J. Kor. Soc. Environ. Eng., 36(7), 492~497, 2014
Original Paper
http://dx.doi.org/10.4491/KSEE.2014.36.7.492
ISSN 1225-5025

해수담수화 전처리 및 역삼투막여과 공정의 유기물 제거특성

Removal Characteristics of Organic Matters in Pretreatment and Reverse Osmosis Membrane Processes for Seawater Desalination

김동관 · 최준석* · 이창규* · 김진호** · 최정학*** · 이원태†
Dong-Kwan Kim · June-Seok Choi* · Chang-Kyu Lee*
Jinho Kim** · Jeong-Hak Choi*** · Wontae Lee†

금오공과대학교 토목환경공학부 · *한국건설기술연구원
**에코니티 · ***부산카톨릭대학교 환경공학과
*Kumoh National Institute Technology · *Korea Institute of Construction Technology*
***Econity Co., Ltd. · ***Catholic University of Pusan*

(2014년 5월 15일 접수, 2014년 5월 26일 수정, 2014년 7월 31일 채택)

Abstract : This study investigated removal characteristics of organic matters in pretreatment and reverse osmosis (RO) membrane processes for seawater desalination. Also, the influence of the changes in characteristics of organic matters on the membrane fouling was assessed. The pretreatment processes included dual media filtration (DMF), pressurized membrane filtration (MF), and submerged membrane filtration (SMF). Turbidity, UV absorption at 254 nm, dissolved organic carbon, size exclusion chromatography (SEC), fluorescence excitation emission matrix (FEEM), and transparent exopolymer particles (TEP) in raw and processed waters were analyzed. Ions and minerals were not removed by any pretreatment process tested, but were removed over 99% through the RO membrane process. Hydrophobic organics, which can play major role in organic membrane fouling, were relatively readily removed compared with hydrophilic ones. Membrane based pretreatment such as MF and SMF exhibited better removals of organics than conventional DMF. As the levels of organics in pretreated water decreased, the silt density index (SDI) decreased. MF treated water exhibited the lowest SDI value; this is possibly due to the lowest TEP (0.1-0.4 μm) concentrations.
Key Words : *Desalination, Pretreatment, Microfiltration, Media Filtration, Organic Matters, Transparent Exopolymer Particles*

요약 : 해수담수화 시설에서 전처리와 역삼투막(reverse osmosis, RO) 공정의 유기물 제거특성을 살펴보고, 유기물의 특성변화가 막오염 지수에 미치는 영향을 조사하였다. 연구에서 비교된 전처리 공정은 다중여재여과(dual media filter, DMF), 가압형 정밀여과(MF), 침지형정밀여과(SMF) 이다. 유기물의 특성변화를 알아보기 위해 원수와 공정별 처리수의 탁도, UVA_{254}, DOC, size exclusion chromatography (SEC), fluorescence excitation emission matrix (FEEM), transparent exopolymer particles (TEP) 등을 분석하였다. 이온성 물질과 무기물 항목은 전처리 공정의 종류에 관계없이 처리되지 않았고 RO공정을 거치면서 99% 이상 제거되었다. 유기물에 의한 막오염에 큰 영향을 미치는 소수성 유기물은 전처리를 통해 상대적으로 제거가 용이하였다. 전처리 공정의 유기물 제거율은 막여과 공정(MF, SMF)이 기존 DMF 공정에 비해 높았다. 처리수내 유기물의 농도가 감소할수록 막오염지수 중 하나인 silt density index (SDI) 값도 감소하였다. MF로 전처리한 경우 SDI값이 가장 낮게 나타났는데, 처리수 내의 0.1-0.4 μm TEP 농도가 MF와 SMF 막오염지수의 차이와 상관관계를 보였다.
주제어 : 해수담수화, 전처리, 정밀여과, 여재여과, 유기물, TEP

