

녹조현상에 의하여 배출되는 이취미물질 및 독성물질의 배출 및 제어에 대한 고찰

김문경¹, 문보람², 김태경², 조정덕^{2*}

¹서울대학교 보건환경연구소

²서울대학교 보건대학원 환경보건학과

A Study on Production & Removal of Microcystin, Taste & Odor Compounds from Algal bloom in the Water Treatment Processes

Moon-Kyung Kim¹, Boram Moon², Tae-Kyoung Kim² and Kyung-Duk Zoh^{2*}

¹Institute of Health & Environment, Seoul National University

²Department of Environmental Health, Graduate School of Public Health, Seoul National University

Abstract

The purpose of this study is to review the production and treatment of harmful substances (i.e., microcystins) and taster and odor substances (i.e., 2-MIB, geosmin) of hazardous compounds from algal bloom events. The classical treatment processes in water treatment plants were discussed. To effectively treat these harmful compounds, the classical water treatment processes including coagulation, chlorination, and activated carbon adsorption were discussed. As an alternatives for treating these compounds, advanced oxidation processes (AOPs) were also discussed. Ultimately, this study would give us the important information to minimize the formation of these harmful substances or other organic byproducts mediate from algal bloom.

keywords: *Algae, Geosmin, 2-MIB, Microcystin, AOPs*

I. 서론

최근 기후변화로 이상 고온, 강수량 감소, 일조량 증가 현상이 빈번해지면서 상수원에서 조류(algae)의 대량 증식이 일어나고 있다. 특히 남조류(cyanobacteria)는 냄새 및 독성물질의 발생, 여과지 폐색, 산소고갈 등 여러 문제를 유발시키는 것으로 알려져 있다. 남조류는 호수 및 하천, 생활용수 등에서 확인되고 있으며, 최근에 다양한 수질 문제를 일으켜 이에 대한 관심이 점차 높아지고 있다. 남조류는 상수원으로 이용되는 저수지 및 강의 부영양화로 인해 성장이 촉진되며, 남조류의 증가는 수중의 이.취미 및 독성물질의 농도를 증가시키는 주요 원인이자

조류발생 문제는 과거에 비해 그 빈도가 더욱

잦아지고 있으며 그 발생지역 역시 전 지구적으로 확대되고 있다. 전 세계적인 인구의 증가, 급속한 산업화와 오염원의 증가 등에 따라 질소, 인과 같은 영양물질의 발생과 수계배출량이 늘어나기 때문이다. 특히 농업배수, 부적절한 하수처리, 도로오염원 등과 같은 인간의 활동이 많은 수체에서 부영양화를 유발하였으며, 그 결과 담수에서 조류와 유해 남조류의 과도한 번성을 가져왔다.

조류자체에서 발생하는 맛, 냄새를 유발하여 양질의 수돗물을 만드는데 어렵게 하며, 재래식 정수처리공정에 따라 처리되면 조류의 세포막 파괴로 인해 조류내부의 독성물질 및 냄새, 맛 유발물질의 유출이 증가하고 있다. 특히 이렇게 유출된 독성물질이나 냄새, 맛 유발 물질은 일반적인 재래식공정인 응집공정과 여과공정에서

* Corresponding author: Kyung-Duk Zoh (zohkd@snu.ac.kr, 02-880-2737)

쉽게 제거되지 않는다. 또한 상수원에 조류가 발생하게 염소요구량을 증가시키고, 소독부산물의 발생을 증가시키는 시키는 것으로 보고되어 있으며, 조류로 인한 humic 및 fulvic acid는 소독 부산물인 THM (trihalomethane) 형성의 전구물질이 된다.

조류발생 문제는 과거에 비해 그 빈도가 더욱 잦아지고 있으며 그 발생지역 역시 전 지구적으로 확대되고 있다. 전 세계적인 인구의 증가, 급속한 산업화와 오염원의 증가 등에 따라 질소, 인과 같은 영양물질의 발생과 수계배출량이 늘어나기 때문이다. 특히 농업배수, 부적절한 하수처리, 도로오염원 등과 같은 인간의 활동이 많은 수체에서 부영양화를 유발하였으며, 그 결과 담수에서 조류와 유해 남조류의 과도한 번성을 가져왔다. 이에 수중의 이취미물질 및 독성물질을 효과적으로 처리하기 위한 다양한 연구가 국내외에서 이루어지고 있다. 이에 본 연구는 조류발생에서 기인하는 유해물질을 정리하고, 이들의 수질에서의 모니터링에 대한 국내외 연구를 요약하며, 정수처리장에 미치는 문제점, 그리고 효과적으로 처리하기 위한 공정에 대하여 고찰하여 보았다.

II. 본 론

조류기인 이취미 유해물질 및 독소물질

수중의 이취미 원인은 자연적 요인과 인위적 요인이 있으며 이러한 물질은 건강에 직접적인 악영향을 주기보다는 심미적 불쾌감을 유발한다. 음용수와 관련한 이들 이취미 물질은 일반 가정에서 수도물을 끓여 먹거나 생수, 정수기 등을 대용하게 되어 경제적으로 막대한 손실과 아울러 국민적 위화감 조성 등을 야기하고 있다. 이취미 물질을 제거하는 국내기술은 미약하고 그 측정방법이 비교적 까다로우므로 여러 환경문제 중에서도 해결하기 어려운 문제로 남아 있다. 또한 상수원의 수질이 현재보다 현격히 개선된다 하더라도 상수원 수원의 90% 이상이 대형 인공 호소나 호소에서 발원하는 하천 표류수를 이용하고 있어서 호소의 부영양화 현상의 심화로 인한 맛 냄새물질의 양은 더욱 증가될 것으로 예상된다.

