

낙동강의 용존 유기물질 특성에 관한 연구

허성남·박정민*·임태효·신찬기

국립환경과학원 낙동강물환경연구소, 환경총량관리연구부*

Study on the characterization of dissolved organic matters in Nakdong River

Seong-nam Heo·Jeong-min Park*·Tae-hyo Im·Chan-ki Shin

*INakdong River Water Environment Laboratory Environmental Cap System Research Dept.,
National Institute of Environmental Research*

Abstract

Changes in the characteristics of dissolved organic matter was studied at selected stations in the Nakdong river basin using physical and chemical methods. Characteristics of dissolved organic matters were analysed and assessed. Production of disinfection byproducts were also investigated.

1. Result of relatedness study among each items of analyses showed that relatedness on BOD values were highest with cattle excrement treatment facilities where there is no synthetic organic materials and relatedness on COD_{Mn} were highest at the mainstream Nakdong river. In case of COD_{Cr} (which has more oxidative power than COD_{Mn}), the values were higher in the sidestreams indicating the higher content of recalcitrant compounds. The relatedness values for the UV₂₅₄ also showed higher values in the sidestreams and treatment facilities than mainstream indicating the presence of organic aromatic compounds.

2. Ratio of DOC on total organic carbon were higher in the mainstream which is attributable to the influent particulate organic materials produced by agricultural activities. The values were 10-15% higher in the mainstream compared with sidestreams.

3. Result of biodegradability test indicate that concentrations of recalcitrant DOC were higher in the sidestreams than in the mainstream. The values of recalcitrant DOC were higher with the forest stream indicating the effect of soil oriented humic substances.

4. Result of THM production test carried out at 10 stations in the Nakdong river show that CHCl₃ was detected with the highest value and the value was highest at Waekwan station.

Key words : recalcitrant compounds, organic aromatic compounds, biodegradability

*Corresponding author E-mail : hsnam338@me.go.kr

I. 서 론

산업의 다양화, 복잡화 등으로 발생되는 각종 환경 오염물질로 인한 생태계파괴, 수질, 대기오염의 문제는 오늘날 국내외적으로 시급하게 대처하지 않으면 안 될 중요한 과제로 대두되고 있다. 특히 국내의 수자원은 산업폐수, 축산폐수 등의 영향으로 심각하게 오염되어 있어 이용가능한 상수원의 확보와 정수시설을 통한 보다 안전하고 효과적인 물공급 체계가 요구되고 있다.^{1),2)}

우리나라의 기후 특성상 연중 강수량의 대부분이 집중되는 강우기에는 유역에서 유출된 다양한 유기물과 영양물질이 빗물과 함께 수계로 유입되어 수중 유기물의 증가를 촉진하여 조류의 과다 증식, 이취미 발생, 소독부산물의 증가 등과 같은 문제를 유발한다.^{2),3)} 수중에 포함된 유기물질의 특성도 다양하고 그 변화도 다르게 나타나고 있다. 특히 자연유기물질(Natural Organic Matter, NOM)은 자연계에서 발생하는 동식물의 분해산물, 분뇨의 분해, 토양부식 등에 의해 생성된 유기물로 이들은 분뇨처리장, 하수처리장 배수 중에 함유되어 있으며 호소에서는 플랑크톤이 증식할 때 발생되고 공장배수와 지하수에도 함유되어 있다. 자연환경계의 여러 상호작용의 결과로 생성되는 이들 NOM은 다양한 크기와 화학적 구조를 갖는 유기물질의 복합체이며^{1),4),5),13)} 수변의 지질·지리적 환경에 의존적이고 생성환경에 따라 고유의 특성을 갖는다. 기원별로 보면 외부기원 유기물은 육상 및 수중 생물을 포함한 생물체 유기물, 토양유기물이 포함되고, 내부생성 유기물은 식물성 플랑크톤 및 수초에서의 배출, 동물성 플랑크톤 증식에 따른 배설 및 퇴적물에서의 용출 등에 의해 발생된다.^{4),5),13)} 본 연구의 대상하천인 낙동강 역시 산업 및 주변 환경이 복잡·광역화 되어감에 따라 환경오염 요인 또한 복잡·다변화되고 있는

실정이며 이러한 다변적 환경요인들로 인한 수계로 유입되는 유기물 변화에 대한 체계적인 조사가 필요한 실정이다. 그러나 현재까지 낙동강 유역에 대한 신뢰성 있는 체계적인 용존유기물의 부하 및 물리화학적 특성에 대한 조사가 미미한 실정이다.

또한 국내에서는 수계별, 시기별 유기물질에 대한 자세한 정보와 관련 연구도 많지 않기 때문에 이들 특성이 상수처리 효율성과 소독부산물 생성에 어떠한 영향을 미치는지 충분히 반영되지 않고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 낙동강 수계의 유역에서 유입되는 용존유기오염물질에 대해 조사하기 위하여 수계별, 시기별로 대상지점에 대해 수질을 조사하고 다양한 물리화학적 방법을 통하여 유기물의 특성변화를 조사하여 지점별로 용존유기물의 특성을 분석·평가하고 소독부산물의 생성능을 조사하여 향후 정수처리시 소독부산물을 저감할 수 있는 기초 자료와 상수원 관리를 위한 자료로 활용하고자 한다.

