Research Paper

Characterization of Algal Organic Matter of *Microcystis* sp.: Disinfection By-Product (DBP) Formation Potential and Treatability

Sang-Goo Kim · Chang-Dong Seo · Hyunju Seol · Yong-Soon Kim · Heejong Son[†]

Water Quality Institute, Water Authority, Busan

(Received November 25, 2019; Revised December 20, 2019; Accepted December 24, 2019)

Objectives : This study was evaluated the disinfection by-product formation potential (DBPFP) in the algal organic matter of *Microcystis* sp. (M-AOM), which lives in the downstream Maeri area of Nakdong River, and the removal efficiency by each drinking water treatment process.

Methods : M-AOM were prepared by ultrasound/extraction/filtration using *Microcystis* sp. from Maeri area in the downstream of Nakdong River. M-AOM and Nakdong river water sample (N-NOM) were compared to removal efficiency of dissolved organic matter (DOM) and DBPFP in the coagulation/settlement (Coag./Sedi.), biological activated carbon (BAC) and granular activated carbon (GAC) processes. The treatment efficiency characteristics of DOM were evaluated by LC-OCD and fluorescence spectrophotometer. DBPFP was analyzed for trihalomethane formation potential (THMFP), haloacetic acids FP (HAAFP), haloacetonitrile FP (HANFP) and chloral hydrate FP (CHFP), respectively. Jar-tester was used for the Coag./Sedi., the BAC and GAC process were conducted using a laboratory scale acrylic column with an empty bed contact time (EBCT) of 20 min.

Results and Discussion : The contents of humic substances (HS) was high at 50.9% in N-NOM, whereas it was content 26.0% of biopolymers (BP) and LMW-acid (LMW-A) was high at 30.6% in M-NOM. In case of DBPFP, THMFP accounted for 59.5% of the total in N-NOM but CHFP and HANFP accounted for 49.6% and 23.3%, respectively in M-AOM. Thus, There were many differences in the composition of DOM and DBPFP of N-NOM and M-AOM. Both N-NOM and M-AOM showed a high removal efficiency of high molecular weight (HMW) organic matters (BP and HS) during the Coag./Sedi. process, whereas low molecular weight (LMW) organic matters (BB and LMW-org) was high during the GAC and the BAC processes, and the removal efficiency was somewhat different. Residual BP after Coag./Sedi. process was more easily removed by the biodegradation in BAC process rather than GAC process. THMFP and HAAFP which originated from AOM, were able to eliminated about 90% by the Coag./Sedi. process, which was very similar to the removal rate of BP and HS among DOM constituents and they were judged to be involved in THM formation. However, the removal rate of HANFP and CHFP was low, and it could be suspected that HANFP and CHFP formation were occurred in LMW organic matters showing low removal rate by the Coag./Sedi. process. The removal rates of CHFP and HANFP relatively high in the BAC process and total DBPFP showed high removal efficiency in the GAC process.

Conclusions : N-NOM had high contents of HS (50.9%), but M-AOM had high contents of BP (26.0%) and LMW-A (30.6%). THMFP accounted for 59.5% in total DBPFP of the N-NOM and CHFP (49.6%) and HANFP (23.3%) occupied high rate in the DBPFP of M-AOM. N-NOM and M-AOM were high removal from HMW organic matters (BP, HS) showed high removal efficiency by the Coag./Sedi. process, LMW organic matters showed high removal efficiency in the GAC and BAC processes. Also, residual BP after Coag./Sedi. was easily removed by biodegradation in the BAC rather than adsorption in the GAC process. THM and HAA formed in M-AOM could be removed about 90% by Coag./Sedi. process, whereas it was difficult to remove HANFP and CHFP by Coag./Sedi. process. CHFP and HANFP had relatively high removal efficiency in the BAC process and DBPFP removal was excellent overall in the GAC process.

Key Words : *Microcystis* sp., Algal Organic Matter (AOM), Disinfection By-Product, Drinking Water Treatment Process, Treatability

[†] Corresponding author E-mail: menuturk@hanmail.net Tel: 051-669-4624 Fax: 051-669-4669

연구논문

Microcystis sp. 유래 유기물질의 특성: 소독부산물 생성능 및 처리능

김상구 · 서창동 · 설현주 · 김용순 · 손희종*

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소

목적: 본 연구는 낙동강 하류 매리지역에 서식하는 *Microcystis* sp.의 조류 유래 유기물질(algal organic matter, AOM)에서의 소독부산물 생성능(disinfection by-product formation potential, DBPFP)과 단위 정수처리 공정별 제거능을 평가하였다.

방법: 낙동강 하류 매리지역의 *Microcystis* sp.를 초음파로 분쇄/여과하여 조제한 AOM 조제수(M-AOM)와 낙동강 하류 매리원수(N-NOM)를 대상으로 응집/침전, 생물활성탄(biological activated carbon, BAC) 및 입상활성탄(granular activated carbon, GAC) 공정 처리 전·후의 용존 유기물질(dissolved organic matter, DOM) 및 DBPFP 제거능을 함께 평가하였다. DOM 농도 및 특성 평가에는 LC-OCD와 fluorescence spectrophotometer를 이용하였으며, DBPFP는 trihalomethane formation potential, THMFP), haloacetic acids FP (HAAFP), haloacetonitrile FP (HANFP) 및 chloral hydrate FP (CHFP) 4종을 각각 분석하였다. 정수처리 공정별 제거능 평가에서 응집/침전은 자-테스터를 이용하였으며, BAC와 GAC 실험은 실험실 규모 아크릴 컬럼을 이용하여 공탁 체류시간(empty bed contact time, EBCT)을 20분으로 고정하여 수행하였다.

