

과산화수소를 이용한 담수 조류의 제어 Control of Freshwater Algae with Hydrogen Peroxide

전세진^{1,*} · 고광범² · 송연민³

Jun, Se-jin^{1,*} · Ko, Gwang-beom² · Song, Yun-min³

1 대원과학대학 환경공업과

2 한양대학교 토목환경공학과

3 인하대학교 환경공학과

(2004년 10월 6일 논문접수 ; 2004년 12월 1일 최종수정논문채택)

Abstract

The purpose of this study is to propose a method of controlling freshwater algae which grows abundantly and forms water bloom in the eutrophic water body with H_2O_2 . Both laboratory and field methodologies were used.

For the laboratory test H_2O_2 was injected into the different growth phases of incubated *Microcystis aeruginosa* and the resulting algae growth control rate was examined. For the field test, H_2O_2 was dispersed into a lake. Lake water quality was evaluated using a pre-test and post-test analysis of chlorophyll-a, luminance, transmittance, etc., which allowed a comparative evaluation of water quality change.

From the experimental results, the growth of algae can be controlled with the small amount of 1mg/L of H_2O_2 at the lag phase of growth. The field test results show that the green colour of lake water was removed completely by the reduction of chlorophyll-a and improved transmittance, luminance, TKN, TP, TOC and SS. These indicators of water quality were improved significantly after H_2O_2 injection.

Toxicity test results using the lake fish show no evidence of detrimental effect of H_2O_2 up to 15mg/L. The results of EC_{50} with *P. phosphoreum* show that the toxicity of H_2O_2 was negligible compared to copper which was commonly used for algae control.

Key words: algae control, H_2O_2 , toxicity test

주제어: 조류 제어, 과산화수소, 독성 실험

*Corresponding author Tel: +82-43-649-3460, FAX : +82-43-649-3460, E-mail: junsj@mail.daewon.ac.kr (Jun, S.J.)

1. 서 론

최근 매년 여름이 되면 우리나라의 주요 취수원인 대청호, 팔당호, 낙동강 등의 수계에 남조류가 이상 번식하여 여러 가지 문제를 야기시키고 있다. 조류의 이상 번식은 수질의 맛과 냄새를 유발할 뿐만 아니라 정수처리에서의약품 요구량을 증가시키고 여과지의 막힘 현상 및 응집, 침전의 방해를 일으켜 정수처리를 어렵게 한다. 현재까지 알려진 살조 방법으로는 구리화합물인 황산동($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)을 이용한 방법이 가장 경제적이고 효과적인 것으로 많이 알려져 있다(박해경 등, 1996; 한국건설기술연구원, 1989). 그러나 구리의 독성에 의해 어류가 폐사하는 등의 생태계에 미치는 영향이 우려되어 널리 사용되지 못하고 있는 실정이다. 조류가 이상 번식한 경우 현재까지는 수돗물 악취제거를 위해 활성탄을 이용하는 방법, 조류의 유입을 방지하기 위해 취수원 부근에 오일펜스를 설치하는 방법, 황산알루미늄의 투입량을 증대시키는 방법, 오존, UV 등을 이용한 방법 등이 이용 또는 연구되고 있으나 조류제거를 위한 근본적인 대책은 아직 없는 실정이다. 이와 같이 사회적인 문제로 대두되고 있는 취수원의 조류제거를 위하여 생태계에 미치는 영향이 없는 안전하고 효과적인 조류제거 방법의 개발이 요구되고 있다. 본 연구에서는 조류의 대량 발생을 억제하기 위한 방지대책으로, 분해시 물과 산소로 되어(Eilbeck, 1987) 2차 공해의 문제가 없는 과산화수소를 이용하여 담수의 조류를 제어하는 방법을 제안하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 조류 배양

본 연구에서는 우리나라 호수의 수화 발생시 주로 문제를 일으키는 것으로 알려진 남조류인 *Microcystis aeruginosa*(이하 *Microcystis*)를 실험실에서 계대배양하면서 제어 실험을 수행하였다. 먼저 남조류용 배지인 CB 배지(Watanabe, 1989)를 조제하여 1N NaOH로 pH를 9.0으로 조정한 후 300mL와 500mL flask에 각각 100mL와 200mL씩을 넣고 고압멸균기에서 멸균하였다. 멸균이 끝난 배지에 조류를 각각 2mL, 4mL,