1. 서 론

급격한 산업화 및 도시화가 이루어지면서 전 세계적으로 물부족 현상이 심화되고 있다. 2025년 세계 인구의 38%, 전체 국가의 20%가 심각한 물 부족을 겪을 것으로 전망되는 가운데 지구 수자원의 97%를 차지하는 해수를 이용한 담수화 공정에 대한 관심이 크게 증가하고 있다.[1)] 2000년 이후부터 50,000 m^3 이상의 중 · 대형 규모의 담수화 시설의 수가 증가하고 있으며, 최근 5년간 신설 또는 계획되는 해수담수화 시설의 경우 여러 가지 담수화 기술 중 역삼투(reverse osmosis, RO) 방식이 50%를 넘게 차지하며 증발법 등 다른 담수화 기술에 비하여 많이 사용되고 있다.[2)] 이는 RO 방식이 기존에 많이 사용되던 multi-stage flash (MSF)나 multi effect distillation (MED) 방식보다 에너지 효율이 높고 운전비용의 감소를 유도할 수 있기 때문이다.[3)]

하지만 RO 공정을 사용한 해수담수화공정은 막오염에 의한 투과 플럭스(flux) 감소, 막의 제한적 수명, 세정 및 유지관리 등 해결해야 할 문제점을 가지고 있다.[4)] 특히 막오염은 플럭스를 감소시키고 운전 에너지 및 비용을 상승시킬 수 있어 RO 공정을 활용한 해수담수화시설에 있어 가장 중요한 문제 중 하나이다. 막오염은 해수 중의 유기물이나 입자성 물질 또는 미생물이 막 표면이나 기공에 부착되어 수류를 방해하며 발생하게 된다.[5)] 그 중 유기물은 서로 다른 물리 · 화학적 특성을 가지고 있어 적은 농도에서도 막 표면에 흡착되어 심각한 막오염을 일으키게 되며,[6)] pH 및 2가 양이온(Ca^{2+}) 변화에 영향을 받아 일정 조건하에서 막

† Corresponding author E-mail: wtlee@kumoh.ac.kr Tel: 054-478-7636 Fax: 054-478-7859

오염을 더 가속화 시킬 수 있다.[7)]

RO공정의 막오염은 다양한 방법으로 저감시킬 수 있으나 일반적으로 공정 내에서 할 수 있는 것은 전처리의 최적화 및 효율화를 통해 입자성 콜로이드와 용존유기물질을 제거하여 막오염을 저감시키는 것이다. RO공정을 위한 전처리로 기존에는 스크린으로 걸러진 해수에 철염($FeCl_3$) 또는 폴리머 등을 주입하여 플록을 형성시킨 후 침전 또는 부상의 형태로 분리한 후 모래 등 여재여과를 주로 활용하였다.[8)] 그러나 다단계로 화학물질들을 주입하는 기존의 전처리 공정은 취수된 해수의 성상에 따라 제거효율이 유동적이며 전처리 공정의 단위조작과 유지관리가 복잡하여 최근에는 microfiltration (MF)이나 ultrafiltration (UF) 등 막여과 공정이 해수담수화의 전처리 공정으로 많이 고려되고 있다.[9)]

현재 가동되고 있는 대부분의 RO공정 기반 해수담수화 시설은 대부분이 8-inch 이하 직경의 RO 엘리먼트를 사용하고 있으나, 막의 단위면적당 효율과 에너지 소모 등의 한계를 극복하기 위해 최근에는 직경 16-inch 이상 대형막을 이용한 해수담수화에 대한 연구 및 적용이 증가하고 있다. RO막 엘리먼트의 크기가 중・대형으로 증가하면서 전처리의 중요성은 더욱 높아지고 있다. 하지만 국내에서는 이러한 대형 RO막 엘리먼트를 활용한 해수담수화 공정의 전처리에 대한 연구나 정보가 부족한 실정이다. 이에 본 연구에서는 16-inch RO 막을 활용한 해수담수화시설의 전처리별 유기물 제거 특성을 살펴보고 이러한 유기물의 특성변화가 RO막의 운전특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 원수 및 담수화공정

실험에 사용된 원수는 수심이 깊으며 조석 간만의 차가 적어 수온 및 수질 변화가 적은 부산광역시 기장군의 앞바다에서 취수하였고, 원수의 수질은 Table 1과 같다. 기본 항목의 값은 2012년 1월부터 2013년 7월까지의 평균값이다.

