treatment plant based on several pollutants in filtered water.

상당히 높았는데 이는 UV₂₅₄값에서 알 수 있듯이 천연 유기물질(NOM)의 함량이 높기 때문으로 생각된다. 9월 18일에 오존과 응집제의 투입량이 높고 탁도유발물질에 의한 오존소모량도 작아 DOC의 제거율이 9월 11일에 비해 높았다. 전체적으로 9월 18일에 정수 효율이 더 좋았다.

9월 25일의 여과수내 오염물질 잔존율이 8월 26일에 비해 클로로필-a를 제외하고 모든 수질항목이 높은 값을 보여 제거 효율이 상대적으로 좋지 못하였다. 특히 8월 26일과 9월 25일의 원수내 DOC값이 유사함에도 불구하고 9월 25일의 DOC 제거효율이 41%로 8월 26일의 88%보다 상당히 낮은 값을 보였다. UV₂₅₄ 제거율도 9월 25일에 27%로 8월 26일의 55%보다 낮게 나타나 역시 제거효율이 더 낮았다. 전염소처리를 거친 8월 26일과 9월 25일의 경우, 암모니아성 질소의 제거율을 보면 각각 63.2%와 42.6%로 전염소 처리를 거치지 않았을 때에 비하여 상당히 높은 값을 보였다. 이상의 운전결과를 볼 때 탁도와 DOC의 제거율이 양호하고 처리수내 암모니아성 질소의 농도가 낮아 M정수장의 정수 효율은 대체로 양호하다고 판단된다.

1.3. 정수처리공정별 제거효율

정수처리공정별 처리수의 수질을 분석한 결과는 Table 4와 Table 5에 나타내었다. 조류 생체량을 나타내는 클

Table 4. Experimental results on several items of water quality in each process at a water treatment plant (Sept. 11, 18)

Date	Unit Process	Temp (°C)	DO (mg/l)	pH	Alkalinity (mg/l)	Turbidity (NTU)	NH ₄ ⁺ (μg/l)	DOC (mg/l)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	Chl. <i>a</i> (μg/l)
Sep. 11	RW ¹	28	6.7	7.79	19.75	32.34	82.8	5.26	0.113	8.30
	Pre-O ²	-	-	7.01	19.25	6.76	60.6	4.94	0.088	0.46
	C/S ³	-	-	6.65	11.75	1.16	110.1	3.59	0.079	-
	F ⁴	-	-	6.80	11.75	1.22	70.3	3.33	0.085	0.16
Sep. 18	RW	24	6.25	9.59	24.3	23.17	105.8	9.05	0.495	14.92
	Pre-O	-	-	7.33	17.25	9.50	100.7	5.99	0.455	2.69
	C/S	-	-	6.78	11.78	1.19	104.0	3.63	0.393	0.39
	F	-	-	6.80	13.35	0.54	91.6	3.21	0.312	0.48

1 : Raw water, 2 : Pre-ozonation, 3 : Coagulation/Sedimentation, 4 : Filtration.

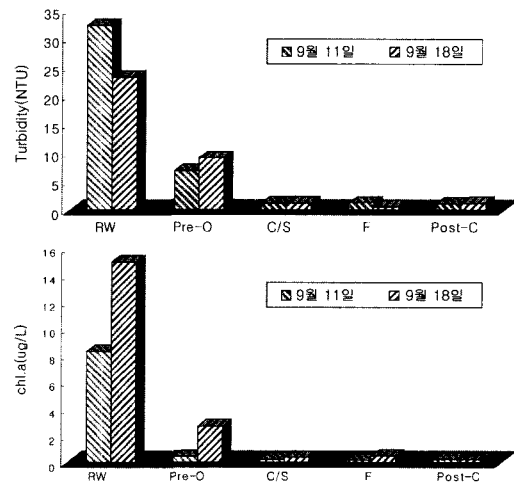
Table 5. Experimental results on several items of water quality in each process at a water treatment plant (Aug. 26 and Sept. 25)