II. 연구내용 및 방법

1. 낙동강수계 주요지점 및 환경기초시설의 수질 변화 및 유량 조사

1.1. 수질조사

본 연구의 기초수질자료를 확보하기 위하여 2004년 2월부터 11월까지 낙동강수계의 본류(봉지 등 10개 지점) 및 지천(감천 등 11개 지점)에 대하여 매월 수질조사 분석을 실시하였고 환경기초시설(안동하수처리장 등 17개 지점)의 방류수에 대해서는 각 지점 당 연 4회에 걸쳐 조사하였다(Figure 1). 조사 분석은 수질오염공정시험방법 및 Standard Methods에 준하여 실시하였다.

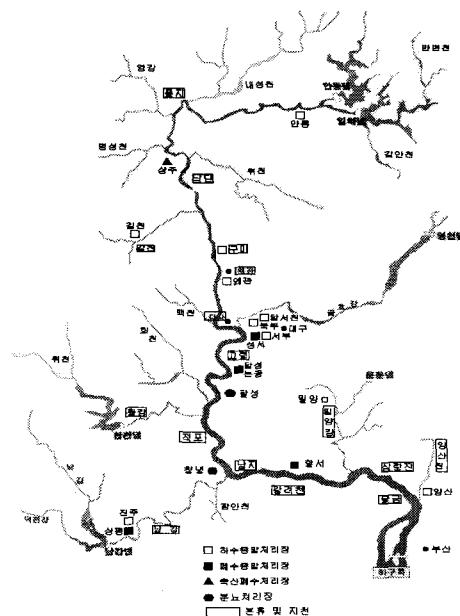


Figure 1. Study stations

1.2. 유량 및 유속조사

유량조사는 낙동강분류(풍지 등 5개 지점), 지천(황강 등 7개 지점)에서 총 12개 지점에 대해 월 1회 간격으로 조사하였다. 유속은 소하천의 경우 영국 VALEPORT 사의 회전식 유속계(Model BFM002)를 사용하였고, 대하천의 경우 일본 알렉 전자주식회사의 전자식유속계(Model ACM210-D)를 사용하여 측정하였다.

2. 용존유기물의 물리화학적 특성 조사

2.1. 자외선 흡광도

Perkin-elmer사의 Lambda2S UV-Visible

spectrometer로 254nm에서 흡광도를 측정하여 지점별 용존유기물의 성상을 검토하였으며 또한 254nm에서의 자외선흡광도와 용존유기탄소의 비를 이용하여 용존유기물의 특성을 조사하였다.

2.2 유기탄소

Astro사의 albTOC 2100으로 총유기탄소를 측정하였으며 용존유기탄소(DOC)는 시료를 GF/C로 여과하여 측정하였다. 입자성유기탄소(POC)는 총유기탄소에서 용존유기탄소를 뺀 값으로 하였다.

3. 용존유기물의 생분해성 조사

샘플은 450°C에서 열처리한 GF/F 필터를 이용하여 여과하고, 여액 샘플은 먼저 초기 DOC를 측정하고 그리고 다른 450°C Furnace에서 열처리한 유리병에 여액을 넣고, 20°C를 유지하는 항온실에 넣고 실험하였다. 분해실험은 30일 분해 후의 남은 용존유기물을 난분해성 용존유기물질이라고 하였고, 30일동안 분해된 유기물을 이분해성 용존유기물질이라고 정의 하였다.

4. 용존유기물의 소독부산물 생성능 조사

10월 채취한 본류지점에 대하여 완충용액을 사용하여 대상 시료를 pH 7로 조정한 다음 대상 시료의 DOC와 Cl₂의 비율이 1:3이 되도록 차아염소산나트륨을 주입한 후 20°C, 7일 동안 반응시킨 후 잔류염소농도를 측정하였다. 반응시간 경과 후 10% 아황산나트륨(Na₂SO₃)용액을 첨가하여 잔류염소를 제거하였으며 트리할로메탄의 농도를 Table 1 조건으로 정량 분석하였다.

Table 1. Experimental conditions for the analysis of THMs

Parameter	Condition
GC Model	Varian Star 3400 CX
Column	VOCOL(60m×0.32mm ID, 3μm film)
Inj. Temp	210°C
Inj. Mode	splitless/split(closed 3min)
Oven Temp.	45°C(2min) to 250°C at 8°C/min, hold 3min
MS model	Varian Saturn 3
Ionization Mode	EI
Ionization Energy	70eV
Manifold Temp.	220°C
Ion Range	m/z=70-230

IV. 결과 및 고찰

1. 낙동강 수계 주요지점 및 환경기초시설의 수질변화 및 유기물부하량

1.1. 낙동강 수계 오염원

낙동강수계의 총인구는 13,228천명으로서 시가화 유형별로 보았을 때 시가지역의 인구가 85.9% 및 비시가지역의 인구가 14.1%로 나타나고 있으며, 낙동강수계의 가축사육두수는 25,391천두로서, 이중 한우 2.0%, 젖소 0.3%, 돼지 9.4%, 가금 86.7% 및 기타 1.6%로 구성되어 있다. 낙동강수계의 폐수배출업소는 15,848개로서, 업종별(규모별)로 볼 때 1, 2, 3, 4종이 전체의 10.8% 및 5종이 전체의 89.2%를 차지하고 있다.

