

연구노트

응집제 Ceramic-Zeolite type과 황토를 이용한 *Microcystis aeruginosa* 제거에 관한 연구

박 홍 기 · 정 은 영 · 이 유 정 · 정 중 문 · 최 식 영* · 홍 용 기**
부산광역시 상수도사업본부 수질연구소 · 안동대학교 응용화학부 · **부경대학교 생물공학과
(2002년 2월 18일 접수; 2002년 4월 1일 채택)

A Study on the Removal of *Microcystis aeruginosa* by Coagulants of the Ceramic-Zeolite type and Yellow loess

Hong-Ki Park, Eun-Young Jung, You-Jung Lee, Jong-Moon Jung,
Sik-Young Choi* and Yong-Ki Hong**

Water Quality Institute, Water Works HQ of Pusan Metropolitan City, Kyounghnam 621-813, Korea

*Department of Chemistry, Andong National University, Andong 760-749, Korea

**Department of Biotechnology, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

(Manuscript received ; accepted)

For the proposal of *Microcystis aeruginosa* control technique by coagulants, removal effects of coagulants were carried out using isolated strain and collected water bloom of *M. aeruginosa* on Downstream of the Nakdong River. Both of purified and field-collected *M. aeruginosa* were entirely sedimented by the addition of the coagulant Ceramic-Zeolite type Co 100 (1.5 mg/ℓ) within 24 hr, but Yellow loess (10 mg/ℓ) was less effective for the removal of *M. aeruginosa* within 24hr. Thus it was concluded that Ceramic-Zeolite type Co 100 was the most effective coagulant.

Key words : Coagulant, *Microcystis aeruginosa*, Ceramic-Zeolite type Co 100

1. 서 론

조류는 현미경적 크기로서 수중 부유생활을 하며 chlorophyll 색소에 의한 광합성을 하는 하등 식물 군으로서 해수보다는 담수에 풍부하게 서식한다. 조류의 증식에 영향을 미치는 제요인들은 상당히 다양하고 이런 요인들이 복합적으로 작용하여 증식에 영향을 미치게 된다. 이러한 환경요인들 중 특히 영양염의 농도와 수온, 조도 그리고 광합성을 하는데 필요한 광량 등의 호조건 하에서 양적인 증식을 일으켜 수면이 조류로 뒤덮이는 수화현상(blooming)을 일으켜 수중 생태계에서 1차 생산성을 촉진하기도 한다¹⁾. 최근에 국내 여러 수계가 부

영양화되어 남조류가 대량 증식하는 현상이 나타나고 있다²⁾. 남조류의 발생은 정수공정에서 문제를 일으키며, 수자원의 가치를 하락시키고 특히 일부 남조류가 가축이나 인간에게 유해한 독성물질을 생산하는 것으로 알려져 생리생태학적 연구의 대상뿐만 아니라 공중 보건학적으로 심각한 문제를 일으키고 있다³⁾. 낙동강에서도 매년 주기적으로 남조류 특히 *Microcystis*가 하절기에 번무하여 하류지역의 수질이 악화되는 경향을 보였다⁴⁾.

남조류를 제어하는데 일차적으로는 질소, 인 등의 영양염 부하를 줄이는 등의 방법이 있으나 일단 대량증식한 남조류를 제거하기 위한 손쉬운 방법은 살조제를 사용하는 것이다. 지금까지 사용된 살조제 중에서 가장 경제적이고 효과적인 살조제는 황산동⁵⁾과 염소 등이 알려져 있다. 그러나 과도하게 유입된 황산동 등의 살조제에 의해 조류내부의 유

Corresponding Author ; Hong-Ki Park, Water Quality Institute, Water Works HQ of Pusan Metropolitan City, Kyounghnam 621-813, Korea
Phone : +82-51-853-0028
E-mail : pknuaac@hanmail.net

