

정수처리공정 중 침전지 부착조류 특성과 이취발생에 관한 연구

김영웅 · 손희종 · 유명호 · 이춘식* · 조인철** · 김은호*** · 성낙창***

부산시 수질연구소
*진주산업대학교 환경공학과
**경남보건환경연구원
***동아대학교 환경공학과

(1999년 12월 8일 접수, 2000년 2월 29일 채택)

A Study on Relation of Attached Algae and Odor's Cause in Sedimentation Basin of Water Treatment Plant

Young-Ung Kim · Hee-Jong Son · Myung-Ho Yu · Chun-Sik Lee* ·
In-Cheol Cho** · Eun-Ho Kim*** · Nak-Chang Seung***

Pusan Water Quality Institute
**Dept. of Environ. Eng., Chinju National University*
***Kyongsang Nam-Do Provincial Government Institute of Health & Environment*
****Dept. of Environ. Eng., Dong-A University*

ABSTRACT

The purposes of this study are investigation of species of attached algae and the relation between attached algae and odor in tap water. *Oscillatoria* sp. and *Mougeotia* sp. were colonized at sedimentation basin in water treatment plant. Resulting from analysis, 3.7ppt of geosmin and dimethyl-disulfide with trace were detected in sample of *Oscillatoria* sp. only. 22 compounds were found in each of sample that had been incubated in room temperature for 5 days, 17 compounds were generated by algal decay. Decayed products were sulfur compounds of 10 species such as dimethyl-sulfide and phenol, *p*-cresol, indole and scatole. So, it is assumed that attached algae which tolerant to chlorine was the origin of odor in tap water. They usually formed big colonies. Colonies on the bottom were decayed because of anaerobic state. While decaying they were detached from colonies and so, odorous compounds are originated from this decayed algae.

Key Words : Attached Algae, Geosmin, Odor, Sedimentation Basin

요약문

본 연구에서는 정수공정중 침전지 트러프에 부착하고 있는 조류가 정수공정에 미치는 영향을 조사하였다. 침전지 트러프 상부에는 *Oscillatoria* sp.가 군집을 이루고 있었으며, 하부에는 *Mougeotia* sp.의 군집을 확인할 수 있었으며, *Mougeotia* sp.와 *Oscillatoria* sp.가 포함된 시료를 채집 즉시 분석한 결과에서는 *Mougeotia* sp.는 THMs 물질 외에는 검출되지 않았으며, *Oscillatoria* sp. 경우 geosmin 3.7ppt와 미량의 dimethyl-disulfide가 검출되었다. 또한, 5일간 부패시킨 시료를 조사한 결과 초기에는 없었던 dimethyl-sulfide 등 10종류의 황화합물들이 다량 검출되었으며, 또한 phenol, *p*-cresol, indole 및 scatole 등이 검출되었다. 따라서, 수돗물에서의 이취 발생경로를 추정해보면 염소에 내성이 있는 서식 조류가 침전지에 부착하게 되면서 큰 군집을 이루게 되고, 군집조류 내부에서는 혐기성 상태의 조건하에서 부패가 진행하게 된다. 부패되어 군집에서 탈리된 조류덩어리가 여과지로 유입되며, 부패된 부분에서 생성된 불쾌한 냄새물질이 수돗물에 유입될 가능성이 있는 것으로 사료되었다.

주제어 : 부착조류, 제오즈민, 이취미, 침전지

1. 서론

현재 우리 나라의 상수원으로 이용되는 수원은 하천과 호소수가 대부분(98%)을 차지하고 있으며,¹⁾ 호소수의 경우에는 생태 환경의 일종인 빈영양에서 부영양화 단계로의 천이과정에 있으며, 하천의 경우에도 상류에 분포하는 각종 오염원에 노출되어 있는 상태로 수질오염 사고와 오염물질 부하량 증가 등 오·폐수의 배출통로 역할로서 몸살을 앓고 있다.