1.2. 수질특성

조사기간 중 전체적인 수온변화는 9.0~27.5°C의 분포를 보였으며 월평균 DO는 6월이 4.5mg/l로서 가장 낮았고, 2월에 14.1mg/l로서 가장 높게 나타났다. 전도도는 본류지점에서 88.2~196.5 μ s/cm의 범위를 보였으며 상류에서 하류로 진행됨에 따라 높은 값을 나타내었다. 알카리도는 계절적 영향을 받지 않는 것으로 나타났으며 TN은 조사기간 중 월평균 3.447~7.040mg/l의 분포를 보였으며 조사기간 중 TP 전체 평균농도는 0.357mg/l이었다.

Chl-a 농도는 조사기간 동안 본류에서 3.92~38.08 mg/l의 범위를 보였으며 삼랑진지점이 38.08mg/l로 가장 높은 값을 나타내었고 지점별로는 상류에서 하류로 내려갈 수록 증가하는 경향을 보였다. BOD는 본류와 지천지점의 평균값이 모두 2.9mg/l로 같은 값을 보이고 있었으며, 고령교지점부터 높아지는 경향을 보였다. COD_{Mn}는 본류에 비해 지천이 높게 나타났으며 본류 중 가장 높게 나타난 지점은 고령지점으로 4.9mg/l이었다.

BOD는 본류와 지천지점의 평균값이 모두 2.9mg/l로 같은 값을 보였으며, 본류에서는 상류지역에서는 1.7~2.2 mg/l의 비교적 낮은 농도를 보이다가 대구지역 하폐수가 유입된 후인 고령지점부터는 3.3mg/l로 높아졌다.

COD_{Mn}는 본류에서 평균 4.0mg/l이었고 지천은 7.0 mg/l로 높았다. 하수처리장은 7.9mg/l, 폐수처리장은 16.3mg/l로 가장 높았으며 위생처리장 및 축산분뇨처리장은 11.8mg/l의 수준으로 나타났다. 본류 중 가장 높게 나타난 지점은 고령지점으로 4.9mg/l이었으며 물금지점도 4.7mg/l로 높게 나타났다. 지천 중에서는 성서공단천이 13.7mg/l가 가장 높았으며 달서천도 13.2mg/l이었다. 반면 밀양강은 2.8mg/l로 낮았다.

TOC 범위는 2.5~3.2mg/l로서 비교적 비슷한 수치를 나타내었으며 평균값은 2.8mg/l로 나타났다. 지천은 1.9~11.7mg/l로 지점별 차이가 심하였으며 평균값은 4.6 mg/l로서 본류보다 높게 나타났다. 이번 조사에서 UV 흡수량은 유기물질의 농도에 비례하는 경향을 보였다.

1.3. 유기물 조사항목과 관련 수질조사항 목간의 상관성

낙동강 본류 및 지천, 하폐수처리장, 축산분뇨처리장의 용존유기물의 전체 평균 농도와 BOD, COD_{Mn}, COD_{Cr}, TN, TP, UV₂₅₄, Chl-a와의 상관성을 조사하여 Table 2에 나타내었다. BOD와의 상관성은 축산분뇨처리장의 방류수에서 0.9388로 가장 높게 나타났으며, COD_{Mn}은 본류에서 0.9063으로 가장 높은 상관도를 보였으며 지천은 0.7955로 나타났다. COD_{Cr}의 경우 지천이 0.9426으로 본류에 비해 2배 정도 높게 나타났다. TN, TP와의 상관도도 지천에서 각각 0.6482, 0.2696으로 가장 높게 나타났으며 방향성 유기물질의 지표가 되는 UV₂₅₄도 지천에서 0.9561로 가장 높게 나타났고 하수처리장에서도 0.6051로 높게 나타났다. Chl-a는 본류지점에서 0.6151로 가장 높게 나타났다.

1.4. 낙동강 본류 주요지점 및 지천 주요 지점의 유기물항목의 월별 변동 및 부하량 비교

1.4.1. 유기물항목(BOD, COD, TOC, DOC) 월별 변동

낙동강수계 본류 주요지점 및 지천 주요 지점의 유기물항목에 대하여 월별로 조사하고 부하량을 조사한 결과 BOD 부하량은 본류의 경우 상류에서 하류로 진행됨에 따라 대체로 증가하는 경향을 보였으며 COD의 유달부하량 역시 BOD 유달부하량과 유사한 경향을 보였지만 BOD 부하량에 비해서는 조사대상 모든 지점에서 높게 나타났다. DOC 부하량은 대단히 높은 값으로 BOD 부하량에 비해서도 높게 나타났다. 지점별로 살펴보면 본류의 경우 BOD, COD 부하량과 동일하게 고령 지점에서 높게 나타났다. TOC 유달부하량의 경우 BOD, DOC 부하량에 비해서는 높은 값을 보였으

며, COD 부하량과는 지점별로 다소 차이를 보였다.