지금까지 밝혀진 남조류에 의해 발생하는 주

요 이취미 물질은 Geosmin, 2-MIB (2-Methylisoborneol), β -Cyclocitral, 3-Methyl-1-Butanol, TCA (2,3,6-Trichloroanisole), IPMP (2-Isopropyl-3-Methoxy Pyrazine), IBMP (2-Isobutyl-3-Methoxy Pyrazine), Sesquiterpenes 등이 보고되고 있다[1]. 대표적 이취미 유발 물질인 Geosmin과 2-MIB의 경우 actinomycetes와 cyanobacteria에 의해 자연적으로 발생되며, 화학적으로 안정하고 산화에 대한 저항성을 가지고 있어 기존의 수처리 방법으로 는 잘 산화되지 않으므로 처리하는데 상당한 어려움이 있다. 이들은 수중에서 수 ng/L 정도의 농도(후각 감지농도 4~20 ng/L)로도 흙 냄새나, 곰팡이 냄새를 낼 수 있는 것으로 알려지고 있다[1].

일반적으로 빈영양 상태의 호소에서는 녹조류와 편모류가 우점하며, 부영양화된 호소에서는 남조류와 규조류가 우점하는 것으로 알려져 있다. 이때 조류에서 기인하는 독성물질들로는 호소에서 녹조가 일어날 때 주로 Microcystis와 Anabaena가 출현하며, 국내 대부분의 호소에서는 Microcystis가 우점하는 것으로 알려져 있다. Microcystis (MCs)는 담수에 사는 남조류로서, 상수원 오염의 주요성분인 신경계에 해를 끼치는 neurotoxins과 간에 해를 끼치는 hepatotoxins을 생성한다. MCs가 유명해진 계기는 1996년 브라질의 카루아루(Caruaru)에서 약 50명의 투석환자가 사망한 사건이다. 이 사건은 인근의 부영양화 된 저수지의 물을 여과하지 않고 염소소독만 하여 트럭으로 운반해 병원에 공급해서 발생한 사건이다. 남조류의 독소는 자기 방어를 위한 진화적 산물이다. MCs는 총 7개의 아미노산으로 이루어진 분자량 1,000 정도의 환상 펩타이드이며, 이를 구성하는 아미노산의 종류에 따라 LR, LA, YR, RR 등을 포함하여 약 70여 종의 다양한 종류가 있는 것으로 알려져 있으며, 이중 Microcystin-LR (MC-LR)의 독성이 가장 강하다[2]. 간에 해를 끼치는 MC-LR의 세계보건기구(WHO) 가이드라인 상의 기준은 1 μ g/L (ppb)이다[3].

독성물질인 MCs는 미국, 중국, 호주 등 전세계적으로 문제가 되고 있으며, 낮은 농도에서도 인간 및 포유류의 간 손상 및 단백질 가수분해를 억제시키는 독성을 나타낸다. 이에 MCs는 WHO에 의해 가장 신속하게 Guideline이 필요한 화합물로 분류된다.

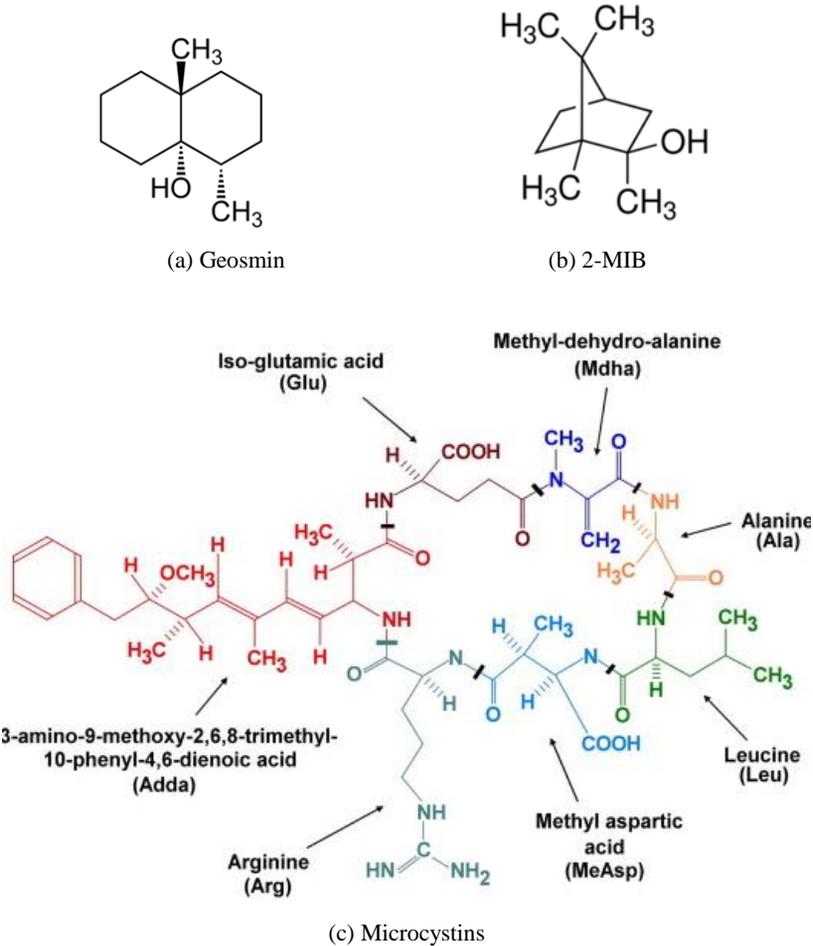


Figure 1. The structures of tasty & odor compounds ((a) geosmin and (b) 2-MIB) and harmful substances ((c) microcystins) from algal bloom.

