

조류의 오존산화에 관한 연구

김은호 · 성낙창 · 최용락*[†]

동아대학교 환경공학과
*동아대학교 생명자원과학부

A Study on Ozone Oxidation of Algae

Eun-Ho Kim, Nak-Chang Sung and Yong-Lark Choi*[†]

Department of Environmental Engineering

*Division of Natural Resources and Life Science, Dong-A University, Pusan, 604-714

Abstract

The objectives of this research were to estimate variation characteristics of TOC, UV-254 and $\text{NH}_4^+\text{-N}$, etc. if odorous generated algae flowed into water treatment plant and they contacted with ozone known as typical advanced treatment. It was estimated that pH decreased from initial 7.4 to 2.1 after ozone contact 100min., pH declined to early 10min. suddenly and then pH drop did almost occur. TOC and UV-254 continued to decrease with passed time of ozone contact. $\text{NO}_3^-\text{-N}$ cocentration was much higher than $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{NO}_2^-\text{-N}$ for whole test period. Because ozone oxidized organic matters as various kinds of ion material and ion intensity of sample was extended, conductivity showed high as passed time of ozone contact. Owing to ozone oxidation of algae, color did almost disappear after ozone contact 20min.

Key words – Algae, Ozone oxidation, Water treatment

서 론

산업의 고도화와 생활수준의 향상으로 인해 해마다 각종 폐수 방류량은 증가하여 수중생태계에 악영향을 미치며, 이로 인해 하천수를 상수원으로 이용하는 지역에서는 계절별로 나타나는 다양한 조류종들로 인하여 여과지 폐쇄, 과도한 약품 투여, THMs 등 부산물 생성량 증가 등 정수처리에 직·간접적인 어려움을 야기시키고 있으며, 또 이들에 의해 발생하는 것으로 추측되는 이취로 수돗물에서의 민원발생이 증가하고 있는 추세에 있으며, 상수원에

분포하는 동·식물성 플랑크톤, *Giardia* 또는 *Cryptosporidium*과 같은 원생동물에 의한 발병사례[15,18]로 인하여 먹는물 소독에 대한 관심이 더욱 증대되고 있다.

상수의 이취를 유발시키는 원인에는 여러 가지가 있으나 이중 조류나 방선균의 대사물질에 의해 자연적으로 발생[16]되는 냄새물질이 원인이 되는 경우에는 기존의 일반적인 정수처리시스템으로는 이들을 제거하기 어려운 것으로 알려져 있으며, 수돗물에서의 이취발생은 극미량의 잔류농도에서도 그 효과가 크다는 점 때문에 세계 각국에서 처리방안에 대한 연구가 다양하게 진행되고 있다.

[†]Corresponding author

1965년 Gerber와 Lechevalier의 연구[10]로 geosmin이 규명된 후 많은 수의 조류종과 방선균류들이 Earthy와 Musty냄새를 발생하는 것으로 조사되어졌으며, 특히 남조류인 *Anabaena*. sp., *Oscillatoria*. sp. 및 *Phorimidium*. sp.이 우점할 때 이취물질들이 빈번히 발생[1]한다고 알려져 있다. 대표적인 이취물질은 geosmin(trans-1,10-dimethyl-trans-9-decalol)과 2-MIB(2-methyl isoborneol)가 있으며, 그 외에도 IPMP(2-isopropyl-3-methoxy pyrazine), IBMP(2-isobutyl-methoxy pyrazine), TCA(2,3,6-trichloro anisole)가 있다 [9,21].

특히, 낙동강 하류지역에서 발생하고 있는 대표적인 *Microcystis*는 6종류[13]중에 비교적 출현빈도가 높은 4종을 나타내고 있는데, 물금지역의 수화로부터 분리한 *Microcystis aeruginosa* strains은 세포의 직경이 대부분 3~4 μ m이고 균체의 형태가 부정형이며 상피막이 명료한 것이 특징이다[17].

