Microcystis sp.로 수화된 상수원수에 전염소 및 폴리아민 투입이 정수처리에 미치는 영향 : 입자상 물질 분포

Effect of Pre-chlorine and Polyamine Dosing for *Microcystis* sp. Bloomed Water on Drinking Water Treatment Processes : Particle Matter Distribution

손희종[†] · 김상구 · 이정규* · 황영도 · 류동춘

Hee-Jong Son[†] · Sang-Goo Kim · Jeong-Kyu Lee* · Young-Do Hwang · Dong-Choon Ryu

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소 · *부산광역시 상수도사업본부 명장정수장

Water Quality Institute, Busan Water Authority

*Myungjang Drinking Water Treatment Plant, Busan Water Authority

(Received September 11, 2017; Revised September 23, 2017; Accepted October 13, 2017)

Abstract : This research carried out to evaluate the disadvantage of pre-chlorination and the effect of polyamine as coagulant aids for treating the blooming water with *Microcystis* sp.. Pre-chlorination on blooming water makes the colony of *Microcystis* sp. to the smaller size. Coagulation with polyamine advanced treatment efficiency not only turbidity but also particulate matters especially less than 5 μm size for the blooming water compared with using alum alone. Particle count was more sensitive than turbidity on water quality management of settlement and filtrate.

Key Words : *Microcystis* sp., Algal Bloom, Pre-Chlorination, Particle Matter, Polyamine.

요약 : *Microcystis* sp.로 수화된 원수에 대해 전염소 처리시 발생하는 문제점과 응집보조제로 polyamine을 투입하였을 때의 응집 및 여과공정에서의 효과를 수중의 입자상 물질의 분포로 평가하였다. *Microcystis* sp.로 수화된 원수를 전염소 처리하면 *Microcystis* sp. 군집이 각각의 세포들로 분산되어 응집에 불리한 것으로 나타났다. 응집보조제로 polyamine을 이용하면 응집제 단독으로 응집하는 경우에 비해 탁도와 입자성 물질 제거에 효과적이었으며, 특히 직경 5 μm 이하의 입자상 물질의 제거에 탁월하였다. *Microcystis* sp.로 수화된 상수원수를 이용하는 정수장에서는 전염소 처리를 배제하고 정수장을 운영하는 방법이 후단공정에서 입자상 물질의 제거 및 관리에 효율적이었다.

주제어 : 마이크로시스티스, 조류 수화, 전염소, 입자상 물질, 폴리아민

1. 서론

일반적으로 국내의 하천이나 호소에서는 연중 규조류와 남조류가 상시 서식하고 있다. 낙동강의 경우, 2012년도 보완공 이후에는 매년 하절기에 남조류인 *Microcystis* sp.가 대량 발생하고 있으며, 우점기간 또한 증가한 것으로 나타났다.¹⁾ *Microcystis* sp.는 수중에서 부정형 군체로 존재하며, 세포내에 공기주머니(공포)가 있어 수면에서 수화(algal bloom)현상을 유발한다.^{2,3)}

남조류가 수화된 상수원수를 이용하는 정수장에서는 정수 공정으로 유입된 조류로 인해 여러 가지 장애요인이 발생한다. 운영측면의 경우, 응집제 사용량 증가, 응집플록의 침전능 저하, 모래여과지의 폐색 유발 및 역세척 주기 단축 등의 문제점을 유발하며.⁴⁻⁷⁾ 처리수질 측면에서는 조류가 분비하는 독소물질과 이취 유발물질이 문제시된다.^{8,9)} 또한, 수중에 잔존하는 조류와 조류에서 분비되는 유기물질이 소독제로 사용되는 염소와 반응하여 인체에 유해한 다양한 소독부생물을 생성시킨다.¹⁰⁻¹²⁾

하절기 *Microcystis* sp.의 수화로 인해 영향을 많이 받는 상수원수를 이용하는 정수장에서는 유입되는 원수의 pH 저

하, 응집/침전공정에서 침전능 향상을 위해 전염소 처리를 하고 있다. 조류가 존재하는 원수의 전염소 처리는 조류 세포내 독소와 유기물질의 용출 및 다량의 소독부산물 생성의 주요원인이 된다.¹³⁾ 따라서 조류독소와 소독부산물 관리차원에서는 전염소 사용량을 가능한 최소화하는 것이 가장 바람직한 정수장 운영방법이다. 그러나 실제 정수장을 운영하는 차원에서는 물에서 나타나는 색도나 침전지와 여과지 부착조류의 관리를 위해서 어느 정도 전염소 사용을 용인하고 있다.