기물질이 용출되어 유기물의 처리를 저하시키거나, Disinfection by-products (DBPs)를 발생시키는 등 생태계 악영향의 우려로 인해 현재는 그 사용을 피하고 있는 실정이다⁶⁾. 이러한 이유로 인해 외국에서는 보리짚을 이용한 조류 제어 방법이 보고되고 있으나⁷⁾, 최소 6~8개월이 지나야 조류억제효과가 나타나고, 또한 geosimin 등의 이취미 물질과 phenol 등의 유해물질이 부차적으로 생성되어 직접적으로 이용하는 것은 다소 무리가 따를 것으로 생각되어진다. 한편 국내에서도 황산동에 citric acid를 첨가한 copper-citrate⁸⁾, 중금속⁹⁾, 식물체¹⁰⁾를 이용한 조류증식억제에 대한 결과가 보고되는 등 그 연구가 진행되고 있는 중이다.

본 연구는 1987년 하구언 축조 이후 많은 생태계 변화를 초래하고 부영양화의 특징을 가지고 있는 낙동강 하류지역의 물금 취수원에서 항생물질 첨가 및 세균 검사 등으로 무균 분리한 *Microcystis aeruginosa*와 서낙동강 녹산 지점에서 채수한 시료 중의 *M. aeruginosa*을 대상으로 실험실에서 조제한 응집제 Ceramic-Zeolite와 황토 등을 사용하여 *M. aeruginosa*에 대한 응집 침전 제거능력을 비교 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시조류

본 실험에 사용한 남조류 *M. aeruginosa*는 낙동강 하류의 물금 취수원에서 무균적으로 분리한 조류로서 CB 배지에서 계대 배양하였으며, 배양조건은 30 °C, 40 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, 70 rpm으로 2주 동안 진탕 배양하였다¹¹⁾. 또한 현장에서의 *M. aeruginosa* 제거 효과실험은 1999년 7월 수화를 형성한 서낙동강 녹산 지점에서 3회 채수한 시료를 대상으로 실시하였다.

2.2. 배지조성 및 전배양

공시조류의 배양배지는 CB 배지($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 150mg, KNO_3 100mg, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 40mg, β -disodium glycerophosphate 50mg, bicine 500mg, biotin 0.0001 mg, vitamine B₁₂ 0.0001mg, thiamine hydrochloride 0.01mg, PIV metal 3 ml/L)를 사용하였다. -70°C에 동결보존된 *M. aeruginosa* 균주를 CB 액체배지 5 ml에 접종, 전배양한 후 다시 액체배지 200 ml에서 대량배양하여 실험에 사용하였다.

2.3. 응집제에 의한 *M. aeruginosa* 제거

응집제에 의한 *M. aeruginosa*의 침전제어 효과를 비교하기 위해서 먼저 순수배양한 *M. aeruginosa* 배양액 200 ml를 300 ml 용량의 BOD병에 각각 분

주한 후, 응집제 종류별로 첨가하여 30°C, 40 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ 광 조건으로 정치배양하면서 1시간 및 24 시간 후에 상층 90 ml 및 하층 90 ml(침전부분 20 ml 제외) 부위의 시료를 각각 취한 후, 각각을 잘 흔들어서 1 ml당 세포수를 조사하였다. 또한 현장에서 채취한 *M. aeruginosa*도 같은 조건으로 배양하여 실험하였다.

본 실험에 사용된 응집제 Ceramic-Zeolite 4종의 원소함량은 Table 1과 같다. Ceramic-Zeolite는 사암의 일종인 암석분말(D)과 석분(Co)을 원료로 하여 반응시킨 물질이다. 제조 방법은 먼저 사암분말과 석분을 0.1mm이하로 파쇄하여 무게비로 각각 1:1, 3:7, 7:3, 석분 100%로 혼합하여 성형이 가능할 정도로 물을 첨가하여 10mm 구형으로 성형을 한다. 이를 다시 150~300°C 사이에서 5시간 이상 건조한 후 700~800°C에서 8시간 소성을 시킨다. 소성된 Ceramic-Zeolite는 다시 0.1mm이하로 파쇄하여 응집제 실험에 사용하였다. 본 제조 방법에 의하여 합성된 Ceramic-Zeolite의 물성 및 중금속 실험결과는 Table 2와 같다.