WHO에서 제시한 이 물질의 Tolerable Daily Intake (TDI) level은 0.04 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}$ 이다. 설치류를 이용한 실험에서 치사량은 5~10 mg kg body^{-1} 이다. 부영양화가 상시적인 미국 플로리다 주의 호소에서 측정되는 MCs은 1 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~100 mg/L 이다[4].

조류기인 유해물질의 국내의 모니터링 연구

최근 미국 중서부에 위치한 호수를 대상으로 원수 내 조류 기인 유해물질의 분포특성을 알아본 결과를 표 1에 나타내었다[5]. 그리고 미국

내 정수장 운영자를 대상으로 설문조사를 수행한 결과, 조류에 의해 발생하는 처리장에서의 첫 번째 문제는 맛과 냄새라고 하였다. 오존공정이 많이 도입되어 있는 미국 남부지방은 상대적으로 맛과 냄새 문제에서는 자유로워 보였으나, 소독부산물의 발생 및 탁도의 증가와 잔류염소의 감소로 인한 수질 저하 문제가 발생하고 있다고 하였다.

국내에서는 지난 2012년 8월 장기간 가뭄으로 낙동강수계 및 북한강 수계에서 남조류가 과대 번식한 결과, 고농도의 Geosmin에 의한 수돗물의 이취미 문제, Microcystin 문제 등이 발생

Production & Removal of MC and OTC from Algal bloom

Table 1. Microcystin-LR measured by LC/MS/MS and dissolved taste-and-odor compounds measured by GC/MS in cyanobacterial blooms from the Midwestern in USA¹

Lake	LC/MS/MS (µg/L)	GC/MS (µg/L)	
	LR	GSM	MIB
IOWA			
Beeds	0.39	0.01	-
Binder	6.0	0.02	0.06
Carter	-	0.01	0.01
Clear	1.1	0.01	0.01
Crystal	13	-	-
East Okoboji	0.24	0.11	-
Prairie Rose	0.21	0.01	-
Rock Creek	2,100	0.69	-
Spirit	0.73	0.02	0.01
Upper Gar	6.2	0.86	0.03
Kansas			
Clinton	0.20	0.02	-
Miaini	18	0.05	-
Perry	0.07	-	-
Prairie	-	-	0.03
Sabetha	1.6	0.01	0.04
Minnesota			
Albert Lea	1.7	0.03	-
Budd	12	0.05	-
Elysian	4.7	0.01	-
Loon	1.6	0.28	-
Lura	7.7	-	-
Okamanpeedam	0.27	0.02	-
Missouri			
Bilby Ranch	0.06	0.01	0.01
Mozingo	0.39	0.01	-

¹시료채취기간: 2006년 8월 7-11일

하였다. 이에 따라 수돗물에 대한 국민들의 불신이 증가하여 생수판매가 판매량 기준으로 20% 증가하였으며, 이때에 북한강 수계에서 Geosmin 농도가 590 ng/L까지 증가하여 사회적인 문제로 발전하였다. 또한 한강은 Anabaena, 낙동강은 Microcystis(Microcystin

-LR 생성 가능)가 주종으로 파악되었다. 그리고 이때에 클로로필-a 농도가 14.3~34.2mg/m³ 정도였고, 남조류는 1,180~4,470 세포/mL였다. 참고로 클로로필-a의 경우 15 mg/m³, 남조류의 경우 500 세포/mL 이상 일 때 조류주의 보가 발령된다. 2012년에는 서울시 6개 정수장

유입 Geosmin 농도가 50~194 ng/L (2012. 8.14 기준)였고, 2012년 8월 15일 기준으로는 38~97 ng/L였다. 2012년 8월 13일 기준으로 팔당댐의 남조류 농도는 6,558 세포/mL이었고, Geosmin은 292 ng/L였다[6-9].

조류의 발생이 정수장에 미치는 영향

첫째, 응집(coagulation)장애이다. 조류의 세포막은 일반적으로 친수성이 높으며 친수성이 높은 물질은 응집체에 의한 제거가 어렵다. 특히 독립영양을 하는 식물성 플랑크톤의 경우 광합성과정에서 유기물을 생산하는데 이중 상당부분이 대사 생성물로서 배출은 주로 EOM (Extracellular Organic Matter) 형태이며, 세포 내의 탄소 중 7~60%까지 배출된다[1]. 여름철 조류에 의한 EOM의 방출이 많아지게 되고 방출된 EOM에 의해서 응집체의 처리 대상물질의 표면을 덮은 경우 입자의 안정화를 유발하여 응집체의 투입량이 증가하게 된다. 또한 조류의 광합성 작용에 의한 수중의 이산화탄소의 감소로 인해 pH는 상승하여 응집체의 용해도를 증가시켜 floc 형성을 저해시킨다.

