

Algal Toxin 제거특성

○ 최일환*, 김학철**, 박종근**, 김연숙***

1. 서 론

산업화에 따른 호소의 부영양화로 남조류에 의한 수화 현상이 최근 연례화되고 있다. 특히 장마 기간이 짧고 수온이 높았던 지난 여름의 경우 조류예보제가 시행된 이래 처음으로 대청댐에 조류 경보가 발령되었다. 여름에 발생하는 조류의 경우 이취미 뿐만 아니라 간장 독성 물질인 microcystin을 생성하는 *Microcystis*종이 우점하게 되어 식수원의 수질 관리에 어려움을 준다. 염소를 이용한 처리 방법은 병원성 미생물 제거를 위하여 기존 정수 시설에 이미 도입되어 있어 추가적인 설비의 필요성이 없기 때문에 염소 투입으로 생성될 수 있는 THM과 같은 독성이 있는 소독부산물의 생성을 최소화하는 범위에서 microcystins의 제거 효율을 조사한다면 현장 적용에 가장 좋은 장점을 갖고 있다. 따라서 본 연구에서는 액체 염소처리를 중심으로 원수의 pH, 수온과 염소농도 및 접촉시간 인자에 따른 microcystins 제거 효율을 분석함으로써 기존의 정수장에서 액체염소 처리를 통한 microcystins 제거 가능성에 대하여 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 염소 처리를 통한 microcystins 제거

Microcystins 제거 실험에는 현장에서 사용되는 액체 염소를 사용하였다. 액체 염소를 증류수에 통과시켜 고농도의 염소수를 제조한 뒤 실험 전에 염소수에 들어 있는 잔류염소 농도를 정확히 측정하여 각 반응에 필요한 농도로 맞추었다. 조사대상으로 사용한 microcystin은 가장 대표적이며 독성이 강한 물질로 알려진 microcystin-RR, -YR, -LR 등을 선정 하였다.

2.1.1 염소 농도 및 접촉시간

액체 염소와 microcystins의 접촉 시간에 따른 제거 효율 실험은 일반 정수처리 공정에서 수처

* 한국수자원공사 수자원연구소 선임연구원

** 한국수자원공사 수자원연구소 연구원

*** 한국수자원공사 수자원연구소 인턴연구원

리 공정에 소요되는 시간 내에 제거가 가능한지 여부를 조사하기 위한 실험으로서 접촉 시간을 5, 10, 20, 30, 60, 120 분으로 하였고 실험 반응기 내의 pH를 8.0로 고정하였으며 수온은 25.0 °C로 맞추었다. 염소농도는 일반 정수장에서 미생물 처리를 위해 투여하는 범위이며 소독부산물의 생성을 최소화하는 범위에서 microcystins 제거가 가능한지에 대한 관점에서 초기 반응 염소 농도 범위를 1.0~3.0 mg/L 사이에서 실시하였다.

2.1.2 pH

조류에 의한 수화현상이 발생하면 일반적으로 중성을 유지하던 원수의 pH가 올라가게 된다. 이는 조류의 호흡작용으로 수중의 CO₂ 증가에 따른 것으로 심할 경우 pH가 10에 가깝게 올라가는 경우도 있다. 이렇게 변화가 큰 원수의 pH인자는 잔류염소의 농도에도 영향을 주기 때문에 microcystins 제거를 위해서 pH에 의한 영향을 고려하였다. 본 실험에서는 pH 변화 범위를 6.0~10.0으로 하였으며 실험 반응조 내의 초기 염소 농도는 0.25~3.0 mg/L, 접촉시간 60 분으로 고정하였고 수온은 25.0 °C로 맞추었다.

2.1.3 수온

수처리 과정에서 또 한가지 고려해야 할 수질 인자의 하나가 수온이다. 계절적으로 또는 지역적으로 연중 원수의 수온변화에 차이가 있으나 일반적으로 남조류가 출현하는 하절기에 정수장의 경우 15.0~35.0 °C 범위 안에서 변화하기 때문에 실험조건의 수온 범위를 이 범위로 선택하였다. 실험 반응조 내의 초기 염소 농도는 1.0~3.0 mg/L, 접촉시간 60 분으로 고정하였고 pH는 8.0로 맞추었다.

