

녹조현상 원인조류들의 염소처리에 의한 소독부산물 생성 및 microcystins 유출

박혜경[†] · 서용찬^{*} · 조일형 · 박병황^{*}

국립환경과학원 한강물환경연구소

^{*}상지대학교 환경공학과

Effect of Chlorination on Disinfection Byproducts Production and Release of Microcystins from Bloom-forming Algae

Hae-Kyung Park[†] · Yong-Chan Seo^{*} · Il-Hyung Cho · Byung-Hwang Park^{*}

Han river Environmental Research Laboratory, National Institute of Environment Research

^{*}Department of Environment Engineering, Sangji University

(Received 22 December 2005, Accepted 2 March 2006)

Abstract

The effect of chlorination on disinfection byproducts (DBPs) production from bloom-forming freshwater algae including 7 strains of cyanobacteria and 6 strains of diatoms was investigated. The release and degradation of hepatotoxin (microcystins) by the chlorination on *Microcystis* under differential condition of the chlorination time and dose were also investigated. The disinfection byproducts formation potentials (DBPFP) of cyanobacterial species and diatoms were ranged from 0.017 to 0.070 $\mu\text{mol DBPs/mg C}$ and from 0.129 to 0.708 $\mu\text{mol DBPs/mg C}$ respectively. Among three major groups of DBPs, haloacetonitrils (HANs) was major product in most test strains except *Aphanizomenon* sp. and *Oscillatoria* sp. Haloacetic acids (HAAs) was less than 5 % of total DBPs. Chloroform and dichloroacetonitril (DCAN) were dominant compounds in trihalomethanes (THMs) and HANs respectively. After 4 hours chlorination of toxic *Microcystis aeruginosa* under the dose range of 0.5 to 10 mg Cl_2/L , the concentration of intracellular microcystins decreased, but dissolved dissolved microcystins concentration increased with the treatment of more than 3 mg Cl_2/L . However the total amount of microcystins was almost constant even at 10 mg Cl_2/L of chlorination. To conclude, our results indicate that the chlorination causes algal cell lysis and release of intracellular microcystins in the intact form to surrounding waters.

keywords : Bloom-forming algae, Disinfection byproducts, Haloacetonitriles, Microcystins

1. 서론

우리나라 용수원의 90% 이상을 차지하고 있는 호소나 하천 등의 지표수는 유역으로부터의 오염물질 부하의 증가로 수중 유기물 및 영양염류의 농도가 높아지는 부영양화가 심화되고 있으며 이에 따라 수체 내 1차생산자인 미세조류들이 특정시기에 대량 번식하여 수체를 착색시키는 녹조현상이 빈번히 발생되고 있다(박 등, 1992, 2003; 금강수질검사소, 2000; 낙동강물환경연구소, 2004).

부영양화된 수역에서 조류의 과다한 증식은 이미 여러 가지 수질문제로 나타나고 있으며 그 중에서도 가장 민감하고 중요한 피해는 수돗물을 생산하는 정수처리장에서의 조류에 의한 처리장해현상이라고 할 수 있다. 조류가 대량 번식한 물을 상수원으로 이용할 경우 조류에 의한 응집침전장해, 여과지 폐쇄, 조류기원성 유해물질로 인한 처리수질의 저하 및 보건학상 안전성 위협(Carmichael, 1994), 수

중 유기물농도의 증가로 인한 소독부산물의 증가(Oliver et al., 1980) 등 정수처리에 많은 문제를 유발한다.

염소소독은 오래 전부터 정수처리과정에서 수인성 전염병예방을 위해 최종처리수에 대해 실시되던 방법이지만, 최근 들어 원수의 오염이 심화되면서 염소소독이 과다하게 이루어지고 있고, 정수처리효율증진을 위해 전염소처리, 중간염소처리 등이 도입되어 수돗물중의 소독제(disinfectants)로 인해 유발되는 소독부산물(disinfection byproducts: DBPs)의 오염에 대한 우려가 높아지고 있다.

가장 대표적인 소독제인 염소의 경우 수중 유기물과 반응하여 다양한 염소소독부산물을 생성하는 것이 밝혀져 왔고 그 중 trihalomethanes (THMs)은 동물실험을 통해 발암성이 입증되었으며(Weisburger, 1977) 염소 소독된 수돗물은 원수에 비해 돌연변이원성이 증가된다고 보고됨에 따라(Gorge, 1986) 이들 부산물이 포함된 수돗물의 섭취에 따른 건강피해에 대한 관심이 고조되고 있다.

최근에는 상수의 염소소독시 생성되는 DBPs에 대하여 THMs 뿐만 아니라 할로아세트산(haloacetic acids: HAAs), 할로아세트나이트릴류(haloacetonitrile: HANs) 및 할로케톤

[†] To whom correspondence should be addressed.
parkhk@me.go.kr

(haloketones: HKs)의 발생현황조사 및 생성능 평가에 대한 보고도 나오고 있다(Bull et al., 1985; Poon et al., 2003; Manuel et al., 2004).

한편 국내 수계에서 수온이 높은 시기인 초여름부터 가을까지 대량증식하여 녹조현상을 일으키는 조류는 *Microcystis* spp., *Anabaena* spp., *Aphanizomenon* spp. 등의 남조류로 이들 속중 몇 종은 남조류 독소인 microcystins을 생성하는 것으로 알려져 있다(박 등, 1996; Park et al., 1996, 1998).

Microcystins은 대표적인 남조류 독소로 인간이나 가축의 간에 독작용을 하는 간장독이며(Chorus et al., 1999) 7개의 아미노산으로 이루어진 환상 펩타이드로서 분자량 약 1000 정도의 미량유기물질이며 세포내에 존재하는 세포내 독소이다. 또한 microcystins의 만성독성으로 발암프로모터로서의 작용이 보고되고 있어(Nishiwaki-Matsushima et al., 1992) 1998년에 세계보건기구에서는 남조류 독소 중에서도 최초로 microcystin-LR에 대해 먹는물 가이드라인을 제정하였다(Chorus et al., 1999). Microcystins는 매우 안정한 화합물로서 일반적인 환경조건에서 쉽게 분해되지 않고 세포가 파괴될 경우 수중으로 용출되며, 응집, 침전, 여과 등의 일반적인 정수처리과정으로는 제거되지 않고, 오존산화, 활성탄 여과 등의 고도정수처리에 의해 제거되는 것으로 알려져 있다(Falconer et al., 1989; Himberg et al., 1989; Nicholson et al., 1994). 따라서 정수처리장에서 조류를 사멸, 제거하기 위해 염소나 황산동 등의 살조제를 사용할 경우 세포가 파괴되면서 수중으로 용출되어 오히려 제거가 어려워질 가능성이 있다(Jones et al., 1994).