Date	Unit Process	Temp (°C)	pH	Alkalinity (mg/l)	Turbidity (NTU)	NH ₄ ⁺ (μg/l)	DOC (mg/l)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	Chl. <i>a</i> (μg/l)
Aug. 26	RW ¹	28	9.22	23.0	27.2	128	5.70	0.579	24.7
	Pre-C ⁵	-	6.41	13.0	3.6	77	2.50	0.360	4.2
	Pre-O ²	-	6.60	12.5	3.5	74	1.70	0.298	3.2
	C/S ³	-	6.11	8.5	1.5	71	0.40	0.269	2.9
	F ⁴	-	5.95	8.0	0.9	47	0.70	0.260	1.6
Sep. 25	RW	23	7.24	22.8	12.4	115	5.52	0.107	28.9
	Pre-C	-	6.98	20.5	9.2	84	5.57	0.100	2.5
	Pre-O	-	6.99	20.8	7.0	64	5.39	0.090	0.7
	C/S	-	6.87	14.8	1.5	66	3.58	0.079	0.2
	F	-	6.84	14.3	1.4	89	3.26	0.077	0

1 : Raw water, 2 : Pre-ozonation, 3 : Coagulation/Sedimentation, 4 : Filtration, 5 : Pre-chlorination.

로로필-*a*는 8월 26일에 전염소에 의해 24.7 μg/l에서 4.2 μg/l로 감소하여 83%의 제거율을 보였고, 9월 25일에는 28.9 μg/l에서 2.5 μg/l로 감소하여 91%의 제거율을 보여 8월 26일보다 높았다. 이는 8월 26일에 NOM 농도가 높아 이에 대한 염소 요구량이 높고 9월 25일에 염소 주입량이 늘었기 때문으로 생각된다. 전오존만을 사용한 9월 11일과 9월 18일의 경우는 전오존 공정에 의해 클로로필-*a*의 제거율이 각각 94.2%와 82%로 오존의 살조효과가 아주 우수함을 알 수 있었다. 전반적으로 전염소나 전오존에 의해 클로로필-*a*의 제거율이 80%를 상회하고 있어 이들 공정이 남조류의 제거에 아주 효과적임을 알 수 있다(Fig. 3 & 4 참조).

탁도의 공정별 제거 효율을 살펴보면 8월 26은 전염소에 의해 27.2NTU에서 3.6NTU까지 감소하여 87%의 탁도가 제거된 반면에 9월 25일은 전염소에 의해 12.4NTU에서 9.2NTU로 줄어 26%의 제거율에 그치고 전오존 처리수에도 7NTU의 탁도를 보여 44%의 제거율에 그쳤다. 응집/침전 후에야 비로소 88%의 제거율을 보여 8월 26일과는 상당히 대조적인 결과를 보였는

**Fig. 3.** Variation of turbidity and chl-*a* according to unit processes (Sept. 11, 18).

데 세포내 고분자 유기물질의 체외 유출이 염소의 소비를 촉진시켜 탁도 제거 효과가 떨어지며 응집 효과

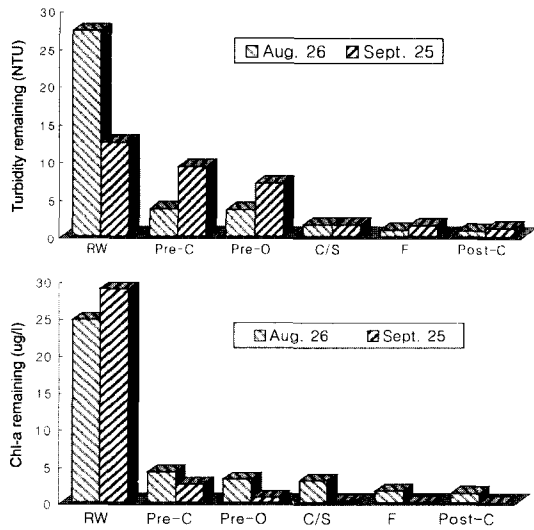


Fig. 4. Variation of turbidity and chl-*a* according to unit processes (Aug. 26 and Sept. 25).

를 높이는데 기여한 것으로 판단된다. 9월 11과 9월 18일에는 전오존공정에 의한 탁도의 제거율이 각각 79%, 59%로 비교적 높은 제거율을 보였다(Fig. 3 & 4 참조).