2.2 Microcystins 분석법

Microcystin 분석에 가장 보편적인 기기 분석법인 HPLC/UV법을 사용하였고 정성 분석에는 HPLC/DAD법을 적용하였다. 표준용액은 WACO 사(Japan)의 microcystin-RR, -YR, -LR 농축액을 사용하였다. Microcystin을 메탄올로 희석하여 각각 50.0 µg/L 농도의 개별 표준용액을 제조한 뒤 세 표준용액을 합하여 혼합 표준용액을 만들었다. 혼합 표준용액과 개별 표준용액을 필요에 따라 단계적으로 희석하여 사용하였다. 각 실험계획에 따라 반응이 끝난 시료 각각 200 ml을 채취하여 고체상 추출을 거친뒤 200.0 µl로 1000배 농축된 시료는 HPLC/DAD로 분석되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 염소농도 및 접촉시간에 따른 제거율

3.1.1 접촉시간에 따른 제거율

액체 염소와의 접촉시간에 따른 microcystins의 제거 실험을 실시한 결과 세 종류의 microcystin 모두 반응 1시간 경과 후 70~100 %의 제거율을 보였고 접촉시간 120분에서는 모든 결과에서 거의 100 %에 이르는 제거 결과를 나타내어 microcystins가 염소접촉 시간과 밀접한 관련이 있음을 보여 주었다(Fig.1).

3.1.2 염소농도에 따른 제거율

일반 정수장에서 미생물 처리를 위해 투여하는 염소의 농도 범위인 1.0~3.0 mg/L 사이에서 microcystins 제거 실험을 실시하였다. 염소와의 접촉시간을 1시간으로 고정한 microcystin-RR, -YR, -LR 세 시료를 염소의 농도에 따라 제거율을 구한 결과 Microcystin-RR과 -YR은 염소농도가 1.0 mg/L일 때 95 % 이상의 제거율을 보였으며 1.5 mg/L 이상에서는 100 % 제거되는 것으로 나타났다. 전반적으로 microcystins의 제거율은 종류에 따라 정도의 차이는 있었으나 주입한 염소의 농도에 비례함을 보여주었다. 이러한 결과는 microcystins의 이중결합에 결합할 수 있는 염소 이온의 농도가 높아 이중결합의 일부분을 깨고 결합한 뒤 OH⁻ 이온과 치환되어 독성이 없는 물질로 변화되기 때문으로 사료된다.

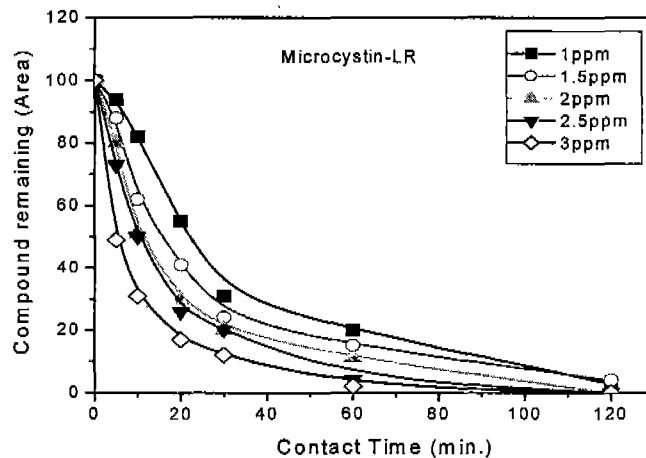


Fig. 1. Effect of contact time of chlorine on the removal efficiency of microcystin-LR.