남조류가 생산하는 독소 화합물질 중에서 가장 빈번하게 검출되는 것이 microcystin인데 이는 *Microcystis*속의 많은 종에 의해 생산되며 그 외 *Oscillatoria*와 *Anabaena*속에도 microcystin 생산종이 보고되고 있다[19].

이 microcystin을 mouse나 rat에 복강 내에 일정량을 주사했을 경우 1~2시간 이내에 사망하며 사인은 주로 간장에 출혈을 일으켜 사망하는 것으로 나타나, 주로 간장에 급성독성을 나타내는 간장독(Hepatotoxin)으로 밝혀졌고[8], 장기간 투여함으로써 발암 promotor의 작용이 있는 것으로 밝혀졌다[14]. 남조류가 대량 발생한 호소수나 하천수를 인간이 직접 마셔 급성독성을 나타낼 경우는 무척 희박하지만 이런 호소수나 하천수가 상수원으로 이용될 경우 정수처리과정의 완벽여부에 따라 미량씩이라도 인간에게 노출될 가능성이 있으므로 상수원수 등에 대한 현황 파악 및 지속적인 모니터링과 독소의 처리방안에 관한 연구가 시급히 필요하다고 하겠다.

이취를 제거하기 위한 공정으로는 활성탄[3,20]이나 Zeolites[4,6], 분말활성탄을 이용한 흡착제거[5] 또는 고도정수처리 시스템의 후오존과 입상활성탄(GAC)을 이용하는 공정 또는 다단식으로 오존을 투여하고 입상활성탄으로 흡착·제거하는 공정들이 소개되어 있다.

본 연구에서는 이취를 유발하는 조류가 정수공정에 유입되었을 경우, 대표적인 고도정수처리 공정으로 알려진 오존접촉식 총유기탄소(TOC), 자외부 발현성 물질(UV-254)

그리고 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 등의 변화특성을 조사하고자 한다.

실험 및 방법

실험장치

본 연구에서 사용된 오존접촉조는 Fig. 1에 나타난 바와 같으며, 용량 30L의 bench scale이며 water-jacket이 설치되어져 있다. 재질은 투명아크릴이며, 오존의 부식성에 대비하여 impeller는 SUS-316L로 제작하였다.

오존접촉조는 직경 18cm, 높이 100 cm이며, 기액접촉 반응의 효율을 높이기 위해 저부에 원형 diffuser를 설치하여 주입되는 오존을 효과적으로 산기시켰다. 연결 튜브는 부식 및 오존과의 반응을 고려하여 실리콘 튜브를 사용하였으며, 가능한 짧게 연결하였다.

반응기 상단에는 가스배출구를 설치하였으며, 미반응 상태로 배출되는 오존가스는 오존과피조를 거치면서 약 250°C에서 열분해되어 파괴된다.

오존발생장치(Ozonizer, EO-302, Okano works, Japan, sources oxygen, density 1% 이상)는 corona discharge 방식으로 air compressor로 공기를 주입하여 오존을 발생시킨 후, 유량계로 접촉조내로 주입되는 오존량을 조절하여

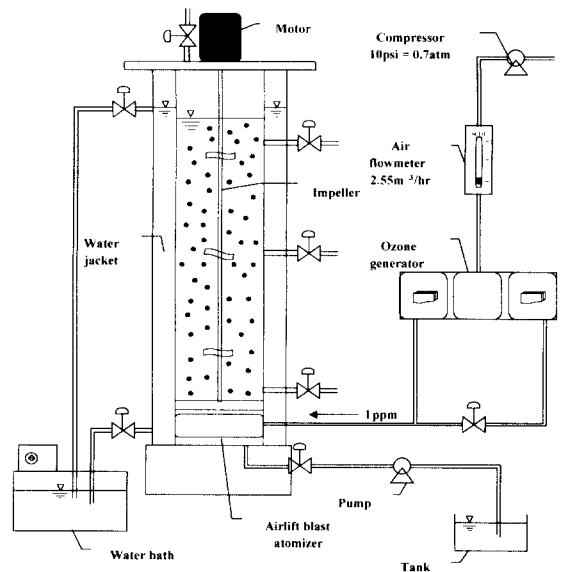


Fig. 1. Ozonation apparatus.