결과 및 토의: N-NOM에서는 humic substance (HS)의 함량이 50.9%로 높게 나타난 반면, M-AOM에서는 biopolymer (BP)가 26.0%, low molecular weight-acid (LMW-A)가 30.6%의 높은 함량을 나타내었다. DBPFP의 경우, N-NOM에서는 THMFP가 전체의 59.5%를 차지하였으나 M-AOM에서는 CHFP와 HANFP가 각각 49.6% 및 23.3%를 차지하였다. 따라서 N-NOM과 M-AOM의 DOM 및 DBPFP 조성에는 많은 차이가 있었다. N-NOM과 M-AOM은 두 시료수 모두 응집/침전공정에서는 고분자 유기물질(BP와 HS)의 제거율이 높았으나 GAC와 BAC 공정에서는 저분자 물질(BB와 LMW-org)의 제거율이 높게 나타났으며 제거율에는 다소 차이를 보였다. 또한, 응집/침전처리 후 잔존하는 BP는 GAC 공정에서의 흡착보다는 BAC 공정에서의 생물분해에 의해 쉽게 제거가 가능하였다. AOM에서 유래되는 THMFP와 HAAFP는 응집/침전처리에 의해 90% 정도 제거가 가능하였으며, 이는 DOM 구성물질 중 BP와 HS의 제거율과 매우 유사하게 나타나 이들이 THM 생성에 관여하는 것으로 판단되었다. 그러나 HANFP와 CHFP의 제거율은 낮게 나타나 응집/침전처리에 의해 낮은 제거율을 나타낸 저분자 유기물질들에서 HANFP와 CHFP 생성을 의심해 볼 수 있었다. BAC 공정에서는 CHFP와 HANFP가 비교적 제거능이 높았으며, GAC 공정의 경우는 전체적으로 DBPFP 제거능이 우수하였다.

결론: N-NOM은 HS (50.9%)의 함량이 높았으나, M-AOM은 BP (26.0%)와 LMW-A (30.6%)의 함량이 높게 나타났다. N-NOM의 DBPFP 구성비에서는 THMFP가 59.5%를 차지하였으나 M-AOM에서는 CHFP (49.6%)와 HANFP (23.3%)가 높게 나타났다. N-NOM과 M-AOM은 응집/침전처리에 의해 고분자 유기물질(BP, HS)의 제거능이 높았으나 GAC와 BAC 공정에서는 저분자 물질의 제거율이 높게 나타났다. 또한, 응집/침전처리 후 잔존하는 BP는 GAC 공정에서의 흡착보다는 BAC 공정에서의 생물분해에 의해 쉽게 제거 가능하였다. M-AOM에서 생성되는 THMFP와 HAAFP는 응집/침전 처리에 의해 90% 정도 제거가 가능하였으나 HANFP와 CHFP의 경우는 응집/침전 처리로 제거가 어려웠다. BAC 공정에서는 CHFP와 HANFP가 비교적 제거능이 높았으며, GAC 공정의 경우는 전체적으로 DBPFP 제거능이 우수하였다.

주제어: 마이크로시스티스, 조류유래 유기물질, 소독부산물, 정수처리 공정, 처리능

1. 서론

조류는 강이나 하천, 호소 등에 서식하면서 수중의 영양염류 농도, 일사 조건 및 수온과 같은 생태적인 인자들이 충족될 경우 짧은 시간 내에 대량으로 번성한다. 최근에는 기후 변화와 인구증가에 의한 수온 상승과 수중의 영양염류 농도 증가로 인해 상수원으로 이용되는 강이나 호소 등에서 급격한 조류 개체수 증가현상이 빈번히 발생하고 있다.^{1,2)}

낙동강 하류의 경우도 강 하류의 특성상 수중에 잔존하는 풍부한 영양염류로 인해 중·상류지역에 비해 상대적으로 높은 조류 개체수를 나타내고 있다. 낙동강 하류에 서식하는 조류의 생체량과 상수원 수질의 장기변동 특성에 대해 연구한 Son의 연구결과들^{3,4)}에 의하면 낙동강 하류에는 연중 다양한 조류종들이 상시 서식하고 있으며, 주로 5월~11월에는 남조류종인 *Microcystis* sp.가 우점하고, 12월~4월까지에는 규조류종인 *Synedra* sp.와 *Stephanodiscus* sp.가 우점하는 것으로 보고하고 있다.

상수원에 조류가 대량으로 번성하여 정수장으로 유입되는 원수 중에 조류 개체수 농도가 증가하게 되면 정수장 운영측면에서 여러 가지 장애요인들이 발생한다. 원수의 pH 상승 및 유기물질 농도증가로 인한 응집제 투입량이 증가된다.⁵⁾ 그리고 침전지에서 완전히 침전되지 못한 조류가 후단의 급속 모래여과지로 유입되어 여과지의 폐색을 유발하여 잦은 역세척으로 인해 생산량 감소와 운영비 증가를 초래한다.^{6,7)} 또한, 수질측면에서는 남조류종들이 분비하는 조류독소 물질(microcystin, anatoxin, cylindrospermopsin 등) 및 냄새유발 물질(geosmin, MIB 등) 등이 수돗물의 안전성과 신뢰성을 위협한다.^{8,9)}

최근에는 조류유래 유기물질(algogenic organic matter, AOM)이 정수처리 공정에서 산화제로 사용되는 염소와 반응하여 trihalomethanes (THMs), haloacetic acids (HAAs) 및 haloacetoneitriles (HANs)과 같은 인체에 유해한 다양한 소독부산물(disinfection by-products, DBPs)을 생성시킨다고 보고되고 있다.¹⁰⁻¹²⁾