둘째, 침강성을 떨어뜨려 기존 침전효율을 저하시킨다. 조류의 세포막은 일반적으로 생체막과 같이 인지질 등의 양친모성 지질의 이중층에 단백질이 들어있는 구조로 예상하고 있기 때문에 친수성이 높다. 또한 세포외층에 점질층을 가지는 것도 있다. 이와 같은 형태적 특성 중에 형상, 낮은 세포 농도, 생체막 및 점질층 등에 기인하여 생기는 친수성은 조류의 응집처리에 곤란한 요인이 있다. 광합성작용으로 이산화탄소의 감소로 인한 pH의 상승은 Alum을 비롯한 응집체의 용해도를 증가시키므로 floc 형성을 저하시킨다. 더불어 조류 자체의 밀도가 낮으므로 조류를 포함하는 floc의 밀도도 감소하게 되고, 나아가 광합성작용으로 생성된 산소는 이러한 floc의 부상(flotation)을 부추겨 정수처리 공정에서 침전에 상당한 어려움을 낳을 수 있다.

셋째, 여과지의 조기 폐색을 가져올 수 있다. 조류의 과다 유입은 난침강성의 특성을 지니기 때문에 침전지에서 여과지로 바로 많은 양의 탁도 물질들이 유입되어 여과지의 조기폐색 현상을 유발하게 된다. 특히 급속여과시스템은 큰 밀도의 무기물질을 처리하기 위해 개발되어 왔기에 조류제거에 있어서 적당하지 않다.

넷째, 무기성분의 용출 문제가 있다. 다량의 녹조가 고사한 뒤 침강하게 되면 저층에서 분해가 되고 이에 따라 저층수는 무산소 상태가 되어 토사에 내포되어 있던 철, 망간과 같은 성분이 용출이 가능하게 된다. 이러한 무기물질이 수중에 함유되어 송수관과 같은 관내에 스케일이 형성하기도 한다.

다섯째, 정수 내 이취미를 유발한다. 정수공정을 거쳐서 처리된 물에서 곰팡이 냄새가 나거나 물비린내가 나는 경우가 발생하는데 이는 수중의 조류가 발생하는 Geosmin 및 2-MIB와 같은 물질 때문이다.

여섯째, 수질 저니층의 화학적인 변화를 가져올 수 있다. 부영양화에 따라 발생하는 다량의 플랑크톤은 고사한 뒤 침전되어 저질층에서 분해된다. 그 결과 저층수는 무산소 조건으로 되고 저층의 토사에 내포되어 있던 철(Fe)이나 망간(Mn)과 같은 성분이 용출되게 된다. 이들 물질들이 정수장에 들어오게 되면 수도물 중에 다량으로 존재하면 맛의 저하 및 세탁물의 변색 등의 원인이 된다. 심한 경우에는 스케일로서 송수관 속에 축적되고 그것이 박리됨에 따라 정수장애의 원인이 되며, 이러한 철(Fe)·망간(Mn)을 제거하기 위해서는 고가의 정수처리가 소요된다.

조류기인 유해물질의 정수장에서의 처리

(1) 기존 정수장에서의 녹조 대처 기술

기존의 정수처리공정은 일반적으로 취수, 전염소, 응집/침전, 침전, 여과, 후염소, 활성탄, 살균의 순으로 구성된다. 활성탄은 고도정수처리공정으로 국내에서는 이미 일부 처리장에 도입이 되고 있다. 보통 정수처리공정에서 조류가 미치는 피해는 입자성 및 용해성 물질로 분류한다. 입자성 물질은 크기 4-100 μm 정도의 조류 그 자체이다. 이들은 직경이 크기 때문에 응집/침전, 여과, 분리막에 의해 쉽게 제거된다. 용해성 물질은 조류의 세포벽이 파괴되어 용출되는 물질로서 Geosmin, 2-MIB, Microcystins, Protein (Amino Acids) 등이 있다. 따라서 이들을 추가로 제거하기 위하여 일반적인 정수처리 공정인 응집/침전, 여과, 염소 소독에서 일부분 제거되기도 하고, 오존/활성탄 등의 고도정수처리공정이 추가로 필요한 경우도 있다.

기존 정수처리장에서 조류 기인 유해물질은 주로 염소처리 공정에서 제거된다. 그러나, 염소 처리에 의하여 산화되면 무기화(mineralization) 되기보다는 염소원자가 결합되는 다른 부산물로 변환이 주로 된다. 이들 부산물에 대한 독성이나, 영향은 아직 잘 알려져 있지 않으므로, 조류 기인 유해물질이 처리된다고 안심할 수 없고, 이들 부산물들에 대한 정성, 정량 확인 및 독성 평가를 이루어 져야 한다.

(2) 조류기인 이취미물질의 처리

최근 수행된 연구에서 Geosmin과 2-MIB을 대상으로 오존 및 활성탄 조합 정수공정에서의 제거효과를 알아본 결과, 기존 처리공정보다는 오존/활성탄 공정이 제거효율이 높게 나타났다 [10]. 그러나 오존공정만으로는 Geosmin과 2-MIB의 완벽한 제거가 힘든 것으로 나타났는데 일반적으로 정수장에서 사용하는 2 ppm이하의 오존 농도 조건에서 대략 40%이하의 제거율을 나타내었다. 오존 농도를 10 ppm으로 높였을 경우에도 제거율이 40-55% 수준을 보였다. 그리고 2-MIB보다 Geosmin이 훨씬 효과적으로 활성탄 흡착에 의해 제거될 수 있는 것으로 나타났다. 또한 두 물질 모두 pH가 증가함에 따라서 활성탄 흡착능이 증가하는 것으로 나타났다. 한편 수중 천연유기물질이 존재하는 경우 그렇지 않은 경우에 비해 두 물질의 흡착능이 감소하는 것으로 나타났다[11].