본 연구에서는 국내 수계에서 정수장해를 유발하는 대표적인 조류인 규조류와 남조류를 대상으로 배양 조류에 대한 염소처리를 통해 각 조류종별 염소소독부산물 생성 특성을 조사하였고 또한 유독 남조류를 대상으로 염소처리 농도 및 처리시간에 따른 microcystins의 유출 및 분해를 조사하여 조류가 대량발생한 상수원수를 취수하는 정수처리장에서 전염소처리에 의해 유발될 수 있는 조류기원성 소독부산물 생성 및 독소 유출 가능성을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 대상 조류종

국내 수계에서 우점하는 규조류와 남조류의 대표적인 종을 대상으로 선정하였으며 대상 조류종의 일반적인 특성을 Table 1에 나타내었다. 모든 대상 조류종은 국내의 자연수계에서 분리되어 국립환경과학원 환경미생물종균관리센터에서 보존, 관리하고 있는 주(strains)로서 모두 단일조류주 상태(unialgal state)이다.

2.2. 염소소독부산물 생성잠재력조사

대상 조류주중에서 남조류주들은 CB 액체배지에서, 규조류주들은 M Chu No.10 액체배지(Watanabe et al., 1994a)에서 최대 증식할 때까지 배양한 후 정치시켜 남조류의 경우 표층에 뜬 조체를, 규조류의 경우 배양병의 바닥에 침전된 조체를 회수하여 NaHCO_3 (15 mg/L) 용액에 현탁하여 염소처리용 시료로 사용하였고 각 시료의 클로로필 a 농도, 용존유기탄소(DOC)를 측정하였다. 클로로필 a 농도의 분석은 Standard Methods 10200 H-2. Spectrophotometric determination 방법(APHA et al., 1992)에 준하여 분석하였으며, DOC는 시료를 GF/F로 여과한 후 TOC analyzer(Shimadzu TOC-VCTH)를 이용하여 측정하였다.

염소소독부산물 생성잠재력시험은 Standard Methods 5710 방법(APHA et al., 1992)에 준하여 실험하였다. 준비된 조류 시료를 pH 7.0으로 조정된 후 염소요구량(chlorine demand)을 먼저 측정하고 이에 해당되는 염소를 시료에 첨가하였다. 염소용액은 10% sodium hypochlorite (NaOCl)을 적정량 희석하여 사용하였다. 염소 투여 후 $25 \pm 2^\circ\text{C}$, 암조건에서 7일간 반응시킨 후 염소소독부산물을 측정하였다.

2.3. 염소소독부산물의 측정

소독부산물의 대상항목은 US EPA의 drinking water standards and health advisories에 규정하고 있는 THMs(4종), HAAs(6종), HANs(4종), HKs(4종), CH, CP 등 총 20종의 물질을 선정하였다(US EPA, 1997). 분석방법은 HAAs

Table 1. List of tested algal strains

Class.	No.	NIER No.	Scientific name	Location of isolation
Cyanobacteria	Cya-1	10016	<i>Anabaena macrospora</i>	Lake Paldang
	Cya-2	10044	<i>Aphanizomenon flos-aquae</i>	Nakdong River
	Cya-3	10039	<i>Microcystis aeruginosa</i>	Lake Paldang
	Cya-4	10069	<i>Microcystis aeruginosa</i>	Lake Chungju
	Cya-5	10020	<i>Microcystis viridis</i>	SeoNakdong River
	Cya-6	10029	<i>Microcystis novacekii</i>	Lake Youngsan
	Cya-7	10026	<i>Oscillatoria sancta</i>	Lake Daecheong
Diatoms	Dia-1	10068	<i>Asterionella formosa</i>	Lake Soyang
	Dia-2	10067	<i>Cyclotella</i> sp.	Lake Paldang
	Dia-3	10065	<i>Fragilaria</i> sp.	Lake Paldang
	Dia-4	10063	<i>Melosira varians</i>	Lake Paldang
	Dia-5	10061	<i>Synedra acus</i>	Lake Paldang
	Dia-6	10062	<i>Synedra ulna</i>	Lake Soyang

Table 2. The kinds and analytical methods of DBPs

Kinds	Compounds	Abbreviation	Formula	Method
Trihalomethane (THMs)	chloroform	CF	CHCl ₃	EPA 551.1
	bromodichloromethane	BDCM	CHBrCl ₂	EPA 551.1
	bromoform	BF	CHBr ₃	EPA 551.1
	dibromochloromethane	DBCm	CHBr ₂ Cl	EPA 551.1
Haloaceticacid (HAAs)	chloroacetic acid	MCAA	C ₂ H ₃ ClO ₂	EPA 552.1
	dichloroacetic acid	DCAA	C ₂ H ₂ Cl ₂ O ₂	EPA 552.1
	trichloroacetic acid	TCAA	C ₂ HClO ₂	EPA 552.1
	monobromoacetic acid	MBAA	C ₂ H ₃ ClO ₂	EPA 552.1
	bromochloroacetic acid	BCAA	C ₂ H ₃ ClO ₂	EPA 552.1
	dibromoacetic acid	DBAA	C ₂ H ₃ ClO ₂	EPA 552.1
Haloacetonitrile (HANs)	trichloroacetonitrile	TCAN	C ₂ Cl ₃ N	EPA 551.1
	dichloroacetonitrile	DCAN	C ₂ Cl ₂ N ₂	EPA 551.1
	bromochloroacetonitrile	BCAN	C ₂ BrClN ₂	EPA 551.1
	dibromoacetonitrile	DBAN	C ₂ Br ₂ N ₂	EPA 551.1
Haloketones	1,1-dichloropropanone	DCP	C ₃ H ₄ Cl ₂ O	EPA 551.1
	1,1,1-trichloropropanone	TCP	C ₃ H ₅ Cl ₃ O	EPA 551.1
	1,2-dibromo-3-chloropropane	DBCP		EPA 551.1
	1,2-dibromoethane	DBE		EPA 551.1
Halopicrine	chloropicrine	CP	CCl ₃ NO ₂	EPA 551.1
Chloralhydrate	chloral hydrate	CH	C ₂ H ₃ Cl ₃ O ₂	EPA 551.1

