낙동강 수계의 천연유기물질 분포특성과 소독부산물 생성능 평가

Evaluation of NOM Characteristics and Disinfection By-Products (DBPs) Formation Potential in Nakdong River Basin

김용순 · 손희종*[†] · 서창동* · 김희영* · 이원태** · 황인성***
Yong-Soon Kim · Hee-Jong Son*[†] · Chang-Dong Seo* ·
Hee-Young Kim* · Won-Tae Lee** · In-Seong Hwang***

부산광역시 보건환경연구원 · *부산광역시 상수도사업본부 수질연구소
금오공과대학교 환경공학과 · *부산대학교 사회환경시스템공학과

Institute of Health and Environment, Busan Metropolitan City

**Water Quality Institute, Busan Water Authority*

***Dept. of Environmental Engineering, Kumoh National Institute of Technology*

****Dept. of Civil & Environmental Engineering, Pusan National University*

(Received October 30, 2018; Revised November 7, 2018; Accepted November 30, 2018)

Abstract : In this study, NOM characteristics and disinfection by-products (DBPs) formation potential using LC-OCD were evaluated for main stream and tributaries from upstream to downstream of Nakdong River basin by season and sampling site. The concentration of chlorophyll-a (Chl-a) at the main stream tended to increase gradually from upstream to downstream, however the correlation with DOC concentration was not high. The DOC concentration of main stream is considered to be influenced by the adjacent tributary rather than Chl-a. In the case of NOM in the main stream, HS was dominant with 51.2~59.3%, followed by BB (17.5~19.1%), LMWs (13.4~17.6%) and BP (8.4~14.3%), respectively. The aromaticity and average molecular weight of HS, the dominant NOM compound, were investigated, and the aromaticity and average molecular weight were higher in the downstream than in the upstream and decreased in the midstream where sewage effluent was introduced. In the case of DBPs, THMFP and HAAFP were relatively higher in the mid- and down- stream than in the upstream. The correlation between DOC component concentration and DBPFP concentration showed the highest correlation with HS and THMFP concentration of 0.70.

Key Words : Nakdong River Basin, NOM, DBPs Formation Potential, Humic Substance, LC-OCD

요약 : 본 연구에서는 낙동강 상류부터 하류까지 본류와 지류 주요지점들에 대해서 계절별 및 지점별로 LC-OCD를 이용한 NOM 농도와 특성 및 소독부산물 생성능을 평가하였다. 본류 지점에서 조류(클로로필-a, Chl-a) 농도는 상류에서 하류로 갈수록 점진적으로 증가하는 경향을 나타내었으나 DOC 농도와는 상관성은 높지 않았다. 본류의 DOC 농도의 경우 조류농도보다는 인접한 지류의 영향을 받는 것으로 판단된다. 본류에서의 NOM 구성비는 HS가 51.2~59.3%로 5종의 NOM 가운데 가장 높았으며, 다음으로 BB (17.5~19.1%), LMWs 성분 (13.4~17.6%), BP (8.4~14.3%) 순서로 나타났다. HS의 aromaticity와 평균 분자량 변화를 조사한 결과, 상류에 비해 하류지점들에 함유된 HS의 aromaticity와 평균 분자량이 더 높았으며, 하수방류수가 유입되는 중류구간에서는 비교적 낮게 나타났다. 소독부산물의 경우, THM 생성능(formation potential, FP)과 HAAFP는 상류에 비해 중-하류에 위치한 지점들에서 비교적 높게 나타났다. DOC 구성물질 농도와 DBPFP 농도와는 상관성 평가결과 HS와 THMFP 농도와는 상관성이 0.70으로 가장 높은 상관성을 보였다.

주제어 : 낙동강 수계, 천연유기물질, 소독부산물 생성능, 휴믹물질, LC-OCD

1. 서론

원수 중의 천연유기물질(natural organic matter, NOM)은 수중의 유기화합물들이 매우 복잡하게 혼합된 형태로 존재하기 때문에, NOM의 특성과 농도는 정수처리 공정의 선택, 설계, 운영 및 처리수의 수질에 많은 영향을 미친다.¹⁾ 정수처리 공정의 운영측면에 NOM이 미치는 영향으로는 응집제와 산화제 요구량의 증가, 막 오염 유발 및 활성탄의 수명단축 등이 있다.¹⁻³⁾ 또한, 처리수의 수질측면에서는 소독 부산물(disinfection by-products, DBPs)의 생성^{4,5)}과 배·급수 관망에서의 생물학적 안전성 등에 영향을 미친다.⁶⁾ 그러므

로 상수원수에 함유된 NOM 특성을 분석·파악하는 것은 처리수의 수질 관리에 있어서 매우 중요하다.⁷⁾

일반적으로 NOM 특성의 평가는 DOC (dissolved organic carbon, DOC), UV₂₅₄ (ultraviolet absorbance at a wavelength of 254 nm) 및 SUVA (specific UV absorbance)를 측정하여 수행한다.⁸⁾ 그러나 이러한 총량적인 지표들은 NOM의 농도에 관한 정보만 제공할 뿐 특성에 관한 정보를 제공하는 데에는 한계가 있다.⁹⁾ 최근에는 수중에 잔존하는 복잡한 NOM의 구조적 특성 분석을 위해 크로마토그래피 및 분광학적 원리를 이용한 다양한 방법들이 이용되고 있다.^{10,11)} 특히, size exclusion chromatography 원리를 이용한 LC-OCD (liquid

