요 약 문

Ⅰ. 연구개요

1. 연구명

- 경남도내 농업용 저수지의 수질관리를 위한 조류제어 방안 연구

2. 연구 배경

- 지구온난화 및 산업의 고도화로 인하여 점오염원들(Point pollutants)과 비점오염원들(Non-point pollutants)을 통해 배출되는 질소(N)와 인(P)과 같은 무기영양물질과 많은 양의 유기오염물질들이 먹는 물 수계로 유입된다.

- 경남도내의 위치한 강과 호수를 비롯해 전국의 많은 수원지에서 부영양화가 급속히 진행되고 있다.

- 독성을 가진 남조류가 우리나라 대부분의 부영양호에서 우점종으로 나타난다.

- 특히, 부영양화가 심각한 낙동강에서 대부분의 먹는 물을 취수하는 경상남도는 조류의 발생 및 제거 대책에 관한 효율적인 방법을 강구하여야만 한다.

- 최근 과산화수소를 이용한 조류제거에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 이에 경상남도에서도 농업용 저수지에 적용하여 저수지내에 존재하는 남조류 제거 효율 및 잔류과산화수소 및 microcystin의 독성을 평가하고자 한다.

Ⅱ. 연구의 필요성 및 목적

1. 연구의 필요성

1) 경상남도를 가로지르는 낙동강 수계뿐만 아니라 4대강 전역에서 매년 조류가 다량으로 발생하고 있다.

2) 녹조의 대량 발생은 경상남도에 위치한 낙동강 수계만의 문제가 아니라 우리나라 전역에서 발생하는 국가적인 문제이므로 녹조현상을 슬기롭게 해결하기 위한 방법이나 제도가 필요하다.

3) 근본적으로 녹조 발생을 해결하기 위해서는 하천이나 강과 같은 수계에 유입되는 영양염분과 같은 오염원의 유입 차단이 가장 효과적인 방법으로 알려져 있으나, 비점오염원, 수계 내 침전물로 부터의 용출 등 때문에 완벽한 차단은 매우 어렵다.

4) 현재 조류발생에 대처하기 위해 검토되고 적용되는 조류 제거기술은 크게 분류하면 물리적 방법, 화학적 방법, 생물학적 방법등 3가지로 나눌 수 있으며, 물리화학적, 생물학적 또는 이들의 복합기술을 이용한다.

5) 최근에는 강한 산화력을 가지고 있으며, 분해 시 물과 산소로 되어 2차 공해의 문제가 없고, 특히 태양광의 UV와 결합하면 반응성이 강한 OH^-라디칼을 생성하여 높은 유기물질 처리효율을 가진 과산화수소를 이용하여 폐수처리 산화지(stabilization pond)와 호소에 발생된 조류를 제거하는데 사용되고 있다.

6) 따라서 과산화수소를 하천이나 호소에 살조제로 적용할 경우, 발생할 수 있는 과산화수소의 수생태계 위해성 여부 평가 및 조류 제거효율을 평가할 필요가 있다.

2. 연구의 목적

1) 조류 대발생의 현황, 최근까지 검토 되어온 조류 제거기술을 정리하고,

2) 그 중 과산화수소를 이용한 조류 제어의 문헌 조사를 통해 경남도내에 소재한 농업용 저수지에 직접 과산화수소를 주입하여, 남조류 및 microcystin의 제거 효율을 평가하고,

3) microcystin 및 잔류 과산화수소 유·무에 따른 생태독성 평가를 실시하고자 한다.

4) 또한 실험 평가 결과에 따라 과산화수소의 효능을 극대화 할 수 있는 자외선(UV) 반응장치, 오존(O_3) 장치와 같은 하이브리드 장치를 적용하여 적은 양의 과산화수소 주입으로 높은 조류 저감 효율을 얻을 수 있는 기술을 연구하고자 한다.

Ⅲ. 연구의 내용 및 범위

1. 연구의 내용

1.1 조류발생의 현황 및 피해

- 전 세계적인 인구의 증가, 급속한 산업화와 오염원의 증가 등에 따라 질소 및 인 같은 부영양화물질의 증가로 인해 조류 대발생하고 이와 같은 조류 대발생 문제를 해결하기 위해 해외 주요 국가들은 조류 관련 연구 프로그램 등을 진행하여 수질 및 수생태계 건강성 증진에 노력하고 있다.