국내 대부분의 대규모 정수장에서는 원수 중에 함유된 암모니아성 질소와 철·망간의 제거, 조류 사멸 및 침전지 수질 개선 등을 위하여 불가피하게 전염소 처리(pre-chlorination) 공정을 운영하고 있다.¹³⁾ 특히, 하절기 상수원에 *Microcystis* sp.의 개체수가 급격히 증가하면 정수장에서는 응집 플록의 침전능 개선을 위하여 전염소 투입농도를 증가시킨다.¹⁴⁾ 이때 조류 세포의 유기물질(extracellular organic matter, EOM)과 조류세포 파괴로 인해 수중으로 용출된 세포내 유기물질(intracellular organic matter, IOM)이 수중에 잔존하는 염소와 반응하여 다양한 DBPs를 생성한다. 특히, 남조류종인 *Microcystis* sp.가 대량으로 번성하는 하절기에는 상수원수의 수온, pH 및 유기물질 농도가 상승하여 동일한 염소 투

입농도에서도 다른 계절에 비해 DBPs 생성농도가 급격히 증가하게 된다.¹³⁾

본 연구에서는 낙동강 하류 매리지역에서 직접 채집한 *Microcystis* sp. 생시료에서 AOM을 용출시켜 AOM에서 생성되는 다양한 DBPs 생성능을 평가하였고, 또한 정수처리 공정인 응집, 입상활성탄(granular activated carbon, GAC) 및 생물활성탄(biological activated carbon, BAC) 공정에서의 AOM의 물리·화학적 및 생물학적 제거 특성을 평가하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

2.1.1. 시료수

실험에 사용된 시료수는 낙동강 매리지역에서 채집한 조류를 체 눈금이 5 µm인 조류 거름망을 이용하여 물과 조체를 분리하여 조체를 초순수 200 mL에 투입한 후, 초음파 분쇄기(VCX750, Sonics, USA)를 사용하여 10분간 총 100,000 Joule로 초음파 처리하였고, 이를 공극 크기가 0.45 µm인 여지(Millipore, USA)로 여과하여 용존 물질만 분리하여 조류 농축액(DOC 농도 ≈ 700 mg/L)을 조제하였다. 염소처리 공정이 배제된 파일롯트 플랜트(응집/침전-모래여과-후오존-입상활성탄)의 최종처리수(DOC 농도 = 1.0 ± 0.1 mg/L)에 조류 농축액을 희석하여 AOM 조제수(*Microcystis* sp.-AOM, M-AOM, DOC 농도 = 15.2 mg/L)를 실험에 사용하였다. 또한, 낙동강 하류의 매리 원수(Nakdong River-NOM, N-NOM, DOC 농도 = 4.1 mg/L)를 직접 채수하여 실험에 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 단위 정수처리 공정

정수처리 공정별 DOM과 DBPFP 제거능 실험은 응집/침전, 입상활성탄을 이용한 흡착 및 생물활성탄을 이용한 생물분해 실험으로 각각 분리해서 진행하였다. 실험에 사용된 시료수는 낙동강 매리 원수(N-NOM)와 AOM 조제수(M-AOM)를 사용하였다.

응집/침전 실험은 jar-tester (Phipps & Birds, USA)를 사용하였으며, N-NOM과 M-AOM에 alum(고도화학, Al₂O₃ 함량 : 8% 이상)을 70 mg/L와 100 mg/L의 농도로 투입하여 급속 혼화 1분, 완속 혼화 10분, 정지(침전) 1시간의 조건으로 실험하였으며, 침전이 끝난 시료는 GF/C 여지로 여과한 후 GAC 공정에서의 흡착 및 BAC 공정에서의 생물분해 실험에 사용하였다.

GAC 흡착실험은 석탄계 재질의 신탄(신기화학)이 충전된 아크릴 컬럼(내경 : 2.5 cm)을 이용하여 공탑 체류시간(EBCT) 20분의 조건으로 수행하였다. 또한, BAC 공정에서의 생물분해능 평가는 염소처리 공정이 배제된 파일롯트 플랜트의 생물활성탄 공정에서 3년간 운전한 생물활성탄을 채집하여

아크릴 컬럼(내경: 2.5 cm)에 충전한 후 EBCT 20분의 조건으로 수행하였다.

2.2.2. DBP 생성능(formation potential, FP)

DBPFP 실험은 N-NOM과 M-AOM을 각각 응집/침전, 입상활성탄 흡착 및 생물활성탄 처리를 거친 시료수들을 각각 300 mL BOD병에 투입한 후 11% 차아염소산 나트륨 용액(Junsei Chemical, Japan)을 초기 염소농도가 15 mg/L가 되도록 주입하였다. 염소 주입 후 각 시료수의 pH를 NaOH와 황산을 이용하여 6.8~7.2로 조절한 후 20℃ 향온배양기에서 24시간 반응시켰다.

2.2.3. 분석

DOM 농도는 LC-OCD (Model 8, DOC-Labor, Germany)를 이용하여 측정하였다. LC-OCD를 이용하여 수중의 DOM을 biopolymers (BP), humic substances (HS), building blocks (BB), low molecular weight acids (LMW-A)와 low molecular weight neutrals (LMW-N)의 5개 그룹으로 분류하여 정성·정량하였다.¹⁵⁾ 또한, fluorescence spectrophotometer (Aqualog, Horiba, Japan)를 이용하여 M-AOM의 처리공정별 형광분석 특성도 함께 평가하였다. Fluorescence spectra는 scan 조건으로 excitation 파장 240~400 nm (3 nm 간격), emission 파장 250~600 nm (2 nm 간격)로 설정하여 분석하였다.