[†] Corresponding author E-mail: menuturk@hanmail.net Tel: 051-669-4724 Fax: 051-669-4669

chromatography-organic carbon detector)와 FEEM (fluorescence excitation-emission matrix)은 수중의 NOM 농도 평가 및 NOM의 기원과 같은 특성 평가에 매우 유용한 방법들로 알려져 있다.¹²⁻¹⁴⁾

NOM을 분자량에 기초하여 5개의 그룹으로 분류화하는 LC-OCD는 수 환경에서의 NOM 특성 분석^{7,12,15)} 및 정수처리 공정상에서의 NOM 거동 평가^{16,17)}에도 다양하게 이용되고 있다. LC-OCD에서 분류되는 5개의 NOM 그룹은 bio-polymers (BP), humic substances (HS), building blocks (BB), low molecular weight acids (LMW-acids) 및 low molecular weight neutrals (LMW-neu)이며,¹²⁾ BP는 분자량 20,000 g/mol 이상의 고분자 물질로 polysaccharide, protein 및 amino sugar 등으로 구성되며,¹⁵⁾ 특히 polysaccharide는 미생물에 의해서 생산되는 세포 외부 고분자 유기물질(extracellular polymeric substances, EPS)의 주요 구성성분으로 알려져 있다.¹⁵⁾ HS는 분자량 1,000~20,000 g/mol의 humic acid와 fulvic acid로 구성되며, BB의 경우 HS의 분해 생성물인 분자량 350~500 g/mol의 HS 유사물질로 구성된다.¹²⁾ 또한, LMW-acids와 LMW-neu의 경우는 분자량 < 350 g/mol이며, 저분자 유기산과 알콜류, 알데히드류, 케톤류, 당류 및 아미노산류로 구성되어 있다.¹²⁾

정수처리 공정에서 소독부산물의 생성과 제어에 대한 이슈는 기후 변화에 따른 수온 상승, 점차 강화되는 수질기준 및 신종 소독부산물의 대두와 연계되어 새로운 문제점으로 부각되고 있다. 소독부산물의 생성에 영향을 미치는 인자로는 수중의 NOM 농도 및 특성, 소독제 투입농도, 수온, pH 및 접촉시간 등이 있으며,¹⁸⁻²⁰⁾ 특히, 수중의 NOM 농도와 특성은 생성되는 소독부산물의 종류와 농도에 매우 많은 영향을 주는 주요 인자이다.²¹⁾

국내 4대강 중 하나인 낙동강은 상류 구간에서 유출되는 축산폐수, 생활하수 및 농경지 유출수와 중류 구간에 집중

되어 있는 구미, 대구와 같은 대도시의 산업단지로부터 배출되는 많은 오염물질이 본류로 직접 또는 지류를 통하여 유입되고 있어 부영양화와 녹조현상이 심화되고 있는 실정이다.^{22,23)} 이로 인해 낙동강 중·하류 구간의 정수장들은 연중 높은 농도로 유지되는 조류의 영향^{24,25)}과 각종 축산폐수, 생활하수 및 공단 방류수 등에 의해 다양한 오염물질들이 존재하는 상수원수를 이용하고 있는 실정이며, 조류 사멸, 암모니아성 질소 및 철·망간 제거, 침전지 조류부착 방지 및 침전능 개선 등의 다양한 목적을 위해 전염소를 사용하고 있다.²⁴⁾ 전염소 처리공정은 염소 소독부산물의 전구 물질인 유기물이 전혀 제거되지 않은 상태에서 염소가 투입되기 때문에 트리할로메탄(trihalomethanes, THMs)과 할로아세틱엑시드(haloacetic acids, HAAs)와 같은 염소 소독부산물 생성의 주요 요인이다.²⁴⁾

본 연구에서는 2017년 1월부터 12월까지 낙동강을 대상으로 상류부터 하류까지 본류와 지류 주요지점들에 대해 계절별 및 지점별로 LC-OCD를 이용한 NOM 농도 및 특성 분석과 소독부산물 생성능을 평가하였다. 이를 통하여 낙동강에서의 유기물 발생 및 분포 특성과 소독부산물 생성에 미치는 영향 및 상관성을 조사하여 정수장에서의 소독부산물 농도 증가 시 원인 규명을 위한 기초자료로 활용하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 낙동강 수계 채수

시료는 2017년 1월부터 12월까지 총 12회에 걸쳐 채수하였으며, 채수지점은 본류 12지점과 지류 6지점을 채수하였다. 낙동강 본류(■)와 지류(●)에 대한 채수지점을 Fig. 1에 나타내었으며, 지류 및 본류에 영향을 미치는 하수처리장 방류수의 방류지점은 ★로 나타내었다.

Fig. 1. Sampling sites of Nakdong River basin in this study.