최근 낙동강 수질을 평가한 자료²⁾에 의하면 유입 유기물질의 농도는 대구지역의 하수처리율 증대로 많이 개선된 것으로 평가되었으나 질소와 인의 농도는 매년 증가되어 온 것으로 나타났으며, 질소와 인의 지속적인 유입량 증가로 하류수역의 부영양화로 인한 다양한 조류종들의 서식으로 이취발생이나 조류의 수화현상으로 정수공정에서의 여과지 폐쇄이나 응집약품 사용량의 증대 등 정수처리비용이 상대적으로 증가하고 있는 실정이다.

수돗물에서의 이취발생은 방선균과 조류의 대사과정이나 부패에 의하고, 이들 이취의 특징은 곰팡이, 흙, 메탄, 풀 및 비린내 등 다양하지만 그 원인 물질은 거의 밝혀져 있지 않다.³⁾ 다만, 흙냄새와 곰팡이냄새를 발생하는 대표적 이취물질인 2-MIB 및 geosmin은 남조류인 *Oscillatoria* sp., *Anabaena*

sp. 및 *Phormidium* sp.가 생성하는 것으로 밝혀져 있으며,⁴⁾ 대청댐과 충주호 등 호소수를 상수원수로 이용하는 곳에서는 이들에 의한 이취로 많은 문제를 안고 있다.³⁾

한편, 국내 정수장에서 대부분의 공정은 햇빛에 노출되는 개방시스템으로 질소, 인과 같은 영양염류를 제거할 수 있는 정수시설을 갖춘 곳은 없다. 따라서 개방시스템에서 체류시간이 긴 경우 침전지 내에서 조류가 재성장하며, 이들 조류는 염소에 대한 내성을 가진 조류로 녹조류인 *Mougeotia* sp.와 남조류인 *Oscillatoria* sp. 등이 침전지 유출 트러프(Trough)에 군집을 형성하고 있다.

土屋悅輝 등⁵⁾에 의하면 상수원에 서식하는 부착성 조류를 밀폐용기에 담아 부패시킨 결과, 여러 가지 냄새원인 물질이 생성된다고 보고하였으며, 또한 상수와 관련한 생물의 특성 조사⁶⁾에서 정수공정에 부착하고 있는 조류종들이 탈착되면서 여과지에 부상하거나 여과사를 폐쇄시키며, 이때 이취를 유발하는 종들이 수돗물에 냄새문제를 일으키는 것으로 알려져 있다.

따라서, 본 연구에서는 부착조류의 특성을 조사하기 위하여 정수공정에 부착하고 있는 녹조류인 *Mougeotia* sp.와 남조류인 *Oscillatoria* sp.를 acryl sieve로 채취하여 이들에 의해 유래되는 여러

가지 이취물질들을 조사함과 더불어 채취한 시료를 밀폐용기에 담아 일정기간 동안 부패시킨 후의 수질을 조사하였으며, 정수공정에서 부착조류에 의해 발생하는 냄새물질과 수돗물에서의 이취 원인과의 관련성을 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 표준물질

Geosmin, 2-MIB, 2-methylindole(scatole), indole물질의 표준품은 SIGMA社의 제품을 사용하였으며, 표준물질로 GC/MS(Gas Chromatography-Mass Spectrometry)를 이용하여 이취성분을 확인하였다.

2.2. 부착조류의 채집 및 동정

부산 H정수장의 침전지 트러프에 서식하는 부착조류를 직경 16 μ m acryl sieve로 채집하여 침전지에 흐르는 물과 함께 250mL 마개있는 병에 담아 밀봉한 후 시료의 변질을 막기 위해서 차광 및 얼음으로 저온상태를 유지하며 운반하였다. 조류종은 광학현미경(Olympus BH2)으로 동정하였다.