3.2 pH에 따른 제거율

원수의 pH에 따른 microcystin의 제거율을 조사한 결과 microcystin의 종류에 상관없이 낮은 염소 농도 즉 0.25 mg/L에서는 pH에 1차 함수적으로 반비례함을 보였다. 또한 pH 6~9 사이에서는 염소농도를 1.0 mg/L 이상 유지시키면 100 %의 제거가 가능한 것으로 나타났으나 pH 10.0 에서는 3.0 mg/L 이상의 염소농도가 필요한 것으로 나타나 pH>9에서는 microcystins이 상대적으로 잘 분해되지 않는 것으로 조사되었다(Fig. 3). 이러한 결과는 염소의 경우 낮은 pH 상태에서 산화

력이 센 HOCl이 OCl 보다 많이 존재한다는 보고 결과와 일치하는 것으로 HOCl이 microcystin의 이중결합과 반응하는 차이에 따른 결과로 판단된다.

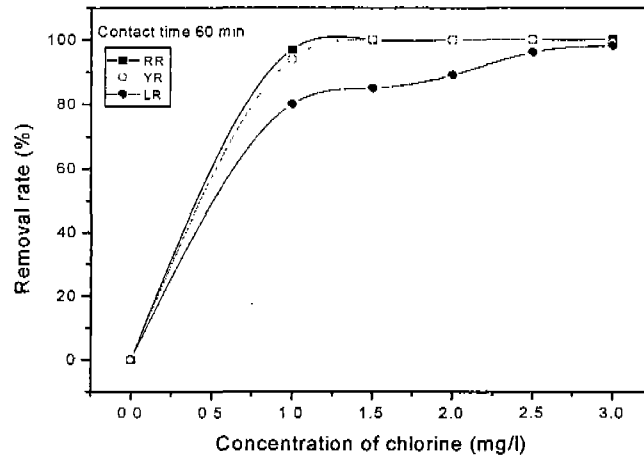


Fig. 2. Effect of chlorine dose on the removal efficiency of microcystins

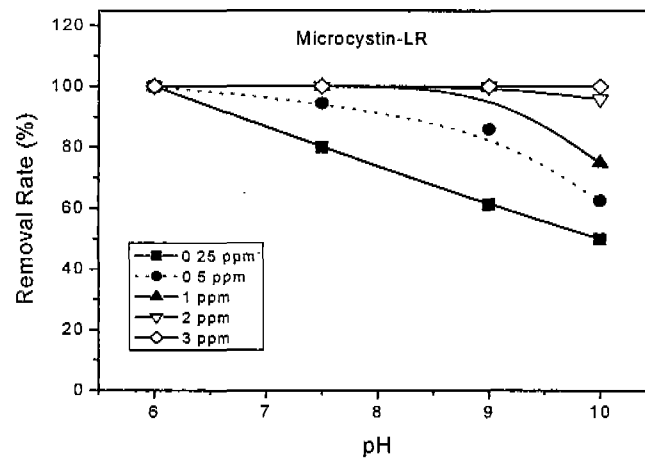


Fig. 3. Effect of pH on the removal efficiency of microcystin-LR by chlorination.

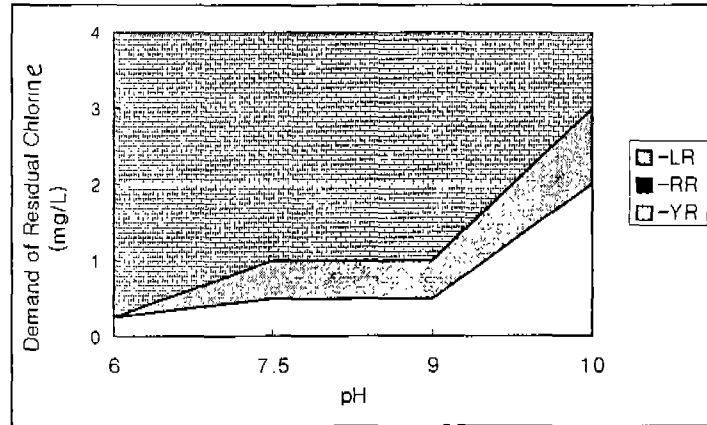


Fig. 8. Dose of chlorine needed to completely decompose of microcystins on the various pH.