Table 1. Relative content (%) of elements in the coagulant Ceramic-Zeolite types

Parameter	DCo 1:1	DCo 3:7	DCo 7:3	Co 100
O	56.71	58.00	58.78	73.88
Na	1.56	0.81	1.89	0.16
Mg	2.01	1.71	1.95	0.22
Al	4.85	3.51	4.85	0.15
Si	15.23	10.87	14.81	0.37
P	0.03	0.73	0.72	0.03
K	0.70	1.49	0.84	0.33
Ca	17.53	22.86	15.01	24.86
Ti	0.00	0.00	0.06	0.00
Fe	1.01	0.85	1.14	0.00

Table 2. Specification of Ceramic-Zeolite type

Item	DCo 1:1	DCo 3:7	DCo 7:3	Co 100
Specific gravity	2.37	2.48	2.41	2.50
As(mg/ℓ)	0.01	0.02	0.01	0.01
Pb(mg/ℓ)	0.2	0.2	0.1	0.1
Cd(mg/ℓ)	0.1	0.2	0.2	0.1
Cr(mg/ℓ)	0.3	0.7	0.5	0.2
Hg(mg/ℓ)	0.01	0.01	0.02	0.01

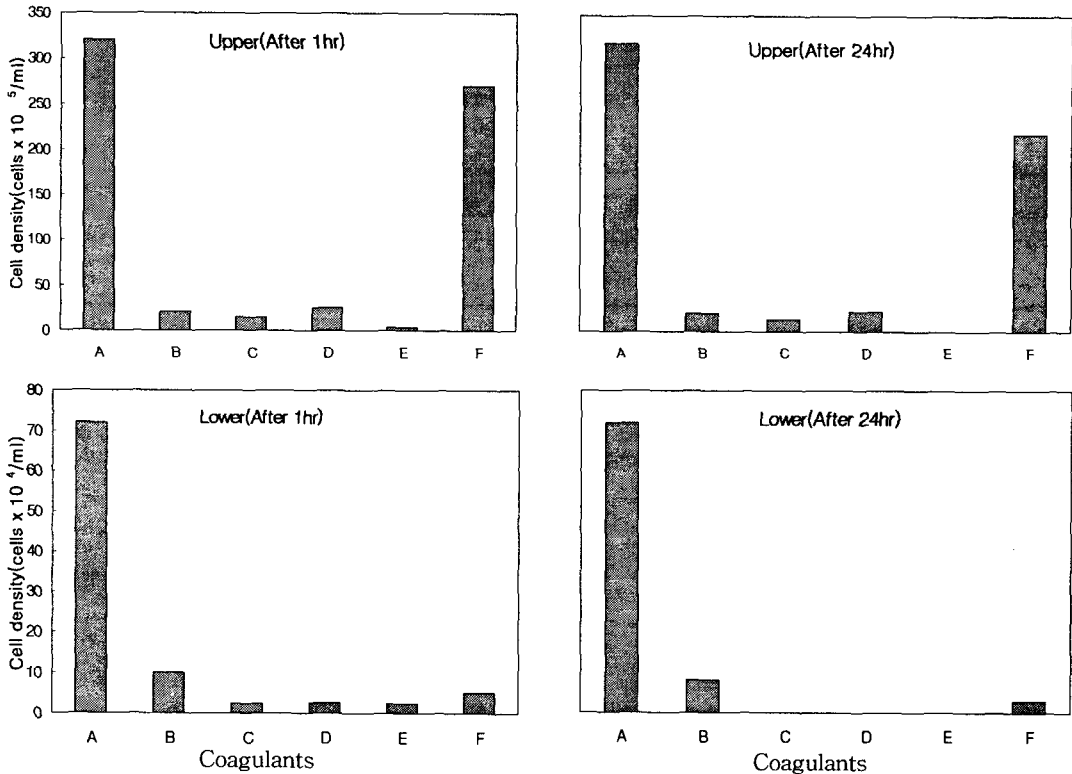


Fig. 1. Effect of Ceramic-Zeolite (1.5 mg/l) and Yellow loess (10 mg/l) on the removal of the axenic cultured *M. aeruginosa*. Ceramic-Zeolite (1.5 mg/l) and Yellow loess (10 mg/l) were added to 200ml of cell culture. Values are expressed as average from four measurements during March, 1998.