2.2. NOM 분석

NOM 농도 및 특성 분석에는 LC-OCD (Model 8, DOC-Labor, Germany) 시스템을 이용하였다. LC-OCD 시스템은 size exclusion chromatography (SEC) 컬럼(Toyopearl TSK HW-50S, 250 × 20 mm) 및 ultraviolet detector (UVD)와 organic carbon detector (OCD)가 장착되어 있다. 분석을 위해 시료수는 1 mL를 주입하였으며, 이동상으로는 phosphate buffer (2.5 g KH₂PO₄ + 1.5 g Na₂HPO₄·2H₂O to 1 L DW, Sigma, USA)를 사용하였고 1.1 mL/min의 유량 조건으로 분석하였다. 산화제(4 mL phosphoric acid (Sigma, USA) + 0.5 g potassium peroxodisulfate (Sigma, USA) to 1 L DW)를 주입하여 Gräntzel thin film reactor에서 유기물질을 완전 산화시키며, 정량한계는 10 µg-C/L이다.¹²⁾

또한, fluorescence spectrophotometer (RF-5301, Shimadzu, Japan)를 이용하여 계절별 및 지점별 용존 유기물질의 형광분석 특성도 함께 평가하였다. Fluorescence spectra는 scan 조건으로 excitation 파장 220~400 nm (5 nm 간격), emission 파장 250~600 nm (1 nm 간격)로 설정하여 분석하였다. Xenon 램프를 광원으로 사용하였고, excitation-emission slit width는 10 nm로 설정하여 분석하였다. 각각의 시료수는 분석 전에 초순수를 사용하여 시료수의 DOC 농도를 1 mg/L로 희석하여 분석하였다.

2.3. 소독부산물 생성능 실험 및 분석

소독부산물 생성능(formation potential, FP) 실험은 300 mL BOD병에 시료를 가득 채운 후 액화염소를 순수에 용해시킨 염소수(염소농도: 4,000 mg/L)를 이용하여 염소 투입 농도는 시료수 DOC 농도의 2배로 투입하였다. 염소 투입 후 pH를 6.8~7.2로 조절하여 24시간 반응 후, Na₂S₂O₃로 잔류 염소를 고정하여 THM 생성능(formation potential, FP)과 HAAFP 농도를 분석하였다.

THMFP는 headspace 전처리 장치가 장착된 GC-µECD (6890N, Agilent, USA)를 사용하여 분석하였으며, HAAFP의 전처리 및 분석은 US EPA Method 552.3에 근거하여 GC/µECD (6890N, Agilent, USA)를 사용하여 분석하였다.²⁶⁾

2.4. 클로로필-a 농도

낙동강 본류 지점들에 대한 클로로필-a (Chl-a) 농도는 조류농도 분석기(Algae analyzer, bbe Moldaenke, Germany)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 낙동강 수계 지점별 연평균 NOM 특성 평가

낙동강 수계 상류부터 하류까지 본류 12개 지점과 지류 6개 지점에 대한 연평균 Chl-a와 DOC 농도를 Fig. 2에 나타내었다. 낙동강 본류 지점별 연평균 Chl-a 변화를 살펴보면, 낙동(M4)을 제외한 상류구간(안동댐(M1)~상주(M3))의 경우 3.2~5.1 mg/m³의 Chl-a 농도를 나타낸 반면, 중류(구미(M5)~대암(M8))와 하류(적포(M9)~물금(M12))구간에서 각각 11.4~13.2 mg/m³와 11.6~24.0 mg/m³으로 나타나 상류에 비해 하류로 내려올수록 연평균 Chl-a 농도의 점진적인 증가 추세를 나타내었다. Fig. 2에는 따로 나타내지 않았으나 본류지점들의 연평균 Chl-a 농도와 DOC 농도의 상관성(r^2)을 평가해 본 결과, r^2 값이 0.23으로 매우 저조하여 조류가 본류지점들의 DOC 농도 상승에 미치는 영향은 크지 않은 것으로 나타났다.

또한, 낙동강 상류부터 하류까지 본류지점들에 대한 연평균 DOC 농도변화를 살펴보면, 상류구간에서는 2.1~2.4 mg/L의 농도를 나타내었으나, 중류구간에서는 2.6~3.2 mg/L로 점진적으로 상승하였다. 또한, 하류구간에서는 2.7~2.9 mg/L로 나타나 중류에 위치한 지점들에 비해 연평균 DOC 농도가 감소하였다. 본류 지점들의 DOC 농도 증감에는 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 인접한 상류에 위치한 지류들이 미치는 영향이 크게 나타나고 있다. 각각의 지류들과 인접한 본류들의 연평균 DOC 농도를 살펴보면, 반변천(T1)이 3.3 mg/L로 인접한 하류인 안동(M2: 2.4 mg/L)의 DOC 농도 상승 요인으로 작용하였으며, 내성천(T2: 1.8 mg/L)과 감천(T3: 2.0 mg/L)의 경우는 인접한 하류지점인 상주(M3: 2.1 mg/L)와 구미(M5: 2.6 mg/L)의 DOC 농도를 저감시키는 요인으

Fig. 2. Annual average DOC and Chl-a concentrations in Nakdong River basin.

로 작용하고 있다. 그러나 구미(M5)의 경우, 인접한 상류에 위치한 하수처리장들 방류수의 영향으로 낙동(M4: 2.3 mg/L)에 비해 높게 나타났다. 대규모 하수처리장들이 위치한 금호강(T4)과 진천천(T5)의 경우는 연평균 DOC 농도가 각각 3.8 mg/L와 4.4 mg/L로 나타나 상류의 본류지점들에 비해 월등하게 높은 DOC 농도를 나타내어 하류에 위치한 고령(M7: 3.2 mg/L)의 급격한 DOC 농도 상승의 주요 원인으로 작용하였다. 또한, 남강(T6: 2.1 mg/L)은 상류의 적포(M9: 2.9 mg/L)에 비해 매우 낮은 DOC 농도를 나타내어 남지(M10: 2.7 mg/L)에서의 DOC 감소요인으로 나타났다.