DOC의 경우는 날짜별로 정수공정에 따라 제거율이 큰 차이를 보였다. 8월 26일은 전염소와 전오존 산화에 의해 5.70 mg/l에서 1.70 mg/l로 감소하여 70%의 제거율을 보인 반면에 9월 25일은 5.52 mg/l에서 5.39 mg/l로 줄어 2%의 제거율에 그쳤다. 그 후 8월 26일은 응집/침전 공정에서 0.40 mg/l로 감소하여 원수를 기준으로 93%의 제거율을 보인 반면에 9월 25일은 3.58 mg/l를 나타내 35%의 제거율에 불과하여 전반적으로 9월 25일에 DOC의 제거 효율이 저조하였다. 공

정별로 볼 때는 8월 26일은 전염소(제거율 56%), 응집/침전 공정(23%), 전오존(14%)의 순으로 제거효율이 좋았으며 9월 25일은 응집/침전(33%), 여과(6%)의 순서로 제거 효율이 높았다. UV₂₅₄는 8월 26일은 전염소(제거율 38%), 전오존(10%), 응집/침전(5%)의 순으로 제거율이 높았으며 9월 25일은 응집/침전(10%), 전오존(9%), 전염소(7%)의 순으로 제거율이 높아 8월 26일과는 반대 양상을 보였다. 8월 25일에는 전염소의 투입으로 인해 NOM의 상당량이 산화되어 유기산을 형성함으로써 수중의 알칼리도가 23 mg/l에서 13 mg/l로 감소하여 44%나 소모하였고 pH도 9.22에서 6.41로 크게 떨어졌다. 그러나 9월 25일은 NOM의 함량이 상당히 낮은 것으로 추정되어 더 많은 염소의 투입에도 불구하고 유기산의 발생량이 적어서 알칼리도가 22.8 mg/l에서 20.5 mg/l로 큰 변화가 없으며 pH의 변화도 7.24에서 6.98로 아주 작았다.

이상의 결과를 종합하여 볼 때 남조류의 제거는 염소나 오존산화가 아주 효과적이며, 암모니아성 질소는 염소산화에 의해 효과적으로 제거됨을 알 수 있었다. 탁도, DOC, UV₂₅₄는 원수의 수질 특성에 따라 효과적인 제거 공정에 큰 차이를 보였는데 자연에서 기인한 유기물질이 많은 경우는 염소나 오존산화공정이 효과적이었지만, 조류에서 기인한 유기물질이 많은 경우는 대개 분자량이 크기 때문에 염소나 오존산화공정의 효과가 떨어지며 오히려 응집/침전공정이 보다 더 효과적이었다.

1.4. Microcystin의 표준검량선

본 연구에서는 microcystin 농도를 분석하기 위해서 microcystin-RR을 이용해 표준검량선을 구하였는데 그 결과는 Fig. 5와 같다. Protein phosphatase inhibition assay에 의해 용존 microcystin 농도를 분석한 결과,

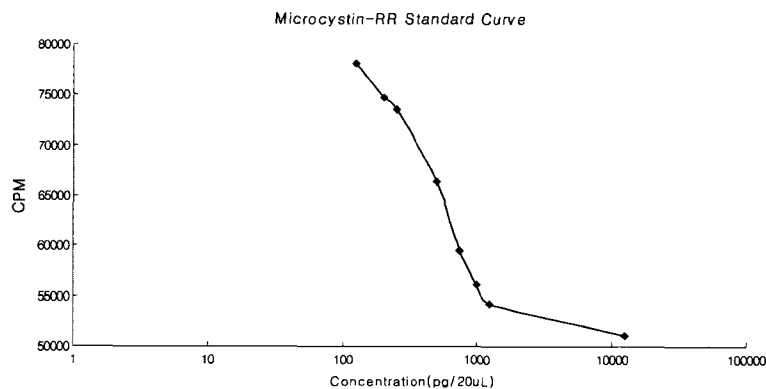


Fig. 5. The inhibition of protein phosphatase by microcystin-RR.

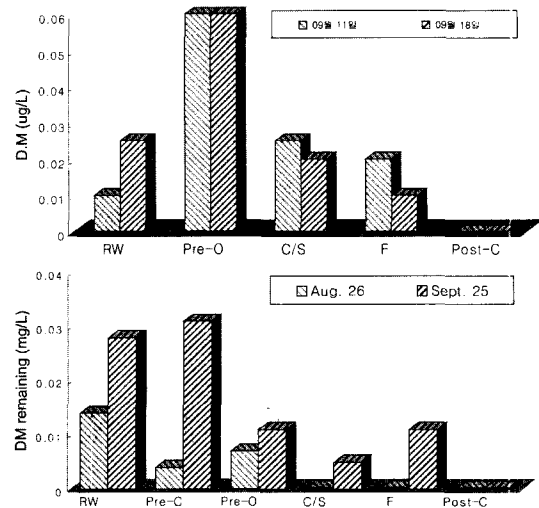
Table 6. Behavior of dissolved microcystin at M-water treatment plant