Table 1. Characteristics of raw water (Average values)

Parameter (unit)	pH	EC (mS/cm)	TDS (mg/L)	Na^+ (mg/L)	Cl^- (mg/L)	DOC (mg/L)	UVA_{254}
Value	8.2	53.2	37,971	10,344	18,102	1.3	0.010

해수담수화 시설의 공정도는 Fig. 1과 같다. 취수된 해수는 스트레이너(strainer)로 거른 후 응집제(PACl)를 주입하고 플록을 형성시켜 용존공기부상법(dissolved air flotation, DAF)으로 분리를 한다. DAF 처리수는 모래와 활성탄으로 구성된 여과(dual media filtration, DMF), 가압형 막여과(MF), 또는 침지형 막여과(SMF)를 거친 후 RO 공정으로 유입된다. 사용된 막은 모두 중공사 형태로 가압형 MF막(Econity Co., Ltd., Korea)은 polyvinylidene fluoride (PVDF) 재질로 공극(pore size)은 0.1 μm, OD/ID는 1.2/0.7 mm이다. 침지형 MF막(Econity Co., Ltd., Korea)은 high-density polyethylene (HDPE) 재질로 pore size는 0.4 μm, OD/ID는 0.65/0.41 mm 이다. 시설의 일일 취수량은 2,400 m^3/d, RO막을 통한 생산수량은 1,000 m^3/d이며 전처리 공정인 DAF와 DMF의 처리용량은 2,400 m^3/d, MF와 SMF공정은 각각 100 m^3/d, 200 m^3/d이었다.

2.2. 분석방법

일반적인 수질항목인 pH (Orion A325, Thermo Fisher Scientific, USA), 탁도(Hanna, USA), 전기전도도(Orion A2, Thermo Fisher Scientific, USA), 이온 물질 농도 등은 분석기기로 분석하였다. 양이온과 무기물은 ICP-OES (Varian 720ES, USA)를 이용하여 측정하였다. Standard solution은 Merck사의 ICP multi-element standard solution IV (Cat. No. 111355)를 사용하였다. 염소이온(Cl^-)은 희석한 후 ion chromatography (Dionex ICS 2100, USA)로 분석하였다.

일반적인 수질항목 외에 유기물의 특성을 알아보기 위해 용존유기탄소(dissolved organic carbon, DOC), UVA_{254} (UV Absorbance at 254 nm), size exclusion chromatography (SEC), fluorescence excitation emission matrix (FEEM), transparent exopolymer particles (TEP) 항목을 측정하였다. DOC와 UVA_{254}

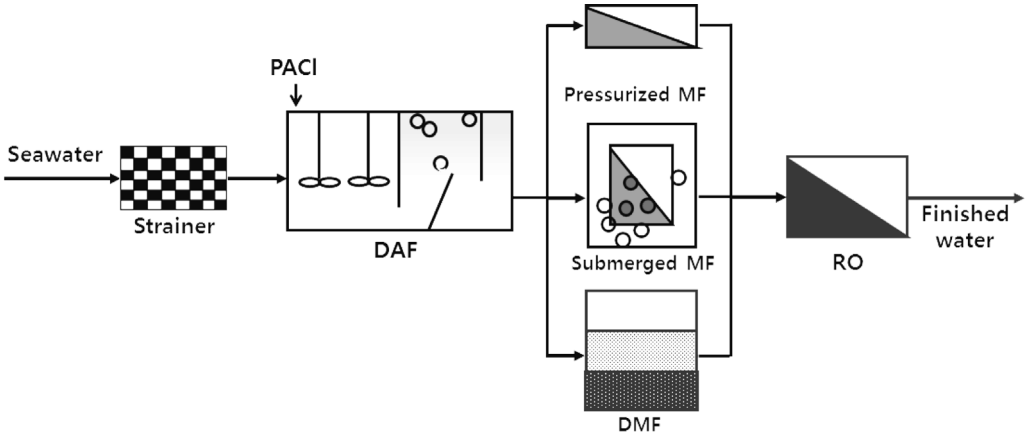

Fig. 1. Schematic of the seawater desalination plant tested.

는 GF/F필터(Whatman, USA)로 여과시킨 후 각각 TOC-V_{CPH} (Shimadzu, Japan)와 UV spectrophotometer (HS3300, Humas, Korea)를 이용하여 측정하였다. SEC는 HPLC (Younglin, Korea)를 사용하여 측정하였다. 실험에 사용된 컬럼은 Waters Protein-Pak 125 Column (10 μm, 7.8 × 300 mm)이 사용되었고, 이동상은 증류수 4 L에 Na_2HPO_4 (1.135671 g), $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ (1.103938 g), NaCl (23.37899 g)을 용해하여 만들었다. 또한 소니케이터를 이용하여 이동상 내에 존재하는 용존공기를 충분히 제거하였다. 이동상의 유량은 0.8 mL/min로 설정하였고 시료의 주입량은 20 μL이었다. 유기물은 UV 검출기(UV730D, Younglin, Korea)로 254 nm에서 실시하였다. FEEM은 Shimaduz RF5301 (Japan)을 사용하고 xenon lamp를 광원으로 하여 slit은 10 nm, excitation 파장은 220 nm에서 400 nm까지, emission 파장은 250~600 nm까지 변화시켜 분석하였다. TEP는 alcian blue 8GX (Standard Fluka, USA)를 staining solution으로 사용하여 실험을 하였다.[10)]