낙동강 본류와 지류 몇몇 지점들에 대한 LC-OCD 크로마토그램을 Fig. 3(a)와 Fig. 3(b)에 나타내었다. 본류의 상류(안동댐, M1), 중류(고령, M7) 및 하류(물금, M12)에 해당하는 지점들의 원수를 분석한 LC-OCD 크로마토그램을 나타낸 Fig. 3(a)를 살펴보면 고령(M7)의 원수에서 peak들이 가장 크게 나타나고 있으며, 다음으로 물금(M12), 안동댐(M1) 순으로 나타났다. 이러한 경향은 Fig. 2에 나타난 각 지점별 연평균 DOC 농도 그래프와 유사하며, 특히 HS와 BB의 peak 높이가 월등히 높게 나타나고 있다. 또한, BP의 peak 크기는 안동댐(M1)에 비해 고령(M7)과 물금(M12)의 원수에서 높게 나타나고 있으며, 이러한 이유는 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 고령(M7)과 물금(M12)에서의 연평균 조류(Chl-a) 농도가 안동댐(M1)에 비해 높게 나타나며, BP를 구성하는 polysaccharide와 같은 다양한 유기성 고분자물질들이 조류의 성장 및 대사산물로 생성되기 때문이다.²⁷⁾

하수처리장 방류수의 함량이 높은 지류들인 금호강(T4)과

진천천(T5)이 본류에 미치는 영향을 살펴보기 위해, 고령 상류지점인 왜관(M6), 진천천(T5) 및 고령(M7)의 원수를 분석한 LC-OCD 크로마토그램을 Fig. 3(b)에 나타내었다. LC-OCD 크로마토그램 peak들의 크기는 왜관(M6)에 비해 고령(M7)의 원수에서 증가한 것을 볼 수 있다. 특히, 진천천(T5) 원수의 OCD와 UVD 크로마토그램의 경우, 왜관(M6)과 고령(M7)의 원수와 비교하여 peak들의 response값들도 매우 높을 뿐만 아니라 peak들의 패턴 또한 매우 상이하게 나타나 하수처리장 방류수에 함유된 유기물질의 오염부하량과 조성 및 특성이 낙동강 본류의 원수들과는 많은 차이를 나타내었다. Fig. 3(b)에는 나타내지는 않았으나 금호강(T4)의 경우도 진천천(T5)과 매우 유사한 peak 특성을 보였다. 따라서 본류의 왜관(M6)에 비해 하류에 위치한 고령(M7)에서 DOC 농도가 높게 나타나는 이유는 고령(M7) 상류에 위치한 금호강(T4)과 진천천(T5)에 함유된 하수처리장 방류수의 영향으로 평가되며, 하수처리장 방류수에 비교적 높은 농도로 함유된 미량유해물질들의 경우도 진천천과 금호강의 영향을 받아 왜관에 비해 고령지점에서 월등히 높은 농도로 검출된 것으로 보고되었다.^{28,29)}

낙동강 수계의 본류에 대해 상류(M1: 안동댐)에서 하류(M12: 물금)까지 LC-OCD로 분석한 연평균 DOC 농도와 DOC 구성 물질군들의 구성비를 Fig. 4에 나타내었다.

각 지점별 DOC 구성성분의 연평균 변화를 살펴보면 BP 성분의 경우, 상류지역에서는 14.3%의 구성비를 나타낸 안동댐(M1)을 제외하면 안동(M2)~낙동(M4)에서는 평균 8.4%~9.5%의 구성비를 나타내었다. 중류지역인 구미(M5)~대암

Fig. 3. LC-OCD and UVD chromatograms for Nakdong River waters.

Fig. 4. Variation of average DOC concentrations and proportion fractions according to sampling sites.

(M8)의 경우는 평균 9.1%~11.6%였으며, 하류지역인 적포(M9)~물금(M12)의 경우는 11.2%~13.2%를 차지하여 하류에 위치할수록 BP의 구성비가 점진적으로 증가하였다. 또한, HS의 경우는 상류지역에서는 53.3%~59.3%의 평균 구성비를 나타내었으나, 중류 및 하류지역으로 내려올수록 각각 52.9%~56.9% 및 51.2%~53.8%를 나타내어 상류에 비해 중·하류에서의 HS 구성비가 소폭으로 감소한 것으로 나타났다. BB와 LMWs 성분의 경우도 상류지역에서의 연평균 구성비가 각각 17.5%~18.6% 및 13.4%~17.5%였으나 하류 지역으로 내려올수록 점진 증가하여 18.2%~19.1% 및 15.8%~17.6%를 나타내었다.