Unit process	Concentration of Dissolved Microcystin ($\mu\text{g m-RR eq./l}$)			
	Aug. 26	Sept. 11	Sept. 18	Sept. 25
Raw water	0.014	0.01	0.025	0.028
Pre-chlorination	0.03	-	-	>0.031
Pre-ozonation	0.007	0.06	0.06	0.011
Coagulation/ Sedimentation	ND	0.025	0.02	0.005
Filtration	ND	0.02	0.01	0.011
Post-chlorination	ND	ND	ND	ND

microcystin의 검출한계가 $125 \text{ pg}/20 \mu\text{l}$ 로 이는 $0.006 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 해당되며, 이 값은 시료 2를 1 m로 농축하여 분석한 결과이므로 $0.003 \mu\text{g microcystin-RR equivalent /l}$ 에 해당된다. 본 연구에서는 이 값을 protein phosphatase inhibition assay 방법에 의해 분석 가능한 용존 microcystin 농도의 검출한계로 추정하였다. Protein phosphatase inhibition assay의 검출 한계를 Lambert *et al.*⁶⁾은 $0.1 \mu\text{g/l microcystin-LR}$ 로, Harada⁵⁾는 1 pg 수준으로 보고한 바 있다. Microcystin은 세포내 독소로, *Microcystis*가 출현한 후 남조 세포로부터 유출되어 수중에 용존되는 독소량은 대체로 미량인 것으로 알려져 있다.^{3,7)} 따라서, 용존 microcystin 농도를 HPLC 방법으로 추정하는 것은 $0.3 \mu\text{g/l}$ 이상일 경우만 가능하지만, 그 이하일 경우는 보다 고감도의 조류독소 측정방법이 고안되어야 하는데, 고감도의 protein phosphatase inhibition assay는 좋은 분석방법이 될 수 있다고 판단된다.

1.5. 용존 Microcystin의 정수처리공정별 제거효율

정수장내 단위공정별 처리수의 용존 microcystin 분석 결과는 Table 6과 같다. 정수장 유입수 내 용존 microcystin 농도가 시료채취 날짜별로 $0.014 \mu\text{g/l}$, $0.01 \mu\text{g/l}$, $0.025 \mu\text{g/l}$, $0.028 \mu\text{g/l}$ 로 각각 나타나 외국의 연구 결과와 비교해 볼 때 아주 낮은 값을 보였다. 이는 본 연구 대상 상수원에 나타난 남조류가 독성이 매우 낮은 것으로 알려져 있는 *Microcystis ichthyoblabe*로 우점(최고 61%)되어 있기 때문으로 여겨진다. 9월 11일과 18일의 경우 전오존산화 공정에 의해 microcystin 농도가 모두 $0.06 \mu\text{g/l}$ 로 원수에 비해 각각 6배와 2.4배 증가하였는데 이것은 강력한 산화제인 오존에 의해 남조세포가 파괴되고 세포 내 microcystin이 수체로 용출되었음을 의미한다(Fig. 6 참조). 이 결과는 영국의 FWR 보고서⁷⁾에서 기술한 바 있는 오존이 세포에 손상을 입히지 않는다는 연구결과와는 상반되고 있

**Fig. 6.** Variation of dissolved microcystin according to unit processes.

어 추후 보다 깊이 있는 연구가 필요하다고 판단된다.

8월 26일과 9월 25일의 경우처럼 전염소처리를 한 경우에도 용존 microcystin 농도가 오히려 증가하였다. 따라서 전술한 대로 오존과 염소의 살소효과는 우수하지만 세포를 함유하는 원수에서 조류독소를 효과적으로 제거하지는 못하였다. 따라서 전염소 공정에 의해 남조 세포를 제거한 후에 오존을 적용하는 것이 남조 독소의 제거에는 보다 효과적이라고 여겨진다. 또한 오존주입량이 높은 9월 18일에 microcystin의 수중 유출율이 오히려 작아 다른 수질오염물질에 의한 오존소모량이 높다는 것을 시사하고 있다. 따라서 클로로필-a, 탁도, DOC 등과 같은 수질인자들이 microcystin의 제거율에 미치는 영향이 큰 것으로 판단된다. 본 연구대상 정수장의 최종처리수내 용존 microcystin이 실험을 실시한 모든 날에 검출되지 않아 음용수의 안전성에는 문제가 없었다. 이 연구결과는 Himberg *et al.*⁸⁾이 보고한 바 있는 전오존공정을 포함하는 정수처리시스템의 연구결과와 동일하다.