DBPFP의 경우는 THMFPP, HAAFP, haloacetonitrile 생성능(HANFP) 및 chloralhydrate 생성능(CHFP)을 분석하였다. THMFPP 분석은 headspace 전처리 장치가 부착된 GC/ECD (7890A, Agilent, USA)를 사용하여 분석하였으며, HAAFP는 US EPA Method 552.2에 따라 전처리하여 GC/ECD (7890A, Agilent, USA)를 사용하여 분석하였고, HANFP 및 CHFP의 경우는 US EPA Method 551.1에 따라 전처리하여 GC/ECD (7890A, Agilent, USA)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 낙동강 원수와 AOM 조제수의 DOM 및 DBPFP 구성비 평가

낙동강 매리지역 원수(N-NOM)와 AOM 조제수(M-AOM)에 대한 LC-OCD 크로마토그램을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 N-NOM과 M-AOM의 LC-OCD 크로마토그램은 많은 차이를 나타내었다. N-NOM의 경우는 머무름 시간(retention time, RT) 40분 정도에 검출되는 humic substances (HS)와 building blocks (BB)의 peak이 매우 크게 나타난 반면에 M-AOM은 RT 25분 부근에 검출되는 biopolymers (BP) peak이 다른 물질들에 비해 월등히 크게 나타났다. BP 성분은 분자량 20,000 g/mol 이상의 생체 고분자 물질로 polysaccharide, protein 및 amino sugar 등으로 구성되며,¹⁵⁾ 조제를 구성하는

Fig. 1. LC-OCD chromatograms for N-NOM and M-AOM.

AOM에도 높은 비율로 존재한다.¹⁶⁾ 또한, HS는 분자량 1,000~20,000 g/mol의 humic acid와 fulvic acid로 구성되며, 이들은 동·식물의 사체가 부식된 후 잔존하는 부식질이다. BB의 경우 HS의 분해 생성물인 분자량 350~500 g/mol의 HS 유사물질로 구성되어 있다.¹⁵⁾

N-NOM과 M-AOM의 DOM과 DBPFP의 구성비를 비교·평가한 것을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)에 나타낸 N-NOM (DOC 농도 = 4.1 mg/L)과 M-AOM (DOC 농도 = 15.2 mg/L)의 DOM 구성비를 살펴보면 N-NOM에서는 BP 함유율이 8.6%, HS 함유율이 50.9%, BB 함유율이 15.4%, LMW-N 및 LMW-A 함유율이 각각 24.7%와 0.4%로 나타났다. M-AOM의 경우에는 BP 26.0%, HS 21.0%, BB 12.5%, LMW-N 및 LMW-A가 각각 30.6%와 9.9%로 나타났다. 두 시료수의 DOM 구성에서 많은 함량 차이를 나타낸 항목은 BP, HS 및 LMW-A이며, BP와 LMW-A의 경우는 낙동강 원수에 비해 AOM 조제수에서 각각 3배 및 25배 정도 함유율이 높게 나타난 반면, HS의 경우에는 AOM 조제수에 비해 낙동강 원수가 2배 정도 함유율이 높게 나타났다.

N-NOM과 M-AOM의 DBPFP 구성비를 Fig. 2(b)에 나타내었다. N-NOM (DBPFP 농도 = 220.3 µg/L)에서의 DBPFP 구성비는 THMFPP가 59.5%로 가장 높은 비율을 나타내었으며, 다음으로 CHFP가 20.3%, HAAFP가 16.7% 및 HANFP가 3.5%의 비율로 나타났다. 반면 M-AOM (DBPFP 농도 = 698.7 µg/L)의 경우는 CHFP가 49.6%로 가장 높은 구성비를 나타내었고, 다음으로 HANFP가 23.3%, HAAFP가 15.8% 및 THMFPP가 11.3%의 비율을 나타내어 N-NOM과 M-AOM에서의 DBPFP 생성 특성에는 많은 차이가 있었다.

N-NOM에서의 DBP 생성 특성은 전형적인 지표수에서의 염소 소독부산물 생성 특성을 보여주는 것으로 THMFPP와 HAAFP가 구성종의 80% 정도를 차지하고 있다. 반면, M-AOM의 경우는 CHFP와 HANFP가 구성종의 74% 정도

Fig. 2. DOM and DBPFP composition of N-NOM and M-AOM.

를 차지하고 있어 N-NOM과는 전혀 다른 구성비를 나타내고 있다. Fang 등의 연구결과에 따르면 일반적인 지표수보다 조류를 함유한 원수의 경우, 조체 내에 다량의 유기질소가 함유되어 있어 염소처리시 N-DBPFP와 CHFP의 생성능이 높게 나타나는 반면 THMFP와 HAAFP와 같은 C-DBPFP는 비교적 낮은 생성능을 나타내는 것으로 보고하고 있다.¹⁷⁾ 낙동강 원수에 함유된 NOM의 LC-OCD fraction들과 THM 및 HAA 생성능과의 상관성을 평가한 Kim 등의 연구결과¹⁸⁾에서는 THMFP의 경우 다른 LC-OCD fraction들에 비해 humic substances (HS)와의 상관성($r^2=0.71$)이 가장 높은 것으로 평가하고 있다. 따라서 본 실험에 사용된 N-NOM의 DBPFP 구성비에서 THMFP의 비율이 높은 이유는 DOM의 구성비 중에서 HS의 구성이 51% 정도로 가장 높기 때문으로 평가된다.