오존산화에 의해 Geosmin는 51-60%, 2-MIB는 34-57%의 제거율을 보였다[12]. 또한, Geosmin의 경우 입상활성탄(Granular Activated Carbon; GAC)와 O3+GAC의 경우 운전초기에는 100%의 제거율을 보였으며, 25000 Bed volume까지 GAC에서는 10 ng L⁻¹ 미만, O3+GAC에서는 5 ng L⁻¹ 미만으로 검출되었다. 이처럼 Geosmin은 GAC만으로도 제거가 가능하나 오존처리 후 GAC흡착을 시킬 때 활성탄의 사용기간이 더 길어지게 된다. 오존공정에 의해 Geosmin과 2-MIB가 완벽하게 제거되기 힘든 이유는 이들 물질들과 오존과의 반응성이 높지 않기 때문이다. Geosmin과 2-MIB을 대상으로 오존과 OH라디칼과의 이차반응 속도상수 값은 각각 0.10, 0.35 M⁻¹s⁻¹인데 일반적인 오존공정에서 2 ppm이하의 오존 농도를 사용할 경우 오존과의 직접반응을 통해 유기오염물질이 완전히(99% 이상) 산화되기 위해서는

10³ M⁻¹s⁻¹ 이상의 속도상수를 가져야 한다 [13-14]. 반면 오존/과산화수소 공정과 활성탄 공정의 조합이 Geosmin, 2-MIB와 같은 맛·냄새 물질 제거에 가장 효율적인 것으로 나타났다. 오존 및 고도산화기술을 이용한 Geosmin, 2-MIB와 같은 맛·냄새 물질 제거에 관한 연구들은 국내외적으로 어느 정도 진행되었으나, 국내 연구들 중에서 이러한 물질들의 분해 경로나 거동 그리고 분해 부산물들을 체계적으로 연구한 사례는 드물다.

(3) 조류기인 독소물질의 처리

조류기인 독소물질인 Microcystins (MCs)는 대부분 염소 소독에 의해 제거되는데, 0.5 mg Cl₂/L의 염소로 30분간 pH < 8의 조건에서 처리할 경우 거의 100% 제거가 가능하였다. MCs는 오존에 의해 쉽게 제거되며, 응집/침전/여과에 의해서도 59~97% 정도 제거된다.

Microcystin-LR (MC-LR)과 오존 및 OH 라디칼과의 이차반응 속도상수 값은 4.1×10⁵ M⁻¹s⁻¹로 매우 크게 나타났다. 이는 오존 공정에서 MC-LR은 오존과의 직접반응을 통해 효과적으로 분해될 수 있음을 의미한다. 그리고 MC-LR은 자연수에서 1-2 ppm의 오존 주입 농도에서 완전히 분해될 수 있는 것으로 나타났다. 고농도의 유기물 함량(13.1 ppm)을 가지는 Lake Äyhönjärvi 원수에서도 2 ppm이하의 오존 주입 농도로 MC-LR을 완전히 제거할 수 있었고, 유기물 함량이 3.6 ppm인 Lake Greifensee 원수에서는 0.5 ppm이하의 오존 주입 농도만으로도 완전한 제거가 가능하였다. 또한 OH라디칼의 Scavenger로 잘 알려진 t-BuOH을 첨가하였을 경우와 그렇지 않은 경우에서 MC-LR의 분해 효율의 차이가 크지 않은 것으로 나타났는데 이는 실제로 오존 공정에서 오존과의 직접반응에 의한 MC-LR의 분해가 주요하다는 것을 확인해 준다. MC-LR이 오존에 의해 쉽게 분해되는 이유는 오존에 의해 쉽게 공격을 받을 수 있는 탄소 이중결합을 가진 기능기들이 다수 존재하기 때문이다[15-17].

한편, 산화제들이 오히려 물속에 남아 있던 조류의 cell lysis를 촉진시켜 MCs를 생성할 수 있다는 연구 결과도 보고되고 있다. 한 연구에 따르면 MC-LR 제거를 위해 이용되는 산화제들이 오히려 정수처리과정 중에 MC-LR의 농도를 높일 수 있다고 보고했다[18]. 그러나 산화제

농도가 충분한 경우 이러한 문제를 해결할 수 있다는 연구 결과들도 있다. 염소를 이용하여 MC-LR를 분해 실험 수행한 연구결과에서는 염소가 조류의 cell lysis 일으켜 정수처리 과정에서 MC-LR의 농도를 높이지는 하지만 일정 이상의 염소주입 시 모두 제거가 충분히 가능한 것으로 나타났다[19].

그러나 국내에서 보고된 연구결과[20]에 따르면 전염소 혹은 전오존 처리를 할 경우, Microcystin-RR의 농도가 원수 내 농도보다 적게는 1.1배, 많게는 6배로 증가할 수 있다고 보고하였다. 이에 오존이나 염소공정을 응집/침전 공정을 통해 분자량이 큰 조류를 먼저 제거 후 나중에 오존이나 염소공정을 배치하는 것이 Microcystin의 제어에 효과적이라고 제시하고 있다.

염소위주의 정수처리 공정에서의 문제점 및 개선 방안

조류는 내부에 함유하고 있는 Intracellular Cyanotoxins과 조류가 죽은 후 외부로 흘러나오는 용해성 물질인 AOM (algal-derived organic matter)의 형태인 Extracellular Cyanotoxins으로 구분하여 설명할 수 있다. Intracellular Cynotoxin은 조류의 내부에 있기 때문에, 입상상의 조류와 동일하게 생각할 수 있다. 이러한 조류가 전오존이나 전염소와 같은 Preoxidation 공정에 들어가면 세포벽이 파괴되어 세포내의 AOM이 용해되어 나오기 때문에, Preoxidation을 사용하는 것은 조류가 풍부한 원수에 사용하는 경우는 바람직하지 않다[21].

