

남조류의 염소처리에 따른 미량의 염소 소독부산물 생성에 관한 연구

손희종^{*} · 정종문 · 염훈식 · 최진택 · 장성호¹⁾

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소, ¹⁾부산대학교 지역환경시스템공학과

(2012년 5월 31일 접수; 2012년 6월 21일 수정; 2012년 7월 18일 채택)

Formation of Disinfection By-Products from Blue-green Algae by Chlorination

Hee-Jong Son^{*}, Jong-Moon Jung, Hoon-Sik Yeom, Jin-Taek Choi, Seong-Ho Jang¹⁾

Water Quality Institute, Water authority, Busan 614-854, Korea

¹⁾Department of Environment System Engineering, Pusan National University, Miryang 627-706, Korea

(Manuscript received 31 May, 2012; revised 21 June, 2012; accepted 18 July, 2012)

Abstract

Formation of disinfection by-products (DBPs) including trihalomethans (THMs), haloacetic acid (HAAs), haloacetonitriles (HANs) and others from chlorination of algogenic organic matter (AOM) of *Microcystis* sp., a blue-green algae. AOM of *Microcystis* sp. exhibited a high potential for DBPs formation. HAAs formation potential was higher than THMs and HANs formation potential. The percentages of dichloroacetic acid (DCAA) and trichloroacetic acid (TCAA) formation potential were 43.4% and 51.4% in the total HAAs formation potential. In the case of HANs formation potential, percentage of dichloroacetonitrile (DCAN) formation potential was 97.7%. Other DBPs were aldehydes and nitriles such as acetaldehyde, methylene chloride, isobutyronitrile, cyclobutanecarbonitrile, pentanenitrile, benzaldehyde, propanal, 2-methyl, benzyl chloride, (2-chloroethyl)-benzene, benzyl nitrile, 2-probenenitrile and hexanal.

Key Words : Algae, *Microcystis* sp., Algogenic Organic Matter (AOM), Chlorination, Disinfection By-Products (DBPs)

1. 서 론

강이나 호수 같은 상수원에 서식하는 조류는 수중에 조류 개체수가 적을 경우에는 정수처리에 영향을 미치지 않지만 여러 가지 요인으로 인해 수중에 조류 개체수가 증가하면 정수처리 공정의 운영측면에서 응집약품 사용량 증가, 응집플록의 침전능 저하, 모래

여과지 폐색 유발 및 역세척 주기 단축 등 많은 문제를 유발한다(Choi 등, 2006; Jun 등, 2001; Joh 등, 2011; Ma 등, 2007). 또한, 처리수질 측면에서는 조류가 분비하는 독소물질과 이취 유발물질이 문제시되어 이에 대한 다양한 연구들이 진행되었다(Ando 등, 1992; Fleming 등, 2002). 최근에는 조류를 구성하는 intracellular organic matter (IOM) 및 조류가 생장하면서 수중으로 방출하는 다양한 대사산물들(metabolic substances)로 구성된 extracellular organic matter (EOM)과 같은 조류유래 유기물질(algogenic organic matter, AOM)들이 정수처리에서 사용되는 소독제인

*Corresponding author : Hee-Jong Son, Water Quality Institute, Water authority, Busan 614-854, Korea
Phone: +82-51-669-4635
E-mail: menuturk@hanmail.net

염소와 반응하여 인체에 유해한 다양한 소독부산물(disinfection by-products, DBPs)들을 생성시킨다고 보고되었다(Bond 등, 2011; Henderson 등, 2008; Huang 등, 2008; Huang 등, 2009; Plummer와 Edzwald, 2001). 조류가 함유된 원수에 염소처리를 할 경우, 조체(조류의 세포벽) 파괴로 인해 조류의 체내 구성물질들인 IOM이 수중으로 용출되어 수중에 잔류염소와 반응하여 소독부산물 생성량은 더욱 증대된다.

국내 정수장의 경우는 상수원수를 취수하는 취수장에서 도수관의 유지관리 등의 목적으로 일정 농도로 염소(전염소)를 처리하여 정수장으로 공급하고 있기 때문에 상수원수 중에 함유된 조류의 농도가 높을 경우에는 염소 소독부산물들에 의한 사람의 건강등에 영향을 미치는 등의 문제가 야기될 수 있다(Fang 등, 2010a; Hong 등, 2008; Huang 등, 2009).

