

## 부영양 저수지의 조류제거를 위한 기능성 천연물질혼합제의 최적화 연구

이주환 · 김백호 · 문병천<sup>1</sup> · 황순진\*

건국대학교 환경과학과, <sup>1</sup>엠씨이코리아(주)

**Optimization Test of Plant-Mineral Composites to Control Nuisance Phytoplankton Aggregates in Eutrophic Reservoir. Lee, Ju-Hwan, Baik-Ho Kim, Byeong-Cheon Moon<sup>1</sup> and Soon-Jin Hwang\* (Departments of Environmental Science, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea; <sup>1</sup>MCE Korea Co., Gyeonggi-do 463-760, Korea)**

To optimize the natural chemical agents against nuisance phytoplankton, we examined algal removal activity (ARA) of Plant-Mineral Composite (PMC), which already developed by our teams (Kim *et al.*, 2010), on various conditions. The PMC are consisted of extracted-mixtures with indigenous plants (*Camellia sinensis*, *Quercus acutissima* and *Castanea crenata*) and minerals (Loess, Quartz porphyry, and natural zeolite), and characterized by coagulation and floating of low-density suspended solids. A simple extraction process was adopted, such as drying and grinding of raw material, water-extraction by high temperature-sonication and filtering. All tests were performed in 3 L plastic chambers varying conditions; six different concentrations (0~1.0 mL L<sup>-1</sup>), six light intensities (8~1,400  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ), three temperatures (10~30°C), four pHs (7~10), five water depths (10~50 cm), and three different waters dominated by cyanobacteria, diatom, and green algae, respectively. Results indicate that the highest ARA of PMC was seen at 0.05 mL L<sup>-1</sup> in treatment concentrations, where showed a reduction of more than 80% of control phytoplankton biomass, while 1,400  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  in light intensity (>90%), 20~30°C temperature (>60%), 7~9 in pH (>90%), below 50 cm in water depth (>90%), and cyanobacterial dominating waters (>80%), respectively. Over the test, ARA of PMC were more obvious on the algal biomass (chlorophyll-*a*) than suspended solids, suggesting a selectivity of PMC to particle size or natures. These results suggest that PMC agents can play an important role as natural agents to remove the nuisance algal aggregates or seston of eutrophic lake, where occur cyanobacterial bloom in a shallow shore of lake during warm season.

**Key words : phytoplankton aggregates, removal activity, plant-mineral composite (PMC), concentration, light, temperature, depth, pH, algal species**

### 서 론

오염수체의 수질개선을 위해 다양한 물리(준설, 침출수 방류 등), 화학(응집제, 가압부상분리, 살조제 등), 생물학적(생물조작, 수생식물 등) 연구가 진행되고 있다(Ander-

son, 1997; Cooke *et al.*, 2005). 물리, 화학적 방법은 대상 수체에 직접 적용이 가능하며 비교적 효과가 빠르다는 장점이 있으나, 효과의 지속성이 떨어지고, 비경제적이라는 단점이 있다(Chorus and Bartram, 1999; EPA of China, 2000). 생물학적 방법은 제한된 조건에서 효과는 입증되고 있으나 대규모 수체에 적용이 어렵고, 적용 후

\* Corresponding author: Tel: (02) 450-3748, Fax: (02) 452-3749, E-mail: sjhwang@konkuk.ac.kr

효과가 나타날 때까지 많은 시간이 걸리며, 생물도입에 따른 생태계파괴나 수체내 불안전성 (Gu, 1992; Datta and Jana, 1998; Nagasaki *et al.*, 1999; Drikas *et al.*, 2001; Sengco *et al.*, 2001) 등에서 한계성을 보여 새로운 기술개발이 요구되고 있다.

일반적으로 응집제를 이용한 화학적 수처리 공정에서 응집효율은 주변의 다양한 환경인자들의 영향을 받는다. 이중 응집제의 종류와 투여농도, 원수의 수온, pH, 알칼리도, NOM (Natural Organic Matter) 등은 널리 알려진 영향인자이다 (Letterman *et al.*, 1999; Pernitsky and Edwald, 2006; Kim and Lawler, 2008b; Kim *et al.*, 2008a). 또한 실제 부영양 수체에서 문제가 되는 조류의 종과 광합성을 통해 생산하는 조류에게 가장 중요한 빛도 응집효율에 영향을 미칠 수 있다. 따라서 대상물질을 적용하기 전 다양한 영향인자의 변화에 따른 효과를 파악해야 하며, 그렇지 않을 경우 처리효율 감소 (Stumm and Morgan, 1996; Letterman *et al.*, 1999), 응집제의 과다사용 (Morris and Knocke, 1984), 질병발생 (Lewis, 1989; McLachlan, 1995), 처리비용 증가 등 다양한 문제를 일으킬 수 있다.

최근 김 등 (2010)은 기존의 화학적 응집제나 가압부상 방법이 가지고 있는 단점을 보완하기 위해 국내산 식물 (상수리나무, 밤나무, 녹차) 및 광물질 (황토, 제오라이트, 맥반석)을 이용한 천연물질혼합제를 개발하였다. 이는 육상식물이 함유하고 있는 타감성분 (Allelopathy) (Rice, 1984; Inderjit *et al.*, 1995)과 광물질들이 함유하고 있는 응집 및 조류제어능 (나 등, 1998; 김과 강, 2000; 감 등, 2003; 윤 등, 2003)을 동시에 가지는 물질로서, 수체 또는 바닥층의 비중이 낮은 유기물질을 응집 및 부상 시키는 특성을 가지고 있다 (김 등, 2010). 다만 조류대발생이 일어나는 현장에 직접 적용하기 위해서는 다양한 조건, 특히 부영양 저수지의 물리적인 조건을 감안한 최적화 연구가 절실히 요구되고 있다.