의 경우 US EPA method 552.1에 제시된 GC/ECD를 이용하여 분석하였으며, 그 외의 소독부산물들은 US EPA method 551.1의 방법에 따랐다(US EPA, 1990). 각 대상물질의 특성 및 분석방법은 Table 2와 같다.

2.4. 염소처리에 따른 microcystin의 유출 및 분해

팔당호에서 분리한 후 간독소인 microcystins의 생산이 확인된 *Microcystis aeruginosa* NIER-10039 (박 등, 1996)를 CB 액체배지(Watanabe & Nozaki, 1994)에서 최대증식기까지 대량배양한 후 정지하여 배지 표층에 부상한 조체를 회수하여 탈이온수에 현탁하여 염소처리 실험에 사용하였다. 준비된 조류 현탁액(chlorophyll a 농도 : 226.5 mg/m³)을 염소농도 0.5, 1, 3, 5, 7, 10 mg Cl₂/L로 주입하여 상온에서 4시간 처리한 후 원수 및 처리수에서 세포내 microcystins 및 용존 microcystins를 측정하였다. 염소처리시간에 따른 microcystins 분해 정도를 조사하기 위해 역시 마찬가지로 준비된 조류현탁액에 10 mg Cl₂/L의 농도로 염소를 주입한 후 10분, 30분, 1시간, 2시간, 4시간 간격으로 처리 후 시료를 채취하여 세포내 및 용존 microcystins를 측정하였다. 세포내 microcystins는 시료 일정액을 GF/C filter로 여과한 후 여과지에 걸린 조체를 증류수에 현탁한 후 초음파 파쇄하여 microcystins를 용출시킨 후 Harada 등(1988)의 방법에 준하여 C18 cartridge (Waters Sep-Pak)를 이용하여 고상추출한 후 HPLC(Waters alliance system, Waters Puresil C18 column)로 분석하였으며 mobile phase는 methanol-0.05M phosphate buffer를 사용하였고 UV/VIS detector 및 PDA detector를 사용하여 정성, 정량분석하였다. 용존 microcystins는 GF/C filter로 여과한 여액을 마찬가지로 고상추출한 후 동일한 방법으로 분석하였다.

3. 결 과

3.1. 녹조현상 원인 조류종의 염소소독부산물생성잠재력

국내 수계에서 녹조현상을 유발하는 대표적인 남조류 7주 및 규조류 6주의 소독부산물생성잠재력을 용존유기탄소당 reaction yield로 나타내었다(Fig. 1). 남조류의 DBPs reaction yield는 0.017~0.070 μmol DBPs/mg C의 범위로,

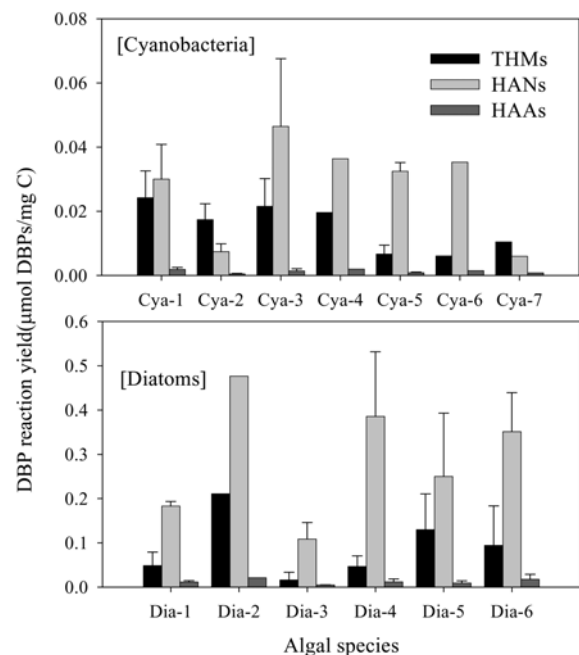


Fig. 1. The comparison of three major groups of disinfection byproducts, THMs, HANs, HAAs reaction yields by chlorination of 7 strains of cyanobacteria and 6 strains of diatoms.

규조류는 0.129~0.708 $\mu\text{mol DBPs/mg C}$ 의 범위로 나타나 남조류에 비해 규조류가 대체적으로 10배 이상 높은 reaction yield를 보였으며 종에 따라 상당한 차이를 보였다. 팔당호 경안천에서 매년 봄철에 대량 발생되어 해당 원수를 사용하는 정수처리장에서 모래여과막 폐쇄, 응집저해, 이취 미발생 등 정수처리장해를 유발하고 있는 *Melosira*, *Cyclotella*, *Synedra* 속이 매우 높은 reaction yield를 나타내었다.

염소 소독부산물물을 트리할로메탄류(THMs), 할로아세트나이트릴류(HANs), 할로아세트산류(HAAs)로 크게 구분하여 그 reaction yield를 보면 Fig. 2와 같다. 조사대상 조류주 중에서 남조류 중의 *Aphanizomenon* 속과 *Oscillatoria* 속을 제외하고 모든 대상 조류주에서 HANs가 소독부산물 중 가장 많은 비율을 차지하였고 그 다음으로 THMs가 많은 비율로 나타났다. HAAs는 모든 대상 조류주에서 5% 이하로 낮은 비율로 발생하였고 그 외의 CP, CH, HKs는 미량 또는 거의 검출되지 않았다.