사용하였으며, 이때 산소유입량은 2.55m³/hr로 하였다.

실험 및 분석방법

낙동강 원수에서 채취한 조류(*Microcystis aeruginosa*)를 동결건조시킨 것을 20L의 증류수와 함께 오존접촉조에 투입하여 5분간 충분히 혼합시킨 후 실험하였다.

반응조 내의 잔류오존농도를 2mg/L로 유지하여 오존 접촉 시간별(0~100분간)로 pH, 전기전도도, NH₄⁺-N, NO₃⁻-N(Waters ILC-1), NO₂⁻-N(Waters ILC-1), TOC(Shimadzu 5000)와 UV-254를 측정하였다.

UV-254는 GF/C filter(Whatman)로 여과한 후 그 여액으로 측정하였으며, 모든 실험은 수질오염 공정시험법[7]과 Standard methods[22]에 준하여 분석하였고, 수중의 잔류오존농도는 CHEMetrics Inc.의 ozone kit를 사용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

오존산화에 의한 pH 변화

조류를 동결건조시킨 것을 투입한 증류수에 오존을 접촉시킨 경우의 접촉시간별 pH의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. pH가 초기에 7.4에서 오존접촉 100분 후에는 2.1까지 저하되었으며, 초기 10분까지는 급격한 pH 저하현상을

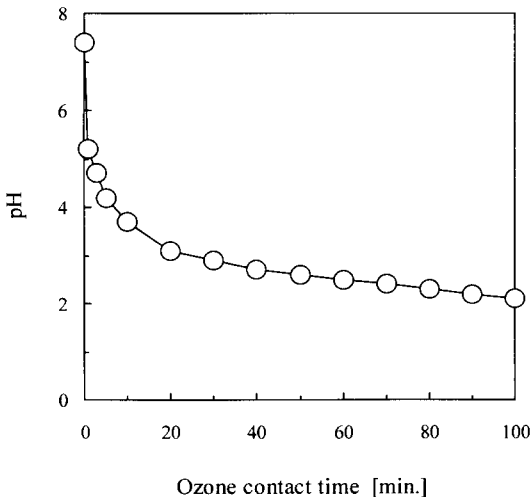


Fig. 2. Variation of pH with ozone contact time.

보이며, 짧은 시간 동안의 급격한 pH 저하현상이 일어날 가능성은 희박한 것으로 사료되었다.

pH 변화의 주요원인은 generator에서 오존 발생시 순수 산소가 아닌 일반 실험실 내의 공기를 이용하여 발생된 오존을 사용하였기 때문에 공기 중의 78%를 차지하는 질소가 산화되어 NOx를 형성하고 공기중의 습도에 의해 HNO₃가 생성되어 계속적으로 공급되었기 때문인 것으로 사료되었다.

오존산화에 의한 TOC와 UV-254 변화

증류수에 동결건조시킨 조류를 첨가하여 반응조에 넣고, 시료의 잔류오존농도를 2mg/L로 유지시키면서 오존을 접촉시켜 접촉시간에 따른 TOC와 UV-254의 변화를 Fig. 3에 나타내었다.

앞 절의 pH 변화로 생성 부산물이나 유기물 함량의 증감변화를 직·간접적으로 확인할 수 있는 TOC와 UV-254는 오존과의 접촉시간에 따라 TOC와 UV-254 모두 지속적으로 감소하는 경향을 나타내고 있다.