따라서 본 연구에서는 천연물질혼합제의 최적적용조건을 찾기 위해 먼저 적용농도를 선정한 후 다양한 환경조건 (광도, 수온, 수심, pH, 조류종) 변화에 따른 조류제거능 및 유기물 응집부상량을 비교, 분석하여 가장 좋은 효과를 나타내는 조건을 최적조건으로 판단하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 천연물질혼합제의 제조

천연물질혼합제의 제조는 재료선정, 추출, 혼합 및 보관

의 단계를 거쳤다. 대상 재료는 문헌조사를 통해 조류제어 및 응집효과가 뛰어난 물질을 선정하였다 (Ofcarcik, 1971; 채 등, 1973; Ji *et al.*, 1997; 주 등, 1999; 김 등, 2000; 조 등, 2003; Sung, 2005; Karapinar, 2009). 선정된 재료는 식물재료인 밤나무 (*Castanea crenata* Sieb. et Zucc.), 상수리 나무 (*Quercus acutissima* Carruthers), 녹차 잎과 줄기 (*Camellia sinensis* (L.) Kuntze)이며, 광물재료인 황토 (Loess), 맥반석 (Quartz porphyry), 제오라이트 (Zeolite)였다. 선정된 식물과 광물재료를 수돗물로 2~3회에 걸쳐 깨끗하게 씻은 다음, 100°C dry oven에 2시간 이상 건조시켜 Willy mill로 잘게 분쇄하고 100-mesh 체로 걸렀다. 분쇄된 각 재료의 분말 50g과 10L 증류수를 70°C sonicator에 넣고 잘 섞은 다음 10시간 sonication을 시켜 원재료에 있는 물질이 물에 충분히 용해될 수 있도록 하였다. 반응이 끝난 물질은 하루동안 암상태에서 보관하여 침전물을 가라앉힌 후 상층의 물만 채수하여 최종적으로 1L가 되게 하였다. 이와 같은 방법으로 추출한 물질 6가지를 같은 비율로 혼합한 후 GF/F 유리섬유 여과지로 여과한 다음 암조건에서 냉장 보관하였다. 제조된 물질은 실험당일 보관중인 원액을 꺼내 증류수로 적용목적에 맞게 희석하여 사용하였다 (김 등, 2010). 상기의 식물 및 광물 추출물은 모두 MCE Korea (<http://www.mcek.co.kr/>)에서 제공받았다.

### 2. 실험수

실험수는 건국대학교 내에 위치한 인공호수 (일감호)의 현장수를 이용하였다. 일감호는 총 수표면적이 55,700m<sup>2</sup>이며 최대 수심이 2.0m 정도이고 평균 보유수량은 약 54,288m<sup>3</sup>이다. 일감호의 오염원은 하수관거 완비 이전에는 생활하수, 실험실 폐수 및 공장폐수 등이었으나, 하수관거 완비 후에는 오폐수의 유입이 중단되고 우수와 지하수만이 주요 유입오염원이다. 또한 도로와 직접적으로 연결되어 있어 강우 시 유입되는 낙엽이나 쓰레기 등 기타 여러 외부 오염물질도 주요 오염원으로 작용하고 있다. 일감호는 1980년대 이전부터 이미 상당히 부영양화되었던 것으로 추정되며, 외부유입 오염물의 감소에도 불구하고 지금까지 일감호의 수질은 부영양 상태로 유지되고 있으며, 매년 여름 남조류의 bloom이 일어나고 겨울철에는 규조류가 우점하는 특징을 나타내고 있다 (김 등, 2003).

### 3. 조류제거율 및 유기물 응집부상능

조류제거율 (ARA)은 천연물질혼합제 적용에 따른 대조

군과 처리군의 수체내 Chl-*a* 농도차이를 이용하여 계산하였으며, 계산식은 다음과 같다.

$$ARA(\%) = (1 - T/C) \times 100$$

위 식에서 C는 대조군의 Chl-*a* 농도( $\mu\text{g L}^{-1}$ )이며, T는 처리군의 Chl-*a* 농도( $\mu\text{g L}^{-1}$ )이다. Chl-*a* 농도는 Standard Methods (APHA, 1995)에 의거하여 채취한 시료를 GF/F filter (Whatman Inc., England)로 여과하여 90% 아세톤을 넣어 24시간 동안 냉암소에서 추출한 후 20분간 원심분리기 (VS-5000N, Vision Scientific, Korea)로 분리한 후 상층액을 분광광도계 (Optizen 2010 UZ, MECASYS Inc., Korea)를 이용하여 흡광도를 측정하여 계산하였다.

유기물의 응집부상능은 실험 종료 후 표층과 바닥층의 SS 농도( $\text{mg L}^{-1}$ )를 측정 후 전체 유기물 농도에서 표층과 바닥층이 차지하는 비율로 계산하였다. SS 농도는 Standard Methods (APHA, 1995)에 따라 미리 100°C dry oven에서 건조하여 무게를 잰 GF/C filter를 이용하여 시료를 여과하고 다시 100°C dry oven에서 24시간 건조시킨 후 측정 후 무게에서 filter의 무게를 뺀 양을 시료의 양으로 나누어 계산하였다.

#### 4. 실험디자인

##### 1) 농도실험

일감호(건국대학교, 서울)의 표층수(Chl-*a* 농도:  $75 \mu\text{g L}^{-1}$ , 30 NTU의 탁도)를 채수하여 3L ( $14 \times 22 \times 15 \text{ cm}$ ) 수조에 동일하게 채우고 최종농도가  $0 \text{ mL L}^{-1}$ ,  $0.05 \text{ mL L}^{-1}$ ,  $0.1 \text{ mL L}^{-1}$ ,  $0.2 \text{ mL L}^{-1}$ ,  $0.4 \text{ mL L}^{-1}$ ,  $0.8 \text{ mL L}^{-1}$ ,  $1 \text{ mL L}^{-1}$  이 되도록 천연물질혼합제를 처리하였으며, 각 농도별 3회씩 반복 실험하였다. 수온은  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 였으며, 광도는

$70 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 이었다. 조류제거율을 측정하기 위해 천연물질혼합제 처리 전과 처리 후 1, 2, 6, 12시간 후에 각각 시료를 채취하여 Chl-*a* 농도를 분석하였다. 시료의 채취 시 수조 내 수층의 교란을 최소화하기 위하여 진공펌프를 연결한 튜브를 이용하여 채취(표층에서 5 cm 아래)하였다(Table 1).

##### 2) 광도실험

3L 수조 전체를 검은 천으로 감싼 후 표면의 검은 천을 일정한 비율로 제거하여 광량을 조절하였으며, 7단계 (0, 8, 16, 40, 100, 200,  $1,400 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ )의 광도를 제작하였다. 실험은 각 조건별 3회 반복하였고, 수온은  $28 \pm 1^\circ\text{C}$ 였다(Table 1).

##### 3) 수온실험

3L 수조에 부영양 호수(일감호, 서울)의 표층수를 채우고 3가지 온도(10, 20,  $30^\circ\text{C}$ )로 조절된 incubator에서 실험을 실시하였다. 실험은 모두 3회 반복하였고, 광도는  $70 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 였다(Table 1).

##### 4) pH 실험

3L 수조에 부영양 호수(일감호, 서울)의 표층수를 채우고 1N의 HCl, NaOH를 이용하여 4가지 pH(7~10)로 각각 조절하였다. 실험은 모두 3회 반복하였고, 수온은  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ , 광도는  $70 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 였다(Table 1).

##### 5) 수심실험

아크릴 재질로 된 실린더(지름: 10 cm, 높이: 50 cm)를 제작하고, 실린더의 겉 표면은 검은 천으로 해당 수심까지 가린 후 부영양저수지(일감호, 서울)의 표층수를 채웠다. 수온은  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ , 광도는  $70 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 였다(Table 1).