막오염 가능성을 예측할 수 있는 silt density index (SDI)는 막을 통과하여 일정부피(일반적으로 500 mL)를 여과하는데 걸리는 시간(t_i)과 일정 시간(t = 15분)을 여과 한 후 같은 부피를 여과하는데 걸리는 시간(t_f)을 계산하여 다음의 식으로 구하였다.

$$SDI = \frac{[1-(t_t/t_f)]}{t} \times 100 \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 해수담수화 플랜트 운전 및 유기물 제거특성

RO공정으로 유입되는 유량은 평균 50 m^3/hr이었으며 공정을 통과해 생산되는 유량은 20 m^3/hr 정도로 RO공정의 회수율은 약 40%로 나타났다. 이온성물질, EC, TDS 등의 농도는 예상대로 DAF, DMF, MF, SMF 전처리 공정에서는 뚜렷한 감소가 보이지 않았고, RO 공정을 통과하면서 대부분 제거되는 것을 볼 수 있었다. 평균 37,765 mg/L이었던 원수의 TDS값은 RO공정을 거치며 186 mg/L로 99% 이상의 제거율을 보였다. Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, B, Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd, Ba 등의 이온성 물질과 무기물 항목도 전처리 공정에서는 별다른 변화가 없었으나 RO막을 통과하면서는 99% 이상 제거가 되는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 2는 2012년 1년간 모니터링 한 원수(Raw) 및 각 공정처리수(DAF, DMF, MF, SMF)의 탁도 값을 나타낸다. 전처리 공정의 탁도제거율은 막여과 공정인 MF와 SMF 공정이 기존 DMF 공정에 비해 높았다. 탁도의 평균 값은 원수 0.42 NTU, DAF 0.35 NTU, DMF 0.22 NTU, SMF 0.09 NTU, MF 0.06 NTU이었다.

유기물 농도를 나타내는 척도인 UVA_{254}와 DOC 값도 전처리를 통해 다소 낮아지는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 3). 원수의 UVA_{254}는 평균 0.010(표준편차 0.004)에서 DMF, SMF, MF를 통과하며 각각 13%, 19%, 23% 제거되었고, DOC는 평균 1.30 mg/L(표준편차 0.38)에서 SMF, MF를 통과하며 각각 6%, 9% 제거되었다(Fig. 3). 전처리를 통한 용존성유기물질의 제거 효과는 미미하였으나 RO 막오염에 더 큰 영향을 미치는 소수성 유기물은 상대적으로 제거가 용이하였음을 알 수 있다. 전처리 공정의 유기물 제거율은 막여과 공정인 MF와 SMF 공정이 기존 DMF 공정에 비해 높았다. MF가 SMF 공정에 비해 유기물 제거효율이 높게 나타났으나, 그 차이는 크지 않았다. MF가 SMF보다 미미하지만 상대적으로 높은 유기물 제거효율을 보인 이유는 운전상의 차이보다는 MF막의 공극(0.1 μm)이 SMF막의 공극(0.4 μm)보다 작기 때문인 것으로 판단된다. RO공정을 통과하면 DOC나 UVA_{254}의 값이 평균 80% 이상 제거되었고, 여기서도 소수성 유기물의 제거율이 다소 높게 나타났다.