조류내의 수많은 포화탄화수소나 불포화탄화수소가 오존에 의해 쪼개어지면서 포화탄화수소로 단핵화(depolymerization)되어감에 따라 UV-254 값이 지속적으로 감소하였다고 사료되어지며, TOC의 경우에는 오존의 강력한 산화력 때문에 조류를 구성하는 유기성분들이 오존접촉시

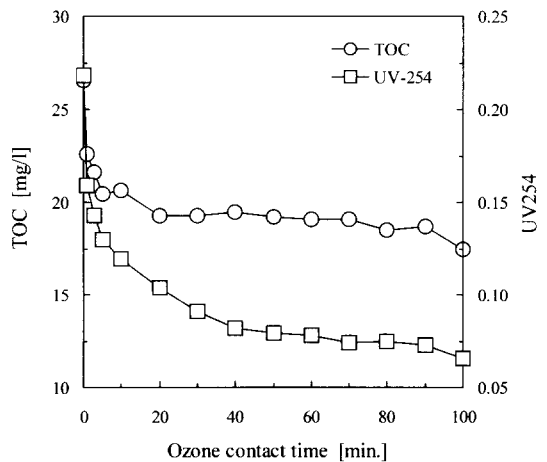


Fig. 3. Variation of TOC and UV-254 with ozone contact time.

간에 따라 산화되어 감소하는 경향을 나타내고 있다.

이는 오존접촉에 의해서 유기물질이 어느 수준까지 무기화(無機化)하여 안정화하는데 효과가 있으며[12], Ashok 등[2]은 펄프폐수, 하수방류수, 광산폐수 등을 시료수로 하여 오존처리 후의 수질변화를 검토한 결과 수중 유기성분의 무기화가 일어나며, 동시에 총 유기성분 중 난분해성 유기성분의 비율이 감소하였다고 보고한 바 있다.

오존산화에 의한 질소화합물의 변화

오존접촉시간에 따른 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 와 $\text{NO}_3^-\text{-N}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 의 농도변화를 Fig. 4에 나타내었다. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 에서 $\text{NO}_2^-\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 로 변화되는 현상은 일반적인 질산화 과정에서 확인되는 현상이지만, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 와 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 의 농도에 비해 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 은 비교할 수 없을 정도의 농도 차이를 보이고 있다. 이것은 pH 저하현상에서 설명한 바와 같이 공기중의 N_2 가 오존에 의해 산화되고, 대기중의 습도에 의해 형성된 HNO_3 의 유입으로 인한 현상 때문으로 사료되며, 질산의 유입이 없는 상태에서의 생성될 것으로 예상되는 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 의 농도는 1~1.2 mg/l 전후로 판단되어진다.

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도는 초기 10분까지는 감소하다가 변화없이 일정한 경향을 나타내는 것을 볼 수 있다. 이것은 오존접촉 후 pH의 급격한 저하현상 때문으로 여겨지며, Haag 등[11]은 pH가 pKa(약 9.3)보다 낮을 때 오존에 의한

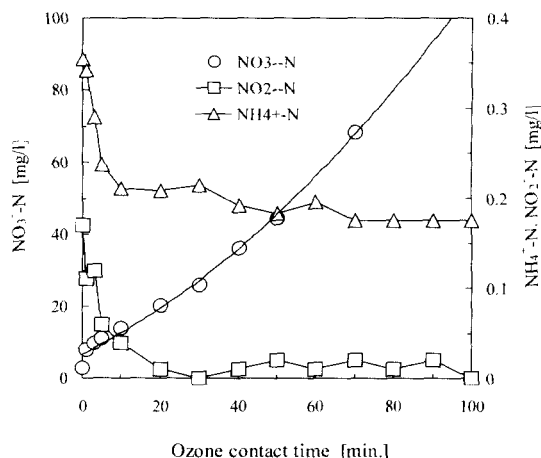


Fig. 4. Variation of nitrogen containing compounds with ozone contact time.

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 산화속도가 매우 낮아졌기 때문에 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 질산화는 거의 일어나지 않은 것으로 평가하였다.