본 연구에서는 조류농도가 높은 원수를 사용하는 정수장에서 전염소 처리를 할 경우, 후단의 정수처리 공정에 미치는 영향과 응집 보조제로 사용되는 유기고분자 응집제인 polyamine의 효과를 처리수중에 잔존하는 입자상 물질 분포(particle count distribution)를 분석하여 평가하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 원수

실험에 사용된 원수는 낙동강 하류 매리지역의 원수로 우

[†] Corresponding author E-mail: menuturk@hanmail.net Tel: 051-669-4788 Fax: 051-669-4669

Table 1. Characteristics of raw water containing *Microcystis* sp.

Parameters	pH	Water temp.	Turbidity	DOC	Alkalinity
	(-)	(°C)	(NTU)	(mg/L)	(mg/L as CaCO ₃)
Value	8.5	29	8.2	3.64	51

점종인 *Microcystis* sp.의 농도가 10100 cells/mL (Chl-a : 106 mg/m³)이었다. Table 1에는 매리원수의 성상을 나타내었다.

2.2. 염소처리, 응집, 침전 및 여과실험

염소는 염소가스를 초순수에 녹인 다음 5,000 mg/L 농도의 염소수 stock solution을 제조하여 사용하였다. 염소처리 는 2 L 용량의 jar에 시료수를 채운 후 실험 조건별로 0~8 mg/L의 염소를 투입한 다음 10초간 120 rpm으로 급속교반 후 30 rpm의 조건으로 교반하면서 접촉시간에 따른 입자상 물질의 분포변화를 평가하였다.

응집·침전실험은 jar-tester (Phipps & Birds, USA)를 이용 하였으며, 실험조건에 따라 염소를 투입한 후 염소 접촉시간 1시간 이후에 alum(홍원산업, Al₂O₃ : 8%)을 40~90 mg/L의 농도로 투입하여 급속혼화는 120 rpm으로 1분, 완속혼화는 40 rpm으로 10분, 정치(침전)는 60분으로 하였다. Polyamine (화성산업)은 2 mg/L의 농도로 완속혼화 초기에 투입하였다. 탁도와 입도 분포는 2 L 용량 jar의 수심 10 cm 아래 상 징수를 채수하여 측정하였다.

급속 모래여과 실험은 직경 5 cm, 높이 30 cm의 아크릴 재질 컬럼에 18~32 mesh로 체거름한 안트라사이트(한국안 트라사이트)를 15 cm 충전하여 급속 모래여과기로 사용하였 다. Jar-tester에서 침전 후의 상징수를 별도로 채수하여 정량 펌프를 이용하여 여과속도 120 m/day로 일정하게 여과지 상 부로 공급하였다. 각각의 조건별 여과실험에서 여과실험 전· 후로 역세척을 수행하였으며, 채수는 침전수를 1시간 동안 여과지에 공급하여 처리한 후 채수하여 분석에 이용하였다.

2.3. 분석

조류농도(chlorophyll-a, chl-a)는 조류농도 분석기(bbe fluo- rometer, Moldaenke, Germany)를 사용하여 분석하였다.