2.3. 이취물질 및 부패생성물질 분석

휘발성을 가진 물질의 분석은 시료수 25mL에 NaCl 5g을 첨가하여 진탕시킨 후 Purge & Trap 전처리 장치^{7,8)}가 구비된 GC/MSD(I)로 분석하였으며, 비휘발성 물질의 경우 유기용제인 MTBE⁹⁾(Sigma aldrich社)로 추출·농축하여 GC/MSD(II)로 분석하였고, 분석조건은 Table 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 부착조류의 종류 및 특성

정수장 유출 트러프에 서식하는 조류종을 관찰하기 위해 '99. 6. 1 고도정수처리 시설을 갖춘 부산 H정수장의 침전지 트러프에 조류가 부착된 것을 촬영한 사진을 Fig. 1에 나타내었다.

H정수장의 침전지 트러프에서 채취한 부착조류의 종은 광학현미경으로 관찰하였으며, 조사한 조류종 중 *Mougeotia* sp.의 광학현미경 사진을 Fig. 2에 나타내었다.

조체는 긴 원통모양으로 길이는 폭의 4배 이상이며 세로로 연결된 실모양으로 가지가 나뉘지는 않는다. 조체의 길이는 24~40 μ m, 폭은 6~8 μ m이며, 호소와 용덩이 등 호흡이 완만한 곳에 많이 서식한

Table 1. Analytical conditions of the purge and trap and the GC/MSD

GC/MSD I	GC/MSD II
- GC : Varian Star 3400CX	- GC : HP 5890 series II
- MSD : Varian Saturn 2000, EI mode	- MSD : HP 5972A, EI mode
- Column :	- Column :
CB-624, 60m \times ID 0.25mm \times 0.18 μ m	Ultra-1, 50m \times ID 0.20mm \times 0.11 μ m
- Oven Temp.	- Oven Temp.
· Initial Temp. 40 $^{\circ}$ C, Hold 10min	· Initial Temp. 40 $^{\circ}$ C, Hold 10min
· 1st rate 5 $^{\circ}$ C to 150 $^{\circ}$ C	· 1st rate 6 $^{\circ}$ C to 120 $^{\circ}$ C
· 2nd rate 4 $^{\circ}$ C to 250 $^{\circ}$ C	· 2nd rate 5 $^{\circ}$ C to 250 $^{\circ}$ C
Purge & Trap	
- Tekmar LSC-3000 Purge and Trap Concentrator	
- Purge Time : 8min	
- Trap : # J (VOCARB 4000), Desorb 4min(260 $^{\circ}$ C), Bake 5min.(260 $^{\circ}$ C)	

Fig. 1. Photography of attached algae in sedimentation trough.

Fig. 2. Photography of *Mougeotia* sp.

다. 완속여과지에서 발견되며, 때로는 급격히 번식해 군집을 이루면 누더기천 모양으로 부상하기도 한다. 이와 같은 경우 외관상 문제가 되며, 고사했을 때 여과지를 폐쇄시키거나 악취의 원인이 된다. 또한, 호소 등에서 대량 번식해 원수의 pH를 9 정도까지 상승시켜 용집장해를 일으킨 사례도 있다.

Fig. 3은 조류종 중 *Oscillatoria* sp.와 *Synedra* sp.를 보여주고 있다. *Oscillatoria* sp.는 완속여과지의 여과막을 구성하는 생물군의 하나이며, 도수로, 침전지 및 여과지 등의 벽면에 막상으로 부착하여 생육한다. 조체의 길이는 4~10 μ m, 폭 10 μ m 이하이고, 하수도 등 비교적 오염된 수역에 번식하며 곰팡이 냄새물질인 2-MIB나 geosmin을 생산하는 종류도 있다. 침전지의 물을 배수했을 때 geosmin에 의한 곰팡이 냄새를 느끼게 만드는 원인인 *Oscillatoria splendia*가 있으며,⁶⁾ *Oscillatoria tenuis*는 2-MIB를 상당량 생산하여 원수 1mL속에 1~2개만 출현해도 이취를 느낄 수 있다.⁶⁾

Fig. 3. Photography of *Oscillatoria* sp. and *Synedra* sp.