남조류 주에서 THMs는 14~68%, HANs는 29~82%, HAAs는 2~5%의 범위로 나타났다. *Aphanizomenon* 속과 *Oscillatoria* 속은 THMs류가 각각 68%와 61%로 THMs가 가장 많은 비율을 차지하였으며 *Microcystis* 속에서는 HANs가 가장 주요 염소소독부산물로 나타났다.

규조류에서는 THMs가 10~30%, HANs가 64~87%, HAAs가 2~5%로 나타나 전체 규조류에서 모두 HANs가 가장 대표적인 소독부산물이었으며 남조류에 비해 HANs의 구성비가 높았다.

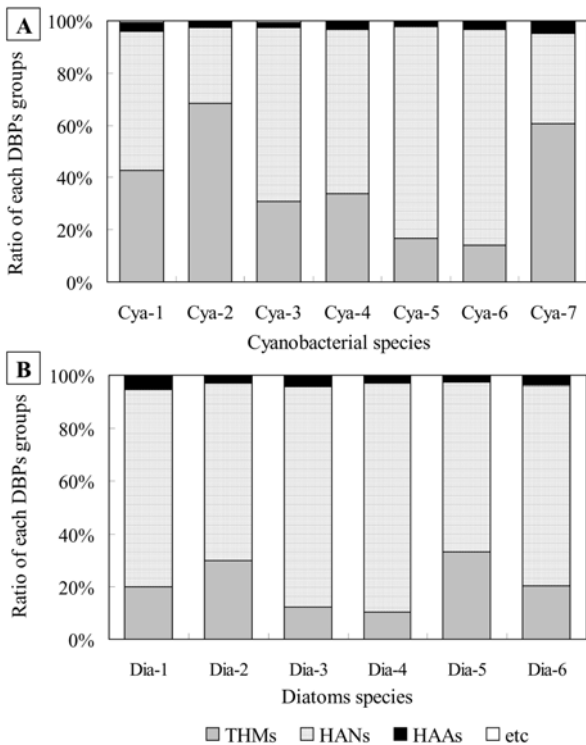


Fig. 2. The production ratios of major groups of DBPs by chlorination of cyanobacterial species (A), and diatom species (B).

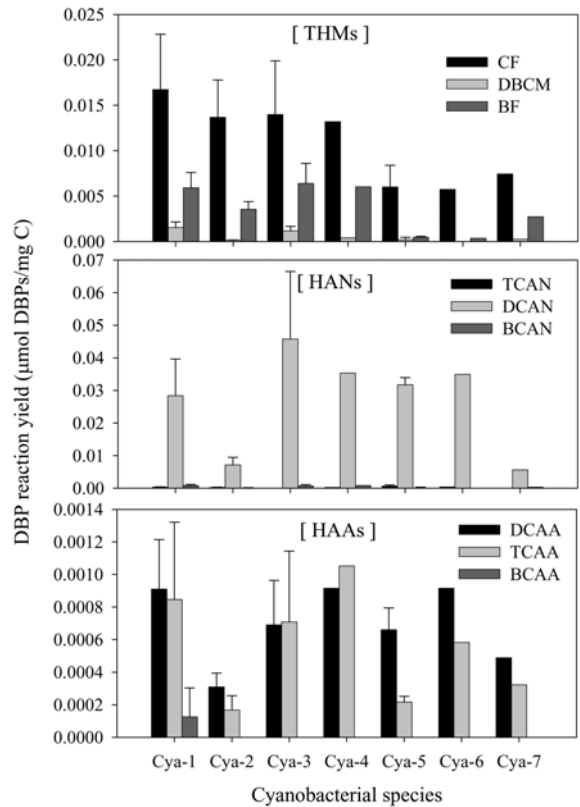


Fig. 3. The comparison of reaction yields of major compounds of THMs, HANs, and HAAs by chlorination of cyanobacterial species.

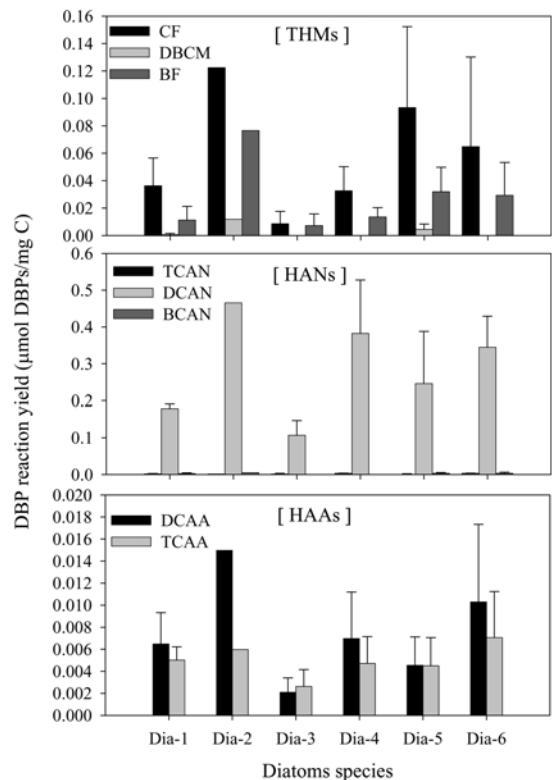


Fig. 4. The comparison of reaction yields of major compounds of THMs, HANs, and HAAs by chlorination of diatom species.

한편 염소소독부산물 그룹별로 구성물질을 보면 모든 조류주에서 THMs내에서는 chloroform(CF)이 가장 많이 발생되었으며, HANs내에서는 dichloroacetonitrile(DCAN)이 절대적으로 높은 비율로 발생되었고 HAA에서는 trichloroacetic acid(TCAA)와 dichloroacetic acid(DCAA)가 주요 구성물질이었다.

3.2. 염소처리에 의한 남조류 독소의 유출 및 분해

배양된 *M. aeruginosa*에 염소를 처리하여 주요 생산독소인 microcystin-RR(M-RR)과 -LR(M-LR)의 염소처리 농도 및 처리시간별 농도변화를 Fig. 5와 6에 나타내었다.