탁도는 HACH사의 2100AN 탁도계(USA)를 사용하여 분석 하였으며, 수중의 입자상 물질 분석에는 PSS-NICOMP사의 AccuSizer 780A (USA)를 사용하였다. 조체 관찰을 위해 도 립현미경(Zeiss, Observer Z1, Germany)을 이용하여 배율 200 배로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 염소 투입농도별 *Microcystis* sp. 군집 형태 변화

염소 투입농도별로 염소 접촉시간 60분 이후의 *Microcystis* sp. 군집변화를 관찰한 것을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)에 서 볼 수 있듯이 염소를 투입하지 않은 경우에는 *Microcystis* sp.가 둥근 형상의 군집을 형성하고 있으며, 염소를 3 mg/L 로 투입한 Fig. 1(b)에서는 염소처리에 의해 *Microcystis* sp. 군집이 느슨해지고 세포 내의 색소물질이 용출되어 세포가 탈색된 것을 볼 수 있다. 또한, 5 mg/L의 농도로 염소를 투 입한 Fig. 1(c)의 경우는 *Microcystis* sp. 군집이 완전히 와 해되어 각각의 조체들이 서로 분리되었고, 세포 내의 색소 물질이 용출되어 세포가 탈색된 것으로 나타났다.

He와 Wert의 연구결과¹⁴⁾에서 *Microcystis* sp. 함유 원수 의 염소처리에 따른 군집의 변화특성을 살펴본 결과, 염소 투입 전에는 EPS (extracellular polymeric substances)로 구 성된 점액질 층으로 둘러싸인 *Microcystis* 군집(Fig. 1(a))이 염소 투입 후에는 접촉시간이 길어질수록 *Microcystis* 군집 의 해체(Fig. 1(b)) 및 해체된 각각의 조체들이 개별 입자로 분 산된 후 산화(Fig. 1(c))되는 것으로 보고하였다.

3.2. 전염소 처리시 입자상 물질 분포변화

Microcystis sp.가 존재하는 원수(chl-a : 106 mg/m³)에 전 염소를 0~8 mg/L로 투입하고 접촉시간 30분 후 입자상 물 질의 분포 변화를 Fig. 2(a)에 나타내었다. Fig. 2(a)에서 볼 수 있듯이 전염소 투입농도가 증가할수록 크기 25 µm 이 상의 입자들의 개수는 점진적으로 감소하였다. 반면, 직경 25 µm 보다 작은 입자들의 개수는 염소 투입농도에 비례하 여 지속적으로 증가하였으며, 특히, 직경 5 µm 부근 입자

Fig. 1. Microscopic images of colonial *Microcystis* sp. (a), colonial cell disaggregation (b) and degradation (c) according to various Cl₂ dose (Chl-a : 106 mg/m³).

Fig. 2. Particle count distributions after pre-chlorination according to various Cl_2 dosages and contact times.

들의 증가가 두드러졌다. 이는 *Microcystis* sp.의 평균 직경이 $5\ \mu\text{m}$ 정도¹⁵⁾인 것과 연관된 것으로 염소산화에 의해 분산된 각각의 *Microcystis* sp. 세포들이 직경 $5\ \mu\text{m}$ 부근의 입자성 물질로 검출되었기 때문이다.

염소 투입농도 $3\ \text{mg/L}$ 와 $8\ \text{mg/L}$ 의 조건에서 염소 접촉 시간별 입자상 물질의 분포 변화를 나타낸 Fig. 2(b)와 Fig. 2(c)에서도 염소 접촉시간이 증가할수록 직경 $20\ \mu\text{m}$ 이상의 입자상 물질들의 점진적인 감소와 직경 $20\ \mu\text{m}$ 이하 입자상 물질들이 지속적으로 증가하는 경향을 나타내고 있으며, 수중의 잔류염소가 지속적으로 *Microcystis* sp.의 군집을 와해시켜 직경 $20\ \mu\text{m}$ 이하의 입자상 물질들을 지속적으로 생성시키는 것을 알 수 있다.

3.3. 응집·침전공정에서 입자상 물질 분포변화

Microcystis sp.가 존재하는 원수($\text{chl-a} : 106\ \text{mg/m}^3$)에 30분간 $0\sim 5\ \text{mg/L}$ 의 염소처리 후, 응집제 투입농도별(alum, $40\sim 90\ \text{mg/L}$) 응집·침전 후의 입자상 물질의 분포변화를 관찰한 것을 Fig. 3에 나타내었다. 전염소를 투입한 경우(Fig. 3(b)와 Fig. 3(c))에는 염소처리에 의해 직경 $20\ \mu\text{m}$ 보다 작은 입자들의 개수가 급격히 증가하였으나 응집제 투입농도 별로 응집·침전 후에는 크기 직경 $10\ \mu\text{m}$ 이상의 입자상 물질들이 대부분 제거되었다. 특히, alum 투입농도가 증가할