2. 오존산화에 의한 남조류 독성물질의 제거 특성

2.1. 잔류오존농도

Table 7는 증류수(pH 7.8, 수온 25°C , 부피 5 l)를 사용하여 오존발생량과 접촉시간에 따른 오존잔류량의 변화를 분석한 결과이다. 오존발생량의 변화는 공기유량을 일정하게 고정된 후에 공기내 오존농도($\text{mgO}_2/\text{l of air}$)를 변화시켜 행하였다. 접촉시간을 5분으로 고정된 상태에서 오존발생량을 변화시켜 측정된 잔류오존농도

는 0.180~0.789 mg/l의 변화를 보였고, 오존발생량을 13.5 mg/min으로 고정시킨 상태에서 접촉시간을 변화시킨 경우의 잔류오존 농도의 측정결과는 0.217~0.640 mg/l의 변화를 보였다. 오존발생량을 변화시킨 경우와 접촉시간을 변화시킨 경우의 오존잔류량 변화 양상은 차이를 보이고 있는데 접촉시간을 변화시킨 경우는 오존잔류량이 빠른 속도로 증가하다가 5분 이후로는 거의 변화가 없으며, 오존발생량을 변화시키면 오존잔류량이 지속적으로 증가하는 양상을 보였다. 따라서 실험실에서 회분식으로 오존산화조를 운전할 때 오존주입량은 오존발생량과 오존접촉시간에 의해 변화될 수 있는데, 본 연구결과에 의하면 오존주입량 약 27 mg/l 이전에는 접촉시간을, 그 이후에는 오존발생량을 변화

시키는 것이 오존잔류량을 높게 유지할 수 있는 방법으로 생각된다.

2.2. 오존접촉시간에 따른 용존 microcystin의 제거 특성

서낙동강 녹산에서 채수한 지표수에 동일 장소에서 채취한 조류 스킴을 다량 투입하여 고농도의 남조세포를 함유한 시료를 만들었다. 시료의 수질을 분석한 결과, chl.a 139 µg/l, pH 7.74, 온도 27°C, 탁도 33.6 NTU, DOC 11.89 mg/l였다. 여기에 오존발생량을 13.5 mg/min으로 고정하고 접촉시간을 2.5분~15분까지 변화시키면서 오존을 주입하였는데 실험결과는 Table 8과 같다. 용존유기탄소를 제외하고 접촉시간 5분 이후로는 수질오염물질들의 제거율이 둔화되고 있음을 알 수 있는데 잔류오존농도도 5분까지 빠르게 증가하다가 그 이후로 증가율이 감소하고 있어 수중에 잔류하는 오존농도가 수질오염물질의 제거율에 영향을 미침을 알 수 있다. 오존잔류량이 최적인 접촉시간 5분에서 탁도는 30%, UV₂₅₄는 58%, 클로로필-a는 48%의 제거율을 각각 보였으며 pH는 거의 변화가 없었다. 접촉시간 10분에서는 탁도가 33.6%, UV₂₅₄는 73.5%, 클로로필-a는 51.5%의 제거율을 보였다. DOC의 경우는 거의 제거되지 않고 있는데, 특히 접촉시간 2.5분에서는 오히려 증가하였다. 이때 용존 microcystin 농도도 증가하고 있어 세포의 오존에 의한 파괴로 인해 세포내 유기물질이 수중으로 유출되면서 microcystin의 수중 농도를 상승시

Table 7. Variation of residual ozone concentration according to ozone production and contact time

Ozone conc. (mg O ₃ /air)	Air flowrate (l/min)	Ozone production (mg O ₃ /min)	Contact time (min)	Ozone residual (mg O ₃ /l)	Ozone dose (mg O ₃ /l)
1	13.5	13.5	2.5	0.217	6.75
	"	"	5	0.589	13.50
	"	"	10	0.650	27.00
	"	"	15	0.640	40.50
0.5	13.5	6.75	5	0.180	6.75
1.5	"	20.25	"	0.507	20.25
2.0	"	27.00	"	0.645	27.00
2.5	"	33.75	"	0.789	33.75