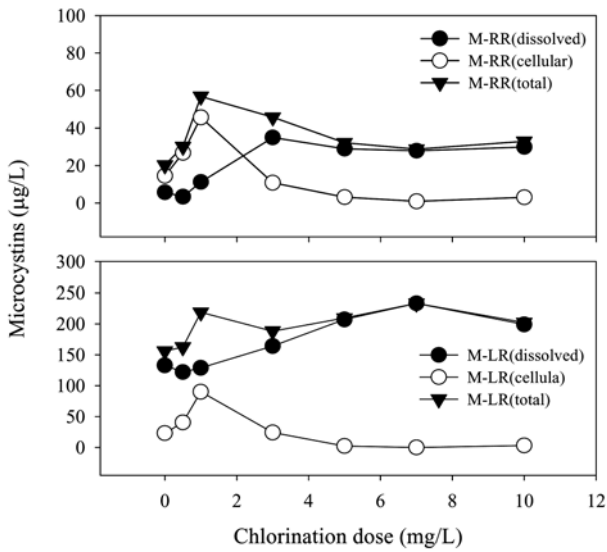


Fig. 5. The changes of the concentration of intracellular and dissolved microcystins following 4 hours chlorination of *Microcystis aeruginosa* with the dose range of 0.5 to 10 mg Cl₂/L.

GF/C로 여과하여 여과지에 걸린 세포에서 추출한 microcystins을 세포내 microcystins로 보고, 여과수중의 microcystins를 용존 microcystins로 보았으며 세포내와 용존 microcystins를 더하여 총 microcystins 양으로 하였다. Microcystins는 세포내 독소이지만 조류현탁액 상태에서 이미 일부가 수중에 유리된 형태로 존재하는 것으로 나타났다. 특히 M-LR의 경우 염소처리전 현탁액에서 약 80% 이상이 수중에 용존 상태로 존재하였으며 M-RR의 경우에는 세포내 존재형태가 많은 것으로 나타났다. 염소처리농도를 0.5 mg Cl₂/L에서 10 mg Cl₂/L로 처리한 결과, M-LR의 세포내 존재형태는 3 mg Cl₂/L 이상의 염소를 처리하자 감소하였고 5 mg Cl₂/L 이상에서는 거의 동일한 농도를 보였다. 용존상태의 M-LR은 세포내 M-LR이 감소하기 시작한 3 mg Cl₂/L의 염소농도에서부터 증가하여 7 mg Cl₂/L의 염소농도까지 증가추세를 보였으며 10 mg Cl₂/L의 염소를 처리하자 약간 감소하였다. 총 M-LR 양으로 볼 때 처리농도별로 큰 차이를 보이지 않아 10 mg Cl₂/L의 염소를 처리하여도 거의 분해가 일어나지 않는 것으로 나타났다. M-LR에 비해 함량이 적은 M-RR의 경우도 M-LR과 유사한 패턴을

보여 처리농도가 증가함에 따라 세포내 M-RR은 감소하고 용존 형태의 M-RR이 증가하였으나 전체량은 큰 변화가 없는 것으로 나타났다.

10 mg Cl₂/L의 농도로 남조류를 처리할 때 처리 시간별로 microcystins의 존재 형태별 거동을 조사한 결과, 초기에 세포내 독소로 존재하던 M-RR의 경우 시간이 경과됨에 따라 세포내 존재형태가 감소하고 용존 형태가 증가하는 것으로 나타나 염소처리시간이 경과됨에 따라 세포외로 유출되는 것으로 나타났다(Fig. 6). 염소처리 전부터 대부분이 용존형태로 존재하던 M-LR의 경우에도 염소처리 시간이 지속됨에 따라 세포내 존재량은 감소하고 용존량이 증가하는 것으로 나타나 유사한 패턴을 보였다. 그런데 M-RR, M-LR 모두 처리시간이 길어져도 전체량은 거의 감소하지 않아 염소처리에 의해 분해가 거의 일어나지 않는 것으로 나타났다.

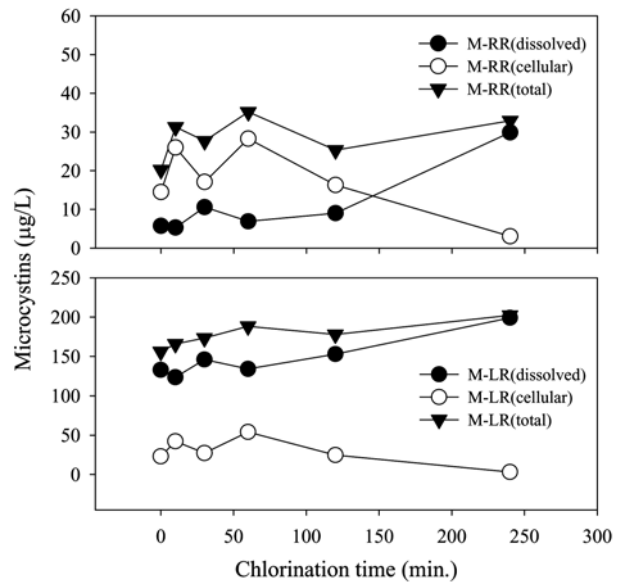


Fig. 6. The changes of the concentration of intracellular and dissolved microcystins following chlorination of *Microcystis aeruginosa* with 10 mg Cl₂/L according to the duration of chlorination time.

4. 고찰

4.1. 녹조현상 원인 조류종의 염소소독부산물생성 잠재력

원수 중에서 염소소독부산물을 생성하는 주요 전구물질로는 수중에 존재하는 휴믹성분이 가장 대표적이며 그 외에도 조류, 탄닌산(tannic acid)과 질소를 함유한 화합물과 같이 자연적으로 발생하는 유기물질들이 염소소독시 트리할로메탄과 같은 부산물을 생성하는 것으로 알려져 있다 (Oliver et al., 1980). 그런데 지표수를 상수원수로 사용할 경우 부영양화로 인하여 원수 중에 조류농도가 높아지게 되면, 조류기원성 유기물에 의한 소독부산물 생성을 예상할 수 있으며, 실제로 버지니아의 취수원에는 여름철의 THMs

농도와 클로로필 a 농도가 좋은 상관관계를 보여 조류가 THMs의 주요 전구물질임을 나타내고 있다(Oliver et al., 1980).