Synedra sp.는 단독으로 부유생활을 하는 것이 많고, 부착성인 것에는 다수의 조체가 결합하여 부채모양의 군체를 형성하기도 한다. 외피는 바늘모양이나 막대기 모양으로 길고 가늘며, 중앙부 혹은 양끝이 조금 부풀기도 하며, 모양은 가늘고 긴 장방형이다. 부유성인 것이 많이 출현하면 물에 흙냄새를 유발하며, 대량 발생하면 용집침전이 어렵고, 심한 경우 여과지 폐쇄를 일으킨다.

3.2. 역치 농도

Oscillatoria sp.는 geosmin을 생성하는 대표적인 조류종으로 알려져 있으며 분석과정에서 geosmin을 검출하였다. 채취한 시료를 후각에 의한 판능검사를 실시한 결과 geosmin에 의한 흙냄새는 감지할 수는 없었으나, 약간의 부패취가 감지되었다. 이것은 사람들마다 후각의 발달 정도에 따라 차이가 있으며, 이와 관련한 실험을 남·여 15명을 대상으로 geosmin 표준물질을 1~20ng/L로 희석하여 역치 농도를 조사한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Geosmin 농도가 10ng/L 이상에서는 15명 모두 geosmin을 감지하였으며, 최저농도인 1ng/L에서 냄새를 감지한 사람수는 3명으로 모두 여성들이었으며, 5ng/L에서 냄새를 감지한 사람수는 9명이었다. 10ng/L 이상에서는 모든 사람들이 감지하였던 점으로 보아 본 실험에서 검출되었던 geosmin 농도 3.7ng/L는 사람의 후각으로 확인하기는 어려웠던 것으로 판단되었다.

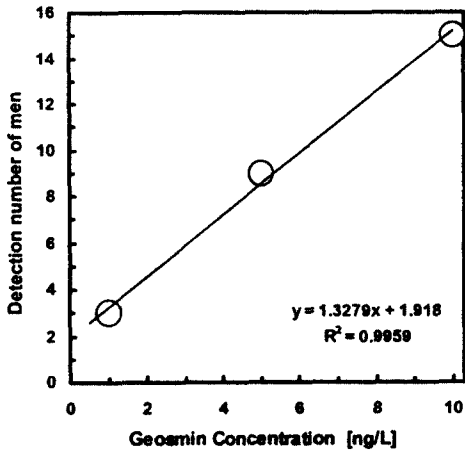


Fig. 4. Relation of geosmin concentration and detection number of men.

3.3. 취기물질 및 부패생성물질의 확인 및 정량

Mougeotia sp.와 *Oscillatoria* sp. 균체를 각각 실험한 결과, 확인된 22종의 화합물들을 Table 2에

제시하였다. 이중에 4종류는 수돗물에 포함되어 있는 THMs 물질이며, 이를 제외한 17종의 물질이 조류부산물 및 부패에 의해서 생성된 화합물로 조사되었다.

3.3.1. Geosmin의 검량선 및 검출한계

Geosmin 5~25ng/L 농도 범위에서 geosmin의 검량선 작성 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그 직선 상관관계식은 $y = 102.20x$ 였으며, 상관계수는 $r^2 = 0.996$ 으로 매우 좋은 직선성을 보였다. 본 연구에서 사용한 기기의 검출한계는 1ng/L로 SIM mode로 재확인하여 정량하였다.