본 연구에서는 실제 호소수에 서식하는 *Microcystis* sp.를 채집하여 수중의 조류 농도별로 염소처리에 의해 극미량으로 생성되는 다양한 소독부산물들을 gas chromatograph/electron capture detector (GC/ECD) 와 gas chromatograph/mass selective detector (GC/MSD)를 이용하여 분석하였으며, 이를 양질의 수돗물을 공급하기 위한 정수장 운전의 기초자료로 활용하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 조류 채집 및 분취

본 연구에 사용된 조류는 2011년 10월 4일에 부산 시 M정수장의 상수원으로 이용되고 있는 회동호에서 채집하였다. 채집한 조류시료는 냉장보관하면서 실험실로 이송하여 초순수(Millipore)로 여러 번 깨끗이 세정한 후 조류 여과망으로 조체만 분리하여 조류 농축액을 만들었다. 조류 농축액에서 조체의 분취는 초순수가 300 mL 담긴 300 mL BOD병들에 조류 농축액을 0, 0.4, 1.0 및 2.0 mL씩 주입하여 조류 혼합액을 만들었으며, 초기의 조류농도를 chlorophyll-a (Chl-a) 농도로 측정하였고, Chl-a 농도가 각각 0, 46.7, 116.8 및 225.5 mg/m³이였다.

2.2. 염소 소독부산물 생성능 및 염소 소독부산물 분석

조류가 일정 농도로 투입된 각각의 BOD병들에 대해 10,000 mg/L의 차아염소산 나트륨(Junsei chemical, Japan)을 조제하여 조류가 함유되어 있는 각각의 BOD병들에 초기 염소농도가 10 mg/L가 되도록 차아염소산 나트륨을 주입하였으며, 차아염소산 나트륨 주입 후 10% NaOH와 (1+10) H₃PO₄를 사용하여 pH 를 7.0±0.2 범위로 조절한 후 20°C 항온배양기에서 24시간 동안 염소접촉을 시켰다. 24시간 염소접촉 후에 Na₂S₂O₃를 이용하여 잔류염소를 고정한 후 THMs, HAAs, HANs의 경우는 GC/μECD (6890, Agilent, USA)를 이용하여 분석하였으며, 극미량 생성되는 부산물들은 purge & trap 전처리 장치가 부착된 GC (7890, Agilent, USA)/MSD (5975C, Agilent, USA)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 조류 투입농도별 염소 소독부산물 생성

수중의 조류농도별(Chl-a) 염소처리에 의해 생성되는 THMs, HAAs 및 HANs 농도 변화를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 THMs, HAAs 및 HANs 모두 수중의 조류농도(Chl-a)의 증가에 따라 이들의 생성농도 또한 선형적으로 증가하고 있으며, 염소처리시 조체에 의한 DBPs 생성능의 경우는 HAAs가 가장 높은 것으로 나타났고, 다음으로 THMs 와 HANs로 나타났다. HANs의 경우는 수중의 조류농도(Chl-a)가 225.5 mg/m³일 때 HANs 생성능은 29.0 μg/L로 나타났으며, 생성된 대부분의 HANs는 DCAN 이었으며, 총 HANs 생성능의 95.5%를 차지하였다. THMs의 경우는 수중의 조류농도(Chl-a)가 225.5 mg/m³일 때 264.2 μg/L의 생성능을 나타났으며, chloroform (CHCl₃)이 총 THMs 생성능에서 차지하는 비율이 97.7%로 나타났다. 또한, 가장 높은 생성능을 나타낸 HAAs의 경우는 수중의 조류농도(Chl-a)가 225.5 mg/m³일 때 364.3 μg/L의 생성능을 나타내었으며, DCAA와 TCAA가 총 HAAs 생성능의 43.4%와 51.4%를 차지하는 것으로 나타났다.