전기전도도 변화

오존접촉시간에 따른 전기전도도의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 오존접촉시간이 길어질수록 전기전도도 값도 높아지는 것을 알 수 있으며, 이는 유기물질이 오존에 의해 산화되면서 여러 종류의 이온성 물질들로 분해되어 시료중의 이온강도(ion intensity)가 커진 것을 알 수 있다.

색도 변화

조류를 오존처리하였을 때의 색도변화를 찍은 사진을 Fig. 6에 나타내었다. 오존에 의해 조류가 산화되어 오존접촉 20분 후에는 거의 색도가 사라진 것을 볼 수 있다.

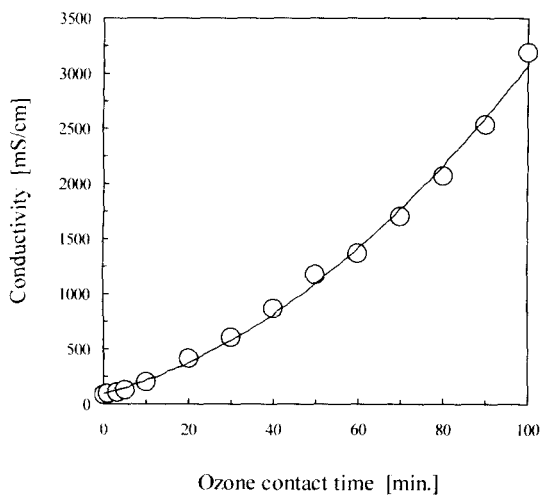


Fig. 5. Variation of conductivity with ozone contact time

요 약

본 연구에서는 이취를 유발하는 조류가 정수공정에 유입되었을 경우, 대표적인 고도정수처리 공정으로 알려진 오존접촉시 총유기탄소(TOC), 자외부 발현성 물질(UV-254) 그리고 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 등의 변화특성을 조사하였다. pH가 초기에 7.4에서 오존접촉 100분 후에는 2.1까지 저하되었으며, 초기 10분까지는 급격한 pH 저하현상을 보이며, 그 이후

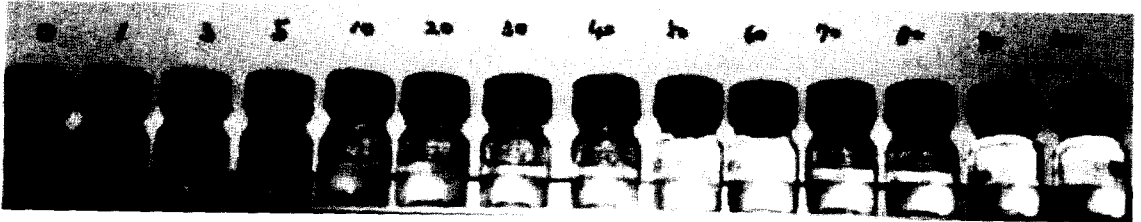


Fig. 6. Photography of algae contacted ozone.

에는 급격한 pH 저하현상이 일어날 가능성은 희박한 것으로 평가되었다. TOC와 UV-254는 오존과의 접촉시간에 따라 지속적으로 감소하는 경향을 나타내었다. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 와 $\text{NO}_2\text{-N}$ 의 농도에 비해 $\text{NO}_3\text{-N}$ 은 비교할 수 없을 정도의 높은 농도 차이를 보이고 있다. 오존접촉시간이 길어질수록 전기전도도 값도 높아지는 것을 알 수 있으며, 이는 유기물들이 오존에 의해 산화되면서 여러 종류의 이온성 물질들로 분해되어 시료 중의 이온강도가 커진 것을 알 수 있다. 색도는 오존에 의해 조류가 산화되어 오존접촉 20분 후에는 거의 색도가 사라진 것을 볼 수 있다.