1.4.2. 낙동강 본류 및 주요지천의 유량특성

본류 5개 지점과 지천 5개 지점에 대한 결과를 Figure 2(본류)와 Figure 3(지천)에 도시하였다.

본류 및 지천에 대한 2004년 3~11월의 월별 유량조사 결과를 살펴보면 강우가 많았던 7~9월이 유량이 풍부하였으며, 우리나라 하천의 전형적인 특징인 갈수기와 풍수기 유량의 심한 불균형 현상인 높은 하상계수가 본조사에서도 나타났다. 지천 유량의 경우 월별로 약간의 차이는 있었지만 평균 유량을 살펴보면 남강에서 유량이 가장 많았으며, 다음으로 황강, 금호강, 밀양강에서의 유량이 비교적 풍부하였다. 또한 본류의 유량은 하류로 진행됨에 따라 지천에서 유입되는 유량에 의해 증가하였다.

Table 2. Relationship among the values of water quality items and DOC

	DOC와 각 항목의 상관도						
	BOD	COD _{Mn}	COD _{Cr}	TN	TP	UV ₂₅₄	Chl-a
본류	0.5083	0.9063	0.3839	0.3238	-0.1534	-0.3653	0.6151
지천	0.2711	0.7955	0.9426	0.6482	0.2696	0.9561	-0.0631
하수처리장	-0.2634	0.3081	0.3820	-	-0.0198	0.6051	0.0011
폐수처리장	-0.004	0.0001	-0.1987	-0.1416	-0.0017	-0.1086	0.0365
축산·분뇨처리장	0.9388	-0.9750	-0.3165	-0.4752	-0.1851	0.2588	0.4927

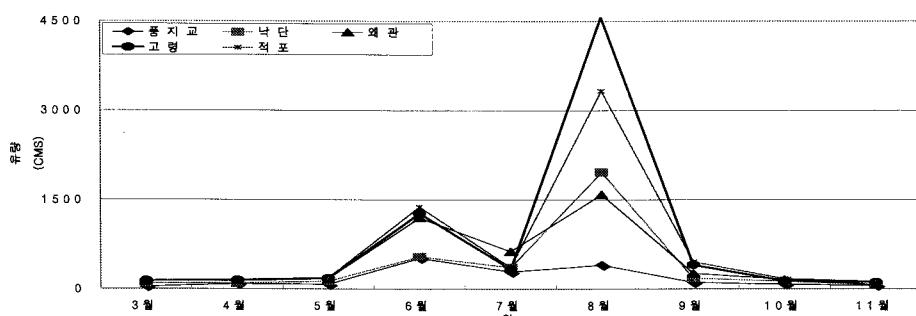


Figure 2. Monthly fluctuation of the flow at the study stations in the main-stream Nakdong river

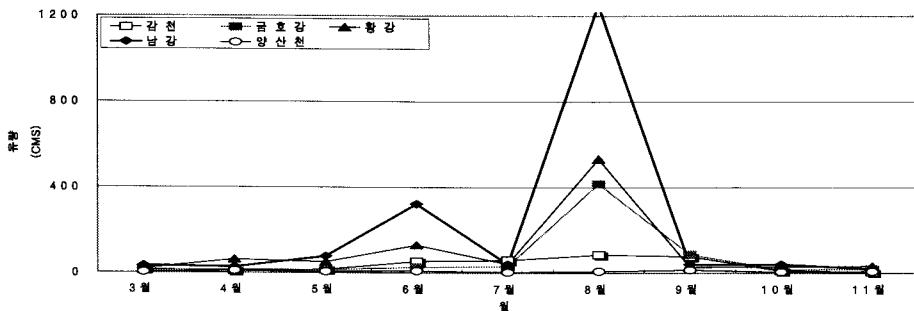


Figure 3. Monthly fluctuation of the flow in the major side-streams of the Nakdong river

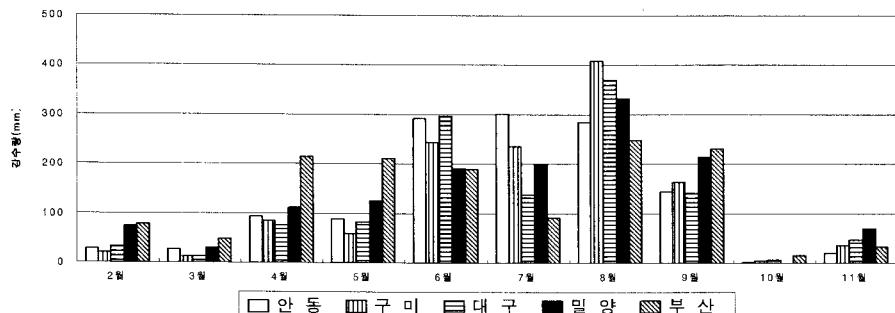


Figure 4. Monthly precipitation at the major points in the Nakdong river basin (2004)

1.5. 낙동강 수계 주요지점의 강우량 변동

강우로 인한 토양의 유출이나 산재해 있는 오염원으로부터 유역으로의 유기물의 유입 등에 대한 영향을 살펴보기 위해 2004년 낙동강 수계 주요 지점의 강수량을 조사하였다.