*Microcystis aeruginosa*에서의 염소 소독부산물 생성 특성에 대해 조사한 Fang 등의 연구결과(2010b)에

서 조체(cell+IOM)를 염소처리한 후 HAN 생성농도를 비교한 결과, TCAN에 비해 DCAN의 생성농도가 월등히 높은 것으로 보고하고 있다. AOM과 같이 다양한 종류의 아미노산들과 지방성 아민들로 구성된 유기성 질소 화합물들이 염소와 반응하면 monochloramine (RNHCl)과 di-chloramine (RNCl_2)과 같은 다양한 유기성 chloramine들이 생성되며, 이러한 일련의 반응 결과로 halo-aldehyde류와 DCAN 등의 반응 중간생성물들이 생성된다(Joo와 Mitch, 2007; Yang 등, 2010). Halo-aldehyde류의 경우는 dihaloacetaldehyde의 경우는 유리 염소와 반응하여 trihaloacetaldehyde를 형성하며, 이것은 상대적으로 안정된 생성물이다(Reckhow 등, 2001). 또한, DCAN의 경우는 반응 중간생성물(intermediate)로서 추가적으로 염소와 반응하여 반응조건에 따라 dihaloacetamide 또는 DCAA와 같은 dihaloacetic acid를 생성하지만 반응시간이 수일 정도로 비교적 긴 것으로 보고되고 있다(Reckhow 등, 2001).

3.2. 조류 투입농도별 미량의 염소 소독부산물의 생성 및 종류

조류 투입농도별로 염소 처리에 의해 생성되는 다양한 염소 소독부산물들을 GC/MSD로 분석한 total

ion chromatogram (TIC)을 Fig. 2 (a)~(c)에 나타내었다. Fig. 2 (a)의 경우는 순수에 염소를 10 mg/L 의 농도로 투입하여 20°C 항온배양기에 24시간 동안 염소와 반응시킨 시료로 순수 중에 잔존하는 미량의 용존 유기물질들에 의해 생성된 것으로 보이는 6.5분대의 미확인 물질과 ○로 표시된 7.7분대의 methylene chloride, 14.5분대의 chloroform과 17.4분대의 isobutyronitrile이 극미량 생성되었다. 그러나 순수에 조류를 일정농도로 투입한 후 염소처리를 한 Fig. 2(b)와 2(c)의 경우를 보면 매우 다양한 염소 소독부산물들의 peak들을 확인할 수 있다. 우선 *Microcystis* sp. 농도(chlorophyll-a 농도)를 55.2 mg/m^3 로 투입하여 염소처리한 Fig. 2(b)를 보면 미확인 물질 12종을 포함하여 총 31종의 소독부산물들이 생성되었다. 비교적 고농도로 생성된 peak들을 살펴보면 14.5분대의 chloroform, 23.8분대의 cyclobutanecarbonitrile, 23.8분대의 pentanenitrile, 30.9분대의 benzaldehyde 등이 생성되었고, 7.7분대의 methylene chloride, 9.6분대의 propanal, 2-methyl, 17.4분대의 isobutyronitrile, 31.7분대의 benzyl chloride, 33.6분대의 benzene, (2-chloroethyl)-, 34.7분대의 benzyl nitrile 등이 미량으로 생성되었다. 또한, 2.8분대의 acetraldehyde를 포함한 8종이 극미량으로 생성되었으며 미확인 물질이

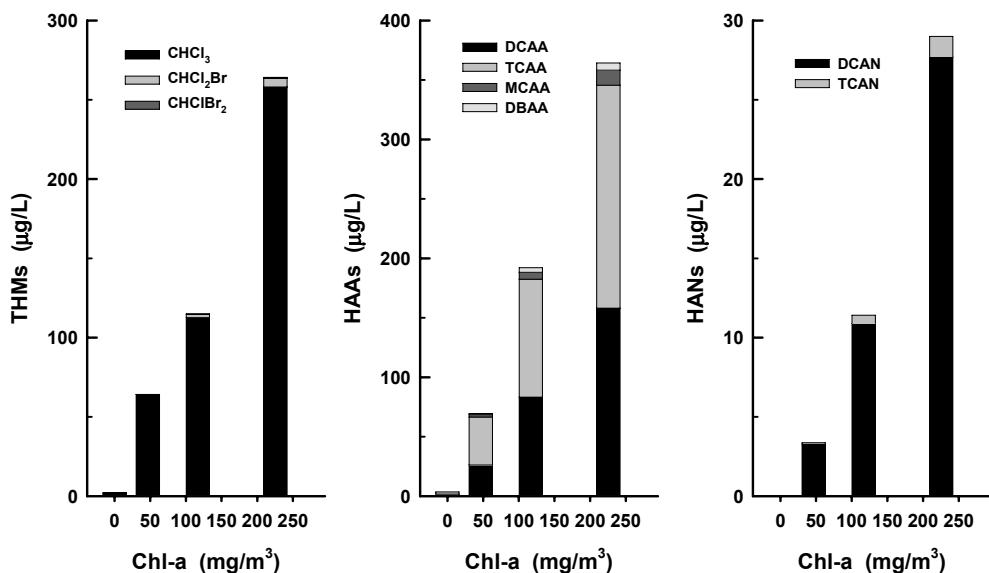


Fig. 1. Variations of various DBP formation potential species according to increasing Chl-a concentration.