1.2 조류제거 기술

- 부영양 호수 및 하천에서 조류 대발생 (harmful algal bloom)으로 증가된 수중내 오염물질 (유기물질)을 제어하는 것은 수자원 문제해결의 가장 핵심적인 부분이며, 적용될 기술 역시 경제성이 높고 생태계 혼란이 가장 적은 친환경적인 기술 (environmental-friendly technique)이어야 한다. 따라서 악화된 하천수질의 개선과 조류현상을 제어하기 위한 노력으로 하천수질생태를 복원하고자 하는 기술개발이 이루어져 왔다. 이를 통해 여러 가지 조류제어 기술들이 개발되고 있으며, 대략적으로 물리학적, 화학적, 생물학적 제어방법 또는 복합적 제어방법으로 구분할 수 있다.

- 최근에는 과산화수소를 이용하여 호소나 저수지에 발생한 남조류 및 microcystin을 제거하고 있다. 경기 보건환경연구원의 수질연구부에서는 호소, 저수지, 보 구간 등의 정체 수역에 남조류 대발생 증가에 따른 피해 가성을 줄이기 위한 목적으로 과산화수소를 경기도내 저수지와 골프장 내의 연못에 직접 주입하여 그 처리효율을 평가하였다.

- 하지만 처리하고자하는 원수의 수질(NOM의 농도, 철, 망간 등의 무기물질 농도)에 따라 최적의 과산화수소 주입량 선정이 필요하며, 물벼룩 외에 다른 개체에 대해서도 생태독성 실험을 실시하여 좀 더 정확한 결과 도출이 필요하다.

2. 연구의 범위

2.1 과산화수소를 이용한 남조류 및 microcystin 제어 현장 실험

- 경남도내 농어촌 저수지에 존재하는 남조류 및 microcystin을 제어하기 위해 과산화수소를 주입하고 제거 효과 및 생태독성을 평가하기 위해 경남 창녕군내에 소재한 송고저수지를 실험대상 장소로 지정하고 2016년 8월 4일부터 9일까지 실시하였다.
- OECD 가이드라인에 명시된 환경독성시험용 공식어종이며 환경부의 '물환경 종합 평가방법 개발 조사 연구'에서 국내 어류독성 시험 종에 선별된 송사리를 이용하여 수생태계의 위해성 여부를 평가하였으며, microcystis-ap.의 세포수는 광학현미경을 이용하여 측정하였다. 또한 microcystin의 농도는 경남 보건환경연구원에 의뢰하여 LC-MS/MS를 이용하여 측정하였다.

2.2 과산화수소와 자외선(UV)장치, 오존장치를 이용한 조류제어 실험

- 과산화수소를 자외선장치 및 오존장치에 주입한 하이브리드방식(H_2O_2+UV, H_2O_2+O_3)을 이용하여 수중의 조류제어 효율을 평가하였다.

- 실험은 Batch 형식으로 실행하였으며, 과산화수소의 주입량은 실제 현장실험과 동일한 2mg/L의 농도로 주입되었으며, 실험원수의 pH는 변화시키지 않고 그대로 적용하였다. 자외선 반응실험은 60분을 최대의 반응시간으로 하여 매 10분마다 샘플을 채수하여 COD, TN, TP, 클로로필-a의 농도를 측정하였다. 오존반응은 과산화수소를 주입 후 오존발생량을 5g/L로 설정하였으며, 10분 간격으로 시료를 채수하였으며, 반응시간은 자외선 반응실험과 마찬가지로 60분 이였다. 과산화수소의 잔류 농도는 Hydrogen peroxide test kit (Water Work, UK)를 사용하여 측정하였다.

Ⅳ. 연구결과

1. 과산화수소를 이용한 녹조 제어 효과 실험실 실험 결과

- 식물플랑크톤 31,142Cells/mL 중 microcystis-ap.가 26,200Cells/mL로 우점종으로 나타났으며, 구성비는 84.1%로 확인되었다. 송고저수지의 수환경은 녹조 발생 요건을 충족하며, 실험대상인 microcystis-ap.의 구성비가 높아 현장실증 실험 연구 대상지로 적합한 것으로 판단하였다.