참 고 문 헌

1. Ashitani, K, Y. Hishida and K. Fujiwara. 1988. Behavior of Musty Odorous Compounds during the Process of Water Treatment. *Wat. Sci. Tech.*, **20**, 261.
2. Ashok Vapma, P. E and Rip. G. RICE, P. D. 1990. Biological activated carbon and its use in treating drinking water.
3. Craig, S. L., Pirbazari, M., Dale, M. S., Tanaka, T., Mcguire, and M. J. 1988. Optimizing the Removal of Geosmin and 2-MIB by Powdered Activated Carbon. *J. Am. Wat. Wks. Ass.*, **80**, 73-76.
4. Derouane, E. G. 1990. Guidelines for Mastering the Properties of Molecular sieve. Plenum Press, New York.
5. De Jonge, R. J. and Van Andel, J. G. 1996. Biodegradation of Powdered Activated Carbon(PAC) Loaded with Aromatic Compounds. *Wat. Res.*, **30**, 875-878.
6. Ellis, J., Korth, W. 1993. Removal of Geosmin and Methylisoborneol from Water by Adsorption on Ultrastable Zeolite-Y. *Wat. Res.*, **27**, 535-537.
7. Environment Agency. 1991. A method of examination for water pollution.
8. Falconer, I. R. 1981. Liver pathology in mice in poisoning by the blue-green algae *Microcystis aeruginosa*. *Aust. J. Biol. Sci.*, **34**, 179-187.
9. Francis, G. 1988. Poisonous Australian lake. *Nature* (London), **18**, 11-12.
10. Gerber. N. N and H. A. Lechevalier. 1965. Geosmin, an Earthy-Smelling Substance Isolates from Actinomycetes. *American Society for Microbiology*, **13**(6).
11. Haag et al. 1984. Improved Ammonia by Oxidation by Ozone in the presence of Bromide ion during water treatment. *Wat. Res.*, **18**(9), 1125.
12. Izaguirre, G. and R. H Gorchev. 1978. Water chlorination environmental impact and health effects **2**.
13. Lee JA, AR, Choi and W, Masayuki. 1997. Taxonomic implications of the genus *Microcystis*(cyanophyceae) from the Nakdong river. *Algae*, **12**, 167-176.
14. MacKintosh, C., K. A. Beattie, S. Klumpp, S. Cohen and G. A. Codd. 1990. Cyanobacterial microcystin-LR is a potent and specific inhibitor of protein phosphatases 1 and 2 A from both mammals and higher plants. *FEBS Letters*, **264**, 187-192.
15. Pett, B. et al. 1993. Cryptosporidiosis Outbreak From Operations Point of View. *Proc. AWWA WQTC*, Miami.
16. Pollak. F and R. G. Berger. 1996. Geosmin and Related Volatiles in Bioreactor-Cultured *Streptomyces citreus* CBS 109.60. *American Society for Microbiology*, **13**(6), 1295.
17. Park, Hong-Ki and Jong-Moon, Jung. 1998. The correlation between phytoplankton and water quality in downstream of nakdong river(mulgum). *The Report of Water Quality Research Institute of Pusan*, **4**, 67-88.
18. Roefer, P. A., Monscivitz, J. T. and REXING, D. J. 1996. The Las Vegas Cryptosporidiosis Outbreak. *J. AWWA*, **88**, 9-95.
19. Sivonen K. et al. 1992. Isolation and characterization of a variety of microcystins from seven strains of the cyanobacterial genus *Anabaena*. *Appl. Environ. Mi-*

- crobiol.*, **58**, 2495-2500.
20. Tanaka, A and Fuchigami, K. 1996. Biodegradation of a Musty Odor Compounds 2-Methyl-isoborneol and Geosmin. *Wat. Res.*, **30**, 759-761.
21. Watanabe M, K-I. Harada and H. Hugiki. 1994. Waterblooms-Its appearance and toxins. Unvi. of Tokyo Press.
22. WPCF. 1995. Standard methods. 19th edition.