Table 1. Constituents of CB medium

Constituents	Amount
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	15.00mg
KNO_3	10.00mg
$\beta\text{-Na}_2$ glycerophosphate	5.00mg
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4.00mg
Vitamin B_{12}	0.01 μg
Biotin	0.01 μg
Thiamine HCl	1.00 μg
P IV metals	0.30mL
Bicine	50.00mg
Distilled water	99.70mL

Table 2. Constituents of P IV metals

Constituents	Amount
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	19.60mg
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3.60mg
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2.20mg
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.40mg
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.25mg
$\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100.00mg
Distilled water	100.00mL

씩 접종한 후 인큐베이터(incubator)에서 온도 25~27°C, 조도 1,500~2,000Lux, 그리고 24시간 연속조사의 조건으로 배양하여 실험에 사용하였다. 본 연구에서 사용한 CB 배지의 조성은 Table 1과 Table 2에 나타내었다.

2.2. 분석

조류의 증식량을 정량적으로 분석하기 위한 chlorophyll-a와 함께 과산화수소, 수온, pH, SS, TP, TKN, Transmittance, DO, TOC 등을 분석하였다. 분석 방법은 Table 3에 나타난 바와 같이 주로 Standard methods(Eaton, 1995)와 수질오염공정시험방법(Jun, 2000)을 사용하였다. 현장 실험에서는 과산화수소 처리전과 처리후 호수의 수질 변화 및 색 변화를 조사하였다. 호수 색의 변화는 시료를 GF/C 여과지로 여과한 여과지의 색을 색도계(Chromameter)로 분석하여 비교하였다. 이 때 시료는 호수의 동, 서, 남, 북에서 채취한 시료를 동일량으로 혼합하여 사용하였다.

Table 3. Analytical methods

Items	Methods and instruments
Temp.	Mercury-filled Cecius thermometer marked for every 1°C
pH	pH meter (Coming, 240)
DO	DO meter (YSI, 5100)
H ₂ O ₂	Iodometric method
Transmittance	Standard methods (Hach, DR-4000)
Chlorophyll-a	Standard methods (Shimadzu, UV-260)
TKN	Standard methods
TP	Ascorbic acid method
SS	Standard methods
Color	Chroma-meter (CR-200, Minolta)
TOC	TOC Analyzer (Shimadzu, TOC-5000A)

2.3. 조류제어 실험

조류제어 실험은 실험실에서 배양한 조류에 대한 lab. 실험과 현장 호수에 대한 실험을 수행하였다. Lab. 실험은 배양 초기 단계인 조류에 대한 실험과 3~5일 간 배양하여 증식이 활발한 즉, 대수성장단계로 판단되는 시료에 대해 과산화수소 주입량을 변화시켜 조류 제어 효과를 분석하였다.

현장 실험으로는 조류가 많이 증식된 호수를 선정하여 현장 실험을 수행하였다. 본 실험을 위해 선정된 호수는 원형에 가까운 형태로 직경 약 33m, 평균 수심 1m(최고 1.2m, 최저 0.9m), 전체 수량 약 900m³으로 조사되었고, 호수의 물은 지하수가 대부분을 차지하며 일부 주변의 지표수 및 우수로 구성되어 있다. 우수 등으로 수량이 늘어날 경우 호수 상부에 설치된 관을 통해 물이 조금씩 월류하도록 되어

있어 호수내 물의 체류시간이 매우 긴 정체 호수의 특징을 가지고 있다. 실험 기간은 약 1개월이었으며 실험 기간 중 호수의 수온은 25~30°C이었다. 호수에서 물의 긴 체류시간과 온도 등은 조류의 성장에 적합한 조건으로 판단되었다. 과산화수소는 시약용(동양화학 제품, 30%)을 사용하였으며 물과 과산화수소와의 비중(WTI, 1998)을 고려하여 살포시 혼합이 용이하도록 호수의 물로 과산화수소를 희석하여 약 5%의 농도로 만들어 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 성장 초기의 조류 및 대수성장단계의 조류 제어 lab. 실험

증식 초기 단계인 *Microcystis* 함유 시료에 과산화수소 0~10mg/L 농도로 주입하여 시간 경과에 따른 조류의 증식량 변화를 실험하였다. Fig. 1과 같이 과산화수소를 주입하지 않은 대조군의 chlorophyll-a 농도는 초기 70mg/m³에서 배양시간이 경과함에 따라 점차 증가하는 경향을 보여 배양 7일 경과후에는 약 6배 이상으로 증식되었다. 반면, 과산화수소를 주입한 경우 배양 5일 경과 후 chlorophyll-a 농도는 5mg/m³ 이하를 나타내어 조류가 거의 증식하지 못함을 알 수 있었다. 즉, 조류의 성장 초기에는 1mg/L의 적은 과산화수소 농도로도 조류의 제어가 가능한 것으로 판단되었다.