- 과산화수소(H_2O_2)의 현장 적용 가능 여부를 판단하기 위해 물벼룩을 이용하여 생물위해성 평가를 실시하였으며, 실험결과 과산화수소의 물벼룩에 대한 급성 EC_{50}은 2.22㎎/L로 나타났다. 과산화수소는 12시간내 분해 된 것으로 나타났으며, 과산화수소는 독성의 잔류 시간이 짧아, 적정 농도(2㎎/L)로 사용이 가능 한 것으로 확인하였다.

2. 송고저수지 현장실험 연구 결과

2.1 송사리 (Oryzias latipes)를 이용한 생태독성 실험

- 실험 실시 8시간 경과 후 과산화수소 5mg/L에서 1 개체가 사망하였고, 12시간 경과 후에는 총 2 개체가 사망하였다. 4mg/L에서는 12시간 경과 후 1 개체가 사망한 것이 조사되었다. 반면 대조군을 포함하여 0, 1, 2, 3mg/L에서는 총 실험 시간 120시간을 경과한 후에도 모든 개체수가 살아있었다. 즉, 생태계에 영향을 미치지 않는 낮은 농도에서는 과산화수소를 사용하여도 환경적인 영향은 없다고 판단된다.

2.2 과산화수소를 이용한 남조류 제거 실험

- 2mg/L 농도 이상의 과산화수소를 주입시 microcystis-ap.의 세포수가 급격하게 줄었다. 이는 과산화수소에서 발생된 강한 산화력을 지닌 OH 라디칼에 의해 microcystis-ap.의 세포벽을 파괴하여 다량의 microcystin을 사멸시켰거나 microcystis-ap.의 성장 및 생성조건을 저해하여 세포수가 급격하게 줄어든 것이라고 판단된다. 또한 2mg/L 이상의 과산화수소 주입농도에서 반응시간 최초 4시간 이내에 90%이상의 microcystis-ap.의 세포수가 제거되었으며, 이는 주입된 과산화수소가 물과 접촉함과 동시에 가수분해가 발생하여 많은 양의 산화기를 최단시간에 발생하기 때문이라고 판단된다. 그 결과로 단시간에 많은 양의 남조류가 감소된 것으로 판단된다.

- 과산화수소를 주입한 경우 microcystin 농도는 주입 직후부터 아주 급하게 증가하는 경향을 보이다가 다시 감소하는 경향을 나타낸다. 이는 과산화수소에서 생성된 강한 산화기에 의해 microcystis-ap.의 세포벽을 파괴되어 microcystin-ap. 내부에 함유되어 있던 microcytin이 동시에 방출되어 나타나는 것으로 판단되며 대부분의 microcystis-ap.가 사멸됨에 따라 다시 microcystin의 농도도 감소되는 것으로 판단된다.

- 하지만 이번 실험에서는 과산화수소를 주입하지 않은 0mg/L(Blank)의 경우와 과산화수소를 주입한 경우(1~5mg/L)와 비교해 볼 때, 24시간 경과 후 microcystin의 증식량이 크게 차이가 나질 않아서 정확한 증식억제의 효과를 평가할 수가 없다. 따라서 2차 현장 실험을 통해 과산화수소의 접촉시간을 기존의 연구자의 실험결과를 토대로 24시간에서 최대 96시간(4일) 이상으로 늘려서 좀 더 정확한 증식 억제 효과를 조사할 필요가 있다고 판단된다.

3. 과산화수소와 자외선(UV)장치, 오존(O_3)장치를 이용한 조류제어 실험

3.1 클로로필-a 제거 실험

- 본 연구는 Lab-scale의 실험을 통해 자외선장치 및 오존장치가 과산화수소와 함께 적용되었을 때 과산화수소의 효능이 얼마나 극대화 할 수 있는지를 평가하는 기초실험이다.