12종을 차지하였다.

Microcystis sp. 농도(chlorophyll-a 농도)를 225.5 mg/m^3 로 투입하여 염소처리한 Fig. 2(c)를 살펴보면 Fig. 2(b)에서 생성된 대부분의 peak들의 abundance 값들이 증가된 것을 알 수 있으며, 이것은 Fig. 2(b)의 *Microcystis* sp. 농도에 비해 증가된 *Microcystis* sp.의 농도부분의 AOM에서 염소에 의해 추가적인 소독부산물들이 생성되어 peak들의 abundance 값들이 증가된 것으로 판단할 수 있다. 우선 생성된 총 peak들의 개수는 미확인 물질 20개를 포함하여 총 43개의 peak 들이 생성되었으며, Fig. 2(b)에서는 검출되지 않고 새롭게 생성된 물질로는 8.7분대의 2-probenenitrile, 22.0분대의 bromodichloromethane과 26.0분대의 hexanal 등 3종과 unknown 물질 8종이었다.

전체적으로 조류 투입농도별 미량의 염소 소독부

산물 생성특성을 보면 보편적으로 잘 알려진 trihalomethanes류(THMs)와 haloacetonitriles류(HANs)를 제외하면 생성된 미량의 염소 소독부산물들 대부분이 aldehyde류와 nitrile류들이며, 이들의 경우 수중에서 독특한 이취를 유발하는 특성을 가지고 있다(Brosillon 등, 2009; Froese 등, 1999). 일반적으로 조류 세포를 구성하는 물질들은 탄수화물, 지방 및 단백질로 조류 종에 따라 구성비율에는 다소 차이를 나타내지만 아미노산과 같은 단백질이 차지하는 비율이 매우 높은 것으로 알려져 있다(Becker, 2007; Brown 등, 1997). Brosillon 등의 연구결과(2009)에서는 다양한 아미노산류들을 염소 처리하였을 경우 이취를 유발하는 다양한 aldehyde류와 nitrile류들이 생성되는 것으로 보고하고 있다.