*Microcystis*를 배양하면서 증식을 관찰한 결과 대수 증식으로 판단되는 시점에서 과산화수소를 주입하고,

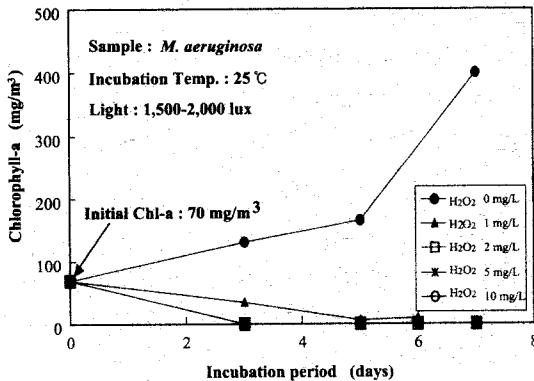


Fig. 1. Effect of H₂O₂ dosage on the growth of *M. aeruginosa* (early phase of growth).

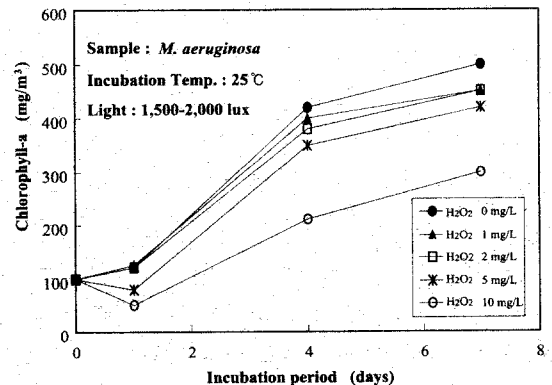


Fig. 2. Effect of H₂O₂ dosage on the growth of *M. aeruginosa* (log phase of growth).

시간경과에 따른 chlorophyll-a를 분석하였다. 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2의 실험 결과를 살펴보면, 과산화수소 주입농도 5~10mg/L에서 1일 경과 후 조류의 증식량은 감소하였으나 배양기간의 경과에 따라 과산화수소의 주입농도와는 관계없이 모두 chlorophyll-a 농도가 증가하는 경향을 나타내었다. 과산화수소를 주입한 경우 조류의 최대 증식량은 대조구에 비해 상대적으로 낮은 값을 나타내었으나 조류의 완전한 제어는 어려운 것으로 판단되었다. 이상의 실험 결과로부터 조류 발생 초기 단계에서 과산화수소를 주입하는 것이 보다 효과적인 조류제어 방법임을 알 수 있었다.

3.2. 현장 실험

현장의 호수를 대상으로 조류제어 실험을 수행한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 과산화수소를 1회 살포한 경우 1일 경과 후에는 어느 정도 조류의 증식이 제어되었으나 시간이 경과함에 따라 조류가 재증식되고 있음을 알 수 있었다. 이는 앞서 전술한 Fig. 2의 실험 결과와 유사한 것으로 볼 수 있었다. 반면, 과산화수소를 매일 10mg/L씩 연속 살포한 경우 조류의 농도는 어느 정도 감소된 수준에서 다시 증식되지 않고 일정한 수준으로 유지되고 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 호수의 조류가 증식이 활발한 즉, 대수증식기의 상태이기 때문인 것으로 볼 수 있으며 이를 제어하기 위해서는 과산화수소를 연속적으로 살포해야 함을 알 수 있다. 그러므로 경제적으로 조류를 제어하기 위해서는 조류 발생 초기단계에 과산화수소를 살포하는 것이 바람직하다고 말할 수 있다.