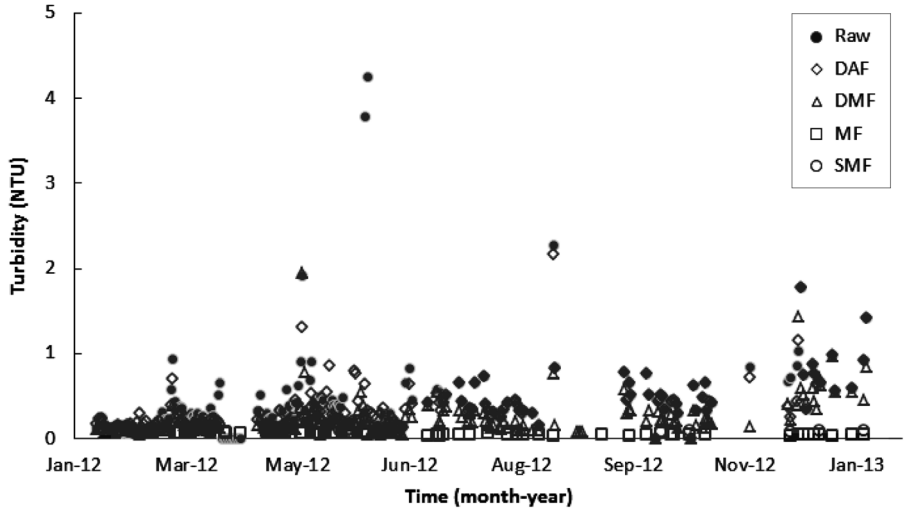

Fig. 2. Variations of turbidity in raw and processed waters.

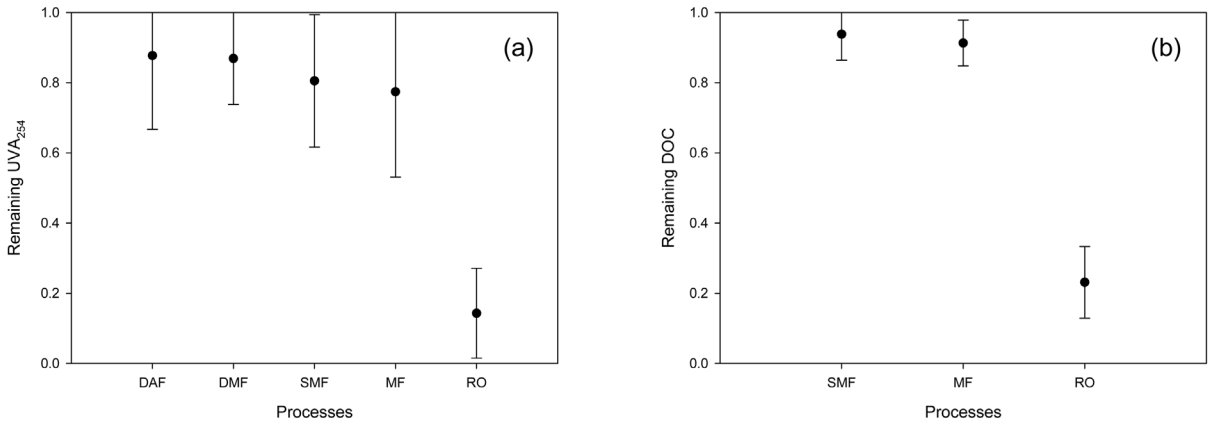

Fig. 3. Remaining of (a) UVA_{254} and (b) DOC in processed waters (●: average, ⊤: standard deviation).

3.2. 유기물 특성 변화와 막오염 상관관계

막오염 정도를 파악하고 막오염 현상을 방지하기 위한 전처리 공정을 평가하기 위해 SDI와 MFI (modified fouling index) 등의 막오염지수를 사용한다.[11,12] 본 연구는 막오염지수로 SDI를 사용하였는데, 운전기간 동안의 원수와 각 공정별 처리수의 SDI 값은 Fig. 4에 나타나 있다. SDI 평균값은 원수 4.56 (n = 15), DAF 4.36 (n = 20), DMF 3.43 (n = 20), SMF 2.97 (n = 12), MF 1.15 (n = 24)로 MF를 통과하며 SDI값이 크게 낮아졌다. 이것은 MF가 탁도와 용존유기물질을 다른 공정에 비해 효율적으로 제거한 것 때문으로 판단된다. 일반적으로 유기물의 농도가 높을수록 SDI 값도 높게 나타난다.[12] 그러나, 단순히 유기물의 농도증가로 설명하기에는 MF와 SMF 처리수의 유기물 농도 차에 비해 SDI 값의 차가 크게 나타났다.