A; Control, B; DCo→1:1, C; DCo→3:7, D; DCo→7:3, E; Co→100, F; Yellow loess

3. 결과 및 고찰

3.1. 수질변화

시료를 채수한 시점의 물금 지역에 대한 이화학적 조사(4회)를 실시한 결과, 대부분 오염정도가 높은 경향을 보였다. 수온은 평균 25.2 °C, pH는 8.6의 분포를 보였고, BOD는 4.7 mg/l, NH₃-N는 0.07 mg/l 범위를 보였는데 이는 1996년 7월부터 1997년 2월까지 조사한 BOD와 NH₃-N 농도인 2.6~10.1 mg/l와 0.02~0.75 mg/l보다는 다소 낮지만, 전반적으로 수질인자는 남조류의 번성에 영향을 받은 것으로 나타났다⁴⁾. 그리고 엽록소 a 농도는 평균 87 μg/l로 부영양화 정도가 어느 정도 진행되었음을 보여 주었다. 또한 조류분포를 조사한 결과 우점종은 *M. aeruginosa*로 약 97%에 이르렀고, 그 외 *Anabena*, *Oscillatoria* 등이 드물게 관찰되었다.

3.2. 무균분리 *M. aeruginosa*의 응집제에 의한 제거 효과

무균적으로 분리한 *M. aeruginosa*를 30 °C, 40

μmol m⁻² s⁻¹, 70 rpm 조건으로 전배양한 후에 CB 액체배지(200ml)에 약 7x10⁴ cell/ml 농도로 접종시킨 후 우선 Ceramic-Zeolite 응집제 4종을 0.15 및 1.5 mg/l 농도로 각각 첨가하여 1시간 및 24시간 후의 상층과 하층의 응집되지 않고 남아있는 세포수를 비교하였다(Fig. 1). 0.15 mg/l 농도 투입 1시간 후에는 거의 변화가 없었으며, 24시간 후에도 급격한 감소는 일어나지 않아 0.15 mg/l 농도에서는 응집효과가 없는 것으로 나타났다. 그러나 10배 증가시킨 1.5 mg/l 농도에서는 세포가 응집제와 반응하여 침강하는 뚜렷한 변화가 나타났다(Fig. 1).

DCo 1:1의 상층 경우 1시간 및 24시간 후 모두 96.4%의 제거효율을 보여 1시간이면 어느 정도 제거효과를 볼 수 있는 것으로 나타났으나, 하층의 경우에는 22.2% 제거효율을 보여 효과가 없는 것으로 나타났다. DCo 3:7의 상층도 DCo 1:1과 같은 경향을 보였으나 DCo 1:1보다는 제거효율이 높았으며(98.8% 제거효율), 저층의 경우는 24시간 후에는 세포수가 100%의 제거효율을 보였다. DCo 7:3