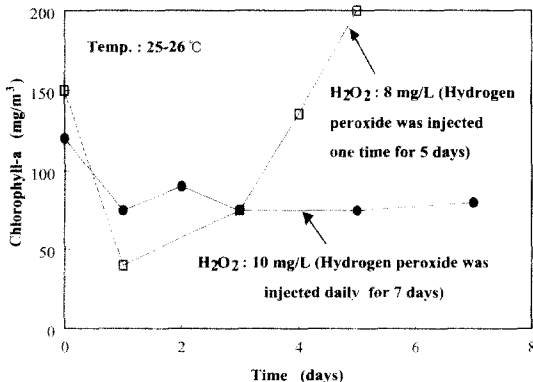


Fig. 3. Control of algae with hydrogen peroxide (field test).

3.3. 과산화수소 살포 전·후 호수의 수질 변화

과산화수소 살포 1일 경과 후의 수질을 분석하여 Table 4에 나타내었다. Chlorophyll-a 농도의 감소와 함께 SS, TOC, TP 및 TKN 등의 감소도 관찰되어 조류제어 효과와 더불어 부수적인 수질 개선의 효과도 있음을 알 수 있었다. Table 5는 과산화수소 살포 전후의 호수 색의 변화를 분석하여 나타낸 것이다. 과산화수소 살포 전, 호수의 물은 색상(hue)이 1.9GY(green and yellow)에서 살포 후 6.5Y(yellow)로, 명도는 7.4에서 8.1로 바뀌었다. 그러므로 과산화수소 살포 전과 비교해 과산화수소 살포 후 호수는 조류의 일반적인 색깔인 녹색이 사라지고 명도는 약간 밝게 변화되었음을 알 수 있었다.

3.4. 과산화수소의 분해속도 실험

호수에 과산화수소를 살포할 경우 과산화수소의 분해속도를 확인하기 위하여 호수의 시료를 일정량 분취한 후 과산화수소를 2~10mg/L의 농도로 주입하고 경과 시간에 따라 잔존 과산화수소의 농도를 분석하였다. 이 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 과산화수소의 주입농도

Table 4. Comparison of lake water quality according to H₂O₂ treatment

Items	Before treatment	After treatment
Chlorophyll-a (mg/m ³)	150.00	30.00
SS (mg/L)	16.00	13.00
TOC (mg/L)	6.10	1.60
Temp. (°C)	29.50	28.50
pH (-)	9.00	8.20
TP (mg/L)	0.16	0.12
TKN (mg/L)	1.06	0.35
Transmittance (%)	84.00	89.00
DO (mg/L)	11.00	10.40

Table 5. Comparison of lake water color according to H₂O₂ treatment

Items ¹⁾	Before treatment	After treatment
Color(hue)	1.9GY (Green and Yellow)	6.5Y (Yellow)
Luminance	7.4	8.1

¹⁾ Expressed in Munsell notation.

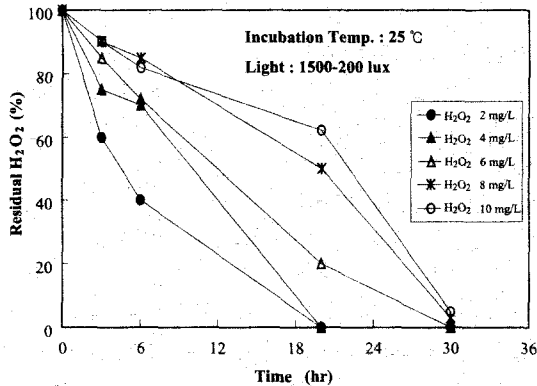


Fig. 4. Degradation rate of H₂O₂ according to time.

가 가장 낮은 2mg/L에서는 6시간이 경과한 후의 잔존 과산화수소가 40%인 반면에 농도가 가장 높은 10mg/L에서는 6시간 경과 후의 잔존 과산화수소가 82%로 약 2배 정도의 늦은 분해속도를 보였다. 결과적으로 과산화수소의 주입농도가 낮을수록 과산화수소의 분해가 빨리 일어나는 것으로 나타났다. 주입농도에 따라 약간씩 차이는 있으나 대부분 20~30시간 내에 주입한 과산화수소가 완전히 분해되는 것을 알 수 있었다.