3.3 수온에 따른 제거율

Microcystin의 종류에 따라 수온의 영향이 있는 것으로 나타나 microcystin-LR의 경우 수온이 낮을수록 제거율이 낮은 것으로 나타났다(Fig. 11). 이러한 종류별 제거 효율 차이는 낮은 수온의 경우 microcystin-LR을 100 % 제거하는 데 필요한 HOCl의 농도가 상대적으로 충분하지 못하였음을 나타내는 것으로서 수온에 따라 잔류염소의 조성비가 다른데서 나온 결과로 판단된다. 전체적으로 염소농도 3.0 mg/L과 접촉시간 60분의 조건하에서는 microcystin이 종류에 상관없이 15 °C < 수온 < 35 °C 범위 사이에서 100 % 제거 가능하였다(Fig. 9, 10, 11).

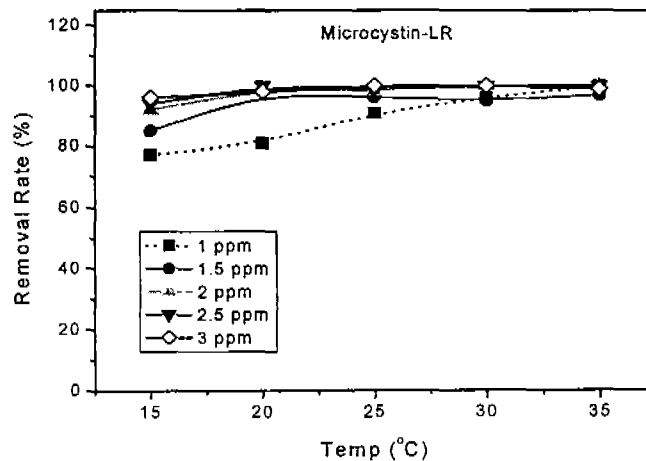


Fig. 11. Effect of temperature on the removal efficiency of microcystin-LR by chlorination.

4. 결 론

기존 정수시설중 액체 염소처리를 통한 정수장에 유입되는 microcystins의 제거 가능성 실험을 위하여 수온 및 pH 그리고 염소농도와 접촉시간 인자에 대하여 각각의 특성을 조사하였다. 4가지 인자를 대상으로 세 가지 종류의 microcystin-RR, -YR, -LR의 제거율을 조사한 결과 접촉시간 60분, 주입 염소 농도 3 mg/L일 경우 용존된 세가지 microcystins의 농도가 각각 10.0 µg/L이하 하더라도 100 % 제거 가능한 것으로 조사되었다.

5. 참고문헌

- Tsuji, K. (1997). "Stability of microcystins from cyanobacteria." *Toxicon*, Vol. 53(7), pp. 1033-1041.
- Lahti, K., Hiisvirta, L. (1989). *Water supply*, Vol. 7, pp. 149-154.
- Reynolds, C. S. (1997). *Advances in Botanical Research*, Vol. 13 Academic Press, London, pp. 63.
- WHO, (1999). "Toxic cyanobacteria in water." E & FN Spon.
- Lahti, K., Hiisvirta, L. (1989). *Water supply*, Vol. 7, pp. 149-154.
- Keijola, A. M., Himberg, K., Esala, A. L., Sivonen, K., Hiisvirta, L. (1989). *Toxicol. Assess.*, Vol. 1, pp. 2747-2748.
- Hoffmann, J. R. H. (1976). *Water S. A.*, Vol. 2, pp. 58.
- Velzeboer, R., Drikas, M., Donati, C., Burch, M., Steffensen, D. (1995). "Proceedings AWWA 16th Federal Convention, Sydney." *Australian Water and Wastewater Association Inc.*, Artarmon, Sydney, Vol. 1, pp 121-128.
- Reynolds, C. S. (1987). "Advances in Botanical Research." Vol. 13, Academic Press, London, pp. 63.
- Tsuji, K., Nalto, S., Kondo, F., Ishikawa, N., Watanabe, M. F., Suzuki, M., Harada. K. I. (1996). *Environ. Sci. Technol.* Vol. 28, pp. 173.