**Table 1.** Experimental condition for the optimization test of plant-mineral composite (PMC) to remove the seston of eutrophic lake.

Experiments	Concentration	Light	WT	pH	Algae	Depths
Light intensity ( $\mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ )	70	0, 8, 16, 40, 100, 200 & 1400	70	70	70	70
Water temperature ( $^\circ\text{C}$ )	$25 \pm 1$	$28 \pm 1$	10, 20, 30	$20 \pm 1$	15~30	$22 \pm 1$
pH	9.1	8.6	8.7~9.0	7, 8, 9 & 10	7.4~9.0	9.2
Dominant algae	CY & CH	CY	CY & CH	CH & BA	CY, BA & CH	CH & BA
Concentrations ( $\text{mL L}^{-1}$ )	0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8 & 1.0	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Water depths (cm)	15	15	15	15	15	10, 25, 30, 40 & 50
Sampling time (h)	0, 1, 2, 6 & 12			0, 1, 3, 5 & 7		

CY; cyanobacteria, BA; diatom, CH; green algae

## 6) 조류종 실험

실험대상 조류 중 규조류와 남조류는 각각 밀도가 높았던 시기(규조: 2010. 2. 10 일감호, 수온 15°C; 남조: 2010. 8. 15, 수온 29°C)의 물을 채수하였으며, 녹조류는 대량배양 한 *Chlorella vulgaris* (수온 21°C)를 이용하였다. 각 실험군은 모두 3회 반복하였고, 광도는  $70 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ 였다(Table 1).

광도, 수온, pH, 수심, 조류종 실험 모두 천연물질혼합체의 적용농도는 0.05 ppm이었으며, 조류제거율 측정을 위해 처리 전·후 총 5회(처리전, 처리후 1, 3, 5, 7시간)에 걸쳐 수심 5 cm에서 일정량의 시료를 채취하여 Chl-a를 측정하였다. 또한 부상 및 침전된 슬러지의 양을 측정하기 위해 표층과 바닥층의 SS 농도를 분석하였다(Table 1).

## 결 과

### 1. 조류제거율

농도실험에서 조류제거율은 모든 실험군에서 천연물질혼합체 적용 1시간 후부터 높게 나타났으며, 실험종료 시(12 hr 후)까지 높은 제거율을 유지하였다. 각 처리농도별 평균 조류제거율은  $0.05 \text{ mL L}^{-1}$ : 81.00%,  $0.1 \text{ mL L}^{-1}$ : 96.50%,  $0.2 \text{ mL L}^{-1}$ : 84.40%,  $0.4 \text{ mL L}^{-1}$ : 87.50%,  $0.8 \text{ mL L}^{-1}$ : 94.40%,  $1.0 \text{ mL L}^{-1}$ : 92.10%로 나타났다. 실험대상 농도 모두에서 80% 이상의 높은 효과를 보임에 따라 향후 실험에서는 이중 가장 낮은 농도인  $0.05 \text{ mL L}^{-1}$ 를 적용농도로 통일하였다.

광도실험에서 조류제거율은 모든 광도에서 천연물질혼합체 적용 1시간 후부터 높게 나타났으며, 실험종료 시에는 모두 90% 이상을 나타냈다( $0 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ : 97.14%,  $8 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ : 95.00%,  $16 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ : 92.72%,  $40 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ : 90.23%,  $100 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ : 91.28%,  $200 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ : 93.75%,  $1,400 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ : 93.21%)(Fig. 1b).

수온실험에서 조류제거율은 10°C 처리군에서 1시간 경과 후부터 80% 이상으로 높게 나타났으며, 실험 종료 시까지 평균 74%를 나타냈다. 20°C 처리군에서 조류제거율은 10°C 실험과 유사하게 1시간 경과 후부터 86%로 높은 값을 나타냈으며, 실험 종료 시까지 평균 74%를 나타냈다. 30°C 처리군에서 조류제거율은 1시간 경과 후에 74%로 가장 높게 나타났고, 시간이 경과할수록 점점 낮아졌으며, 평균 약 60%로 앞선 10, 20°C 실험에 비해 다소 낮은 제거율을 나타냈다(Fig. 1c).

pH 실험에서 조류제거율은 pH 7~9에서 1시간 경과

후부터 90% 이상의 높은 값을 나타냈으며, 실험 종료 시까지 평균 93%로 높게 나타냈다. 그러나 pH 10에서는 1시간 경과 후에 82%로 가장 높은 제거율을 나타냈고 시간이 경과할수록 낮아져 실험 종료 시에는 36%로 낮게 나타났다(Fig. 1d).