3.5. 현장 호수의 어류에 대한 과산화수소 독성 실험

호수에 과산화수소를 살포할 경우 어류에 미치는 영향을 확인하고자 현장 호수에 서식하고 있는 피라미를 대상으로 과산화수소 주입시의 어류의 상태 및 사망 어체수를 실험하였다. 실험에 사용한 어류 10마리에 대한 평균 중량은 0.11g, 체장은 2.5cm였으며, 실험은 1L 크기의 용기에 피라미 12마리씩을 각각 넣고 과산화수소를 농도별로 첨가하여 시간 경과에 따

른 사망 어체수를 조사하였다.

Table 6에서 보는 바와 같이 8일 경과후 과산화수소를 주입하지 않은 대조구에서는 1마리의 어류가 사망하였으나, 과산화수소를 5~15mg/L의 농도로 주입한 시료의 경우에는 사망 어체가 관찰되지 않았다. 따라서 과산화수소 농도 15mg/L까지는 어체에 미치는 영향이 없는 것으로 판단되었다.

3.6. 형광성 박테리아에 의한 과산화수소 독성 실험

본 연구에서는 조류의 대량 발생을 억제하기 위한 방지대책으로 기존의 살조 방법인 황산동을 대신하여 2차 공해가 없는 과산화수소를 사용하여 실험한 결과를 앞 절들에 나타내었다. 본 절에서는 과산화수소가 물속의 생태계에 어느 정도의 독성을 나타내는 지를 조사하기 위한 스크린 테스트(screening test)로 형광성 박테리아인 *Photobacterium phosphoreum*(이하 *P. phosphoreum*)을 이용하여 독성 실험을 수행하였다. 독성 실험은 Microtox Model 500 Toxicity Analyzer (AZUR Corp., Carlsbad, California, USA)를 사용하여 측정하였다. 과산화수소의 *P. phosphoreum*에 대한 5min-EC₅₀, 15min-EC₅₀을 Fig. 5에 나타내었으며, 이와 비교하기 위하여 중금속의 *P. phosphoreum*에 대한 5min-EC₅₀, 15min-EC₅₀을 Table 7(하헌중, 1995)에 나타내었다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 과산화수소의 *P. phosphoreum*에 대한 5min-EC₅₀은 827.38ppm이고, 15min-EC₅₀은 416.84ppm으로 측정되었다. 이는 기존의 살조를 위해 사용된 구리의 *P. phosphoreum*에 대한 5min-EC₅₀이 0.47ppm, 15min-EC₅₀이 0.22ppm인 것과 비교해 훨씬 높은 수치임을 알 수 있었다.

Table 6. Results of toxicity tests with fishes¹⁾

Time (days)	Number of dead fishes / Number of fishes ²⁾			
	H ₂ O ₂ : 0mg/L	H ₂ O ₂ : 5mg/L	H ₂ O ₂ : 10mg/L	H ₂ O ₂ : 15mg/L
2	0/12	0/12	0/12	0/12
4	0/12	0/12	0/12	0/12
6	0/12	0/12	0/12	0/12
8	1/12	0/12	0/12	0/12

¹⁾ Test conditions: Temp. = 25-25.5°C, pH = 8.5

²⁾ Tested fishes from the lake.

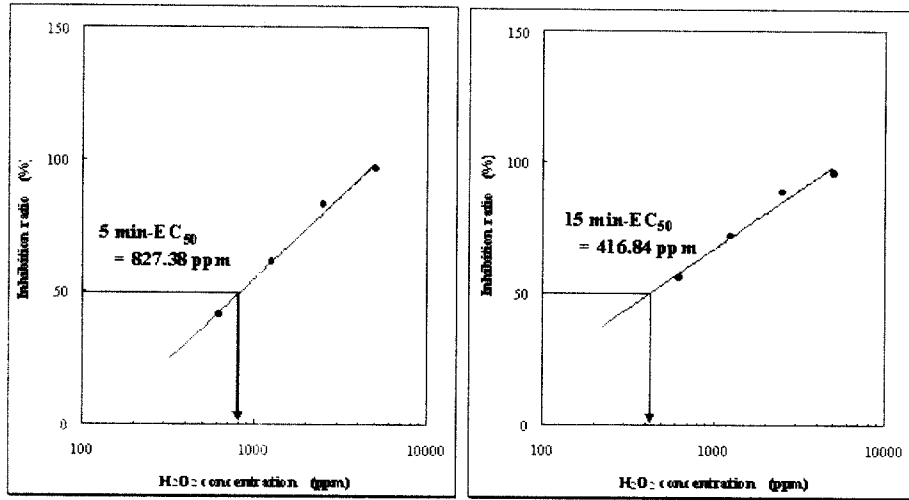


Fig. 5. Inhibition rates of H₂O₂ at different H₂O₂ concentrations and estimation of EC₅₀.