3.3.2. 휘발성물질

Mougeotia sp.와 *Oscillatoria* sp. 균체가 포함된 시료수를 채집 즉시 분석한 결과를 Fig. 6에 나타내었으며, 무취의 *Mougeotia* sp. 시료수에서는 수돗물에 의한 4종(THMs)의 물질 외에는 전혀 검출되지 않았으며, 관능검사로 약간의 부패취가 느껴

Table 2. Identification of compounds of by-products

No	Compound Name	Mass Ion	M.W	CAS#
1*	Propanoic acid, 3-(acethylthio)-2-methyl	43', 74", 102	162	33325-40-5
2*	Dimethyl, sulfide	62', 63", 53	62	75-18-3
3*	Carbon, disulfide	76', 45", 62	76	75-15-0
4*	1-Propanthiol	76', 45", 59	76	107-03-9
5*	Monopropyl carbonotrithioate	76', 49", 84	152	68060-07-1
6	Chloroform			
7*	Thiophen	84', 58", 39	84	110-02-1
8	Dichlorobromomethane			
9*	Dimethyl, disulfide	94', 45", 79	94	624-92-0
10	Chlorodibromomethane			
11	Bromoform			
12*	Butanamide, N-(2-methoxyphenyl)-3-oxo-	108', 80", 64	207	92-15-9
13*	Hexane, 1-chloro-	91', 55", 69	120	544-10-5
14*	Bicyclohexan, 2-ol, 2-ethenyl	91', 106"	124	None
15*	Methylisopropyl disulphide	80', 122", 64	122	40136-65-0
16*	Dimethyl, trisulfide	126', 45", 79	126	3658-80-8
17*	Indole	117', 90", 63	117	120-72-9
18*	Scatole	130', 131", 77	131	83-34-1
19*	Phenol	94', 66", 39	94	108-95-2
20*	p-Cresol	107', 108", 77	108	106-44-5
21	Geosmin	112', 97", 126	182	None
22*	Thiophen, 2-ethyl	97', 112", 77	112	872-55-9

* New products by septic algae, M1': Base peak, M2': 2nd peak

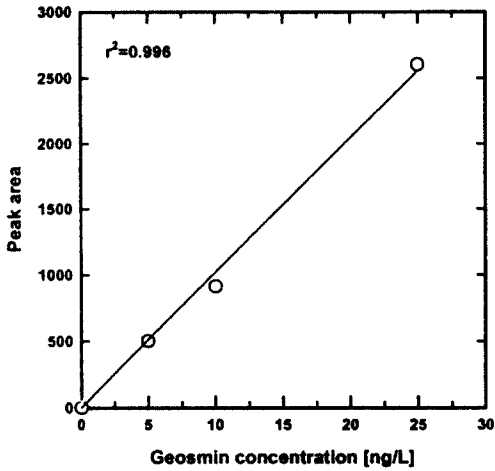


Fig. 5. The calibration curve of geosmin.

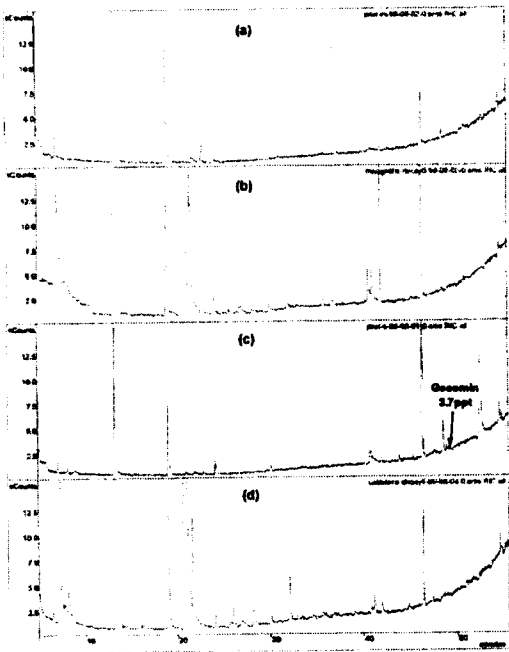


Fig. 6. The TIC of by-products by biomass of *Mougeotia* sp. (initial state (a), septic state (b)) and of *Oscillatoria* sp. (initial state (c), septic state (d)) in aqueous solution.