월별 변화 특성은 4월부터 9월에 강수량 집중되어 금년 전체 평균 강수량은 90.8%를 나타내었다. 조사기간 중 낙동강에 내린 총 강수량은 낙동강 유역에 위치한 14개 기상관측소의 30년간 평균 강수량 1,192.0mm에 비하여 약 8%로 증가한 것으로 나타났다.(Figure 4)

2. 낙동강 수계 주요 지점 및 환경기초시설의 용존유기물 동태 및 기원조사

2.1. 월별 POC 및 DOC의 분포특성 조사

총유기탄소에 대한 DOC의 비율을 살펴보면 본류지점의 평균 비율이 71.3%로 지천의 69.1%에 비해 다소 높게 나타났는데 이는 논, 밭이나 산림에서 유입되는 입자성유기물질의 영향 때문이라 추측된다. 공단폐수처리장과 하수처리장, 분뇨처리장의 총유기탄소에 대한 DOC의 비율은 각각 84.3, 81.0 78.1%로 나타났으며 본류나 지천지점에 비해 용존유기물질이 많이 존재함을 알 수 있었다.

낙동강 본류 및 지천에 대한 월별 DOC와 POC의 변화를 Figure 7~8에 나타내었다.

본류의 DOC와 POC의 월별 변화는 상류에서 하류로 진행됨에 따라 전반적으로 농도가 증가하는 경향을 보였으며, TOC의 변동과 동일한 패턴으로 DOC도 변화함을 알 수 있었다.

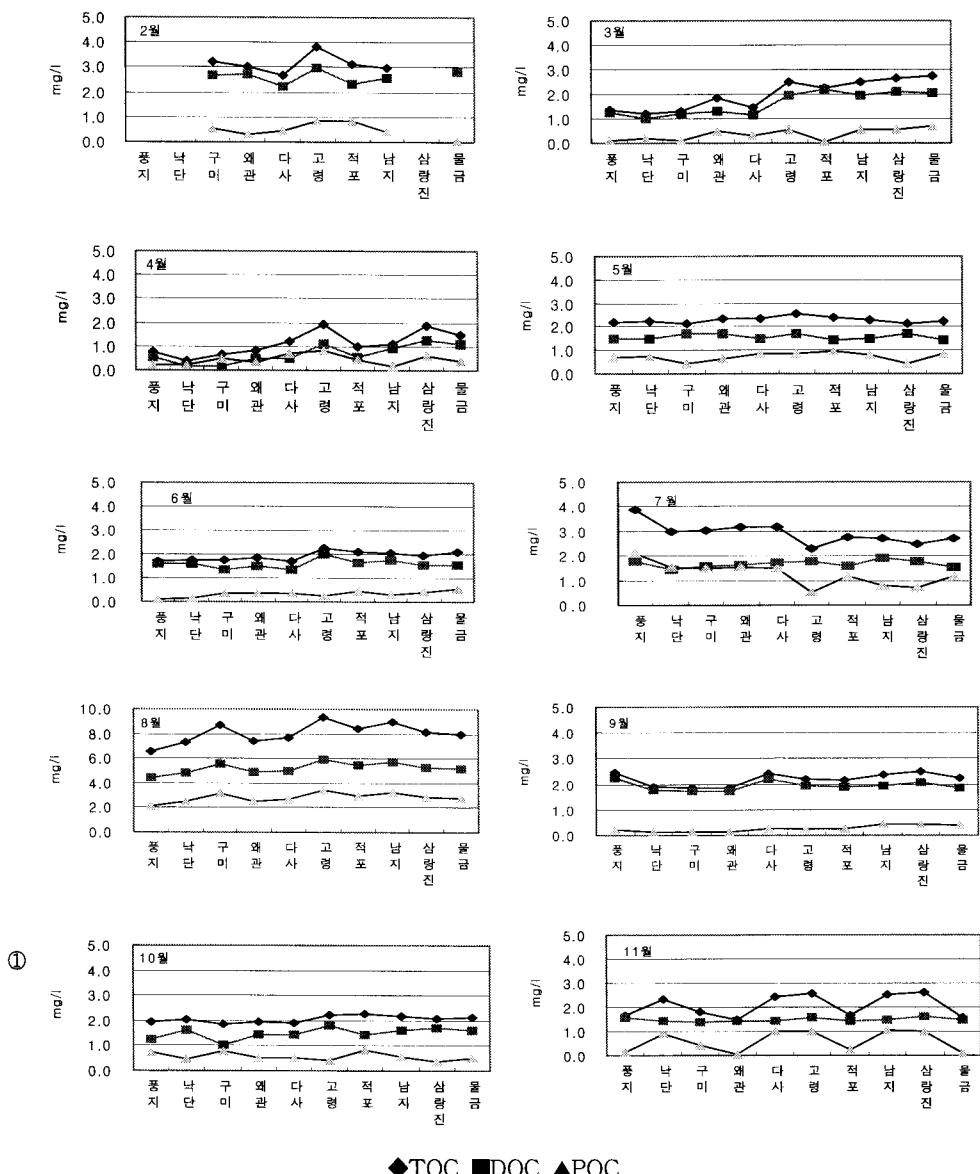


Figure 5. Monthly changes in the POC and DOC at the study stations in the main-stream Nakdong river