조류 투입농도별로 염소 처리에 의해 생성되는 다

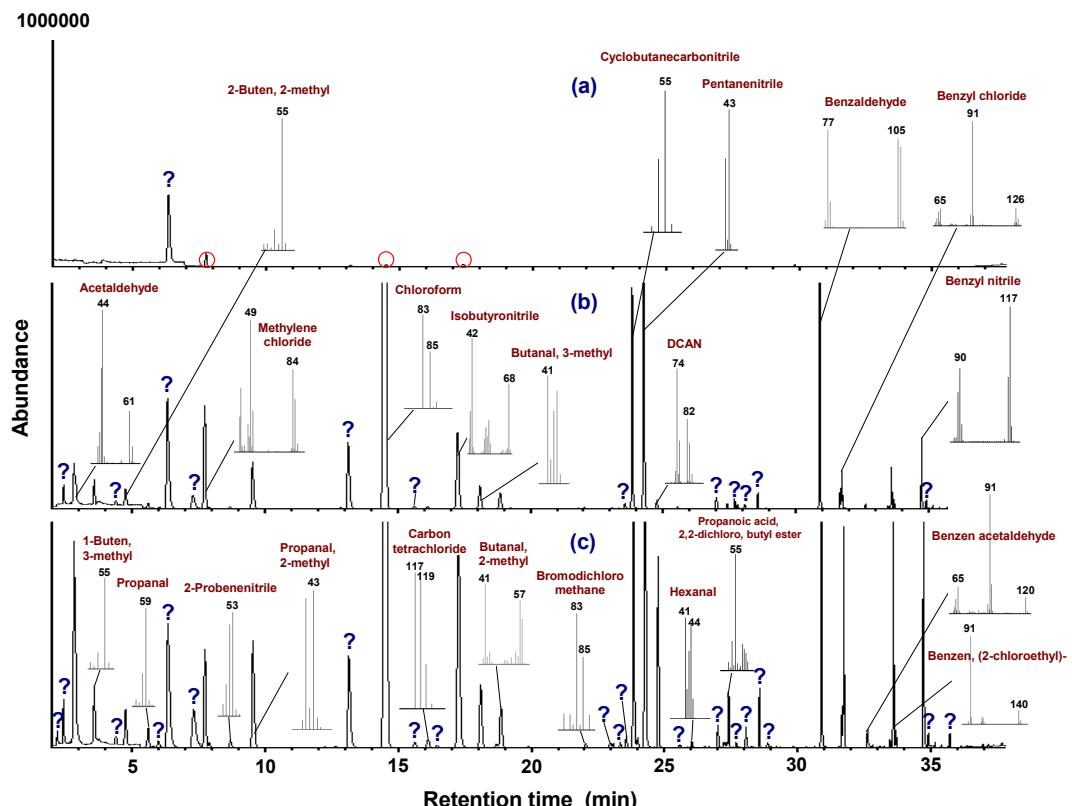


Fig. 2. Total ion chromatograms (TIC) of formed DBPs according to chlorination of *Microcystis* sp. cells (a: Chl-a conc.: 0 mg/m^3 , b: Chl-a conc.: 116.8 mg/m^3 , c: Chl-a conc.: 225.5 mg/m^3).

양한 염소 소독부산물들을 GC/ECD로 분석한 chromatogram들을 Fig. 3(a)~(c)에 나타내었다. Fig. 2에서와 같이 조류를 투입하지 않은 시료(Fig. 3(a))의 경우 순수에 잔존하는 미량의 용존 유기물질에 의해 생성된 chloroform과 2종의 미확인 물질을 제외하면 다른 소독부산물들의 생성은 없었으며, 조류 농도가 55.2 mg/m^3 인 Fig. 2(b)를 보면 carbon tetrachloride (CCl_4)와 bromodichloromethane (CHCl_2Br)이 새로운 부산물로 생성되었으며, RT 9.5분대에 극미량의 미확인 물질이 생성된 것을 볼 수 있다. 조류 농도가 225.5 mg/m^3 인 Fig. 3(c)의 경우는 Fig. 3(b)에 비해 1,1-dichloro ethylene, TCE (trichloroethylene)와 PCE (tetrachloroethylene) 및 5종의 unknown 물질이 새로운 부산물들로 생성되었다. 이러한 경향은 Fig. 2와 매우 유사하며, Fig. 2의 경우는 GC/MSD의 scan mode로 분석 후 willey library를 사용하여 정성하였으나, GC/ECD의 경우는 calibration에 사용된 9종 이외의 물질들 이외에는 정성이 불가능하다.

Fig. 2와 3에서와 같이 수중의 조류(*Microcystis sp.*) 농도 증가에 따라 염소와 반응하여 생성되는 소독부산물들의 개수 및 농도(peak abundance 또는 peak intensity)가 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 조류유래 유기물질(AOM)들은 탄수화물(carbohydrate), 지질(lipid) 및 단백질(protein)로 구성(Becker, 2007; Brown 등, 1997)된 다양한 유기성 세포 구성성분(algal biomolecules)들로 이루어져 있기 때문에 염소와 같은 산화제와 반응시에는 다양한 산화 부산물들을 생성하기 때문이다. Hong 등(2008)은 강이나 호수에 함유되어 있는 대표적인 염소 소독부산물 전구물질인 humic acid 및 fulvic acid와 여러 종의 조류들의 조류유래 유기물질(AOM)에 대해 단위 탄소농도당 chloroform 생성능과 DCAA 생성능을 조사한 결과, 거의 유사한 생성능을 나타낸 것으로 보고하였다. 따라서 수중의 조류농도가 염소 소독부산물 생성에 미치는 영향은 매우 크다고 볼 수 있다.