수록 직경 $10\ \mu\text{m}$ 이하의 입자상 물질들이 지속적으로 감소되었다. 그러나 전염소를 처리하지 않고 응집·침전시킨 Fig. 3(a)에 비해서는 응집제 투입을 $40\ \text{mg/L}$ 에서는 직경 $10\ \mu\text{m}$ 전후의 입자가 많았으나 응집제 투입율이 $50\sim 60\ \text{mg/L}$ 로 증가될수록 직경 $10\ \mu\text{m}$ 이하의 입자상 물질들도 지속적으로 감소하였다. 직경 $2\sim 5\ \mu\text{m}$ 사이의 입자상 물질들의 개수를 비교해보면 염소 $3\ \text{mg/L}$ + alum $80\ \text{mg/L}$ 의 경우는 $27,980$ 개 및 염소 $5\ \text{mg/L}$ + alum $90\ \text{mg/L}$ 의 경우는 $36,956$ 개인 반면에 염소를 투입하지 않고 alum만 $60\ \text{mg/L}$ 투입한 경우에는 $6,758$ 개로 나타나 전염소 처리를 한 경우에 응집·침전 후 잔존하는 미세 입자상 물질의 개수가 전염소 처리를 하지 않은 경우에 비해 4.1배~5.5배 정도 높게 나타났다.

Microcystis sp.가 존재하는 원수($\text{chl-a} : 106\ \text{mg/m}^3$)에 30분간 염소처리 후, 적정농도로 응집제를 투입하여 급속 혼합한 다음, polyamine을 $2\ \text{mg/L}$ 투입하여 응집·침전시킨 후의 입자상 물질의 분포변화를 관찰한 것을 Fig. 4에 나타내었다.

염소처리를 하지 않은 Fig. 4(a)를 보면 alum만 $60\ \text{mg/L}$ 투입한 경우에 비해 alum과 polyamine을 함께 투입하여 응집·침전시킨 경우가 입자상 물질의 제거에 효과적이었다. 즉, 직경 $2\sim 5\ \mu\text{m}$ 사이의 입자성 물질들의 개수가 $6,758$ 개(alum $60\ \text{mg/L}$)에서 $4,149$ 개(alum $60\ \text{mg/L}$ + polyamine 2

Fig. 3. Particle count distributions after coagulation/sedimentation according to various Cl_2 dosages.

Fig. 4. Effect of polyamine dosing on particle count distributions after coagulation/sedimentation.

mg/L)로 감소하여 polyamine 투입에 의해 입자상 물질의 제거율이 39% 정도 상승하였다.

염소처리 후 응집·침전시 polyamine 투입효과를 비교한 Fig. 4(b)와 4(c)의 경우도 alum만 투입하여 응집·침전한 경우에 비해 polyamine을 2 mg/L 추가로 투입한 경우가 polyamine을 투입하지 않은 경우에 비해 직경 2~5 μm 사이의 입자상 물질들 잔존 개수가 27,980개에서 10,739개로 감소 및 36,956개에서 8,688개로 감소하여 polyamine 투입에 의해 제거율이 각각 62% 및 76% 정도 상승되었다.

Microcystis sp.로 수화된 원수를 정수처리시 polyamine을 응집보조제로 사용할 경우가 응집·침전공정에서 응집제만 투입하는 것보다 수중의 입자상 물질 제거에 유리하였다. 그러나 그보다 중요한 점은 전염소 처리를 배제하고 응집제만으로 처리한 처리수가 전염소 처리 후 응집제 + polyamine으로 처리한 처리수보다 수중에 잔존하는 직경 2~5 μm 크기의 입자상 물질의 개수가 월등히 적었다. 이러한 결과는 *Microcystis* sp.로 수화된 원수의 정수처리시 전염소를 사용하지 않는 것이 중요하다는 사실을 나타낸다.