AOM에서의 DBP 생성능에 대해 연구한 이전의 여러 연구 결과들은 THMFP, HAAFP 및 HANFP에 초점을 맞춰 이들의 생성능도와 공정별 변화 특성에 대해 평가하고 있다.^{12,19)} 그러나 *Microcystis aeruginosa*에서의 염소 DBP 생성능을 조사한 Xie 등의 연구결과²⁰⁾에서는 수중에 조체와 AOM이 공존하는 상태와 용존성 AOM만 존재하는 상태에서 염소처리한 경우의 DBP 생성특성에 대해 보고하고 있으며, 조체와 AOM이 공존하는 상태에서 염소처리한 경우에는 THM, HAA, HAN 및 CH가 대표적인 생성종이었으며, 용존성 AOM만 존재하는 경우에는 THM, CH 및 HAN이 대표적인 생성종으로 보고하고 있다. 따라서 이전의 연구들에서 비중 있게 평가되지 않았던 CH의 경우도 조체와 AOM에서 생성되는 대표적인 염소 DBP의 일종이며, Barrott²¹⁾의 연구결과도 아미노산류와 유기성 질소화합물들에서 CH의 생성능이 매우 높은 것으로 보고하였다. 또한, Fang 등²²⁾은 AOM을 구성하는 다양한 아미노산류와 유기성 질소화합물들의 구성성분을 조사한 연구결과에서 histidine, lysine, arginine, tyrosine, methionine 등 16종의 아미노산과 diethylamine을 비롯한 3종의 유기성 질소화합물이 함유되어 있는 것으로 보고하고 있으며, 아미노산 성분에서의 염소 소독부산물 생성 특성을 평가한 Son 등²³⁾의 연구결과에서는 asparagine, histidine, tryptophan, tyrosine, methionine 등에서 단위 DOC

Fig. 3. LC-OCD chromatograms for coagulation/sedimentation and GAC adsorption of M-AOM.

당 22~191 µg의 CH가 생성되어 이들 아미노산류에서의 CH 생성능이 매우 높은 것으로 보고하고 있다. 따라서 이러한 연구결과들은 염소산화에 의해 AOM이 CH 생성에 큰 영향을 미치는 원인물질임을 의미한다.

3.2. 정수처리 공정별 낙동강 원수와 AOM 조제수의 DOM 제거능 평가

M-AOM에 대한 응집/침전 및 GAC 흡착공정 처리 후의 LC-OCD 크로마토그램들을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 M-AOM을 응집/침전 처리한 경우에는 BP와 HS의 많은 부분이 제거되었으며, BB의 일부분도 제거된 것으로 나타났다. 그리고, 응집/침전 처리수를 GAC 흡착처리한 경우에는 HS, BB, LMW-A 및 LMW-N이 큰 폭으로 흡착 제거되었으나 BP의 경우는 소폭 감소된 정도로 나타났다. BP는 다당류와 단백질로 구성된 분자량이 10,000 Da 이상의 고분자 물질들로 이러한 고분자 유기물질들은 크기 배제 효과에 의해 활성탄의 중간 및 미세세공에는 도달하지 못하고 거대세공에 존재하는 한정된 흡착점들에만 흡착되기 때문에 활성탄 흡착공정에서의 제거율은 매우 낮은 것으로 알려져 있다.²⁴⁾ 또한, HS의 경우는 BP와 비교하여 분자량이 20,000~1000 Da, 지름이 2 nm보다 작기 때문에 중간세공과 큰 미세세공으로의 유입이 가능하여 활성탄 흡착에 의해 용이하게 제거가 가능하다.²⁵⁾

M-AOM에 대한 응집/침전 및 GAC 흡착공정 처리 후의 형광 특성을 분석한 FEEM 스펙트럼들을 Fig. 4에 나타내었다. AOM 조제수의 FEEM 스펙트럼을 나타낸 Fig. 4(a)를 보면 protein-like peak (Ex. 280 nm/Em. 340)와 humic-like peak (Ex. 325 nm/Em. 425)이 존재하는 것을 볼 수 있다.^{26,27)} 응집/침전처리 후의 FEEM 스펙트럼의 경우는 protein-like peak은 거의 사라졌으며, humic-like peak은 응집/침전처리 전과 유사하게 나타났다. 그러나 Fig. 4(c)에 나타낸 응집/침전 처리 후 GAC 흡착처리한 경우에는 protein-like peak

Fig. 4. FEEM spectrums for coagulation/sedimentation and GAC adsorption of M-AOM.

와 humic-like peak이 완전히 사라진 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 Fig. 3에 나타난 처리 공정별 LC-OCD 크로마토그램들과 매우 유사하며, 다당류성 및 단백질성 고분자 물질들로 구성된 BP는 protein-like peak에 해당되며, 응집/침전 처리 후 매우 큰 폭으로 제거되었으며, HS와 BB의 경우도 humic-like peak와 같이 GAC 흡착처리 후 거의 제거되었다.

N-NOM과 M-AOM에 대해 응집/침전, BAC 및 GAC 공정에서의 DOM 제거능을 평가한 것을 Fig. 5에 나타내었다. 응집/침전, BAC 및 GAC 공정 처리 후의 DOM 농도변화를 나타낸 Fig. 5를 보면 응집/침전처리에 의해 N-NOM과 M-AOM에 함유된 생체 고분자 물질(BP)은 각각 80%와 87% 정도 제거되었고, 휴믹물질(HS)의 경우는 각각 63% 및 75% 정도 제거되었다. 또한, BB의 경우는 각각 27%와 15% 정도의 제거율을 나타낸 반면, 저분자 유기물질군(LMW-N과 LMW-A)의 경우는 0~15% 정도의 제거율을 나타내어 다른 구성종들에 비하여 응집/침전공정에서의 제거율이 저조하였다.

N-NOM을 응집/침전시킨 처리수(DOC 농도 : 2.2 mg/L)에 대한 BAC 및 GAC 공정에서의 DOC 제거율은 각각 34%와 76%로 나타났다. DOM 구성종별 제거특성을 살펴보면 BAC 공정에서는 HS와 BB의 경우 각각 5%와 12% 정도 제거되었고, BP와 LMW-N의 경우는 각각 100%와 55% 정도 제거되었다. GAC 공정에서는 HS와 BB가 동일하게 87%

Fig. 5. Variations of DOM concentration of N-NOM and M-AOM according to treatment process.