본류 주요지점들에 대한 분기별 DOC 농도와 조류(Chl-a) 농도변화를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 상류에 비해 하류에 위치한 지점들에서 분기별 조류(Chl-a) 농도와 DOC 농도의 변화폭이 크며, 변화하는 경향도 매우 유사하게 나타났다. 또한, 다른 계절에 비해 하절기(3Q)에 Chl-a와 DOC 농도가 가장 높았으며, 이는 하류에 위치한 지점들일수록 수중에 서식하는 조류가 원수의 DOC 농도에

미치는 영향이 큰 것을 의미한다. 반면, 물금(M12)의 경우는 상류에 위치한 본류지점들과는 달리 1분기(1Q)에 Chl-a 농도가 30 mg/m³을 나타내어 하절기(3Q)의 36 mg/m³과 거의 유사한 농도를 나타내었다. 이는 *Synedra* sp.와 같은 규조류의 대량 번성으로 인해 나타난 결과로 낙동강 하류에서는 동절기(1Q)에는 규조류(*Synedra* sp. 등) 그리고 하절기(3Q)에는 남조류(*Microcystis* sp. 등)가 대량으로 번성하여 원수 수질악화의 주요 요인으로 작용한다.³⁰⁾

Fig. 2와 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 조류농도는 하류지역(상랑진(M11)과 물금(M12))에서 더 높은 반면 DOC 농도는 오히려 중류지역(고령(M7)과 대암(M8))에서 더 높은 농도를 나타내었다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 고령(M7)의 상류에 위치한 지류들(금호강(T4)과 진천천(T5))의 영향으로 나타난 결과로 판단된다.

본류 지점들의 DOC 구성성분 중 HS의 aromaticity와 평균 분자량(nominal average molecular weight, M_n)을 이용한 지점별 및 계절별 HS의 변화 특성을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a)에는 본류 지점(★)별 HS의 연평균 aromaticity와 M_n 을 이용하여 지점별 HS의 변화 특성을 나타낸 것으로, IHSS-HA (international humic substance society-humic acid)와 IHSS-FA (IHSS-fulvic acid)에 비해서 aromaticity와 M_n 이 매우 작은 것을 알 수 있으며, 유럽의 대표적인 강들로 알려진 Seine강과 Rhein강에 비해서는 평균 분자량(M_n)은 작지만 aromaticity는 더 높은 것으로 나타났다. 또한, Fig. 6에 지점별로 구분하여 나타내지는 않았으나 상류에 위치한 지점들 보다는 중·하류에 위치한 지점들의 aromaticity와 평균 분자량(M_n)이 더 높은 경향을 나타내었다. 안동댐(M1)의 연평균 aromaticity와 M_n 은 각각 2.5 L/mg-m와 406 g/mol이었으며, 하수방류수가 유입되는 고령(M7)의 경우 2.7 L/mg-m와 370 g/mol로 나타나 인접한 상류인 왜관(M6: 2.9 L/mg-m와 420 g/mol)에 비해 감소하였다. 이는 진천천(●)과 금호강(●)의 HS의 연평균 aromaticity와 M_n 이 각각 1.6 L/mg-m와 188 g/mol 및 2.0 L/mg-m와 235 g/mol로 낙동강 본류에 비해 매우 낮기 때문에 이들에 의한 희석의 영향으로 판단된다.

Fig. 5. Changes in Chl-a concentration and DOC fractions at main stream of Nakdong River according to quarters.

Fig. 6. Changes in average MW (M_n) and aromaticity of HS for Nakdong River waters (a: annual average, b: seasonal variation).

또한, Fig. 6(b)에는 본류 지점들의 계절(3월, 6월, 9월 및 12월)에 따른 HS 특성 변화를 나타내었다. 3월과 9월의 결과를 살펴보면, aromaticity와 M_n 의 분포범위가 각각 2.3~3.0 L/mg·m와 300~400 g/mol 부근에 밀집된 것으로 나타난 반면, 6월의 경우는 aromaticity의 분포범위는 3월과 9월의 결과와 유사하였으나 M_n 은 더욱 증가하여 분포범위는 380~500 g/mol로 나타났다. 또한, 12월의 결과를 살펴보면, 3월과 9월의 결과와 비교해 M_n 뿐만 아니라 aromaticity도 더욱 증가한 것으로 나타났다. 이와 같이 3월과 9월에 비하여 6월과 12월에 HS의 평균 분자량(M_n) 또는 aromaticity가 소폭으로 증가한 것은 동절기(12월)의 낙동강 유량 감소에 따른 HS의 농축 효과와 하절기(6월)의 남조류 번성으로 인한 HS의 영향으로 판단되며, LC-OCD를 이용하여 조류의 IOM (intracellular organic matter)의 조성을 분석한 Lee 등³¹⁾의 연구결과에서는 남조류(*Microcystis aeruginosa*와 *Anabaena* sp.)의 IOM에서 HS의 구성비율이 16%~22% 정도인 것으로

보고하고 있다.

3.2. 낙동강 수계 지점별 연평균 소독부산물 생성능 평가

낙동강 본류 12개 지점들에서 채수한 원수에 대한 연평균 소독부산물 생성능과 구성비를 Fig. 7에 나타내었다. 본류 지점별 연평균 소독부산물 생성능 농도변화를 살펴보면 Fig. 7(a)에 나타낸 THMFP의 경우, 안동댐(M1)에서 34.6 $\mu\text{g/L}$, 고령(M7) 57.4 $\mu\text{g/L}$ 및 물금(M12) 53.0 $\mu\text{g/L}$ 의 농도를 나타내어 상류에 위치한 지점들에 비해 중·하류에 위치한 지점들에서의 연평균 THMFP 농도가 높게 나타났다. 또한, 단위 DOC 농도 당 생성되는 THMFP (THMFP/DOC)의 경우도 안동댐(M1)에서 15.3 $\mu\text{g/mg}$, 고령(M7) 18.2 $\mu\text{g/mg}$ 및 물금(M12) 18.8 $\mu\text{g/mg}$ 으로 나타나 상류지점들에 비해 중·하류에 위치한 지점들에서 높게 나타나 하류로 내려올수록 증가하는 경향을 나타내었다. 또한, Fig. 7(b)에 나타낸 지점별 연평균 HAAFP와 HAAFP/DOC의 경우, 안동댐(M1)

Fig. 7. Annual average DBPFP concentration and proportion ratio variation by main streams of Nakdong River waters.