따라서 염소 사용 시 녹조 내 이취미물질인 Geosmin 혹은 2-MIB의 제거율이 저하되거나, 트리할로메탄 생성이 증가되기 때문에 최근에는 정수공정의 중간단계에서 염소를 주입하기도 한다. 규조류인 Melosira, Synedra 등의 경우가 바로 그것이다. 반면에 남조류인 Microcystis와 같이 한천질로 둘러 싸여서 군체를 형성하고 있는 조류의 경우에는 전염소처리를 하게 되면, 외부 한천질이 붕괴되고 개개의 세포가 떨어져 나가서 응집 및 침전되기 어렵다. 따라서 이러한 위험부담을 지닌 전염소 처리보다는 응집, 침전과정에서 군체 상태로 제거하는 것이 효과적이다[21].

트리할로메탄을 저하하기 위하여 중간염소처

리를 장기간 계속하면, 침전지의 경사판이나 집수장치 등에서 조류 등이 번식한 후 박리되어 여과 장애를 발생시키는 경우가 있다. 이와 같은 조류의 번식을 억제하기 위해서는 전염소 주입을 병용하거나 간헐적으로 전염소 처리를 하는 것이 효과적이다. 또한, 원수에 조류가 많은 경우에 중간염소처리만을 하면 조류를 충분히 침전 제거할 수가 없고, 여과폐쇄의 우려가 있는 경우도 있다. 따라서 원수의 생물 종류와 수량에 따라서 전염소처리와 중간염소처리를 구분하여 사용하여야 한다. 또한 응집/침전 공정에서는 침전된 슬러지에 함유된 조류 내부의 AOM이 밖으로 나오지 못하도록 해야 하며, 침전조 상등액 등이 다시 원수로 재사용되지 않도록 주의해야 한다[21].

또한 조류의 세포벽이 파괴되어 외부로 용출되는 AOM은 관망의 잔류염소에 미치는 영향이 크다. AOM (Algal-derived Organic Matter)과 잔류염소가 반응하여 발암성 소독부산물 생성 가능성이 있다[11]. 용존유기질소(Dissolved Organic Nitrogen; DON)이 잔류염소 감소속도를 가속화 시킨다. 관망의 잔류염소를 확실하게 관리하는 것이 세계적인 추세이다. 일본의 잔류염소 기준치는 0.1~1.0 mg/L이나, 동경의 경우 자체 기준으로 0.1~0.4 mg/L로 관리하고 있다. AOM에 풍부한 아미노산과 염소가 반응하여, 살균 능력이 없는 Organic Chloramines이 만들어진다. 그리고 아미노산은 잔류염소 감소를 가속화 시킨다. 또한 관망에서 미생물막의 형성을 가속화시키기 때문에 이에 대한 연구가 필요하다[11].

MCs는 염소소독으로도 제거가 가능하므로, 현재의 상수처리방식(염소소독)으로도 충분한 대처가 가능하다. 그러나 중요한 MCs의 분해 부산물에 대한 연구가 미비하다. 이들 부산물들이 어떤 독성을 가지는 지에 대한 평가 연구가 필요하다. 또한 오존, 염소처리는 Microcystins 등에 매우 효과적이거나, 모노클로라민, ClO₂는 효과가 떨어진다. 상수원의 조류가 문제시되는 정수장은 장기적으로 오존/활성탄, DAF 공정 등의 도입 검토가 필요하다. 전오존 공정을 적용한 정수장은 MCs의 모니터링 강화가 필요하며, 필요 시 염소량을 조절해야 한다. 사여과지(활성탄지) 역세주기를 짧게 유지하는 것이 필요하다. 뿐만 아니라 역세수를 재활용 하는 경우 주의 깊은 운영방식이 필요하다. 뿐만 아니라

역세수를 재활용 하는 경우 주의 깊은 운영방식이 필요하다. 급수관망 내에서 AOM/DON 제어할 수 있는 후오존+BAC 등의 공정 도입이 필요하다.

고도산화공정을 이용한 조류기인 유해물질의 처리 대안

Geosmin, 2-MIB와 같은 이·취미 물질의 경우 오존과의 반응성이 좋지 않아 오존/과산화수소와 같이 OH 라디칼을 다량 발생시킬 수 있는 공정이 유리하다. 그러나 Microcystins의 경우에는 오존과의 반응성이 높으므로, 유사한 조건에서 오존/과산화수소 공정을 사용할 경우 오존의 분해를 촉진시켜 오히려 제거 효율이 떨어질 수 있다. 따라서 오존기반 산화공정에서 두 부류의 조류 유발 미량오염물질들을 동시에 효과적으로 제거하기 위해서는 수질 조건에 따른 정확한 오존과 OH라디칼의 농도를 정량화하고 이에 기반을 두어 정수처리공정을 운전하여야 할 것이다.

분말 활성탄은 용해성 유기물질의 제거는 매우 일반적으로 사용되어 왔다. 활성화된 넓은 표면적을 가지고 있어서 미량유해물질이 흡착될 공간이 많다. 활성탄 몇 그람의 표면은 축구장 면적과 맞먹는다. 활성탄은 PAC(분말) 및 GAC(입상) 형태로 적용된다. 오존공정과 함께 BAC (Biological Activated Carbon) 공정으로 상수처리에 적용되는 경우 많다. 활성탄은 Geosmin 및 2-MIB 제거에 효과적이다. Hepatotoxins (Microcystins) 제거에 미량의 분말활성탄은 효과가 적었으나 (PAC 50 mg/L 이상 필요), 오존 + 활성탄은 완벽한 제거가 가능했다. 분말활성탄으로 80%의 Hepatotoxins 가능하다는 연구도 있다. 분말활성탄의 재료에 있어서, 목질 및 석탄계는 우수하였으나, 코코넛 및 피트모스계의 효율은 좋지 않았다. 분말활성탄을 이용한 실험에서 Geosmin은 원수의 성상에 관계없이 제거가 잘되었으나, 2-MIB는 원수의 특성에 따라 다양한 제거효율을 보였다[22].