정도의 제거율을 보였으며, BP와 LMW-N의 경우는 각각 29%와 65% 정도 제거되었다. 또한, M-AOM을 응집/침전시킨 처리수(DOC 농도 : 8.9 mg/L)에 대한 BAC와 GAC 공정에서의 DOC 제거율은 각각 51%와 87%로 나타났으며, DOM 구성종별 제거특성의 경우는 BAC 공정에서 HS와 BB가 각각 16%와 20% 정도 제거되었고, BP, LMW-N 및 LMW-A의 경우는 각각 100%, 64% 및 69% 정도 제거되었다. 반면 GAC 공정에서는 HS와 BB가 각각 96% 및 93%

Table 1. Removal efficiencies of DOM fractions for N-NOM and M-AOM.

	Coag./Sedi.		BAC		GAC	
	N-NOM	M-AOM	N-NOM	M-AOM	N-NOM	M-AOM
Total DOM	46%	41%	34%	51%	64%	73%
BP	80%	87%	100%	100%	29%	40%
HS	63%	75%	5%	16%	87%	96%
BB	27%	15%	12%	20%	87%	93%
LMW-N	12%	0%	55%	64%	65%	91%
LMW-A	-	15%	-	69%	-	61%

정도의 제거율을 보였으며, BP, LMW-N 및 LMW-A의 경우는 각각 40%, 91% 및 61% 정도 제거되었다. Table 1에 응집/침전, BAC 및 GAC 공정에서의 N-NOM과 M-AOM에 함유된 DOM 구성종별 제거율을 정리하여 나타내었다.

응집, BAC 및 GAC 공정에서의 DOM 제거특성을 전체적으로 평가해보면 응집공정에서는 분자량이 큰 HS와 BP의 제거능이 높게 나타났으며, BAC 공정에서는 LMW 물질과 BP의 제거능이 우수하였다. 또한, GAC 공정의 경우는 DOM 구성종들에 대해 BP를 제외하고 전체적으로 우수한 제거능을 나타내었다. 특히, BAC 공정은 GAC 공정에 비하여 BP의 제거능이 우수하였으며, BP의 거대 분자량의 영향으로 인해 활성탄의 중간 및 미세세공에서의 흡착보다는 생물활성탄(BAC)의 거대세공에 서식하는 박테리아들에 의한 생물분해가 주요 제거기작인 것으로 보이며, 이는 Son 등²⁸⁾이 보고한 다당류성 및 단백질성 DOC로 구성된 BP는 생물분해가 용이한 것과 관련이 있는 것으로 평가된다.

3.3. 정수처리 공정별 N-NOM과 M-AOM의 DBPFP 제거능 평가

N-NOM과 M-AOM에 대한 각각의 처리공정별 DBPFP 제거능 평가결과를 Fig. 6에 나타내었다. DBPFP의 공정별 처리효율을 평가해보면 N-NOM을 응집/침전처리하면 THMFP와 HAAFP는 각각 64%와 47%가 제거되었고, M-AOM은 각각 90% 및 86%가 제거되었다. 또한, HANFP와 CHFP는 N-NOM을 응집/침전 처리했을 때의 제거율은 각각 24%와 48%였으며, M-AOM의 경우는 각각 15%와 32%로 나타나 HANFP와 CHFP에 비하여 THMFP와 HAAFP가 응집/침전에 의해 제거가 용이한 것으로 나타났다. 처리공정에 따른 DOM 구성종별 제거경향(Fig. 5)에서 응집/침전처리시 분자량이 큰 BP와 HS가 높은 제거율을 나타내는데 반해 저분자 물질인 BB와 LMW-N과 LMW-A (LMW-org)의 제거율은 낮게 나타나 BP와 HS는 주로 THM과 HAA 생성에 영향을 미치고 저분자 물질인 BB와 LMW-org의 경우는 HAN과 CH의 형성에 관여하는 것으로 판단된다. LMW-org는 분자량 350 Da 미만의 저분자 유기물질로 일반적인 지표수에서는 저분자 유기산, 알콜류, 알데히드류, 케톤류, 당류

Fig. 6. Variations of DBPFP concentration of N-NOM and M-AOM according to treatment process.

및 아미노산류로 구성되지만¹⁵⁾, Fang 등의 연구결과에서 AOM을 구성하는 유기물질 중 수백 Da 이하의 저분자 유기물질들은 대부분이 아미노산류, 지방족 아민류 또는 펩타이드류로 구성된 것으로 보고하고 있다.²²⁾

N-NOM과 M-AOM의 응집/침전수를 BAC 공정에서 생물학적 처리한 경우, CHFP를 제외한 THMFP, HAAFP 및 HANFP의 제거율은 거의 유사하였으나 CHFP의 경우는 N-NOM에서는 21%의 제거율을 나타낸 반면 M-AOM에서는 54%로 나타나 AOM 유래 CHFP의 생물분해능이 높게 나타났다. 이는 낙동강 원수에 함유되어 있는 유기성 물질들은 AOM과 같이 생체 구성물질이 아닌 하수 방류수 또는 부식질들에서 유래되어 비교적 생물분해에 내성이 강한 유기물질들로 판단된다. *Microcystis aeruginosa*의 AOM에 대해 생분해능(biodegradable DOC, BDOC)을 조사한 Zhou 등의 연구결과²⁹⁾를 보면 EOM 및 IOM 각각 평균 50% 및 54% 정도의 BDOC를 함유하고 있는 것으로 보고하고 있으며, 일반적인 지표수 중의 BDOC 함량(14% 정도)²⁸⁾에 비해 월등히 높다.