Fig. 8. Annual average DBPFP concentration and proportion ratio variation by tributaries of Nakdong River waters.

에서는 각각 51.0 µg/L와 20.2 µg/mg, 고령(M7) 55.4 µg/L와 17.6 µg/mg 및 물금(M12) 63.6 µg/L와 22.6 µg/mg으로 나타났다. HAAFP 농도는 상류에 비해 중·하류지점들에서 소폭 상승하였으나, HAAFP/DOC는 많은 차이를 보이지 않았다.

금호강(T4)과 진천천(T5)에서 유입되는 하수처리장 방류수의 영향을 받는 고령(M7)과 대암(M8)에서의 소독부산물의 생성특성은 인접한 상류와 하류지점들에 비해 THMFP와 HAAFP 농도는 상승하였으나, THMFP/DOC와 HAAFP/DOC의 경우는 감소한 것으로 나타났다. 이는 Fig. 6(a)에 나타난 진천천(T5)과 같이, 하수처리장 방류수에 함유된 휴믹물질(HS)의 경우, 분자량이 비교적 작고 방향성이 낮아 단위 DOC당 소독부산물 생성능이 낮기 때문이다(Fig. 8(a)와 (b)).

3.3. 낙동강 수계 주요지점별 FEEM 특성 평가

낙동강 본류 주요지점들과 본류에 영향을 미치는 몇몇 지류들에 대한 FEEM 분석결과를 Fig. 9에 나타내었다. FEEM

분석을 이용하여 지표수를 분석할 경우, 일반적으로 5가지의 peak가 관측되며,¹³⁾ humic-like 영역은 각각 λ_{ex} 237~260 nm/ λ_{em} 400~500 nm (peak A)와 λ_{ex} 300~370 nm/ λ_{em} 400~500 nm (peak C)로 구분되며, peak A와 C는 humic acid와 fulvic acid를 포함하는 humic substance (HS)로부터 유래한다. 또한, protein 영역은 tyrosine-like 영역(λ_{ex} 225~237 nm/ λ_{em} 309~321 nm (peak B))과 tryptophan-like 영역(λ_{ex} 275 nm/ λ_{em} 340 nm (peak T1)와 λ_{ex} 225~237 nm/ λ_{em} 340~381 nm (peak T2))으로 분류된다.¹³⁾

낙동강 본류 지점들에서는 HS에 의한 peak들(peak A와 peak C)이 모두 존재하였다. 안동댐(M1)의 원수에서는 peak C만 존재하였으나, 내성천(T2)의 합류 이후(낙동, M4)부터 peak A와 peak C 영역이 함께 존재하였다. 하수처리장 방류수의 함량이 높은 금호강(T4)과 진천천(T5)의 경우는 휴믹물질 peak들이 매우 약하게 나타난 반면, 단백질 peak들의 검출강도가 높았다. 고령(M7)의 경우는 금호강(T4)과 진천천(T5)의 영향으로 인접한 상류지점에 비해 휴믹물질 peak들의 강도가 감소되었으나 하류지점으로 내려올수록 남

Fig. 9. FEEM spectrum of samples from upstream to downstream of the Nakdong River.

Fig. 10. Correlation between DOC fractions and DBPFP for Nakdong River samples.

강(T6)과 같은 지류들의 유입으로 휴믹물질 peak들의 강도가 점진적으로 증가하였다.

3.4. NOM 구성성분과 소독부산물 생성능과의 상관성 평가

본류 12개 지점과 지류 6개 지점의 각 분기별 평균값을 이용하여 DOC 구성물질과 소독부산물 생성능과의 상관성을 평가하여 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10(a)에 나타난 DOC 농도와 THMF 및 HAAF 농도와 상관성(r^2)은 각각 0.39 및 0.18로 나타나 낮은 상관성을 나타내었으며, Fig. 10(b)에 나타난 HS 농도와 THMF 및 HAAF 농도와 상관성은 각각 0.70 및 0.45로 나타나, THMF 농도와 HS 농도는 비교적 양호한 상관성을 나타내었다. BB의 경우(Fig. 10(c)) THMF와 0.54, HAAF과 0.46으로 DOC, BP 및 LWM 성분들 보다는 높은 상관성을 보였다. DOC 구성성분들 중 소독부산물 생성능과 가장 높은 상관성을 나타낸 HS의 경우, aromaticity와 평균 분자량(M_n)과 같은 HS의 특성들도 소독부산물 생성에 영향을 미치기 때문에 HS 농도와 THMF 농도 사이의 상관성이 0.70 정도로 나타난 것은 매우 높은 상관성을 보인 것으로 평가된다.