낙동강 수계 주요 환경기초시설의 월평균 DOC 농도변화를 살펴보면 POC의 평균농도는 성서공단천과 금호강의 주요 지천인 강창, 달서천, 팔달교, 무태교, 신천 지점은 1 mg/l 이상의 값을 보였고, 감천, 황강, 남강, 밀양강,

양산천은 1mg/l 이하의 값을 보였다. 월별로는 DOC에 비해 POC의 변화폭이 크지 않았으며 전체적으로 전 조사지점에서 유사한 추세를 나타내었다.

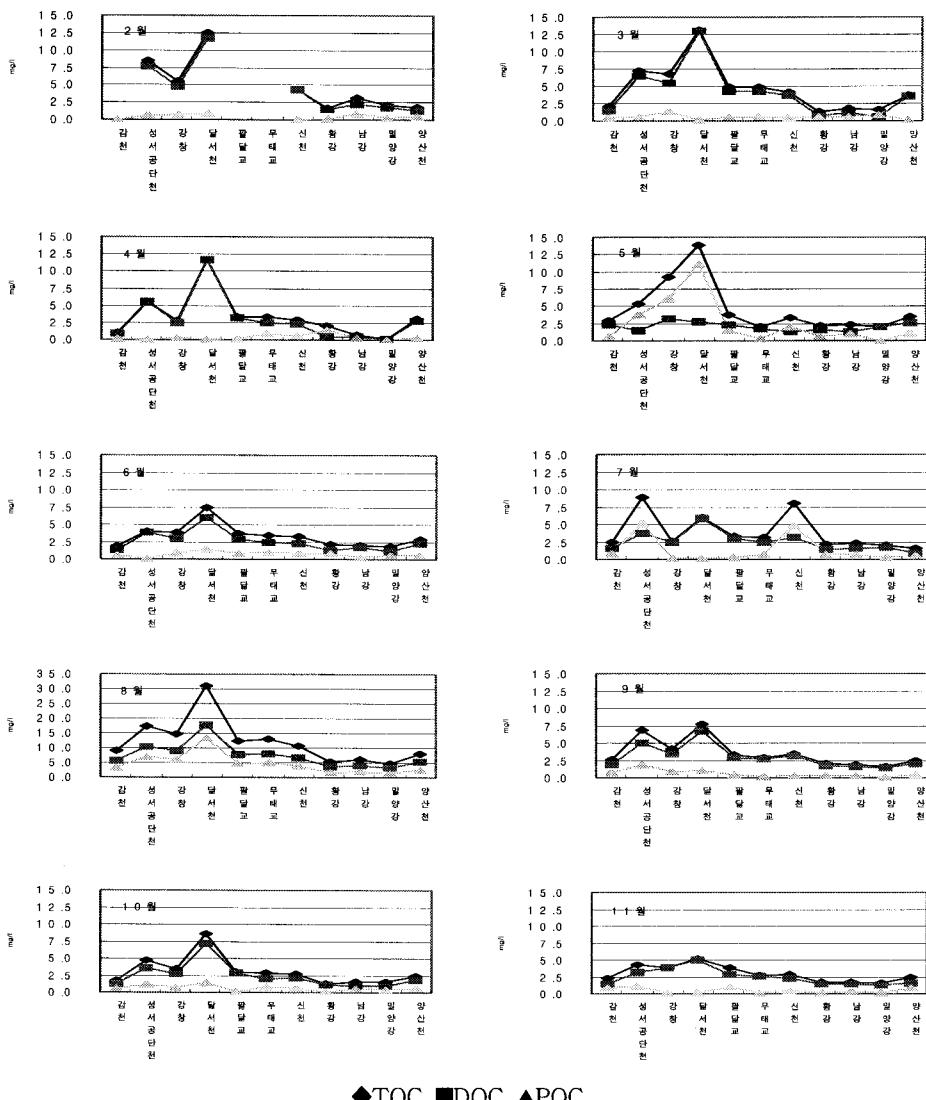


Figure 6. Monthly changes in the POC and DOC at the study stations in the major side-streams of the Nakdong river

2.2. UV₂₅₄/DOC비 산출에 의한 유기물의 기 워 축적

낙동강 본류 및 지천, 환경기초시설의 방류수를 대상으로 수지 분획한 시료에 대한 오염원별 UV/DOC비를 조사한 결과를 Figure 7~9에 나타내었다.