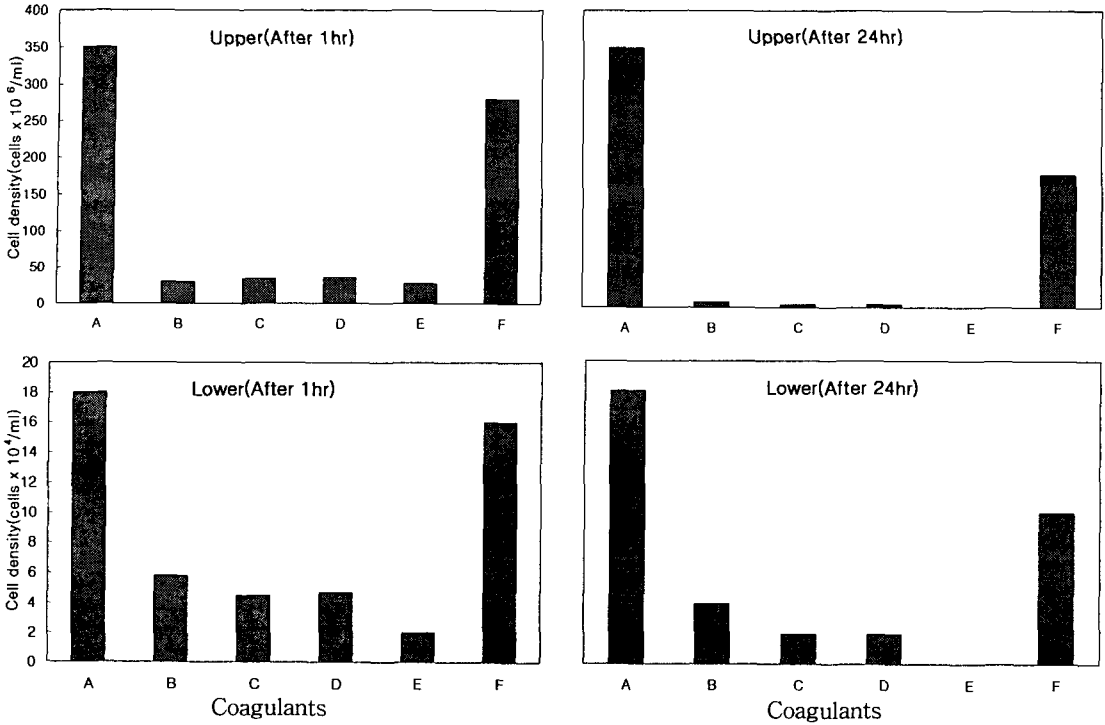


Fig. 2. Effect of Ceramic-Zeolite (1.5 mg/l) and Yellow loess (10 mg/l) on the removal of the field-collected *M. aeruginosa* were added to 200ml of water sample. Values are expressed as average from three measurements during July, 1999.

A; Control, B; DCo→1:1, C; DCo→3:7, D; DCo→7:3, E; Co→100, F; Yellow loess.

의 상층은 1시간 후에는 95.2%, 24시간 후에는 96.4%의 제거효율을 보여 DCo 3:7보다는 제거효율이 낮으나, 저층의 경우 24시간 후에는 100% 제거되는 것으로 나타났다. 그리고 Co 100의 경우 상층에서는 1시간 후, 저층에서는 24시간 후에 세포수가 100% 제거되어 가장 효과가 있었다.

따라서 응집제에 의한 *M. aeruginosa*의 제거효과는 Co 100, DCo 3:7, DCo 7:3, DCo 1:1 순으로 나타나 향후 Co 100 구성성분과 *M. aeruginosa* 응집제거와의 관계에 관한 보다 구체적인 조사가 이루어져야 할 것으로 생각되어진다.

그리고 현재 바다 적조 제어에 가장 많이 사용하고 있는 황토를 무균적으로 분리한 *M. aeruginosa*를 전배양한 후에 CB 배지에 동일한 세포수로 접종시킨 후 각각 1 mg/l, 10 mg/l 농도로 첨가하여 1시간 및 24시간 경과한 후의 세포수를 관찰한 결과 10 mg/l 농도에서도 제거효율이 낮아서(상층, 하층의 경우 24시간 후에 각각 76.4, 70.7% 제거) 투입된 농도에 비해 제어효과는 Co 100 보다 적은 것으로 나타났다(Fig. 1).