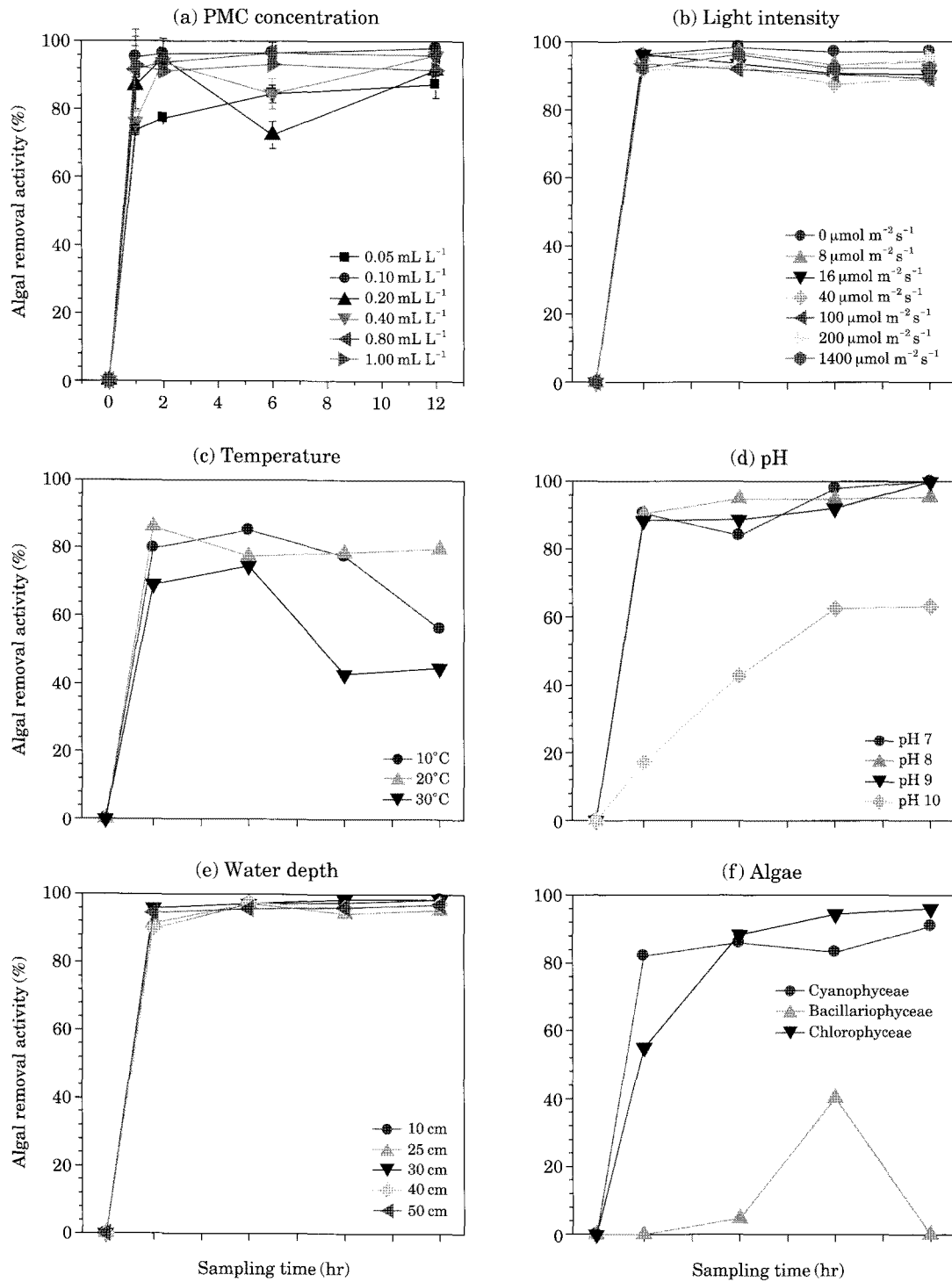
수심실험에서 조류제거율은 대상 수심 모두에서 1시간 경과 후부터 90% 이상으로 나타났으며, 실험 종료 시까지 지속적으로 90% 이상의 높은 제거율을 나타냈다. 비교적 낮은 수심 조건이었던 10~50 cm 범위에서 높은 제거율을 나타낸 것으로 보아 소규모 인공저수지 등에 적용 시 높은 조류제거 효과를 나타낼 것으로 판단된다(Fig. 1e).

조류종 차이에 따른 실험에서 규조류 우점수(우점종: *Aulacoseira granulata*, *Synedra acus*)의 조류제거율은 5시간 경과 후에 약 40%로 가장 높게 나타났으며, 평균 제거율은 11%로 낮게 나타났다. 남조류 우점수(우점종: *Microcystis aeruginosa*)에서 조류제거율은 1시간 경과 후에 약 82%를 나타낸 후 시간이 경과할수록 점점 증가하여 실험 종료 시에는 약 91%의 값을 나타냈으며, 평균 조류제거율은 약 86%로 높게 나타났다. 녹조류(우점종: *Chlorella vulgaris*)에서 조류제거율은 3시간 이후에 약 88%를 나타냈고, 이 후 실험 종료 시에는 약 96%의 제거율을 나타냈다. 평균 조류제거율은 약 83%였다(Fig. 1f)(Table 2).

### 2. 유기물 응집부상능

광도실험에서 유기물질의 부상은  $8 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  이상 모든 광도에서 나타났다. 또한 광도가 높아질수록 더 많은 양의 유기물이 부상하였고, 그에 따라  $1,400 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ 에서 수중 유기물의 78%가 부상하여 가장 높게 나타났다. 그러나 빛이 없었던  $0 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ 에서는 100% 침전하였다( $0 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ : 0.00%;  $8 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ : 52.71%;  $16 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ : 68.49%;  $40 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ : 74.00%;  $100 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ : 69.13%;  $200 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ : 74.47%;  $1,400 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ : 78.14%)(Fig. 2a).

수온실험에서 유기물질은 10°C의 경우 부상하지 않고 침전하였으며, 대조군과 처리군 모두에서 표층의 SS 농도가 2% 정도로 낮은 비율을 나타내었다. 20°C에서는 천연물질혼합체 처리 후 유기물질의 부상효과가 나타났다. 이에 따라 대조군과 비교했을 때 대조군은 표층의 SS농도 비율이 4%로 대부분의 유기물이 응집되어 침강하였으나, 응집부상이 일어난 처리군에서는 표층의 SS농도가 46%로 나타났다. 30°C에서도 20°C와 유사하게 응집된 유기



**Fig. 1.** Algal removal activity (%) of plant-mineral composite (PMC) with different conditions. a; concentrations: 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.0 mL L<sup>-1</sup>. b; light intensities: 8, 16, 40, 100, 200, 1400  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ . c; temperatures: 10, 20, 30°C. d; pHs: 7, 8, 9, 10. e; water depth: 10, 25, 20, 40 and 50 cm. f; algae: cyanobacteria, diatom, green algae.

물의 부상효과가 나타났다. 대조군과 비교했을 때, 대조군은 표층의 SS농도 비율이 8%로 대부분의 유기물이 침

강한 것으로 나타났으나, 처리군의 경우에는 유기물의 응집부상에 의해 표층의 SS농도가 56%로 나타났으며, 실

**Table 2.** Relative algal and seston removal activities of plant-mineral composite (PMC) with different conditions.

Experimental conditions		Algal removal activity (% Chl- <i>a</i> )	Seston removal activity (% SS)	
			Surface	Bottom
Light intensity ( $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ )	0	97.14	0.00	100.00
	8	95.00	52.71	47.29
	16	92.72	68.49	31.51
	40	90.23	74.00	26.00
	100	91.28	69.13	30.87
	200	93.75	74.47	25.53
	1,400	93.21	78.14	21.86
Water depth (cm)	10	95.74	84.74	15.26
	25	94.59	93.53	6.47
	30	97.48	87.13	12.87
	40	95.10	93.26	6.74
	50	95.81	95.46	4.54
Water temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	10	74.71	0.70	99.30
	20	74.50	45.78	54.22
	30	50.50	56.25	43.75
pH	7	93.08	46.72	53.28
	8	93.81	40.17	59.83
	9	92.26	47.07	52.93
	10	46.47	4.30	95.70
Algae*	Cyanobacteria	85.57	40.90	59.10
	Diatoms	11.22	1.51	98.49
	Green algae	83.52	34.41	65.59

\*Dominant species: *Microcystis aeruginosa* (cyanobacteria), *Aulacoseira granulata*, *Synedra acus* (diatoms), *Chlorella vulgaris* (green algae).