N-NOM과 M-AOM의 응집/침전수를 GAC 공정에서 흡착 처리한 경우에는 4종의 DBPFP의 제거능이 매우 높게 나타났다. N-NOM과 M-AOM의 DOM 구성종별 처리공정에 따른 제거율을 나타낸 Table 1을 보면 GAC 흡착공정에

Table 2. Removal efficiencies of DBPFPs for N-NOM and M-AOM.

	Coag./Sedi.		BAC		GAC	
	N-NOM	M-AOM	N-NOM	M-AOM	N-NOM	M-AOM
Total DBPFP	58%	43%	14%	44%	91%	94%
THMFP	64%	90%	6%	5%	96%	80%
HAAFP	47%	86%	21%	19%	91%	77%
HANFP	24%	15%	27%	33%	93%	98%
CHFP	48%	32%	21%	54%	86%	98%

서는 BP를 제외한 나머지 DOM 구성종들에 대한 제거율이 높게 나타나고 있으며, BP의 경우는 응집/침전 공정에서 이미 80% 이상 제거되었기 때문에 GAC 공정에서의 제거능이 30%~40% 정도로 낮아도 수중에 잔존하는 농도가 낮아서 GAC 공정 처리 후의 DBP 생성에는 큰 영향을 미치지 않았다.

공정별로 전체적인 DBPFP 제거능을 평가한 Table 2를 보면 N-NOM의 경우, 응집/침전처리에 의해 전체 DBPFP의 58% 정도가 제거되었으나, M-AOM은 43% 정도의 제거율을 나타내어 Fig. 5에 나타난 DOM 제거능과 유사한 결과를 나타내었다. 또한, BAC 공정에서의 전체 DBPFP 제거능 또한 N-NOM의 14%에 비해 M-AOM에서는 44%의 제거율을 나타내어 M-AOM의 생물분해능이 N-NOM에 비해 훨씬 높게 나타났다. AOM에서 유래되는 다양한 DBP 전구물질들은 NOM의 경우에 비하여 보다 친수성 및 저분자화된 물질들로 구성되어 있기 때문에 응집/침전/여과공정에서의 제거율이 비교적 낮은 것으로 보고하고 있다.^{30,31)} 또한, AOM의 이러한 특성들은 생물분해가 주요 제거 메카니즘인 BAC 공정에서는 유리하게 나타났고 있다. Nguyen 등은 AOM을 구성하는 DOC의 50%~70% 정도가 용이하게 생물분해 가능한 DOC로 보고하였다.³²⁾ GAC 공정에서의 전체 DBPFP의 제거능은 각각 91%와 94%로 서로 유사하게 나타났다.

4. 결론

1) 낙동강 원수의 유기물 조성에서는 humic substance (50.9%)의 함량이 높았으나, *Microcystis* 유래 AOM에서는 biopolymer (26.0%)와 LMW-acid (30.6%)의 함량이 높게 나타났다.

2) 낙동강 원수의 DBPFP 구성비에서는 THMF가 59.5%를 차지하였으나 *Microcystis* sp. 유래 AOM에서는 CHFP (49.6%)와 HANFP (23.3%)가 높게 나타났다.

3) 낙동강 원수와 *Microcystis* 유래 AOM은 응집/침전처리에 의해 고분자 유기물질(biopolymer, humic substance)의 제거능이 높았으나 GAC와 BAC 공정에서는 비교적 저분자 물질의 제거율이 높게 나타났다. 또한, 응집/침전처리 후 잔존하는 biopolymer는 GAC 공정에서의 흡착보다는 BAC 공정에서의 생물분해에 의해 쉽게 제거 가능하였다.

4) *Microcystis* 유래 AOM에서 생성되는 THMF와 HAAFP는 응집/침전 처리에 의해 90% 정도 제거가 가능하였으나 HANFP와 CHFP의 경우는 응집/침전 처리로 제거가 어려웠다. BAC 공정에서는 CHFP와 HANFP가 비교적 제거능이 높았으며, GAC 공정의 경우는 전체적으로 DBPFP 제거능이 우수하였다.

References

1. K. D. Jöhnk, J. Huisman, J. Sharples, B. Sommeijer, P. M. Visser, J. M. Strom, Summer heatwaves promote bloom of harmful cyanobacteria, *Glob. Chang. Biol.*, 14(3), 495-512(2008).
2. A. Zamyadi, S. L. MacLeod, Y. Fan, N. McQuaid, S. Dorner, S. Sauvé, M. Prévost, Toxic cyanobacterial breakthrough and accumulation in a drinking water plant: a monitoring and treatment challenge, *Water Res.*, 46, 1511-1523(2012).
3. H. J. Son, Long-term variations of phytoplankton biomass and water quality in the downstream of Nakdong River, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 35(4), 263-267(2013).
4. H. J. Son, Changes of dominant phytoplankton community in downstream of the Nakdong River: from 2002 to 2012, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 35(4), 289-293(2013).
5. H. B. Jun, Y. J. Lee, B. D. Lee, D. R. U. Knappe, Effectiveness of coagulants and coagulant aids for the removal of filter-clogging *Synedra*, *J. Water Suppl. Res. Technol.-Aqua*, 50(3), 135-148(2001).
6. J. Ma, G. Lei, J. Fang, Effect of algae species population structure on their removal by coagulation and filtration process-a case study, *J. Water Suppl. Res. Technol.-Aqua*, 56(1), 41-54(2007).
7. G. Joh, Y. S. Choi, J. G. Shin, J. Lee, Problematic algae in the sedimentation and filtration process of water treatment plants, *J. Water Suppl. Res. Technol.-Aqua*, 60(4), 219-230(2011).
8. A. Ando, M. Miwa, M. Kajino, S. Tatsumi, 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. L. E. Fleming, C. Rivero, J. Burns, C. Williams, J. A. Bean, K. A. Shea, J. Stinn, Blue green algal (cyanobacterial) toxins, surface drinking water, and liver cancer in Florida, *Harmful Algae*, 1, 157-168(2002).
10. L. A. Coral, A. Zamyadi, B. Barbeau, F. J. Bassetti, F. R. Lapolli, M. Prévost, Oxidation of *Microcystis aeruginosa* and *Anabaena flos-aquae* by ozone: impacts on cell integrity and chlorination by-product formation, *Water Res.*, 47, 2983-2994(2013).
11. H. J. Son, H. K. Park, Y. D. Hwang, J. M. Jung, S. G. Kim, Characteristics of formation of chlorination disinfection by-products in extracellular organic matter of various algal species, *J. Environ. Sci. Int.*, 24(4), 541-547(2015).
12. X. Shi, R. Bi, B. Yuan, X. Liao, Z. Zhou, F. Li, W. Sun, A comparison of trichloromethane formation from two algae species during two pre-oxidation-coagulation-chlorination processes, *Sci. Total Environ.*, 656, 1063-1070(2019).
13. J. K. Lee, H. J. Son, S. G. Kim, Y. D. Hwang, D. C. Ryu, 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).
14. H. J. Son, S. G. Kim, J. K. Lee, Y. D. Hwang, D. C. Ryu, Effect of pre-chlorination and polyamine dosing for *Microcystis* sp. bloomed water on drinking water treatment