하천수 및 하수방류수, 축산방류수, 폐수방류
수 등 저단유입 및 유출수를 대상으로 UV/DOC

비를 비교하여 보면, DOM, AHS물질, 친수성산의 UV/DOC비는 샘플의 발생원에 따라 현저한 차이를 보이고 있다. 모든 시료에 대해서 UV/DOC비는 AHS물질 > DOM > 친수성산의 관계가 성립하였지만, UV/DOC비의 값 자체는 시료발생원에 의해 다르게 나타났다.

UV/DOC비의 증가는 일반적으로 DOM에 의해 방

이 변화하고 있다는 것을 나타내고 있으며, UV/DOC비가 클수록 난분해성 물질에 근접한다고 판단되어 전다. AHS물질 및 중성물질의 UV/DOC비가 높게 차지하고 있는 유기물은 하수처리, 축산폐수처리, 폐수처리를 통하여, AHS물질 및 염기성물질이 다량 존재하고 있는 결과를 확인하였으며, 하수방류수, 축산방류

수등의 UV/DOC비의 변화에 대해서는 다른 시료에 대해서 비교한 결과, AHS물질 및 친수성산의 UV/DOC비의 증대에 의해 현저한 차이를 보이고 있으며, AHS물질의 높은 UV/DOC비는 높은 고농도의 유기물과 결합상태로 있는 것으로 판단되어 진다.

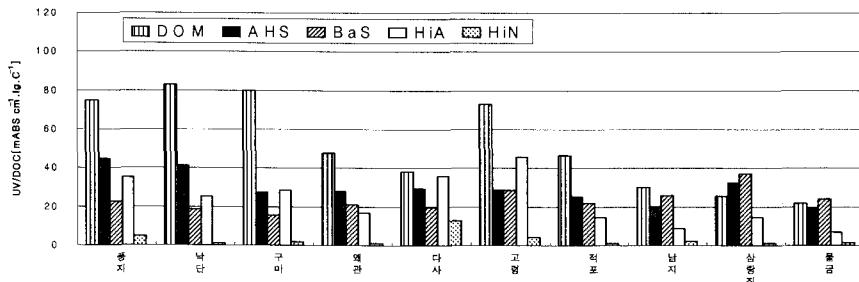


Figure 7. UV/DOC ratio of the resin fractionated samples from the main-stream Nakdong river

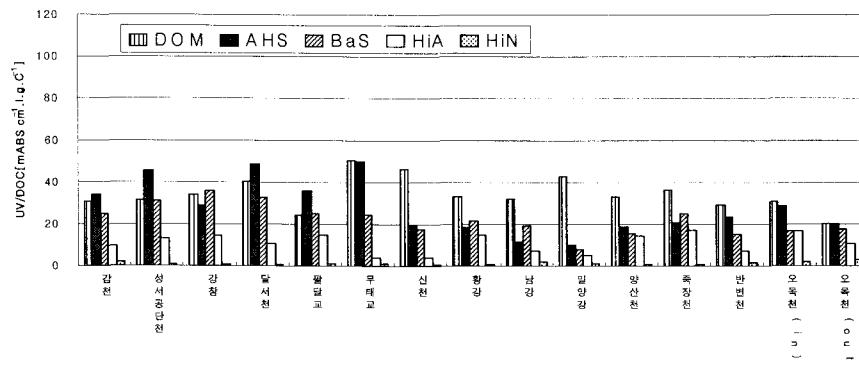


Figure 8. UV/DOC ratio of the resin fractionated samples from the major side-streams of the Nakdong river

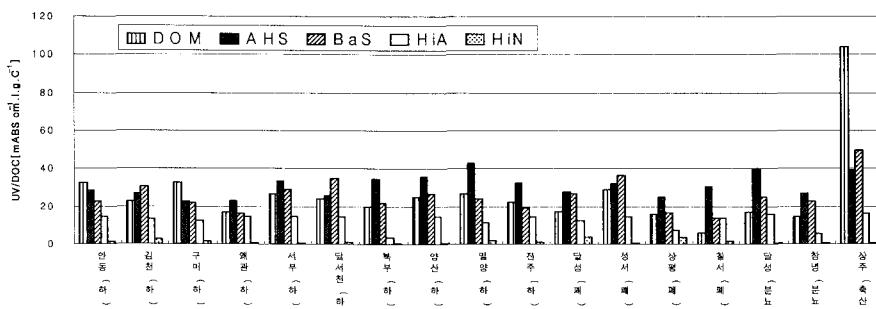


Figure 9. UV/DOC ratio of the resin fractionated samples from the basic environmental facilities in the Nakdong river basin

3. 용존유기물의 생분해성 실험 및 생분해 특성조사

3.1. 용존유기물의 생분해 실험을 통한 난분해성 용존유기물의 측정

생분해도 조사에서는 본류지점에 비해 지천에서 난분해성 DOC의 비율이 다소 높게 나타났으며 산림하천수는 토양유래의 휴미콜질의 영향으로 난분해성 DOC의 비율이 조사지점 중 가장 높게 나타났다.