험 대상 온도 중 가장 높은 부상효과를 나타냈다(Fig. 2b).

pH 실험에서는 pH 7~9 사이에서 부상효과가 나타났다. 표층으로 부상한 SS농도의 비율은 40~47%의 범위를 나타냈다(pH 7: 47.72%, pH 8: 40.17%, pH 9: 47.07%). 그러나 pH 10에서는 유기물질이 응집되어 침강하였다. 이에 따라 표층의 SS 농도 비율은 5%로 낮게 나타났다(Fig. 2c).

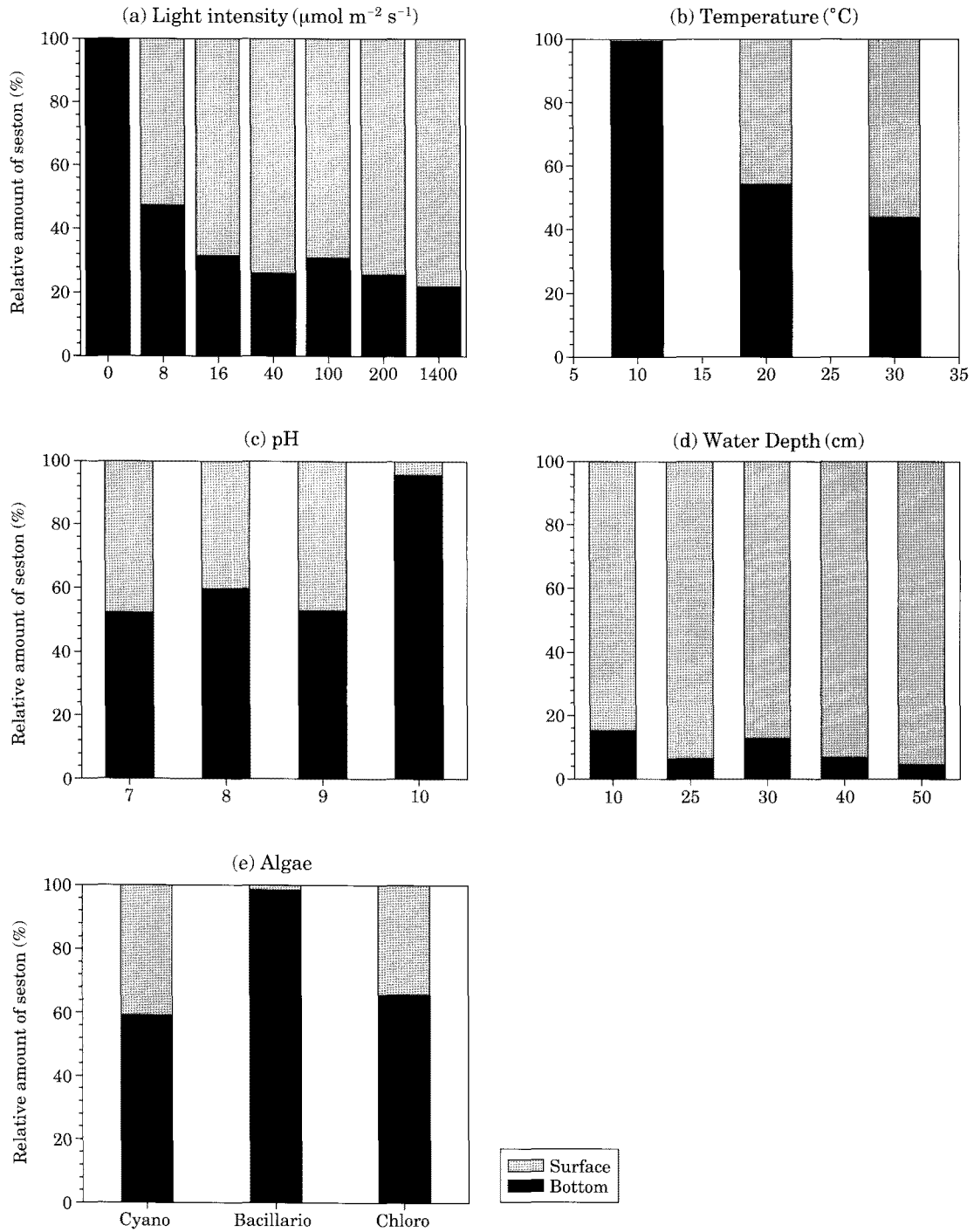
수심실험에서는 부유물질의 응집부상이 모든 수심에서 나타났다. 표층으로 부상한 SS농도의 비율은 85~95%의 범위를 나타냈으며, 수심 50 cm에서 수중 유기물의 95%가 응집부상하여 가장 높게 나타났다(10 cm: 84.74%, 25 cm: 93.53%, 30 cm: 87.13%, 40 cm: 93.26%, 50 cm: 95.46%) (Fig. 2d).

조류종 차이에 따른 실험에서 부유물질은 규조류 우점수(우점종: *A. granulata*, *S. acus*)에서 대부분이 바닥에 가라앉았으며, 이에 따라 표층의 SS 농도 비율이 대조군과 처리군 모두에서 2% 정도로 낮은 비율을 나타냈다. 반면 녹조류(우점종: *C. vulgaris*)와 남조류(우점종: *M. aeruginosa*) 우점수에서는 처리군에서 뚜렷한 응집부상

효과가 나타났으며, 그에 따라 표층의 SS 농도 비율이 각각 34%, 40%로 나타났다. 이는 대조군과 비교해 약 5~8배 이상 높은 비중을 나타낸 것이다(Fig. 2e)(Table 2).

## 고 찰

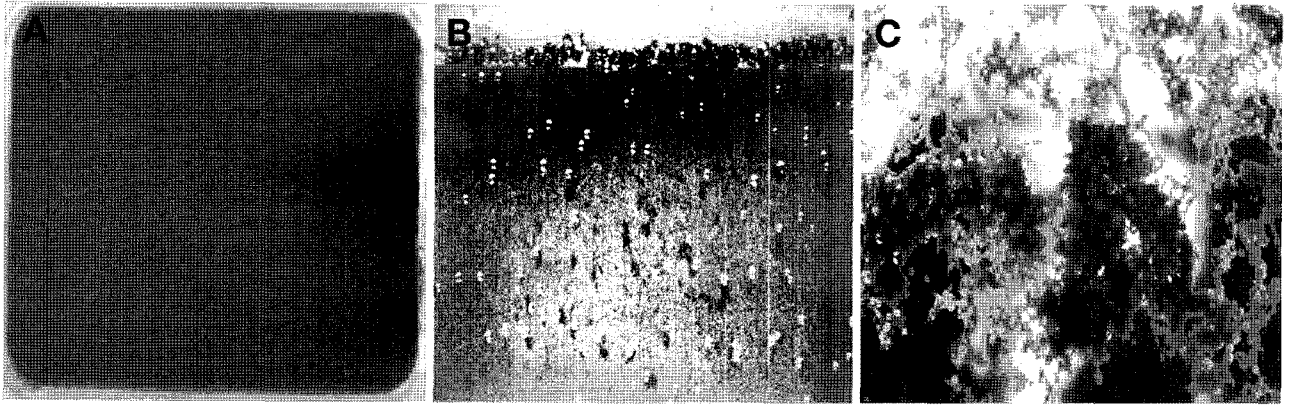
천연물질혼합제를 환경조건을 변화시킨 부영양 호소수에 적용한 결과 조류 및 유기물의 응집현상이 관찰되었으며, 그와 동시에 미세기포가 발생하여 응집된 물질을 부상시키는 현상이 나타났다(Fig. 3). 미세기포에 의한 유기물의 부상은 가압부상법과 유사한 형태이나, 천연물질혼합제는 물질 투입에 따라 자연적으로 기포가 발생하는 특징을 나타냈다. 이러한 기포발생의 원리는 천연물질혼합제 적용에 따른 투명도 증가로 인해 조류의 광합성량이 늘어나 기포가 발생하는 것으로 추정된다. 일반적으로 수중의 조류들은 광합성 색소인 엽록소 *a*를 가지고 있으며, 대사과정을 통해 산소를 방출한다(Graham *et al.*, 2009). 이번 연구결과에서도 광도 차이에 따른 실험에서 빛이 없