- processes: particle matter distribution, J. Korean Soc. Environ. Eng., 39(10), 556-560(2017).
15. S. A. Huber, A. Balz, M. Abert, W. Pronk, Characterization 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).
 16. X. Zhang, M. C. E. Devanadera, F. A. Roddick, L. Fan, M. L. P. Dalida, Impact of algal organic matter released from *Microcystis aeruginosa* and *Chlorella* sp. on the fouling of a ceramic microfiltration membrane, Water Res., 103, 391-400(2016).
 17. J. Fang, J. Ma, X. Yang, C. Shang, Formation of carbonaceous and nitrogenous disinfection by-products from the chlorination of *Microcystis aeruginosa*, Water Res., 44, 1934-1940(2010).
 18. Y. S. Kim, H. J. Son, C. D. Seo, H. Y. Kim, W. T. Lee, I. S. Hwang, Evaluation of NOM characteristics and disinfection by-products (DBPs) formation potential in Nakdong River basin, J. Korean Soc. Environ. Eng., 40(12), 495-504(2018).
 19. M. Zhu, N. Gao, W. Chu, S. Zhou, Z. Zhang, Y. Xu, Q. Dai, Impact of pre-ozonation on disinfection by-product formation and speciation from chlor(am)ination of algal organic matter of *Microcystis aeruginosa*, Ecotoxicol. Environ. Safety, 120, 256-262(2015).
 20. P. Xie, J. Ma, J. Fang, Y. Guan, S. Yue, X. Li, L. Chen, Comparison of permanganate preoxidation and preozonation on algae containing water: cell integrity, characteristics, and chlorinated disinfection byproduct formation, Environ. Sci. Technol., 47, 14051-14061(2013).
 21. L. Barrott, Chloral hydrate: formation and removal by drinking water treatment, J. Water Suppl.: Res. Technol.-Aqua, 53(6), 381-390(2004).
 22. J. Fang, X. Yang, J. Ma, C. Shang, Q. Zhao, Characterization of algal organic matter and formation of DBPs from chlor(am)ination, Water Res., 44, 5897-6906(2010).
 23. H. J. Son, Y. I. Choi, S. D. Bae, C. W. Jung, Characteristics of chlorination byproducts formation of amino acid compounds, J. Korean Soc. Environ. Eng., 31(5), 332-340(2009).
 24. S. Velten, D. R. U. Knappe, J. Traber, H. P. Kaiser, U. von Gunten, M. Boller, S. Meylan, Characterization of natural organic matter adsorption in granular activated carbon adsorbers, Water Res., 45, 3951-3959(2011).
 25. S. A. Huber, F. H. Frimmel, Size-exclusion chromatography with organic carbon detection (LC-OCD): a fast and reliable method for the characterization of hydrophilic organic matter in natural waters, Vom Wasser, 86, 277-290(1996).
 26. W. Chen, P. Westerhoff, J. A. Leenheer, K. Booksh, Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter, Environ. Sci. Technol., 37, 5701-5710(2003).
 27. S. Ciputra, A. Antony, R. Phillips, D. Richardson, G. Lesile, Comparison of treatment options for removal of recalcitrant dissolved organic matter from paper mill effluent, Chemosphere, 81, 86-91(2010).
 28. H. J. Son, Y. S. Kim, S. G. Kim, Y. D. Hwang, I. S. Hwang, Insight into biodegradation of dissolved organic matter fractions using LC-OCD-OND in drinking water treatment processes, J. Korean Soc. Environ. Eng., 41(1), 55-60(2019).
 29. S. Zhou, Y. Shao, N. Gao, Y. Deng, L. Li, J. Deng, C. Tan, Characterization of algal organic matters of *Microcystis aeruginosa*: biodegradability, DBP formation and membrane fouling potential, Water Res., 52, 199-207(2014).
 30. R. K. Henderson, S. A. Parsons, B. Jefferson, The impact of differing cell and algogenic organic matter (AOM) characteristics on the coagulation and flotation of algae, Water Res., 44, 3617-3624(2010).
 31. M. Pivokonsky, J. Naceradska, T. Brabenec, K. Novotna, M. Baresova, V. Janda, The impact of interactions between algal organic matter and humic substances on coagulation, Water Res., 49, 278-285(2015).
 32. M. Nguyen, P. Westerhoff, L. Baker, Q. Hu, M. Esparza-Soto, M. Sommerfeld, Characteristics and reactivity of algae-produced dissolved organic carbon, J. Environ. Eng., 131(11), 1574-1582(2005).