막오염지수(SDI)의 차이가 큰 이유를 살펴보기 위해 MF와 SMF 처리수의 유기물 특성변화를 관찰하였다. 먼저 두 처리수의 콜로이드성 입자의 크기분포를 살펴보았다. Fig. 5는 원수와 SMF, MF 공정 처리수의 분자량분포도를 나타낸다. 실험결과 원수 중에는 100~1,000 dalton의 크기를 가진 유기물이 가장 많은 비중을 차지하였으며, 100 dalton 이하의 크기를 가진 유기물도 일부 차지하는 것을 확인할 수 있다. 전처리 공정인 MF와 SMF를 통과하면서 분자량 크기에 관계없이 절대값이 다소 낮아지는 것을 관찰할 수 있었

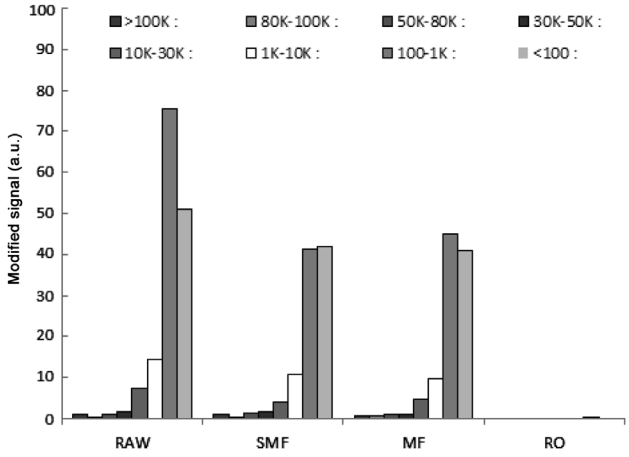

Fig. 5. Molecular weight distributions of raw and processed waters.

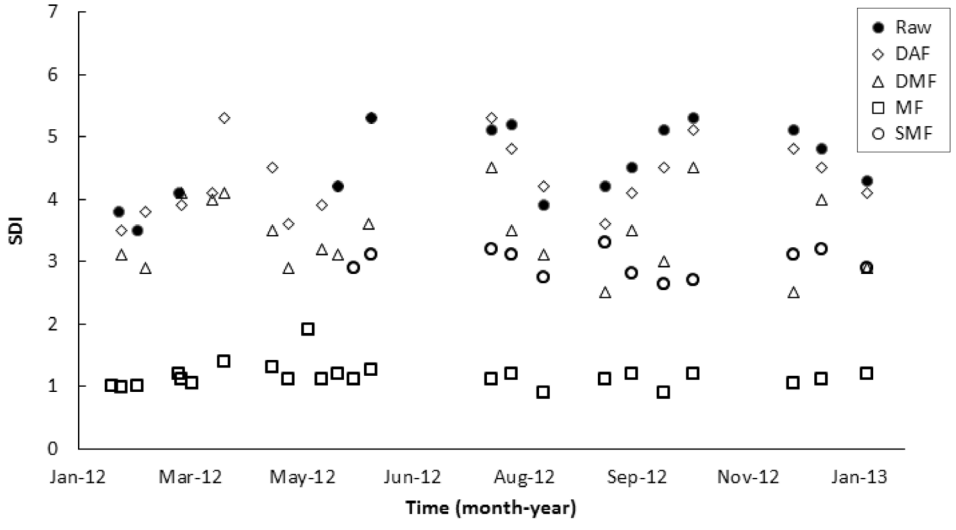

Fig. 4. Variations of SDI values.

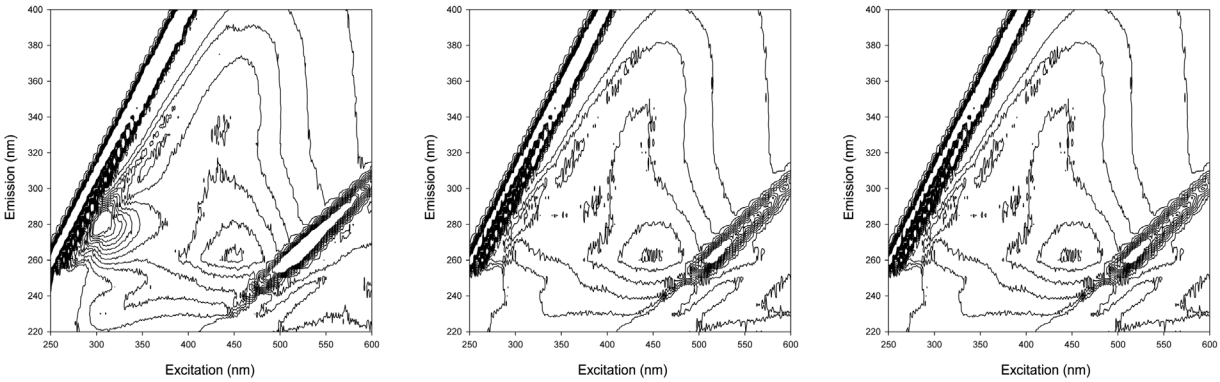

Fig. 6. FEEMs of raw and processed waters.