**Fig. 2.** Seston removal activity (%) of plant-mineral composite (PMC) with different conditions. a; light intensities: 8, 16, 40, 100, 200, 1400  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ . b; temperatures: 10, 20, 30 $^{\circ}\text{C}$ . c; pHs: 7, 8, 9, 10. d; water depth: 10, 25, 30, 40 and 50 cm. e; algae: cyanobacteria, diatom, green algae.

는 실험군에서는 기포가 발생하지 않았고 빛이 있는 곳에서만 기포의 발생이 나타났다. 또한 광도가 높아질수록 기포발생량이 늘어나고 그에 따라 유기물의 부상량도 높

아지는 경향을 나타냈는데 (0  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ : 0%~1,400  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ : 78%), 이러한 현상도 빛에 따른 조류의 광합성량 변화와 관련이 있는 것으로 판단된다. 따라서 빛은



**Fig. 3.** Photographs of cyanobacterial micro-bubbles formed with PMC. A: control without PMC, B: PMC-mediated algal bubbles attached to aquaria-wall (side-view), C: floating cyanobacterial aggregates and micro-bubbles with PMC treatment (upper-view).

미세기포 발생에 의한 유기물의 부상에 있어 중요한 역할을 하는 것으로 나타났다. 추후 광합성 속도 및 광합성량과 미세기포 발생과의 정확한 관계를 파악하기 위한 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료되었다.

빛은 수심과도 중요한 관련이 있다. 수중에서 빛은 부유물이나 플랑크톤 등에 의해 확산되어 깊은 수심까지 퍼지지 못한다. 그러나 이번 실험에 적용된 50 cm 이하의 낮은 수심은 빛이 충분히 바닥까지 도달할 수 있는 수심이었으며, 이에 따라 모든 수심에서 90% 이상의 높은 조류 제거율을 나타냈으며, 유기물 부상량도 모든 수심에서 85% 이상으로 높게 나타났다. 따라서 빛이 수체에 고루 퍼질 수 있는 낮은 수심에서 효과가 클 것으로 판단된다. 다만 향후 현장 적용을 위해서는 더 깊은 수심에서의 효율검증이 필요할 것으로 사료되었다.

화학물질을 이용한 수질정화 과정에서 물질의 투입량은 효율뿐만 아니라, 수체내 안전성 및 보건학적 측면을 고려하여 결정하여야 한다. 과도한 응집제 사용으로 인해 잔류응집제의 양이 늘어날 경우 수체내 식물·동물플랑크톤의 성장이나 종조성의 변화를 야기시킬 수 있으며 (James *et al.*, 1991; Welch *et al.*, 1995; Holz *et al.*, 1999; Cooke *et al.*, 2005), 이를 이용하는 사람들에게는 뇌질환 등을 일으킬 가능성이 있다 (Lewis, 1989; McLachlan, 1995). 본 연구에서는 향후 천연물질혼합제의 현장적용에 따른 생태위해성 및 경제성을 고려하였을 때 실험대상 농도 중 가장 낮은 농도인  $0.05 \text{ mL L}^{-1}$ 가 적용농도로 적합할 것으로 판단하였다.

수온실험에서는 비교적 높은 수온인  $20^\circ\text{C}$  이상에서 조류제거율과 응집부상량이 가장 높게 나타났다. 또한 pH의 경우에는 pH 7~9에서 가장 좋은 효과를 나타냈다. 수

온과 pH는 응집제를 이용한 수처리 공정에서 응집의 효율을 결정하는 가장 중요한 인자이다. 선행연구들에서 수온이 높아지면 응집효과가 좋아지며, 수온이 낮을 경우 응집의 효율이 떨어지고 응집제 필요량도 늘어난다고 하였다 (Morris and Knoke, 1984). pH의 경우에도 7 부근에서 높은 효율을 나타내고 (임과 김, 2009) 낮은 pH에서는 응집제의 요구량을 감소시키나 (Black, 1960), 높은 pH에서는 응집효율이 저하되고 (Stumm and Morgan, 1996; Letterman *et al.*, 1999) 그에 따라 더 많은 응집제를 필요로 하게 된다. 실험결과 나타난 최적 조건범위는 (수온  $20^\circ\text{C}$  이상, pH 7~9) 선행연구들과 유사한 범위이며, 이러한 조건에서는 조류 및 유기물의 응집이 잘 일어났으며, 미세기포와 쉽게 결합하여 부상하는 것이 관찰되었다. 반면 그 외의 조건에서는 응집상태가 불량하였으며, 조류나 부유물질이 잘 뭉쳐지지 않고 매트 형태로 넓게 퍼져 가라앉는 모습이 나타났다. 따라서 천연물질혼합제의 적용은 수온이 높은 시기에 조류의 발생으로 인해 pH가 높아지는 수체에 적용 시 효과적으로 조류 및 유기물질을 응집부상시켜 제거할 수 있을 것으로 사료되었다.