- 과산화수소와 함께 적용된 자외선 및 오존의 경우 과산화수소 단독으로 적용하였을 때 보다 높은 클로로필-a의 제거율을 보여주고 있다. 과산화수소+오존의 경우 반응시간 30분 경과 후부터 99%이상의 높은 클로로필-a 제거율을 보여주고 있으며, 과산화수소+자외선의 경우도 실험 시작 50분 경과 후부터 99%의 클로로필-a 제거율을 나타내고 있다. 반면 과산화수소의 경우 반응시간 60분이 경과되었을 때에도 약 80% 정도의 클로로필-a의 제거효율을 보이고 있지만 앞서 조사된 과산화수소의 잔류성을 감안하면 좀 더 반응시간이 경과되면 99%이상의 처리율을 가질 수 있을 거라 판단된다.

- 과산화수소와 오존, 과산화수소와 자외선을 하이브리드 형태로 함께 적용하였을 경우 과산화수소 단독으로 적용한 경우보다 약 5.4배, 약 4.1배의 빠른 제거효율을 보였다. 즉 과산화수소의 효능을 극대화 시킬 수 있으며, 조류 대발생 시 과산화수소 단독이 아닌 자외선이나 오존반응장치와 함께 적용하면 높은 처리효율을 가질 수 있을 거라 판단된다.

- 하지만 농업용 저수지나 골프장 연못과 같은 현장에 직접 적용할 시에는 조류이외에 휴믹산, 농약성분과 같은 유기화합 오염물질들도 함께 존재하고 있으므로, 현장실험을 통해 좀 더 정확하고 구체적인 결과 산정이 필요하다.

3.2 화학적 산소 요구량 농도분석

- 반응시간 최초 20~30분경과 후, 세 가지 모두 COD의 농도가 증가하는 경향을 보였으며, 30분 이후 다시 안정화되어 COD의 농도가 감소되었다. 이는 과산화수소, 자외선, 및 오존에 의해 수중에 존재하는 COD 농도에 영향을 주는 물질들을 분해 또는 분리시키는 과정 중에 발생한 중간계 물질(intermediates or by-products)들의 증가 때문이라고 판단되며, 반응시간 30분 이후에는 중간계 물질들의 무기화(mineralization) 되는 과정에 접하면서 COD의 농도가 안정되고 있다고 판단된다.

- 2mg/L의 과산화수소 주입량과 자외선 및 오존과 반응은, 임의 조제 원수를 완벽하게 처리하는 데는 무리가 있다. 또한 반응시간도 60분만을 적용하였으므로, COD를 제거하기 위해서는 반응시간 또한 증가해야 된다고 판단된다.

3.3 총 질소, 총인 농도분석

- 과산화수소, 자외선, 오존을 적용한 경우 T-N과 T-P의 농도에는 크게 영향을 미치지 않았다. 일반적인 T-N과 T-P 처리는 탈기, 응집, 흡착 또는 생물학적 방법에 의해 처리되어진다. 본 연구에서 사용한 과산화수소, 자외선, 오존과 같은 고도산화처리(AOPs)는 직접적인 T-N과 T-P를 제어하기에는 어려움이 있다고 판단된다.

Ⅴ. 연구결과의 활용계획

1. 연구 결과의 활용방안

- 경남지역에 친환경 조류제어 기술 테스트 베드화
- 조류 저감 시설 설치 운영 및 조류 발생을 최소화 할 수 있는 방안에 관한 조례 제정 시 기초자료로 활용 (과산화수소 적용 시 위해성 유무)
- 과산화수소 방법에 의한 농업용 저수지 및 골프장 연못(헤저드)의 조류제거 효율 및 위해서 평가 가능
- 2016년 추계 대한환경공학회 논문발표 (2016년 11월 경주화백컨벤션센터)
- 한국수처리학회 논문 투고

2. 앞으로의 연구계획

- 과산화수소와 자외선장치, 오존장치를 현장에 직접 적용하여 남조류 제거효율 및 환경 위해성 평가
- 농업용 저수지나 골프장 연못과 같은 현장에 직접 적용할 시에는 조류이외에 휴믹산, 농약성분과 같은 유기화합 오염물질들도 함께 존재하고 있으므로, 현장실험을 통해 좀 더 정확하고 구체적인 결과 산정
- 조류 대발생시 사용하고 있는 과도한 염소의 주입량으로 인한 소독부산물 과다 생성 방지 및 2차 오염물질 생성 방지 가능한 친환경 처리공정 개발 (과산화수소+UV, 오존, 광촉매, 미세기포)
- 염소 VS 과산화수소 비교 현장 적용 실험