으며 특히 100~1,000 dalton의 크기를 가진 유기물질이 많이 제거됨을 알 수 있었다. 이것은 크기가 작은 분자량의 콜로이드 성분들이 응집에 의해 플록을 형성하며 제거되었기 때문으로 판단된다. 그러나, MF와 SMF 처리수 간 차이는 없는 것으로 나타났다. RO공정을 거치면서 대부분의 콜로이드성 유기물질들은 제거되었다.

유기물의 특성을 확인하기 위해 실시한 FEEM 실험 결과, emission 260 nm, excitation 450 nm 부근의 polyaromatic humic acid[13]를 관찰할 수 있었으며 MF와 SMF 공정을 통과하면서 humic acid가 일정부분 제거가 되는 것을 볼 수 있었다. 하지만, MF와 SMF 간의 차이점은 뚜렷하지 않았다 (Fig. 6).

TEP는 식물플랑크톤이나 박테리아플랑크톤(bacterioplankton)에 의해 소섬유질(fibrillar) 형태의 산성 다당류물질(acidic polysaccharides)이 배출된 것으로 알려져 있으며[10] 입자 표면에 부착되어 점성을 높여주는 역할을 한다.[14,15] 따라서 TEP에 의한 점성은 막오염에 영향을 끼칠 우려가 있다고 판단되어 본 연구에서 분석을 실시하였다. TEP 중 0.4 μm 보다 큰 부분의 평균농도는 원수, MF 처리수, SMF 처리수에서 37, 36, 34 μg-Xn/L로 큰 차이가 없었다. 그러나 0.1-0.4 μm 사이의 TEP 농도는 원수, MF 처리수, SMF 처리수에서 각각 384, 378, 296 μg-Xn/L로 나타났다. RO를 통과하면서 TEP는 90% 이상 제거되었다. SMF와 MF 공정의 TEP 제거율 차이는 MF공정(0.1 μm)과 SMF공정(0.4 μm)의 막 공극 크기 차이 때문으로 판단된다. 이 결과는 SMF 처리수가 MF처리수에 비해 막오염을 일으킬 가능성이 더 높음을 설명할 수 있다. TEP 값이 감소할수록 막오염지수인 SDI도 함께 감소하여 TEP 제거가 막오염 저감에 영향을 미칠 것으로 판단된다. 다만, MF와 SMF공정간 막오염지수의 차이는 두 공정의 운전상의 차이보다는 막 공극 차이에 의한 영향이라 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 해수담수화 공정에서 전처리와 역삼투막여과 공정의 유기물 제거 특성을 살펴보았다. 또한, 이러한 유기물의 특성변화가 막오염 지수에 미치는 영향에 대하여 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 이온성 물질과 무기물 항목은 전처리 공정의 종류에 관계없이 처리되지 않았고 RO공정을 거치면서 99% 이상 제거가 되었다.

2) 막오염에 더 큰 영향을 미치는 소수성 유기물은 전처리를 통해 상대적으로 제거가 용이하였다. 전처리 공정의 유기물 제거율은 막여과 공정(MF, SMF)이 기존 DMF 공정에 비해 높았다. RO공정을 통과하며 DOC와 UVA_{254}가 평균값 기준 80% 이상 제거되었고, 여기서도 소수성 유기물의 제거율이 높게 나타났다.

3) 전처리 공정별 유기물 제거특성과 막오염지수 중 하나인 SDI값의 상관관계를 볼 때, 유기물의 농도가 감소할수록 SDI값도 감소하였으며, 특히 MF로 전처리한 경우 SDI 값이 가장 낮게 나타났다. 유기물의 특성중 콜로이드성 물질의 크기분포와 humic acid 등 구성성분의 차이는 MF와 SMF 막오염지수의 차이에 크게 영향을 미치지 않은 것으로 나타났다. 전처리된 처리수 내의 0.1-0.4 μm TEP 농도가 MF와 SMF 막오염지수의 차이와 상관관계를 보였는데, 이것은 두 공정의 막공극 크기 차이 때문으로 판단된다.