진 *Oscillatoria* sp. 시료에서는 geosmin 3.7ppt와 미량의 dimethyl-disulfide가 검출되었다. 이때 느껴진 부패취의 원인물질은 dimethyl-disulfide로 추정된다. 또한, 각각의 시료수를 5일간 밀폐용기에

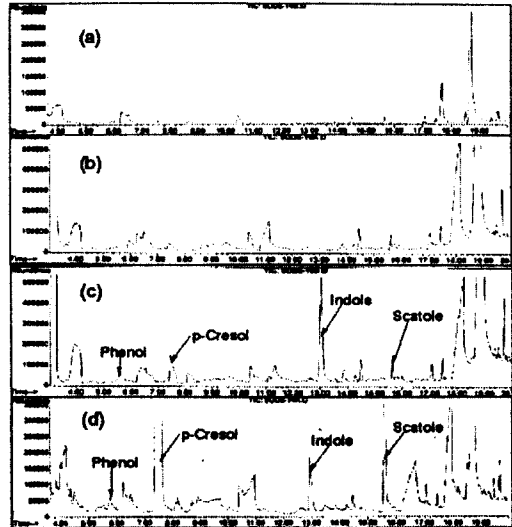


Fig. 7. The TIC of by-products by biomass of *Oscillatoria* sp. (initial state (a), septic state after 1, 3, 5 days (b, c, d)) in aqueous solution.

담아 실온에 방치하여 부패시킨 시료 10mL를 취하여 수돗물 40mL를 첨가하여 희석한 후 부패생성물 질들을 조사하였다. 부패시켰을 때 나타나는 생성물의 주요특징은 *Mougeotia* sp.와 *Oscillatoria* sp. 모두 황화합물들이 두드러지게 생성되었고, 심한 부패취를 느낄 수 있었다. 각각의 시료 모두 부패상태에서 생성되는 부산물이 거의 동일한 것으로 밝혀졌으며, 의외로 초기에는 없었던 dimethyl-sulfide 등 10종류의 황화합물들이 다량으로 검출됨을 Fig. 6의 (b), (d)로부터 알 수 있었다.

3.3.3. 비휘발성물질

Oscillatoria sp. 균체가 포함된 초기 시료수 10mL와 5일간 부패시킨 시료 10mL를 추출용매인 MTBE 2mL로 추출하여 분석한 것을 Fig. 7에 나타내었다.

Total Ion Chromatogram을 비교하여 보면 초기 수질에서는 깨끗한 Chromatogram을 보여주고 있으나, 부패시킨 수질에서는 많은 부패물질의 생성이 확인되었다. 특히, phenol, p-cresol, indole 및 scatole 등의 생성이 두드러짐을 관찰할 수 있다. 3일과 5일간 부패시킨 결과를 비교해 보면 3일간 부

패시킨 시료에서는 phenol과 indole의 생성이 두드러졌고, 5일간 부패시킨 시료의 경우, phenol과 indole이 감소하면서 *p-cresol*과 *scatole*의 생성이 두드러졌다. 또한 *Mougeotia* sp.를 부패시켜 분석한 결과에서도 거의 동일한 결과를 나타내어 이들 물질들은 조류의 체내 구성물질들이 부패하여 생성된 것으로 사료된다.

土屋悅輝 등⁵⁾에 의하면 *Mougeotia* sp.와 *Oscillatoria* sp.를 밀폐용기에 담아 부패·분해시킨 결과, *p-cresol*, 2-MIB, geosmin, indole 및 *scatole*이 생성되었다고 보고하였다. 본 연구의 결과를 土屋悅輝 등⁵⁾과 비교해볼 때 *p-cresol*, indole 및 *scatole*의 경우에는 동일하게 생성되었으나 그 이외에는 상이한 결과를 나타내었다. 이러한 이유는 부패시킨 조건이 상이하았기 때문으로 여겨지지만 향후 지속적인 원인규명이 있어야 할 것으로 사료된다.