3.4. 모래여과공정에서 입자상 물질 분포변화

응집공정에서 polyamine 투입 유무에 따른 모래여과 처

리수에서의 입자상 물질의 분포변화를 조사한 것을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)는 전염소 처리를 하지 않은 원수를 평가한 것으로 alum(60 mg/L)으로 응집·침전한 경우(Alum)와 응집·침전 후 모래여과까지 거친 경우(Alum + Sandfilter)를 보면 침전수는 직경 2~5 μm 사이의 미세 입자상 물질들의 개수가 6,758개로 나타났으나 모래여과수는 2,406개로 나타났다(제거율: 64%). 동일한 응집·침전조건에서 polyamine (2 mg/L)을 투입한 경우(Alum + Polyamine)를 살펴보면 응집·침전만 한 경우, 직경 2~5 μm 사이의 미세 입자상 물질들의 개수는 4,149개로 나타났으나 추가로 모래여과까지 거

Table 2. Variations of residual turbidity after sedimentation and sandfiltration according to polyamine dose

Cl ₂ dose (mg/L)	After sedimentation		After sand-filtration	
	alum	alum + polyamine (2)*	alum	alum + polyamine (2)*
0	0.63 NTU (60)*	0.53 NTU	0.44 NTU (60)*	0.39 NTU
3	0.65 NTU (80)*	0.64 NTU	0.44 NTU (80)*	0.38 NTU
5	0.64 NTU (90)*	0.60 NTU	-	-

* Parenthesis is optimal dosing concentrations of alum and polyamine

Fig. 5. Effect of polyamine dosing on particle count distributions after sandfiltration.

친 경우(Alum + Polyamine + Sandfilter)는 249개로 나타나 polyamine 투입에 의해 모래여과 공정에서의 미세 입자상 물질의 제거효율이 급격히 상승하였다(제거율 : 94%). 이때 탁도는 0.53 NTU에서 0.39 NTU로 감소하여 탁도 제거율 (Table 2)은 26%인 반면 입자상 물질의 제거율은 94%로 나타나 탁도 보다는 입자상 물질 계수기(particle counter)를 이용하는 것이 민감한 수질의 변화를 측정함으로 보다 정밀한 수질관리가 되는 것으로 나타났다.

전체적인 경향은 염소를 투입한 경우(Fig. 5(b))에도 염소를 투입하지 않은 경우(Fig. 5(a))와 거의 유사하게 나타났다. Alum만 투입하여 응집·침전만 한 경우(Alum)의 직경 2~5 µm 사이의 미세 입자상 물질들의 개수는 27,980개에서 모래여과 후(Alum + Sandfilter)에는 6,657개로 감소하였으며 (제거율 : 76%), 동일한 조건에서 polyamine을 2 mg/L의 농도로 투입한 경우(Alum + Polyamine)에는 응집·침전에 의해 10,739개에서 모래여과 공정을 거친 후(Alum + Polyamine + Sandfilter)에는 264개로 감소하여 polyamine 투입에 의해 여과효율이 아주 큰 폭으로 상승하였다(제거율 : 98%).

따라서, *Microcystis* sp.로 수화된 원수의 염소처리 유무에 관계없이 모래여과 공정에서 미세 입자상 물질들을 효과적으로 제거하기 위해서는 polyamine을 투입하는 것이 매우 효과적인 방법으로 나타났다. 또한, 염소처리를 한 경우에는 polyamine 투입 유무에 관계없이 염소처리를 하지 않은 경우에 비해 모래여과 처리수 중의 미세 입자상 물질의 개수가 높게 나타났다.