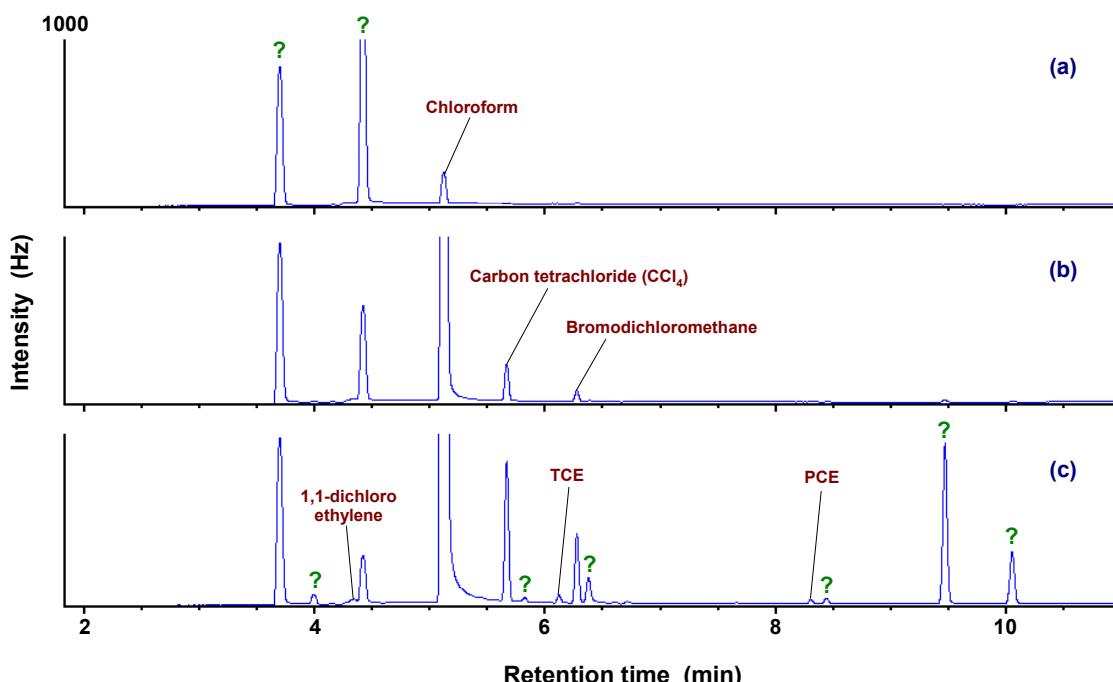


Fig. 3. Chromatograms of formed DBPs according to chlorination of *Microcystis* sp. cells
(a: Chl-a conc.: 0 mg/m^3 , b: Chl-a conc.: 116.8 mg/m^3 , c: Chl-a conc.: 225.5 mg/m^3).

4. 결 론

Microcystis sp.의 염소처리시 미량으로 생성되는 염소 소독부산물들을 GC/MSD와 GC/ECD를 이용하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. *Microcystis* sp. 농도별로 염소처리에 의해 생성되는 DBPs는 수중의 조류농도 증가에 따라 선형적으로 증가하였으며, HAAs가 가장 높은 생성능을 나타내었으며, 다음으로 THMs, HANs 순이었다.

2. DBPs 구성종은 HAAs의 경우 DCAA와 TCAA가 총 HAAs 생성능의 43.4%와 51.4%를 차지하였으며, HANs의 경우는 DCAN이 총 HANs의 95.5%, THMs의 경우는 chloroform (CHCl_3)이 97.7%를 차지하였다.

3. *Microcystis* sp.의 염소처리시 GC/MSD로 분석한 극미량 생성된 DBPs는 acetaldehyde, methylene chloride, isobutyronitrile, cyclobutanecarbonitrile, pentanenitrile, benzaldehyde, propanal, 2-methyl, benzyl chloride, (2-chloroethyl)-benzene, benzyl nitrile, 2-probenenitrile, hexanal 등 20여 종이었으며, 대부분이 aldehyde류와 nitrile류들이었으며, GC/MSD로 정성이 불가능한 unknown 물질들이 20종 생성되었다.