4. 결론

본 연구에서는 낙동강 상류부터 하류까지 본류와 지류 주요지점들에 대해 계절별 및 지점별로 LC-OCD를 이용하여 NOM 농도와 특성 및 소독부산물 생성능을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 본류지점들에서의 조류(Chl-a) 농도는 하류지점으로 내려올수록 점진적으로 증가하였으나 DOC 농도와 상관성은 낮았으며, 본류지점들의 DOC 농도는 인접한 상류에 위치한 지류의 영향을 많이 받았다. 금호강과 진천천의 영향을 받는 고령과 대암지점의 DOC 농도가 가장 높았다.
- 2) 낙동강 상류에서 하류까지 본류지점들의 NOM 구성비의 경우, humic substances (HS)가 51.2%~59.3%로 가장 높은 함유율을 나타내었으며, 다음으로 building blocks (BB)이 17.5%~19.1%, LMWs 성분이 13.4%~17.6%, biopolymer

(BP)가 8.4%~14.3%로 조사되었다. 또한, 상류부터 하류까지 지점별 구성비에는 큰 폭의 변화는 없었으나 HS의 구성비가 상류에 비해 하류로 갈수록 감소하였고, 나머지 구성성분들은 소폭 증가하는 추세를 나타내었다.

3) 본류 지점들에 대한 HS의 aromaticity와 평균 분자량(M_n) 변화를 조사한 결과, 상류지점들에 비해 하류에 위치한 지점들에서 HS의 aromaticity와 M_n 값이 더 높았으며, 하수방류수가 유입되는 중류지점에서는 HS의 aromaticity와 M_n 값이 감소하였다. 계절별로는 3월과 9월에 비해 6월과 12월에 HS의 aromaticity와 M_n 값이 증가하는 경향을 나타내었다.

4) 본류 지점들에 대한 연평균 THMF와 HAAF는 상류에 비해 중·하류에 위치한 지점들에서 비교적 높게 나타났으며, 연평균 THMF/DOC는 상류에 비해 중·하류지점에서는 증가하였으나, HAAF/DOC는 많은 차이를 보이지 않았고 하수방류수의 영향을 받는 중류구간에서는 감소하였다.

5) FEEM 분석 결과, 낙동강 본류 전지점에서 HS에 의한 peak들이 존재하였으며, 휴믹물질 peak들의 강도는 고령지점에서 하수방류수의 영향으로 감소되었고, 하류지점으로 내려올수록 점진적으로 증가하였다. 하수처리장 방류수의 함량이 높은 금호강과 진천천의 경우는 휴믹물질 peak들이 매우 약하게 나타난 반면 단백질 peak들의 검출강도가 높게 나타났다.

6) DOC 구성물질 농도와 DBPFP 농도와 상관성 평가에서는 humic substances (HS)와 THMF 및 HAAF 농도와 r^2 값이 0.70과 0.45로 나타나 가장 양호한 상관성을 보였고, building blocks (BB)이 0.54와 0.46 그리고 DOC의 경우는 0.39와 0.18로 나타났다.

KSEE

References

1. Sillanpää, M., Natural Organic Matter in Water: Characterization and Treatment Methods, (Eds) Zia, K. M., Zuber, M., and Ali, M., Elsevier, Oxford, UK, (2017).
2. Son, H. J., Kim, S. G., Seo, C. D., Yoom, H. S. and Ryu, D. C., "Evaluation of treatability on DOC and THMs according to periodic cumulative filling of granular activated carbon