한편 국내 정수처리장에서 주로 장해를 유발하는 원인 조류종은 계절별로 달라, 수온이 낮은 봄, 늦가을, 겨울철에는 이 시기에 주로 우점하는 규조류에 의해서 장해현상이 발생하고, 수온이 높은 여름과 초가을에는 남조류에 의한 장해가 주로 발생하며, 이에 대한 대처방안으로 전염소 처리가 주로 사용되고 있는 것으로 조사되었다(박 등, 1998).

본 연구에서 국내 수계에서 대량 발생하는 남조류와 규조류를 대상으로 염소소독부산물 생산능을 조사한 결과, 남조류가 0.017~0.070 $\mu\text{mol}/\text{mg C}$, 규조류는 0.129~0.708 $\mu\text{mol}/\text{mg C}$ 의 범위의 DBPs를 생산할 수 있음을 나타내었다. 녹조류인 *Chlamydomonas pulsatilla*의 경우 0.808 $\mu\text{mol}/\text{mg C}$ 의 DBPFP를 나타내었다는 보고도 있어(급 등, 2005) 원수 중에 대량 발생한 조류를 제거하기 위해 정수처리장에서 전염소처리를 할 경우 오히려 소독부산물 유발에 따른 심각한 부작용을 유발할 수 있음을 보여주었다. 또한 THMs 이외에도 HANs가 높은 비율로 생성되는 것으로 나타나 HANs에 의한 위해성도 클 것으로 예상된다.

일반적으로 소독부산물의 주요 전구물질로 알려진 휴믹산과 하수성분에 의한 염소소독부산물 생성특성을 보면 휴믹산의 경우 THMs이 전체 DBPs 생성량의 91%를 차지하였고, HANs는 6%를 차지하는 것으로 보고되었다. 또한 하수성분에 의한 DBPs 생성결과에서는 THMs, HANs와 HAAs가 각각 45%, 25% 그리고 1%를 차지하였고 그 외의 DBPs가 29%를 차지하였다(연세대 환경공해연구소, 1997). 본 연구의 결과, 조류기원성 유기물의 소독부산물 생성특성이 휴믹산이나 하수물질과는 달리 전체 DBPs에서 HANs이 높은 비율을 차지하고 있는 것은 조류세포를 구성하는 단백질과 핵산의 질소 성분이 HANs의 생성에 큰 기여를 했기 때문인 것으로 추정된다(Takeo et al., 1987). 또한 조류중에 따라 총 DBPFP 및 주요 그룹의 생성비가 다르게 나타나 세포내 유기탄소 함량, 세포 구성 물질 등 조류 종의 특성에 따라 영향을 받는 것으로 추정되나 이 부분은 추후 더 보강 연구가 필요할 것으로 판단된다.

미국(US EPA, 1997), 일본과 WHO(WHO, 1993)에서는 염소소독부산물중 THMs 이외에 HANs, HAAs에 대해 규제대상 또는 감시항목으로 설정하여 관리하고 있으며 우리나라에서도 염소소독부산물에 대한 먹는물 수질기준으로 총 THMs에 대해 0.1 mg/L이하로 정해졌고 최근 들어 THMs 이외의 소독부산물에 대한 연구가 진행되면서 CH와 HANs인 DCAN, DBAN, TCAN, 그리고 HAAs에 대한 먹는물 수질기준을 설정하여 이들 물질을 관리하고 있다.

그러나 일선 정수장에서 조류에 의한 정수장애를 극복하기 위해 가장 일반적으로 전염소처리를 사용하고 있기 때문에 본 연구 결과에서 나타났듯이 다양한 종류의 조류기원성 소독부산물이 지속적으로 발생될 가능성이 높아, 원수 중의 조류증식억제대책, 전염소처리 이외의 대체 소독제 사

용, 소독부산물 제거를 위한 고도정수처리시설 보급 등 조류 기원성 소독부산물 발생 저감을 위한 적절한 대책 마련이 절대적으로 필요하다고 하겠다.

4.2. 염소처리에 의한 남조류 독소의 유출 및 분해

현재까지 국내에서 남조류 독소에 의한 동물이나 사람의 피해사례의 예가 발견되지는 않았으나, 최근 연구들에서 국내의 호수나 하천에서 발생된 녹조현상에서 microcystins가 검출된 결과가 보고되고 있어, 많은 호수와 하천이 상수원으로 이용되고 있는 우리나라의 현실에서 볼 때, 남조류에 의한 녹조현상의 발생은 많은 경각심을 불러일으키고 있다(박 등, 1996; Park et al., 1996, 1998).

국내의 주요 대형댐에서 매년 여름 남조류의 대량발생, 특히 독소를 생산할 가능성이 높은 속에 의한 녹조현상이 일어나고 있어 이런 상수원수를 사용하는 정수처리장에서 여름철 정수처리에 많은 어려움을 겪고 있다. 그러나 앞서 언급한대로 국내의 일선 정수장에서는 여름철 남조류가 상수원수에 대량 발생할 경우, 남조류에 의한 응집 침전장해를 저감하기 위해 전염소처리 또는 전오존처리를 실시하고 있어 세포파괴에 의한 독소의 수중유출이 우려되고 있다.

Microcystin은 세포내 독소로서 세포가 파괴되지 않는 한 세포 내에 존재하며 외부로 방출되지 않는다(Watanabe et al., 1994b). 그런데 호수나 연못 등지에 대량 증식된 남조류를 살조제로 처리할 경우, 조류세포를 용균시킴으로써 살조효과를 내지만, 그 결과 세포 내에 존재하던 독소가 수중으로 방출되게 하는 부작용을 낼 수 있다. 호주의 Centenary호에서 발생한 *Microcystis aeruginosa* bloom에 organic copper chelated algicide를 살포하여 조류를 사멸시킨 결과 폐쇄된 수역에서 높은 농도의 microcystins(1300~1800 $\mu\text{g}/\text{L}$)가 9일간 분해되지 않고 존재하는 것이 보고되었다(Jones et al., 1994). 또한 Kiviranta 등(1991)도 Finland의 Vantaanjoki강의 물과 세균을 첨가한 배양에서 microcystin이 2~3개월간 분해되지 않고 존재하는 것을 보고하였다. Berg 등(1987)은 자연에서 대량 증식한 *Microcystis aeruginosa*와 순수 배양한 *Microcystis aeruginosa*의 세포가 파괴될 때 상당량의 간장독소가 주변 수환경에 방출된다고 보고하고 있으며, 이렇게 수환경에 방출된 독소는 일반적인 정수처리과정(응집-여과-염소소독)에 의해서는 제거되지 않는다고 보고되고 있다(Keijola et al., 1988; Himberg et al., 1989).