Table 8. Variations in several items on water quality according to contact time at ozone production, 13.5 mg/min.

t(min)	Items								
	pH	Temp (°C)	Turbidity (NTU)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	Chl-a (µg/l)	DOC (mg/l)	D.M ¹ (µg/l)	O.R ² (mg/l)	
0	7.74	27	33.6	0.3010	138.88	11.89	0.44	0	
2.5	7.72	27	28.2	0.2197	121.04	12.15	1.71	0.217	
5	7.76	26	23.7	0.1278	72.61	11.56	0.82	0.589	
10	7.73	26	22.3	0.0798	67.39	11.76	0.65	0.650	
15	7.75	26	20.4	0.0590	65.55	12.72	1.03	0.640	

1 : Dissolved Microcystin, 2 : Ozone Residual.

Table 9. Variations in several items on water quality according to ozone production at contact time, 5 min.

O.P.(mg/min)	Items								
	pH	Temp (°C)	Turbidity (NTU)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	Chl-a (µg/l)	DOC (mg/l)	D.M ¹ (µg/l)	O.R ² (mg/l)	
0	7.74	27	33.60	0.3010	138.88	11.89	0.44	0	
6.75	7.92	27	30.96	0.0861	132.00	8.50	0.35	0.180	
20.25	7.86	27	20.58	0.0759	117.30	8.02	0.16	0.507	
27.00	7.88	27	18.69	0.0685	98.88	9.32	1.59	0.645	
33.75	7.89	26.5	18.42	0.0665	79.23	9.56	2.29	0.789	

1 : Dissolved Microcystin, 2 : Ozone Residual.

켰음을 알 수 있다. 접촉시간에 따른 DOC의 변화 양상이 용존 microcystin의 변화양상과 아주 흡사한 것은 주목할 만하다. 용존 microcystin은 접촉시간 5분에서 2배정도 수중 농도가 증가하였다.

2.3. 오존발생량에 따른 용존 microcystin의 제거 특성
접촉시간을 5분으로 고정하고 오존발생량을 변화시키면서 오존주입량을 달리 주입한 결과는 Table 9와 같다. 이 실험도 녹산에서 채수한 것으로 앞 절의 시료와 동일한 것을 사용하였다. Chl.a의 제거율이 증가하는 20 mg/l 이상의 오존주입조건에서 DOC와 용존 microcystin 농도가 같이 증가하고 있다. 용존 microcystin의 유출량이 접촉시간을 변화시킬 때보다 훨씬 증가하여 약 34 mg/l의 오존을 주입하면 최고 2.29 µg/l까지 microcystin 농도가 증가하여 초기값 0.44 µg/l보다 5.2배나 뛰었다. 이상의 정수장과 실험실의 결과로부터 남조세포농도에 상관없이 세포를 함유하는 물에 오존을 접촉시키면 용존 microcystin 농도가 증가한다는 사실을 확인할 수 있었다. 또한 오존주입량과 오존잔류량이 유사한 오존발생량 27 mg/min(접촉시간 5분)과 접촉시간 10분(오존발생량 13.5 mg/min)에서의 제거율을 비교해 보면 탁도가 각각 44%, 33.6%, UV₂₅₄는 77.2%, 73.5%, 클로로필-a는 28.8%, 51.5%, DOC는 21.6%, 1.1%로 나타나 각 오염물질에 따라 제거 양상에 차이를 보였다. 즉 탁도, UV₂₅₄, DOC는 높은 농도의 오존을 짧은 시간동안 접촉시킬 때 제거효과가 높았고, 클로로필-a는 반대로 낮은 오존농도로 접촉시간을 길게 할수록 제거효율이 좋았다.

IV. 결 론

낙동강 수계에서 하절기에 매년 출현하는 남조류의 대표적인 간독성물질인 microcystin과 남조세포가 정수장으로 유입되어 정수공정을 거치면서 제거되는 정도와 남조류 독성물질의 제거에 아주 효과적이라고 알려져 있는 고도정수처리공정인 오존산화에 의한 microcystin의 제거 특성을 평가하기 위해 본 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 실제 정수장을 대상으로 남조류와 microcystin의 거동을 모니터링한 결과, 남조 세포는 전오존산화나 전염소산화 공정에 의해 아주 효과적으로 제거될 수 있지만, 오존이나 염소에 의한 세포 파괴로 세포 내 microcystin이 수중으로 유출되었다. 오존산화의 경우, 정수장 유입수 내 미량 존재하였던 용존 microcystin이 오존접촉시간 5.8분, 오존주입량 1.5 mg/l에서 오존산화 후에 0.06 mg/l로 최고 6배까지 증가하였다. 그러나

microcystin이 후염소살균 후의 최종 정수에는 전혀 검출되지 않아 수돗물은 남조독소에 관해 안전한 것으로 평가되었다.