- (GAC)," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **39**(9), 513~518(2017).
3. Son, H. J., Hwang, Y. D., Roh, J. S., Ji, K. W., Sin, P. S., Jung, C. W. and Kang, L. S., "Application of MIEX[®] pre-treatment for ultrafiltration membrane process for NOM removal and fouling reduction," *Water Sci. Technol.: Water Suppl.*, **5**(5), 15~24(2005).
 4. Hua, G. and Reckhow, D. A., "Characterization of disinfection by-product precursors based on hydrophobicity and molecular size," *Environ. Sci. Technol.*, **41**(9), 3309~3315(2007).
 5. Kim, H. C. and Yu, M. J., "Characterization of natural organic matter in conventional water treatment processes for selection of treatment processes focused on DBPs control," *Water Res.*, **39**(19), 4779~4789(2005).
 6. Lehtola, M. J., Miettinen, I. T., Vartiainen, T. and Martikainen, P. J., "Changes in content of microbially available phosphorus, assimilable organic carbon and microbial growth potential during drinking water treatment processes," *Water Res.*, **36**(15), 3681~3690(2002).
 7. So, S. H., Choi, I. H., Kim, H. C. and Maeng, S. K., "Seasonally related effects on natural organic matter characteristics from source to tap in Korea," *Sci. Total Environ.*, **592**, 584~592(2017).
 8. Weishaar, J. L., Aiken, G. R., Bergamaschi, B. A., Fram, M. S., Fujii, R. and Mopper, K., "Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon," *Environ. Sci. Technol.*, **37**(20), 4702~4708(2003).
 9. Hidayah, E. N., Chou, Y. and Yeh, H., "Comparison between HPSEC-OCD and F-EEM for assessing DBPs formation in water," *J. Environ. Sci. Heal. A*, **52**(4), 391~402(2017).
 10. Sandron, S., Rojas, A., Wilson, R., Davies, N. W., Haddad, P. R., Shellie, R. A., Nesterenko, P. N., Kelleher, B. P. and Paull, B., "Chromatographic methods for the isolation, separation and characterisation of dissolved organic matter," *Environ. Sci.: Processes Impacts*, **17**, 1531~1567(2015).
 11. Heibati, M., Stedmon, C. A., Stenroth, K., Rauch, S., Toljander, J., Sve-Sderbergh, M. and Murphy, K. R., "Assessment of drinking water quality at the tap using fluorescence spectroscopy," *Water Res.*, **125**, 1~10(2017).
 12. Huber, S. A., Balz, A., Abert, M. and Pronk, W., "Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography-organic carbon detection-organic nitrogen detection (LC-OCD-OND)," *Water Res.*, **45**, 879~885(2011).
 13. Henderson, P. K., Baker, A., Murphy, K. R., Hambly, A., Stuetz, R. M. and Khan, S. J., "Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: a review," *Water Res.*, **43**, 863~881(2009).
 14. Wassink, J. K., Andrew, R. C., Peiris, R. H. and Legge, R. L., "Evaluation of fluorescence excitation-emission and LC-OCD as methods of detecting removal of NOM and DBP precursors by enhanced coagulation," *Water Sci. Technol.: Water Suppl.*, **11**(5), 621~630(2011).
 15. He, W., Choi, I., Lee, J. J. and Hur, J., "Coupling effects of abiotic and biotic factors on molecular composition of dissolved organic matter in a freshwater wetland," *Sci. Total Environ.*, **544**, 525~534(2016).
 16. Kimura, K., Shikato, K., Oki, Y., Kume, K. and Huber, S. A., "Surface water biopolymer fraction for fouling mitigation in low-pressure membranes," *J. Membr. Sci.*, **554**, 83~89(2018).
 17. Lee, D., kwon, M., Ahn, Y., Jung, Y., Nam, S. N., Choi, I. H. and Kang, J. W., "Characteristics of intracellular algogenic organic matter and its reactivity with hydroxyl radicals," *Water Res.*, **144**, 13~25(2018).
 18. Liang, L. and Singer, P. C., "Factors influencing the formation and relative distribution of haloacetic acids and trihalomethanes in drinking water," *Environ. Sci. Technol.*, **37**(13), 2920~2928(2003).
 19. Shan, J., Hu, H., Kaplan-Bekaroglu, S. S., Song, H. and Karanfil, T., "The effects of pH, bromide and nitrate on halonitromethan and trihalomethane formation from amino acids and amino sugars," *Chemosphere*, **86**, 323~328(2011).
 20. Bond, T., Huang, J., Graham, N. J. D. and Templeton, M. R., "Examining the interrelationship between DOC, bromide and chlorine dose on DBP formation in drinking water - a case study," *Sci. Total Environ.*, **470-471**, 469~479(2014).
 21. Jung, C. W. and Son, H. J., "The relationship between disinfection by-products formation and characteristics of natural organic matter in raw water," *Korean J. Chem. Eng.*, **25**(4), 714~720(2008).
 22. Lee, S. H., Kim, B. R. and Lee, H. W., "A study on water quality after construction of the weirs in the middle area in Nakdong River," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **36**(4), 258~264(2014).
 23. Jung, S. Y. and Kim, I. K., "Analysis of water quality factor and correlation between water quality and Chl-a in middle and downstream weir section of Nakdong River," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **39**(2), 89~96(2017).
 24. Lee, J. K., Son, H. J., Kim, S. G., Hwang, Y. D. and Ryu, D. C., "Effect of pH control, ozonation and coagulation on THMs formation in drinking water treatment process of the downstream of Nakdong River," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **39**(3), 105~111(2017).
 25. Son, H. J., Kim, S. G., Lee, J. K., Hwang, Y. D. and Ryu, D. C., "Effect of pre-chlorine and polymine dosing for *Microcystis* sp. bloomed water on drinking water treatment processes: particle matter distribution," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **39**(10), 556~560(2017).
 26. U.S. EPA, Method 552.3: Determination of Haloacetic Acids and Dalapon in Drinking Water by Liquid-Liquid Microextraction, Derivatization and Gas Chromatography with Electron Capture Detection. EPA 815-B-03-002, Cincinnati, Ohio, (2003).
 27. Azeem, M., Batool, F., Iqbal, N. and Ikram-ul-Haq, "Algal based biopolymer," *Algae Based Polymers, Blends, and Composites: Chemistry, Biotechnology and Material Sciences*, (Eds) Zia, K. M., Zuber, M. and Ali, M., Elsevier, Oxford, UK, pp. 1~31(2017).

28. Seo, C. D., Son, H. J., Choi, J. T., Yoo, P. J. and Jang, S. H., "Occurrence of UV filters in Nakdong River basin: mainstreams, tributaries and STP effluents," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **37**(8), 472~479(2015).
29. Yoom, H. S., Son, H. J., Kim, H. Y., Ryu, D. C., Shin, J. D., Lee, Y. H. and Kim, C. W., "Occurrence characteristics of parabens in Nakdong river basin," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **40**(5), 193~202(2018).
30. Son, H. J., "The analysis of phytoplankton community structure in the middle-lower part of the Nakdong River," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **35**(6), 430~435(2013).
31. Lee, D., Kwon, M., Ahn, Y., Jung, Y., Nam, S. N., Choi, I. H. and Kang, J. W., "Characteristics of intercellular algal organic matter and its reactivity with hydroxyl radicals," *Water Res.*, **144**, 13~25(2018).