일반적으로 기본 정수처리공정에서 소독제로 사용되고 있는 염소로는 microcystins가 완전히 분해되지 않는 것으로 알려져 있다. 그러나 Nichoson 등(1994)의 보고에 의하면 충분한 양의 염소를 처리해 줄 경우 microcystin과 nodularin같은 peptide성 간장독은 분해가 되는 것으로 나타났다.

본 연구 결과 유독 조류인 *Microcystis aeruginosa*를 대상으로 10 mg Cl_2/L 까지의 높은 농도로 4시간까지 염소를 처리하였으나 조류세포가 파괴되어 세포내 존재형태가 수중에 유출되어 용존상태로 전환되었을 뿐 전체량은 큰 변

화가 없어 microcystin의 분해가 거의 일어나지 않는 것으로 나타났다.

활성탄을 사용하여 음용수에서의 남조류 독성물질의 제거능을 pilot plant 수준에서 조사한 Falconer 등의 연구결과를 보면 분말활성탄과 입상활성탄 모두 남조류 독성물질을 제거하는데 효과적인 것으로 나타났으며 입상활성탄의 경우 종류에 따라 흡착능의 차이는 있었으나 모두 95% 이상의 제거율을 보였다(Falconer et al., 1989). 따라서 본 연구의 결과로 볼 때 남조류가 대량발생된 원수에 전염소처리를 시행할 경우 증간염소, 후염소 처리를 병행하거나 오존산화, 활성탄 흡착 등의 고도정수처리를 통해 남조류 뿐만 아니라 염소소독으로 유발된 소독부산물 및 남조류 독소의 제거도 반드시 고려되어야 할 것이다.

5. 결론

국내의 호수 및 하천에서 대량 증식하여 녹조현상을 일으키는 남조류 7속 및 규조류 6속을 대상으로 염소소독부산물생성잠재력(DBPFP)을 조사하고, 그중 간장독인 microcystins를 생산하는 남조류 중 *Microcystis aeruginosa* 주를 대상으로 염소처리 농도 및 처리시간에 따라 microcystins의 세포 유출 및 분해 정도를 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 남조류의 DBPFP는 0.017~0.070 $\mu\text{mol DBPs/mg C}$, 규조류는 0.129~0.708 $\mu\text{mol DBPs/mg C}$ 의 범위로 나타났다.
- 2) 염소소독부산물을 트리할로메탄류(THMs), 할로아세토나이트릴류(HANs), 할로아세트산류(HAAs)로 크게 구분하여 그 생성비를 조사한 결과, *Aphanizomenon flos-aquae* NIER-10044와 *Oscillatoria sancta* NIER-10026을 제외한 모든 대상 조류주에서 HANs가 가장 많은 비율을 차지하였고 그 다음이 THMs이었으며 HAAs는 모든 대상 조류주에서 5% 이하로 낮은 비율을 차지하였고 그 외의 CP, CH, HKs는 미량 또는 거의 검출되지 않았다.
- 3) 염소소독부산물 그룹별로 구성물질을 보면 모든 조류주에서 THMs는 chloroform(CF)이 가장 많이 발생되었으며 HANs내에서는 dichloroacetonitrile(DCAN)이 절대적으로 높은 비율로 발생되었고 HAAs에서는 trichloroacetic acid(TCAA)와 dichloroacetic acid(DCAA)가 주요 구성물질이었다.
- 4) 0.5 mg Cl_2/L 에서 10 mg Cl_2/L 의 농도로 유독 남조류인 *Microcystis aeruginosa*를 처리한 결과, 3 mg Cl_2/L 이상의 염소처리에서 세포내 microcystins는 감소하였고 용존 microcystins는 증가하였으나 전체 독소량은 큰 차이를 보이지 않아 10 mg Cl_2/L 의 염소처리에서도 microcystins는 분해가 거의 일어나지 않는 것으로 나타났다.
- 5) 10 mg Cl_2/L 의 농도에서 처리시간별로 microcystins의 존재 형태별 거동을 조사한 결과, microcystins는 처리시간이 경과됨에 따라 세포내 존재형태가 감소하고 용존형태가 증가하는 것으로 나타나 염소처리시간이 경과됨

에 따라 세포외에 의해 세포내 독소가 세포외로 유출되는 것으로 나타났다.

참고문헌

금강수질검사소, 금강수계 상수원 수질조사, 11-1480141-000003-10 (2000).

금희정, 김준성, 정용, 녹조류(*Chlamydomonas pulsatilla*)에 의한 염소소독부산물 생성과 그 특성, *한국물환경학회지*, **21**(5), pp. 535-540 (2005).

낙동강물환경연구소, 낙동강의 조류발생 특성 및 제어방안 연구(II), NIER No. 2004-30-736 (2004).

박해경, 임연택, 정현미, 김용석, 수질의 미생물학적 관리기법 연구 - 조류에 의한 정수처리장해 발생현황 및 대책 - *국립환경연구원보*, **20**, pp. 185-189 (1998).

박해경, 정원화, 팔당호의 장기간 식물플랑크톤 발생 추이, *한국물환경학회지*, **19**, pp. 673-684 (2003).

박해경, 진이철, 류홍일, 류재근, Inamori, Y., Microcystin (Cyanobacteria) 분리주에서의 Microcystin (hepatotoxin) 생산에 관한 연구, *한국수질보전학회지*, **12**(1), pp. 29-34 (1996).

박해경, 천세억, 박승익, 이문호, 유재근, 국내 주요댐호에 있어서의 계절별 조류종 천이, *한국수질보전학회지*, **8**(3), pp. 150-158 (1992).