참 고 문 헌

- Ando, A., Miwa, M., Kajino, M., Tatsumi, S., 1992, Removal of musty-odorous compounds in water and retained in algal cells through water purification processes, *Water Sci. Technol.*, 25(2), 299-306.
- Becker, E. W., 1997, Micro-algae as a source of protein, *Biotechnology Advances*, 25(2), 207-210.
- Becker, E. W., 2007, Micro-algae as a source of protein, *Biotechnology Advances*, 25(2), 207-210.
- Bond, T., Huang, J., Templeton, M. R., Graham, N., 2011, Occurrence and control of nitrogenous disinfection by-products in drinking water - a review, *Water Res.*, 45, 4341-4354.
- Brosillon, S., Lemasle, M., Renault, E., Tozza, D., Heim, V., Laplanche, A., 2009, Analysis and occurrence of odorous disinfection by-products from chlorination of amino acids in three different drinking water treatment plants and corresponding distribution networks, *Chemosphere*, 77, 1035-1042.
- Brown, M. R., Jeffrey, S. W., Volkman, J. K., and Dunstan, G. A., "Nutritional properties of microalgae for mariculture, *Aquaculture*, 151(1~4), 315-331.
- Brown, M. R., Jeffrey, S. W., Volkman, J. K., Dunstan, G. A., 1997, Nutritional properties of microalgae for mariculture, *Aquaculture*, 151(1~4), 315-331
- Choi, S. K., Lee, J. Y., Kwon, D. Y., Cho, K. J., 2006, Settling characteristics of problem algae in the water treatment process, *Water Sci. Technol.*, 53(7), 73-119.
- Fang, J., Ma, J., Yang, X., Shang, C., 2010b, Formation of carbonaceous and nitrogenous disinfection by-products from the chlorination of *Microcystis aeruginosa*, *Water Res.*, 44, 1934-1940
- Fang, J., Yang, X., Ma, J., Shang, C., Zhao, Q., 2010a, Characterization of algal organic matter and formation of DBPs from chlor(am)ination, *Water Res.*, 44, 5897-5906.
- Fleming, L. E., Rivero, C., Burns, J., Williams, C., Bean, J. A., Shea, K. A., Stinn, J., 2002, Blue green algal (cyanobacterial) toxins, surface drinking water, and liver cancer in Florida, *Harmful Algae*, 1, 157-168.
- Froese, K. L., Wolanski, A., Hrudey, S. E., 1999, Factors governing odorous aldehyde formation as disinfection by-products in drinking water, *Water Res.*, 33(6), 1355-1364.
- Henderson, R. K., Baker, A., Parsons, S. A., Jefferson, B., 2008, Characterization of algogenic organic matter extracted from cyanobacteria, green algae and diatoms, *Water Res.*, 42, 3435-3445.
- Hong, H. C., Mazumder, A., Wong, M. H., Liang, Y., 2008, Yield of trihalomethanes and haloacetic acids upon chlorinating algal cells, and its prediction via algal cellular biochemical composition, *Water Res.*, 42, 4941-4949.
- Huang, J., Graham, N. J. D., Templeton, M. R., Zhang, Y., Collins, C., Nieuwenhuijsen, M., 2008, Evaluation of *Anabaena flos-aquae* as a precursor for trihalomethane and haloacetic acid formation,

- Water Sci. Technol. Water Suppl., 8(6), 653-662.
- Huang, J., Graham, N. J. D., Templeton, M. R., Zhang, Y., Collins, C., Nieuwenhuijsen, M., 2009, A comparison of the role of two blue-green algae in THM and HAA formation, *Water Res.*, 43, 3009-3018.
- Joh, G., Choi, Y. S., Shin, J., K. Lee, J., 2011, Problematic algae in the sedimentation and filtration process of water treatment plants, *J. Water Suppl. Res. Technol. Aqua*, 60(4), 219-230.
- Joo, S. H., Mitch, W. A., 2007, Nitrile, aldehyde and halonitroalkane formation during chlorination/chloramination of primary amines, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 3811-3818.
- Jun, H. B., Lee, Y. J., Lee, B. D., Knappe, D. R. U., 2001, Effectiveness of coagulants and coagulant aids for the removal of filter-clogging Synedra, *J. Water Suppl. Res. Technol. Aqua*, 50(3), 135-148.
- Ma, J., Lei, G., Fang, J., 2007, Effect of algae species population structure on their removal by coagulation and filtration processes - a case study, *J. Water Suppl. Res. Technol. Aqua*, 56(1), 41-54.
- Plummer, J. D. Edzwald, J. K., 2001, Effect of ozone on algae as precursors for trihalomethane and haloacetic acid production, *Environ. Sci. Technol.*, 35(18), 3661-3668.
- Reckhow, D. A., Platt, T. L., MacNeill, A. L., McClellan, J. N., 2001, Formation and degradation of dichloroacetonitrile in drinking waters, *Aqua*, 50, 1-13.
- Yang, X., Fan, C., Zhao, Q., Shang, C., 2010, Nitrogenous disinfection byproducts formation and nitrogen origin exploration during chloramination of nitrogenous organic compounds, *Water Res.*, 44, 2691-2702.