오존처리 공정에서는 OH radical을 이용하여 Geosmin과 MIB 제거가 가능하다. 이때 pH를 8 이상으로 유지하거나 H₂O₂를 첨가하여 AOP (Advanced Oxidation Process)를 유도하여야 한다. O₃+BAC(Biological Activated Carbon) 공정을 사용한 정수장에서는 지난 미국 오대호

의 역사적인 부영양화 기간에도 이취미가 문제가 발생하지 않았다. 오존 처리는 추가적으로 EDCs (Endocrine Disruptor Chemical)와 PPCPs (Pharmaceuticals and Personal Care Products) 제거에도 효과적이다. 전오존처리나 전염소와 같은 산화공정은 Algae의 응집효율을 증가시키나, AOC (Assimilable Organic Carbon) 농도를 증가시킬 수 있다. 이것은 조류의 세포벽을 파괴하여 세포내 AOM 등이 밖으로 용출되는 것을 돕기 때문이다. 이 경우 염소 소독시 소독부산물 생성이 가속화된다. 연구에 따르면 THMFP이 10% 증가하고, HAAs 생성도 약간 증가한다는 연구도 있다. 오존은 Microcystins 처리에 매우 효과적이다. 이것은 불포화 탄소결합이 많기 때문에 오존과의 직접 반응 혹은 OH 라디칼과 반응에 의해 가능하기 때문이다[11].

기타 정수처리 공정을 이용한 조류기인 유해물질의 처리

분리막을 이용한 조류의 제어 연구는 많지는 않지만, 분리막을 이용하여 입자상의 조류를 제거하는 것은 효율적일 것이다. 그러나 조류가 분리막의 표면 혹은 시스템에 장기간 남아있게 되면 조류로부터 AOM이 용출되어 나올 수 있기 때문에 주의가 필요하다. 역삼투압(Reverse Osmosis; RO)이나 나노여과막(Nanofiltration; NF) 공정은 용존성 Cyanotoxins을 쉽게 제거할 수 있을 것이다. 과산화수소는 Microcystins 혹은 Anatoxins의 제거에 효과적이다. 그러나 Cyindrosspermopsin의 제거는 아직 연구가 더 필요하다.

그 이외에도 용존공기부상법(dissolved air flotation; DAF)은 입자상의 조류 제거에 매우 효과적인 방법이다. 조류는 밀도가 작아 쉽게 뜨기 때문이다. 조류의 세포벽이 파괴되어 나오는 AOM인 Extracellular Cyanotoxins은 용존성물질이기 때문에 정밀여과 (Membrane Filtration; MF)나 한외여과(Ultrafiltration; UF) 공정에 의해서는 제거가 어렵다. 그러나 아직 자료가 부족하기 때문에 좀 더 많은 연구가 필요한 부분이다.

자외선(UV)은 Microcystins, Cyindrosspermopsin의 제거가 가능한 하지만 비현실적으로 많은 조사량이 필요하므로 실용적이지 못하다.

III. 결론

이상에서 살펴본 바와 같이, 녹조 자체의 제거와 더불어 녹조에서 발생하는 2-MIB, Geosmin, Microcystin 등의 용존 유기물질들을 제거하기 위해서는 고도산화나 활성탄흡착 공정 등 기존 공정의 개선이 필요하다. 현재 정수처리시설에서는 조류 발생 시 침출수를 취수하거나 염소처리, 활성탄 처리 등의 대처 방안을 수행하고 있으나, 현 추세와 같이 점차 녹조 발생이 심화 및 장기화 되어간다면 완벽한 제어가 불가능하기 때문에 향후 지속적으로 발생할 조류에 의한 영향을 최소화하기 위한 근본적이고 획기적인 대안을 마련하기 위해 이와 관련된 처리공정기술 개발이 시급한 실정이다.

하지만 현재까지의 연구들은 조류 기인 이.취미물질 및 유해물질에 대한 고도산화공정의 성능평가에 관한 연구만이 이루어졌고, 이들 유해물질들의 처리 후 부산물(byproduct)에 대한 평가 자료는 매우 미흡한 상태이다. 이에 유해물질을 가장 효과적으로 산화하고 완전분해를 가능하게 하는 고도산화기법을 적용하여 조류기인 유해물질의 산화반응 메커니즘 연구 및 분해 부산물에 대한 거동 평가 연구가 필요하다. 특히 고도처리공정을 이용하여 일반 정수처리공정으로는 제거되지 않는 이.취미물질 및 미량 유기오염물질을 제거에 매우 효과적이다.