Table 7. EC₅₀ value of *P. Phosphoreum*

Metal	5min-EC ₅₀ (ppm)	15min-EC ₅₀ (ppm)
Cu	0.47	0.22
Hg	0.08	0.11
Cr	30.12	15.08
Ni	1.50	1.05
Al	1.10	1.01
Mn	4.98	2.62
As	65.74	28.90
Sn	0.09	0.05
Pb	0.13	0.17
Cd	0.38	0.32
Fe	1.89	1.25

4. 결 론

조류의 대량 발생을 억제하기 위한 방지대책으로 2차 공해가 없는 과산화수소를 사용하여 실험실에서 계대배양한 *Microcystis aeruginosa*를 대상으로 한 lab. 실험과 현장 시료를 대상으로 한 조류제어 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 실험실에서 계대배양한 *Microcystis aeruginosa*를 대상으로 조류의 증식단계에 따른 조류제어 실험 결과 유도기에서는 과산화수소 1mg/L의 주입으로 조류가 완전히 제거되었다. 반면에 대수성장기의 경우 과산화수소 10mg/L의 주입으로도 조류가 완전히 제거

되지 않음을 알 수 있었다. 이 경우 과산화수소를 약 20mg/L 이상의 농도로 주입시 조류제거는 가능하나 경제성이 떨어지는 것으로 생각된다.

(2) 과산화수소를 현장에 직접 살포한 경우의 조류 제어 실험 결과 조류의 Chlorophyll-a 농도가 높을수록 그 효과가 지속적이지 못하여 연속살포 방법이 필요하며, 이 경우에도 조류의 최대 증식량을 늦추는 효과는 있지만 조류의 완전제어는 어려운 것으로 판단되었다. 그러므로 실험실 실험의 결과와 같이 조류 성장 초기에 제어하는 것이 중요한 것으로 판단된다.

(3) 과산화수소를 이용한 조류제어시 약품은 불과 과산화수소와의 비중을 고려하여 약 5% 농도로 희석 사용함이 혼합을 위해 가장 알맞은 농도로 판단되었다.

(4) 조류제어를 위한 약품 살포시 조류의 제어 효과와 함께 색도, 명도, SS, TOC, TKN, 투시도 등의 수질도 개선되는 효과를 나타내었다.

(5) 과산화수소에 대한 어독성 및 형광박테리아인 *P. phosphoreum*의 독성 실험 결과, 살조를 위한 처리 조건에서는 어류와 형광박테리아에게 독성을 나타내지 않아 본 방법의 현장 적용 가능성을 확인할 수 있었다.

참고문헌

- 박혜경, 정원화, 이수형, 권오상 (1996) Copper-Citrate 투여시기에 따른 조류증식억제 효과, *대한환경공학회지*, **18**(1), pp. 25-31.
- 하현중 (1995) 물벼룩과 형광성 박테리아를 이용한 금속의 독성평가, 인하대 석사학위논문, pp. 34-48.
- 한국건설기술연구원 (1989) 상수수질 향상을 위한 효과적인 조류제어에 관한 연구, 한국건설기술연구원 연구보고서.
- Eaton, A. D. et al. (1995) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, APHA, AWWA and WPCF, 16th ed.
- Eilbeck, W. J. and Mattock, G. (1987) *Chemical Process in Wastewater Treatment*, Ellis Horwood Ltd., New York, NY, pp. 139-152.
- Jun, S. J. (1996) 펜턴 산화법과 철-촉매 공기 산화법을 이용한 NO₂ 함유 매립지 침출수 처리, *대한환경공학회지*, **18**(12), pp. 1455-1465.
- Jun, S. J. (2000) 수질오염공정시험방법주해, 도서출판동화기술, pp. 315-317.
- Watanabe, M. M. and Kasai, F. (1989) *NIES collection list of strains*, 2nd ed., pp. 31-36.
- Waste Treatment Information (1998) E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, DE, pp. 1-2.