3.4. 수돗물에서의 이취 및 부패물질의 발생 경로 추정

수돗물에서의 이취 발생경로를 추정해보면 염소에 내성이 있는 서식 조류가 침전지에 부착하게 되면서 큰 군집을 이루게 되고, 군집조류 내부에서는 혐기성 상태로 변해 부패가 진행되게 된다. 부패되어 군집에서 탈리된 조류덩어리가 여과지로 유입되며, 부패된 부분에서 생성된 불쾌한 냄새물질이 수돗물에 유입될 가능성이 있는 것으로 사료되었다.

4. 결 론

수돗물에서의 냄새 유발원인을 규명하기 위하여 정수장의 침전지 트러프에 부착된 조류를 동정하였고, 이들의 특성과 이취 원인과의 관계를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 침전지 트러프의 상부에는 *Oscillatoria* sp.가 군집을 이루고 있었으며, 하부에는 *Mougeotia* sp.의 군집을 확인할 수 있었다.
- 2) *Mougeotia* sp.와 *Oscillatoria* sp.가 포함된 시료수를 채집 즉시 분석한 결과에서는 *Mougeotia* sp.는 THMs 물질 외에는 검출되지 않

았으며, *Oscillatoria* sp. 경우 geosmin 3.7 ppt와 미량의 dimethyl-disulfide가 검출되었다.

- 3) 5일간 부패시킨 시료를 조사한 결과 초기에는 없었던 dimethyl-sulfide 등 10종류의 황화합물들이 다량 검출되었으며, 또한 phenol, *p-cresol*, indole 및 *scatole* 등이 검출되었다.
- 4) 수돗물에서의 이취 발생경로를 추정해보면 염소에 내성이 있는 서식 조류가 침전지에 부착하게 되면서 큰 군집을 이루게 되고, 군집조류 내부에서는 혐기성 상태로 변해 부패가 진행되게 된다. 부패되어 군집에서 탈리된 조류덩어리가 여과지로 유입되며, 부패된 부분에서 생성된 불쾌한 냄새물질이 수돗물에 유입될 가능성이 있는 것으로 사료되었다.

참 고 문 헌

1. 수자원편람, 한국수자원공사, pp. 3~7(1998).
2. 유명호, 김영용, "낙동강 수계의 수질변화 특성," 부산수질검사소 상수도연구소보, 4, 1~15 (1998).
3. 이태용, 상수원수의 이취미 유발물질 제거, 충북대학교 대학원 박사학위논문(1997).
4. Herzing, D. R., Snoeyink, V. L., and Wood, N. F., "Activated carbon adsorption of odorous compounds 2-Methylisoborneol and Geosmin," *J. of AWWA*, 69(4), 223~231(1977).
5. 土屋悅輝, 首購竝一, 岡本敏彦, "藍藻 *Oscillatoria* sp.와 河川水中의 臭氣物質," *衛生化學*, 25(4), 216~220(1979).
6. 이현동, 이의신, 서규태 역저, 상수도의 생물(사진과 해설), 진리탐구(1996).
7. Terashima, K., "Reduction of musty odor substances in drinking water - A pilot plant study," *Wat. Sci. Tech.*, 20(8), 275~281(1988).
8. Kajino, M., Ashitani, K., Fujimoto, N., and Yagi, M., "Rapid and sensitive determination of musty odor compounds(2-

methylisoborneol and geosmin) in water and cultures at low nanogram-per-liter levels." *Japan Waterworks Assoc.*, **53**, 29~41(1984).

9. 손희중, 김영웅, 유명호, 이춘식, 조인철, 김은호, 성낙창, "흡착제를 이용한 수중의 미량이취 물질 분석법 개발에 관한 연구," 부산수질검사소 상수도연구소보, **4**, 89~107(1998).