4. 결론

Microcystis sp.로 수화된 상수원수에 대해 전염소 처리 및 polyamine 투입이 후단공정에 미치는 영향을 입자상 물질의 분포 특성으로 평가하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) *Microcystis* sp.로 수화된 원수를 염소처리하면 *Microcystis* sp. 군집이 완전히 와해되어 각각의 조체들이 서로 분리되었고, 세포 내의 색소물질이 용출되어 세포가 탈색되었다.
- 2) *Microcystis* sp.로 수화된 원수에 염소처리시 직경 20 µm 이하의 입자상 물질, 특히 직경 5 µm 부근의 입자상 물질들의 개수가 증가하였다.
- 3) *Microcystis* sp.로 수화된 원수를 정수처리시 응집제만 사용하는 것보다 polyamine를 병용하면 입자상 물질의 제거율이 더 높았으며, 특히 직경 5 µm 이하의 미세 입자상 물질의 제거에 효과적이었다.
- 4) *Microcystis* sp.로 수화된 상수원수를 이용하는 정수장에서는 전염소 처리를 배제하고 정수장을 운영하는 방법이 후단공정에서 입자상 물질의 제거 및 관리에 효율적이었다.

KSEE

References

1. Park, H. G., Jung, E. Y., Son, H. J. and Choi, J. T., "Reduction of blue-green algae and its by-products using intake of deep water in summer," *J. Environ. Sci. Int.*, **26**(3), 393~399(2017).
2. Cho, K. S., Kim, B. C., Heo, W. M. and Cho, S. J., "The succession of phytoplankton in Lake Soyang," *Korean J. Lim.*, **22**, 179~189(1989).
3. Barret, P. R. F., Curnow, J. C., Littlejohn, J. W., "The control of diatom and cyanobacterial blooms in reservoirs using barely straw," *Hydrobiologia*, **340**, 307~311(1996).
4. Jun, H. B., Lee, Y. J., Lee, B. D. and Knappe, D. R. U., "Effectiveness of coagulants and coagulant aids for the removal of filter-clogging *Synedra*," *J. Water Suppl. Res. Technol.-Aqua*, **50**(3), 135~148(2001).
5. Choi, S. K., Lee, J. Y., Kwon, D. Y. and Cho, K. J., "Settling characteristics of problem algae in the water treatment process," *Water Sci. Technol.*, **53**(7), 113~119(2006).
6. Ma, J., Lei, G. and Fang, J., "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(2007).
7. Joh, G., Choi, Y. S., Shin, J. K. and Lee, J., "Problematic algae in the sedimentation and filtration process of water treatment plants," *J. Water Suppl. Res. Technol.-Aqua*, **60**(4), 219~230(2011).
8. Ando, A., Miwa, M., Kajino, M. and Tatsumi, S., "Removal of musty-odorous compounds in water and retained in algal cells through water purification processes," *Water Sci. Technol.*, **25**(2), 299~306(1992).
9. Fleming, L. E., Rivero, C., Burns, J., Williams, C., Bean, J. A., Shea, K. A. and Stinn, J., "Blue green algal (cyanobacterial) toxins, surface drinking water, and liver cancer in Florida," *Harmful Algae*, **1**, 157~168(2002).
10. Huang, J., Graham, N. J. D., Templeton, M. R., Zhang, Y., Collins, C. and Nieuwenhuijsen, M., "Evaluation of *Anabaena flos-aquae* as a precursor for trihalomethane and haloacetic acid formation," *Water Sci. Technol.: Water Suppl.*, **8**(6), 653~662(2008).
11. Bond, T., Huang, J., Templeton, M. R. and Graham, N., "Occurrence and control of nitrogenous disinfection by-products in drinking water-a review," *Water Res.*, **45**, 4341~4354(2011).
12. Son, H. J., Park, H. K., Hwang, Y. D., Jung, J. M. and Kim, S. G., "Characteristics of formation of chlorination disinfection by-products in extracellular organic matter of various algal species," *J. Environ. Sci. Int.*, **24**(3), 353~358(2015).
13. Kevin, D. L. and Kerry, J. M., "Algae removal strategies," In *Algae: Source to Treatment*, Am. Water Works Assoc., Denver, 395~414(2010).
14. He, X. and Wert, E. C., "Colonial cell disaggregation and intracellular microcystin release following chlorination of naturally occurring *Microcystis*," *Water Res.*, **101**, 10~16(2016).
15. Drikas, M., Chow, C. W. K., House, J. and Burch, M. D., "Using coagulation, flocculation and settling to remove toxic cyanobacteria," *J. Am. Water Works Assoc.*, **93**(2), 100~111(2001).