4) 본 연구에서 DAF, DMF, MF, SMF 등의 전처리 공정별 유기물 제거를 평가한 결과 MF가 가장 우수하게 나타났으나, 실제 해수담수화시설에서 전처리 공정을 적용하기 위해서는 각 시설의 여건에 맞게 전처리 공정별 비용이나 유지관리 측면의 고려 또한 필요할 것이다.

사 사

이 논문은 2012년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(2012R1A1A1039250)과 국토교통부 플랜트연구개발사업(과제번호 13IFIP-B065893-01)의 연구비지원에 의해 수행되었습니다.

KSEE

Reference

1. Jo, J. S., Choi, J. S., Lee, W. T. and Lee, S. H., "Operation of Pretreatment for a Large SWRO Desalination Plant," in Proceedings of the spring Korean society on Water Environment and Korean Society of Water and Wastewater Symposium, pp. 269~270(2011).
2. Sohn, J. S., Yang, J. S. and Park, J. S., "The Research on Activation Plan for Seawater Desalination Plant Application in Korea," *J. Kor. Soc. Water Wastewater*, **23**(2), 251~255 (2009).
3. Sohn, J. S., Yang, J. S., Lee, S. J., Jang, J. K., Lim, J. H. and Kim, D. H., "Research Papers : An analyze of oversea desalination plant order result," *J. Kor. Soc. Water Wastewater*, **22**(3), 337~342(2008).
4. Hong, S. and Elimelech, M., "Chemical and Physical Aspects of Natural Organic Matter (NOM) Fouling of Nanoffiltration Membranes," *J. Membr. Sci.*, pp. 132~159(1997)
5. Lee, S., Kim, J. and Lee, C. H, "Analysis of $CaSO_4$ scale formation mechanism in various nanofiltration modules," *J. Membr. Sci.*, **163**, 63~74(1999).
6. Lee, S., Cho, J. and Elimelech, M., "Combined influence of natural organic matter (NOM) and colloidal particles on nanofiltration membrane fouling," *J. Membr. Sci.*, **265**, 27~41 (2005).
7. Hong, S. and Elimelech, M., "Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes," *J. Membr. Sci*., **132**, 159~181(1997).
8. Ahn, C. H., Lee, W. I. and Yoon, J. Y., "An Overview of the Pretreatment Processes in Seawater Desalination Plants using Reverse Osmosis Membranes," *J. Kor. Soc. Water Wastewater*, **23**(6), 811~823(2009).
9. Bonn lye, V. Guey, L. and Del Castillo, J., "UF/MF as RO pre-treatment: the real benefit," *Desalination*, **222**, 59~65 (2008).
10. Passow, I., "Transparent exopolymer particles (TEP) in aquatic environments," *Prog. Oceanoogr*., **55**, 287~333(1994).
11. Boerlage, Siobhan F. E., Kennedy, M. D., Dickson, M. R., El-Hodali, Dima E. Y. and Schippers, J. C., "The Modified Fouling Index using Ultrafiltration Membranes (MFI-UF): Characterization, Filtration Mechanisms and Proposed Reference Membrane," *J. Membr. Sci.*, **197**(1-2), 1~21(2002).
12. Kim, H. N., Park, C. H. and Hong, S. K., "Effect of Organic Characteristics on Membrane Fouling Index," in Proceedings of 2005 The Membrane Society of Korea Symposium, pp. 101~105(2005).
13. Wang, Z.-P. and Zhang, T., "Characteristic of soluble microcial products (SMP) under stressful conditions," *Water Res.*, **44**, 5499~5509(2010).
14. Mopper, K., Zhou, K., Ramana, K. S., Passow, U., Dam, H. G. and Drapeau, D. T., "The role of surface-active carbohydrates in the flocculation of a diatom boloom in a mesocosm," *Deep-Sea Res. II*, **42**, 47~73(1995).
15. Engel, A., "Direct relationship between CO_2 uptake and transparent exopolymer particles production in natural phytoplankton," *J. Plankton Res*., **24**, 49~54(2000).