2. 실제 정수장을 대상으로 일반수질오염물질의 제거율을 조사한 결과, 암모니아성 질소는 염소산화에 의해 효과적으로 제거되었으며, 탁도, DOC, UV₂₅₄는 원수의 수질 특성에 따라 효과적인 제거 공정에 큰 차이를 보였다. 즉, 자연에서 기인한 유기물질이 많은 경우는 염소나 오존산화공정이 효과적이었지만, 조류에서 기인한 유기물질이 많은 경우는 대개 분자량이 크기 때문에 염소나 오존산화공정의 효과가 떨어지며 오히려 응집/침전공정이 보다 더 효과적이었다.

3. 실험실에서 오존산화실험을 수행한 결과, 독성남조의 세포량과 오존주입량을 동시에 높게 유지하여 실험한 경우에는 오존접촉시간에 따라서는 최고 2배 정도로 용존 microcystin 농도가 증가하였지만, 오존주입량에 따라서는 최고 5배나 용존 microcystin 농도가 증가하여 오존주입량의 변화가 접촉시간에 비해 microcystin의 유출에 더 큰 영향을 미쳤다.

4. 오존산화에 대한 microcystin의 거동은 DOC의 변화양상과 유사하였으며, 오존에 의한 용존 microcystin의 제거 효율에는 잔류오존농도와 탁도, DOC와 같은 일반수질인자들이 영향을 끼쳤다.

이상의 연구 결과를 통해 독성 남조류를 효율적으로 제거하기 위해서는 세포내 남조독소의 유출 없이 남조 세포를 효과적으로 제거할 수 있는 공정을 정수시스템의 앞부분에 배치하고, 용존형태의 남조독소를 효과적으로 제거하는 공정을 정수시스템의 뒷부분에 배치하는 것이 가장 이상적임을 알 수 있었다. 따라서 염소산화나 오존산화공정을 남조세포가 대량 들어 있는 원수에 직접 적용하는 것은 조류제거에는 효과적이지만 남조류 독성물질의 제거에는 효율적이지 못한 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-2000-000-00068-0) 지원으로 수행되었음.

참고문헌

1. 김범철, 김은경, 표동진, 박동호, 허우명 : 국내 호수에서의 남조류 독소발생. 한국수질보전학회지, 11, 231-237, 1995.
2. 박혜경, 진익렬, 류홍일, 류계근 : *Microcystis (Cyanobacteria)* 分離株에서의 microcystin生産에 關한 研究.

- 한국수질보전학회지, **12**, 29-34, 1996.
3. James, H. A., James, C. P. and Hart, J. : The analysis of microcystin-LR in water : application in water treatment studies, in detection methods for cyanobacterial toxins. The Royal Society of Chemistry, 1994.
 4. FWR Report : Further studies to investigate microcystin-LR and anatoxin-A removal from water. No FR0458, April 1994.
 5. Harada, K-I. : Chemistry and detection of microcystins. pp. 103-148. In: Toxic Microcystis (Watanabe, M.F., Harada, K.I., Carmichael, W.W. and Fujiki, H., eds.). CRC Press, Tokyo, 1996.
 6. Lambert, T. W., Charles, F. B., Holmes, and Steve, E. Hruddy : Adsorption of Microcystin-LR by activated carbon and removal in full scale water treatment. *Wat. Res.* **30**(6), 1411, 1996.
 7. Christofferson, K. : Ecological implications of cyanobacterial toxins in the food webs. *Phycologia* **35** (suppl.), 42-50, 1996.
 8. Himberg, K., Keijola, A. M., Hiisvirta, L., Pysalo, H. and Sivonen, K. : The effect of water treatment process on the removal of hepatotoxins from Microcystis and Oscillatoria cyanobacteria: A laboratory study. *Wat. Res.*, **23**, 979, 1989.