본 연구에서 알아본 바와 같이 조류 기인 유해물질들을 활성탄, 오존 등과 같은 고도처리를 하면 제거할 수 있으나, 독성물질이 처리수에 존재할 가능성이 있다. 따라서 정수장내에 유입된 조류는 우선적으로 제거시킨 후 처리수내에 함유된 이.취미 물질을 흡착 혹은 고도산화공법을 이용하여 제거하는 방법이 효과적이라 판단된다. 또한 조류에서 기인하는 새로운 맛·냄새 유발 물질 및 그의 분해 부산물에 대한 분석 조건의 확립, 분해에 미칠 수 있는 영향인자들에 대한 특성 평가 및 부산물 발생에 대한 최소화 방법에 대한 연구가 필요하다. 특히 고도산화공정이 도입될 경우 최근 이슈가 되는 기후변화 문제 등 다양한 외부변수에도 안정적인 수돗물 공급이 가능해져 시민들의 불안감 해소에 큰 기여를 함으로써, 최근 이슈 되는 사회문제까지도 해결 가능할 것으로 기대된다.

Acknowledgement

본 연구는 한국연구재단의 『조류 기인 유해물질의 소독공정을 포함한 고도산화고정(AOPs)을 이용한 최적 처리 및 분해 부산물 거동 특성 평가 (NRF-2014R1A2A1A11052928)』 과제와 보건연구재단(CMB)의 연구보조로 수행되었습니다.

References

1. 한국환경산업기술원. 녹조발생 수환경 관리 및 대응기술. 2012
2. Sylvain Merel et al., "State of knowledge and concerns on cyanobacterial blooms and cyanotoxins", *Environmental International*, 2013, 59, 303-327.
3. WHO, *Guidelines for drinking water quality 2011*, fourth edition.
4. http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/chem_background/exsumpdf/microcystin.pdf
5. Bigham D.L., Hoyer M.V., Canfield D.E. Jr., "Survey of toxic algal (microcystin) distribution in Florida lakes" 2009. *Lake and Reservoir Management*, 25, 264-275.
6. 서미연, 김백호, 한명수. "서울 경기지역의 공원 연못 및 한강 수계 내 조류독소 Microcystin-LR의 분포". 2005. *Korea J. Limnol.* 38(2), 237-248.
7. 신재기, 김동섭, 이혜근, 맹승진, 황순진. "옥천천 유역의 하천과 만곡부에서 조류생장 잠재력 측정" 2003. *Algae*, 18(2), 169-176.
8. 이경락, 정원화, 김종민, 김영생, 최희진, 김한순. "영천호에서 남조류 독소 (microcystins)의 계절적 변동". 2008. *Korean J. Limnol.* 41(2), 264-274.
9. 이인정 외 4, "HS-SPME-GC/MS를 이용한 낙동강 수계 하천수 중 조류기원성 냄새물질 분석" 2013. *Analytical Science & Technology*, 26, 326-332.
10. M. Antonopoulou et al., "A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media" 2014. *Water Research*, 53, 215-234.

Production & Removal of MC and OTC from Algal bloom

11. Lionel Ho et al., "Influence of the character of NOM on the ozonation of MIB and geosmin" 2002. *Water Research*, 36, 511-518.
12. Baoling Yuan et al., "Removal efficiency and possible pathway of odor compounds (2-methylisoborneol and geosmin) by ozonation" 2013, *Separation and Purification Technology*, 117, 53-58.
13. Xiaowei Liu, Zhonglin Chen, Nan Zhou, Jimin Shen, Miaomiao Ye. "Degradation and detoxification of microcystin-LR in drinking water by sequential use of UV and ozone" 2010. *Journal of Environmental Sciences*, 22(12), 1897-1902.
14. Xiexiang He, Miguel Pelaez, Judy A. Westrick, Kevin E. O'Shea, Anastasia Hiskia, Theodoros Triantis, Triantafyllos kaloudis, Mihaela I. Stefan, Armah A. de la Cruz, Dionysios D. Dionysiou. "Efficient removal of microcystin-LR by UV-C/H₂O₂ in synthetic and natural water samples", 2012. *Water research*, 1501-1510.
15. Wansong Zong, Feng Sun, Xiaojing Sun. "Evaluation on the generative mechanism and biological toxicity of microcystin-LR disinfection by-products formed by chlorination" 2013. *Journal of Hazardous Materials*, 252-253.
16. Wansong Zong, Feng Sun, Xiaojing Sun. "Oxidation by-products formation of microcystin-LR exposed to UV/H₂O₂: Toward the generative mechanism and biological toxicity" 2013. *Water research* 47, 3211-3219.
17. Xiaochun Guo, Ping Xie, Jun Chen, Xun Tuo, Xuwei Deng, Shangchun Li, Dezhao Yu, Cheng Zeng. "Simultaneous quantitative determination of microcystin-LR and its glutathione metabolites in rat liver by liquid chromatography-tandem mass spectrometry" 2014. *Journal of Chromatography B*, 963, 54-61.
18. Lam, A. K. Y.; Prepas, E. E.; Spink, D.; Hrudey, S. E. Chemical control of hepatotoxic phytoplankton blooms - Implications for human health. *Water Res.* 1995, 29 (8), 1845-1854.
19. Daly, R. I.; Ho, L.; Brookes, J. D. Effect of chlorination on *Microcystis aeruginosa* cell integrity and subsequent microcystin release and degradation. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41 (12), 4447-4453.
20. 김민규, 권재현, 조영하, 이진애, 권오섭. "오존산화에 의한 정수장의 Microcystin 제거 특성에 관한 연구" 2003. *한국환경위생학회*, 29(1), 74-83.
21. Cyanobacteria and Cyanotoxins: Information for Drinking Water Systems, EPA-810F11001 July, 2012.
22. Lambert TW, Holmes CFB, Hrudey SE. Adsorption of microcystin-LR by activated carbon and removal in full scale water treatment, *Water Research* 1996, 30(6), 1411-1422.