3.3. 현장채취 *M. aeruginosa*의 응집제에 의한 제거 효과

무균적으로 분리한 *M. aeruginosa*를 이용한 응집제 및 황토의 실내 실험결과를 근거로 하여 현장에 적용시켜 보았다. 1999년 7월 수화를 형성한 서낙동강 녹산 지점에서 3회 채수한 시료를 대상으로 실시하였는데, 이때의 조류 우점종은 *M. aeruginosa* (92%), *M. ichtyoblabe* (5%), *M. viridis* (3%)가 혼재해 있었다. 엽록소 a 농도는 각각 987 µg/l (1회), 584 µg/l (2회), 265 µg/l (3회)로 낙동강 본류인 물금보다 부영양화가 매우 심각함을 알 수 있었다.

실험방법과 응집제 주입 농도는 *M. aeruginosa* 실내 실험과 동일한 조건으로 하여 1시간 및 24시간 후에 *M. aeruginosa* 세포수를 비교하였다. 실험결과 Fig. 2와 같이 Co 100이 현장에서도 다른 응집제들 및 황토보다 제거율이 높아 실내실험 결과와 비슷한 경향을 보였다.

4. 결 론

응집제에 의한 *Microcystis aeruginosa* 제어기법 개발을 위해 무균분리한 조류와 낙동강 하류지역에서 현장 채취한 *M. aeruginosa*을 대상으로 살조효과를 조사하였다. 응집제를 이용한 *M. aeruginosa* 제거실험에서 무균 분리 및 현장 채취한 경우 모두 Ceramic-Zeolite type Co 100의 1.5 mg/l 농도에서 24시간 이내에 모두 응집 침전 제거되었다. 그러나 적조가 발생하였을 때 가장 많이 사용되고 있는 황토의 경우 10 mg/l 농도에서도 제거효율이 낮아 투입된 농도에 비해 제어효과가 적은 것으로 나타났다. 따라서 Ceramic-Zeolite type Co 100이 이번 실험에서 가장 뛰어난 응집제임을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) 박원훈, 1991, 호수 만입부에서의 조류 대량 증식 제어기술 개발, 과학기술처 보고서, 45-46.
- 2) Cho, K.S., B.C. Kim, W.M. Heo and S.J. Cho, 1989, The succession of phytoplankton in Lake Soyang, *Kor. J. Lim.*, 22, 179-189.
- 3) 박혜경, 1998, 한국산 남조류 *Microcystis* spp.의 생리·생태적 연구, 경북대학교 박사학위논문.
- 4) 박흥기, 정중문, 박재림, 홍용기, 1999, 낙동강 하류에서 식물플랑크톤과 수질변화와의 관계, *한국환경과학회지*, 8, 101-106.
- 5) Roma, K.R., 1985, Controlling algae in water supply impoundments, *J. AWWA*, 77, 41-43.
- 6) Minear, R.A., and G.L. Amy, 1995, *Disinfection By-Products in Water Treatment*, Lewis Publishers.
- 7) Barrett, P.R.F., J.C. Curnow and J.W. Littlejohn, 1996, The control of diatom and cyanobacterial blooms in reservoirs using barely straw, *Hydrobiologia*, 340, 307-311.
- 8) 박혜경, 정원화, 이수형, 권오상, 1996, Copper-Citrate 투여시기에 따른 조류 증식 억제효과, *대한환경공학회지*, 18, 25-31.
- 9) 김응호, 강선균, 1993, 남조류 *Microcystis aeruginosa*의 증식에 미치는 중금속의 영향. *한국수질보전학회지*, 9, 193-200.
- 10) 임병진, 정원화, 변명섭, 전선옥, 2000, 식물체를 이용한 조류증식 억제효과. *한국육수학회지*, 33, 136-144.
- 11) Shirai, M., A. Ohtake, T. Sano, S. Matsumoto, T. Sakamoto, A. Sato, and T. Aida, K.I. Harada, T. Shimada, M. Suzuki, and M. Nakano, 1991, Toxicity and toxins of natural blooms and isolated strains of *Microcystis* spp. (cyanobacteria) and improved procedure for purification of cultures, *Appl. Environ. Microbiol.*, 57, 1241-1245.