연세대학교 환경공해연구소, 살균기법 및 부산물 제어기술, 환경부 (1997).

APHA, AWWA, WPCF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18th ed., New York (1992).

Berg, K., Skulberg, O. M. and Skulberg, R., Effects of Decaying Toxic Blue-green Algae on Water Quality - A Laboratory Study, *Archiv. Hydrobiol.*, **108**, pp. 49-563 (1987).

Bull, R. J., Beier, J. R. and Robinson, M., Evaluation of Mutagenic and Carcinogenic Properties of Brominated and Chlorinated Acetonitriles: Byproducts of Chlorination, *Fundam. Appl. Toxicol.*, **5**, pp. 1065-1074 (1985).

Carmichael, W. W., The Toxins of Cyanobacteria, *Sci. American*, **270**(1), pp. 78-86 (1994).

Chorus, I. and Bartram, B., *Toxic Cyanobacteria in Water - A Guide to Their Public Health Consequences, Monitoring and Management*, pp. 155-179 Routledge, London (1999).

Falconer, I. R., Runnegar, M. T. C., Buckley, T., Huyn, V. L. and Bradshaw, P., Using Activated Carbon to Remove Toxicity from Drinking Water Containing Cyanobacterial Blooms, *J. Am. Water. Works Assoc.*, **81**, pp. 102-105 (1989).

Gorge, R. D., Contribution of Chlorination to the Mutagenic Activity of Drinking Water Extracts in *Salmonella* and Chinese Hamster Ovary Cells, *Environ. Health Perspective*, **69**, pp. 81-87 (1986).

Harada, K-I., Matsuura, K., Suzuki, M., Oka, H., Watanabe, M. F., Oishi, S., Dahem, A. M., Beasley, V. R. and Carmichael, W. W., Analysis and Purification of Toxic Peptides from Cyanobacteria by Reversed Phase High Performance Liquid Chromatography, *J. Chromat.*, **448**, pp. 275-283 (1988).

Himberg, K., Keijola, A.-M., Hisvirta, L., Pyysalo, H. and Sivonen, K., The Effect of Water Treatment Processes on the Removal of Hepatotoxins from *Microcystis* and *Oscilla-*

- toria* Cyanobacteria: A Laboratory Study, *Wat. Res.*, **23**(8), pp. 979-984 (1989).
- Jones, G. J. and Orr, P. T., Release and Degradation of Microcystin Following Acidic Treatment of a *Microcystis aeruginosa* Bloom in a Recreational Lake, as Determined by HPLC and Protein Phosphatase Inhibition Assay, *Wat. Res.*, **28**(4), pp. 871-876 (1994).
- Keijola, A.-M., Himberg, K., Esala, A.-L., Sivonen, K. and Hiisvirta, L., Removal of Cyanobacterial Toxins in Water Treatment Processes : Laboratory and Pilot-scale Experiments, *Toxic. Assess.*, **3**, pp. 643-656 (1988).
- Kiviranta, J., Sivonen, K., Lahti, K., Luukkainen, R. and Niemela, S. I., Production and Biodegradation of Cyanobacterial Toxins-A Laboratory study, *Arch. Hydrobiol.*, **121**, pp. 81-294 (1991).
- Manuel, J. R., Serodes, Jean-B. and Levallois, P., Behavior of Trihalomethanes and Haloacetic acids in Drinking Water Distribution System, *Wat. Res.*, **38**(20), pp. 4367-4382 (2004).
- Nicholson, B. C., Rositano, J. and Burch, M. D., Destruction of Cyanobacterial Peptide Hepatotoxins by Chlorine and Chloramine, *Wat. Res.*, **6**, pp. 1297-1303 (1994).
- Nishiwaki-Matsushima, R., Ohta, T., Nishiwaki, S., Sukanuma, M., Kohyana, K., Ishikawa, T., Carmichael, W. W. and Fujiki, H., Liver Tumor Promotion by the Cyanobacterial Cyclic Peptide Toxin Microcystin-LR, *J. Cancer Res. Clin. Oncol.*, **118**, pp. 420-424 (1992).
- Oliver, B. G. and Shindler, D. B., Trihalomethanes from the Chlorination of Aquatic Algae, *Environ. Sci. Technol.*, **14**(12), pp. 1502-1505 (1980).
- Park, Ho-Dong, Kim, B., Kim, E. and Okino, T., Hepatotoxic Microcystins and Neurotoxic Anatoxin-a in Cyanobacterial Blooms from Korean Lakes, *Environ. Toxicol. Water Qual.*, **13**, pp. 225-234 (1998).
- Park, M. J., Hwang, I. Y., Choi, A. R. and Lee, J. A., A Study on the Blue-green Algal Toxin of the Sonaktong Reservoir, *The Korean J. of Phycol.*, **11**(1), pp. 149-154 (1996).
- Poon, R., Chu, I., LeBel, G., Yagminas, A. and Valli, V. E., Effect of Dibromoacetonitrile on Rats Following 130 week Drinking Water Exposure, *Food and Chem. Toxicol.*, **41**(8), pp. 1051-1061 (2003).
- Takeo, H. and Nobukiho, H., Pattern of Organic Matter Production by Natural Phytoplankton Population in a Eutrophic Lake : 2. Extracellular Products, *Arch. Hydrobiol.*, **109**(2), pp. 227-243 (1987).
- US EPA, Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water Supplement I Method 551. 552 (1990).
- US EPA, *National Primary Drinking Water Regulation: Disinfectants and Disinfection Byproducts; Notice of Data Availability; Proposed Rule.*, **62**(212), pp. 59387-59484 (1997).
- Watanabe, M., Harada, K.-I. and Fujiki, H., *Waterblooms-its appearance and toxins.*, Uni. of Tokyo Press, pp. 80-83 (1994b).
- Watanabe, M. M. and Nozaki, H., NIES-Collection List of Strains. 4th ed. p. 32 (1994a).
- Weisburger, E. K., Carcinogenicity Studies on Halogenated Hydrocarbons, *Environ. Health Perspect*, **21**, pp. 7-16 (1977).
- WHO, Guidelines for Drinking Water Quality, **1**, Recommendation, Geneva (1993).