조류종에 따른 실험에서는 규조류(우점종: *A. granulata*, *S. acus*)나 녹조류(우점종: *C. vulgaris*)에 비해 남조류(우점종: *M. aeruginosa*)에서 가장 좋은 조류제거(약 86%) 및 유기물 부상효과(약 41%)를 나타냈다. 본 실험의 우점종이었던 *M. aeruginosa*는 수체내 불쾌한 맛과 냄새를 유발시키고, 독소 microcystin을 생성하여 경제적, 공중 보건학적으로 심각한 문제를 야기시키는 대표적 유해종이다 (Shirai *et al.*, 1991; Carmichael, 1993; Walsh *et al.*, 1998). 이 종은 체내에 탄수화물을 축적하며 gas vacuoles을 가지고 있어 스스로 부력을 조절할 수 있으며, 수층의



안정성이 높아지면, 수표면으로 부유하여 scum을 형성한다고 알려져 있다(Thompson and Rhee, 1994; Visser *et al.*, 1995; Klemer, *et al.*, 1996; Wallace and Hamilton, 1999, 2000). 이와 같은 남조류의 부유특성이 천연물질혼합제의 부유능과 결합되어 좋은 응집부상효과를 나타낸 것으로 판단된다. 반면 가장 낮은 조류제거(약 11%) 및 유기물 부상효과(약 2%)를 나타낸 규조류는 운동성이나 gas vacuoles과 같은 부유기작이 없고(Reynolds, 1985) 남조류 등과 비교해 생체량과 비중이 높아 중력에 의해 침전하는 특징을 가지고 있다. 그 결과 쉽게 부상하거나 가라앉지 못하고 수중에 응집된 형태로 비교적 오래 남아있어 상대적으로 제거효율이 낮았던 것으로 판단된다. 따라서 조류종 차이에 따른 실험결과 천연물질혼합제가 국내 대부분의 부영양 수체에서 우점 조류로 나타나는 남조 *M. aeruginosa*를 효과적으로 제거할 수 있을 것으로 사료되었다.

결론적으로 천연물질혼합제를 이용한 조류제어 및 유기물 응집부상에 있어 적용농도는  $0.05 \text{ mL L}^{-1}$ 로 선정하였다. 또한 환경조건별로는 광도  $1,400 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , 낮은 수심(50 cm 이하), 수온  $20^\circ\text{C}$  이상, pH 7~9, 남조류가 우점하는 조건에서 가장 좋은 조류제거 효과 및 응집부상능을 나타냈다. 이상의 조건들은 부영양화된 수체에서 조류 대발생 시의 환경조건과 유사한 범위를 나타냄에 따라 실제 현장에 적용 시 효과적인 조류제어가 가능할 것으로 판단된다. 향후 다양한 형태와 규모의 부영양 수체에 적용하여 효율을 평가하는 연구가 필요할 것으로 사료되었다.

## 적 요

유해 조류 제거를 위해 기 개발된 천연물질혼합제의 최적화 조건을 찾기 위해 다양한 환경조건에서 조류제거율 및 유기물 응집부상량을 조사하였다. 천연물질혼합제는 천연 식물체(상수리나무, 밤나무, 녹차 잎)와 광물질(황토, 맥반석, 제오라이트)을 단순 추출법을 이용하여 추출한 후 혼합한 물질로 비중이 낮은 유기물질을 응집시켜 부상시키는 특징을 갖는다. 실험은 농도  $0 \sim 1.0 \text{ mL L}^{-1}$ , 광도는  $8 \sim 1,400 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , 수온은  $10 \sim 30^\circ\text{C}$ , pH는 7~10, 수심은 10~50 cm 그리고 조류종은 cyanobacteria, diatom, green algae의 조건 범위에서 각각 진행하였다. 실험결과  $0 \sim 1.0 \text{ mL L}^{-1}$  농도에서 모두 80% 이상의 조류제거율을 나타냈으나 경제성과 안전성을 고려했을 때 가장 낮은 농도인  $0.05 \text{ mL L}^{-1}$ 가 적정 농도로 판단되

었다. 광도는  $1,400 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 에서 약 93%, 수온은  $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 에서 약 60~74%, pH는 7~9 사이에서 약 93%, 수심은 50 cm 이하 모든 수심에서 90% 이상, 조류종에서는 cyanobacteria가 우점하는 수체에서 약 86%로 각각 가장 좋은 조류제거율을 나타냈으며, 응집부상효과 역시 높게 나타났다. 이상의 실험에서 천연물질혼합제는 수중 부유물보다 조류의 제거에 더 효과적이었으며, 수중 조류나 부유물질의 크기가 효율에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 결국 천연물질혼합제는 수온이 상승하는 봄~여름(수온:  $20 \sim 30^\circ\text{C}$ ), cyanobacteria와 green algae가 우점하는 수체에 적용 시 높은 효과를 나타낼 것으로 사료되며, 향후 현장 적용을 통한 효과 검증이 필요할 것으로 판단되었다.

## 사 사

본 연구는 2010년도 한강수계 기초조사사업 “상수원 수질개선 기술의 실효성 검증 및 적용연구”의 일환으로 수행되었음.

## 인 용 문 헌

- 감상규, 홍정연, 허철구, 이민규. 2003. 황토로부터 합성한 제올라이트에 의한 Cd(II) 및 Cu(II) 흡착특성. 한국환경과학회지 **12**: 817-824.
- 김백호, 이주환, 김건희, 유영훈, 황순진. 2010. 국내산 광물 및 식물의 단순 추출물을 이용한 조류성장 억제능 평가. 한국하천호수학회지 **43**: 221-231.
- 김원기, 강선홍. 2000. 황토를 이용한 수중의 인 제거에 관한 기초연구. 한국물환경학회지 **16**: 703-709.
- 김호섭, 황순진, 고재만. 2003. 도심의 얇은 인공호인 일감호의 수질변화 특성과 퇴적환경의 평가. 한국육수학회지 **36**: 161-171.
- 나기환, 남정배, 박경대, 이진애. 1998. 황토 현탁액에 의한 남조류 *Microcystis* sp.의 제거실험. 한국물환경학회지 **14**: 399-404.
- 윤종섭, 김승현, 윤조희. 2003. 황토살포에 의한 적조생물 제거. 대한환경공학회지 **25**: 358-363.
- 임재철, 김진근. 2009. 염화알루미늄 과량 주입에 의한 고 pH 원수의 수처리 효율개선. 대한상하수도학회지 **23**: 39-46.
- 조규성, 조재선. 2003. 밤나무 꽃과 잎의 화학성분 및 항균활성 검색-제1보. 화학성분조성. 한국응용생명화학학회지 **46**: 257-261.
- 주소영, 김상호, 윤 철, 이명선, 위미경, 김광렬. 1999. 맥반석을 이용한 수중의 Pb 흡착 특성. 산업과학기술연구논문집 **13**:

- 61-67.
- 채수규, 유태중. 1973. 미생물 Tannase에 의한 식품의 Tannin 성분 분해에 관한 연구 제1보; 한국산 도토리 Tannin 분해 효소 생산균주의 분리와 효소 생산을 위한 배양조건에의 검토. *한국식품과학회지* **5**: 258-267.
- Anderson, D.M. 1997. Turning back the harmful red tide. *Nature* **388**: 513-514.
- APHA. 1995. Standards methods for the examination of water and wastewater (19th ed). American Public Health Association, Washington, D.C.
- Black, A.P. 1960. Basic mechanisms of Coagulation. *Journal of American Water Works Association* **52**: 492-495.
- Carmichael, W.W. and I.R. Falconer. 1993. Disease related to freshwater blue-green algae toxins and control measures, p. 187-209. In: *Algal Toxins in Seafood and Drinking* (Falconer, I.R., ed.), Academic Press, Cambridge.
- Chorus, I. and J. Bartram. 1999. Toxic Cyanobacteria in Water. F & FN Spon Publisher, London.
- Cooke, G.D., E.G. Welch, S.P. Peterson and P.R. Newroth. 2005. Restoration and Management of Lake and Reservoirs (3rd ed.). Lewis, Boca Raton.
- Datta, S. and B.B. Jana. 1998. Control of bloom in a tropical lake: grazing efficiency of some herbivorous fishes. *Fish Biology* **53**: 12-24.
- Drikas, M., C.W.K. Chow, J. House and M.D. Burch. 2001. Using coagulation, flocculation, and settling to remove toxic cyanobacteria. *Journal of American Water Works Association* **93**: 100-111.
- Environmental Protection Agency of China. 2000. Chinese environmental annual reports of 2000. *Journal of Environmental Protection* **7**: 1-6.
- Gu, J.X. 1992. The Characters and Applications of Nonmetal Mineral Materials (in Chinese), Wuhan University Publishing Company, Wuhan.
- Graham, L.E., J.M. Graham and L.W. Wilcox. 2009. ALGAE. 2nd ed. Pearson Education, Inc., New Jersey.
- Holz, J.C. and K.D. Hoagland. 1999. Effects of phosphorus reduction on water quality: comparison of alum-treated and untreated portions of a hypereutrophic Lake. *Lake and Reservoir Management* **15**: 70-82.
- Inderjit Dakshini, K.M.M. and F.A. Einhellig. 1995. ACS Symposium Series. American Chemical Society, Washington, DC.
- James, W.F., J.W. Barko and W.D. Taylor. 1991. Effect of alum treatment on phosphorus dynamics in a north-temperate reservoir. *Hydrobiologia* **215**: 231-241.
- Ji, B.J., W.H. Chow, A.W. Hsuing, J.K. McLaughlin, G. Dai, Y.T. Gao, W.J. Bolt and J.F. Fraumeni. 1997. Green-tea consumption and the risk of pancreatic and colorectal cancers. *International Journal of Cancer* **70**: 255.
- Karapinar, N. 2009. Application of natural zeolite for phosphorus and ammonium removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* **170**: 1186-1191.
- Kim, J. and D.F. Lawler. 2008b. Influence of particle characteristics on filter ripening, *Separation Science and Technology* **43**: 1583-1594.
- Kim, J., J.A. Nason and D.F. Lawler. 2008a. Influence of surface charge distributions and particle size distributions on particle attachment in granular media filtration. *Environmental Science and Technology* **42**: 2557-2562.
- Klemer, A.R., J.J. Cullen, M.T. Mageau, K.M. Hanson and R.A. Sundell. 1996. Cyanobacterial buoyancy regulation: The paradoxical roles of carbon. *Journal of Phycology* **32**: 47-53.
- Letterman, R.D., A. Amirtharajah and C.R. O'melia. 1999. Coagulation and Flocculation in Water Quality and Treatment, 5th ed. 6.9-6.61, American Water Works Association, Denver.
- Lewis, T.E. 1989. Environmental Chemistry and Toxicology of Aluminum. Lewis Publishers, Inc., Chelsea.
- McLachlan, D.R.C. 1995. Aluminum and the risk of Alzheimer's disease. *Environmetrics* **6**: 233-275.
- Morris, J.K. and W.R. Knocke. 1984. Temperature effects on the use of metal-ion coagulants for water treatment. *Journal of American Water Works Association* **76**: 74-79.
- Nagasaki, K., K. Tarutani and M. Yamaguchi. 1999. Growth characteristics of *Heterosigma akashiwo* virus and its possible use as a microbiological agent for red tide control. *Applied and Environmental Microbiology* **65**: 898-902.
- Ofcareik, R.P. and E.E. Burns. 1971. Chemical and physical properties of selected acorns. *Journal of Food Science* **36**: 576-578.
- Pernitsky, D.J. and J.K. Edzwald. 2006. Selection of alum and polyaluminum coagulants: principles and applications. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua* **55**: 121-141.
- Rice, E.L. 1984. Allelopathy, 2nd ed. Academic Press Inc., Orlando, Florida.
- Sengco, M.R., A. Li, K. Tugend, D. Kulis and D.M. Anderson. 2001. Removal of red- and brown-tide cells using clay flocculation, I. Laboratory culture experiments with *Gymnodinium breve* and *Aureococcus anophagefferens*. *Marine Ecology Progress Series* **210**: 41-53.
- Shirai, M., A. Ohtake, T. Sano, S. Masumoto, T. Sakamoto, A. Sato, 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).

- bacteria) and improved procedure for purification of cultures. *Applied and Environmental Microbiology* **57**: 1241-1245.
- Stumm, W. and J.J. Morgan. 1996. Aquatic Chemistry, 3rd ed. Wiley Interscience, New York.
- Sung, K.C. 2005. Characteristics and analysis on the refined oil component of green-tea. *Journal of Korean Oil Chemist's Society* **22**: 241-249.
- Thompson, P. and G.Y. Rhee. 1994. Phytoplankton responses to eutrophication, p. 125-166. In: Algae and Water Pollution. Advances in Limnology (Rai, R.C., R. Gaur and C.J. Soeder, eds.), Heft, 42, Springer-Verlag, Stuttgart.
- Visser, P.M., H.A.M. Ketelaars and L.R. Mur. 1995. Reduced growth of the cyanobacterium *Microcystis* in an artificially mixed lake and reservoir. *Water Science and Technology* **32**: 53-54.
- Wallace, B.B. and D.P. Hamilton. 1999. The effect of variations in irradiance on buoyancy regulation in *Microcystis aeruginosa*. *Limnology and Oceanography* **44**: 273-281.
- Wallace, B.B. and D.P. Hamilton. 2000. Simulation of water-bloom formation in the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. *Journal of Plankton Research* **22**: 1127-1138.
- Walsh, K., G.J. Jones and R.H. Dunstan. 1998. Effects of high irradiance and iron on volatile odour compounds in the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. *Phytochemistry* **49**: 1227-1239.
- Welch, E.B. and G.D. Cooke. 1995. Effectiveness and longevity of alum treatments in lakes. Water Resources Series Technical Report No. 145, University of Washington, Seattle, WA.

(Manuscript received 26 January 2011,  
Revision accepted 10 March 2011)