자연유기물질인 휴미산과 페리산은 I형, II형 화합물에 속하는 특이한 경우이다. 생분해에는 분자크기, 유기물질의 화학적 특성 등 많은 요소가 중요한 파라미터가 되는데 본 조사에서는 3월, 5월, 7월, 10월, 연 4회에 걸쳐 조사한 내용을 각 지점에 대해 월별 생분해되고 남은 유기물질을 난

분해성 유기물질(refractory dissolved organic carbon)로 간주하고 본류, 지천, 환경기초시설로 나누어 Figure 10~12에 나타내었다. 조사대상 지점마다 분해 속도의 차이는 있었지만 대부분의 지점에서 초기 5일간의 반응시간동안 빨리 분해되고 이후 시간이 지나면서 서서히 분해가 되었다.

지천에서는 전 조사기간의 평균 값이 65.74%로 본류 전체 조사기간의 평균값보다 1% 정도 다소 높게 나타났다. 본류에 비해 계절적 변동은 없었으며 강우기인 7월에도 다른 달과 유사한 RDOC 분율을 나타내었다.

하수, 폐수, 분뇨, 축산폐수처리장 방류수 중의 RDOC 분율의 평균값은 각각 67.76, 71.42, 63.33, 63.14%로 나타났다. 하폐수처리장 중 RDOC 분율이 가장 높았던 곳은 77.71%의 값을 보인 칠서공단폐수처리장이었다.

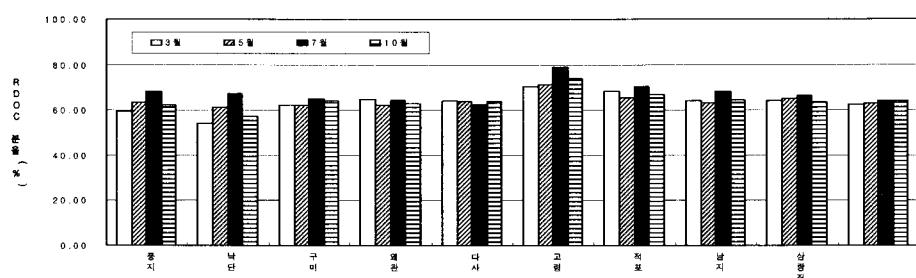


Figure 10. Monthly RDOC distribution of the samples from the main-stream Nakdong river

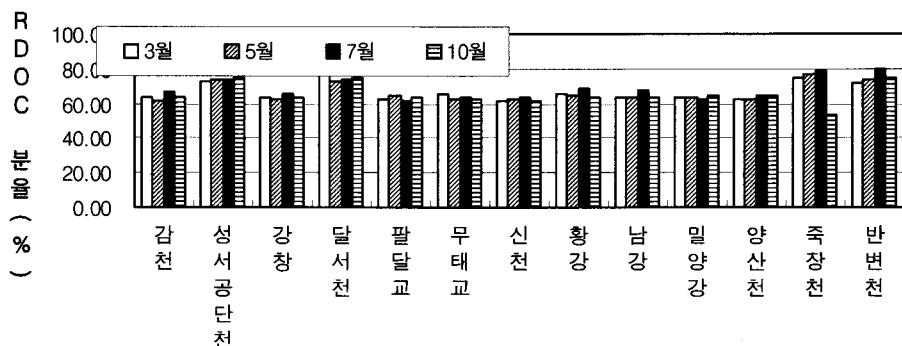


Figure 11. Monthly RDOC distribution of the samples from the side-streams in the Nakdong river

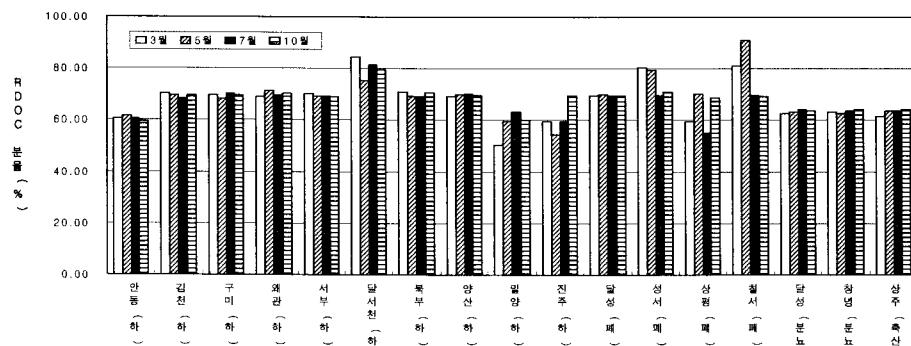


Figure 12. Monthly RDOC distribution of the samples from the basic environmental facilities in the Nakdong river basin

3.2. 지점별 SUVA를 이용한 유기물의 생분해 특성 조사

유기탄소의 기원에 따른 유기물의 생분해 특성을 조사하기 위해 분해실험동안 254nm에서 UV-absorbance를 측정하여 $UV_{254}/DOC(SUVA)$ 비의 변화를 조사하였다. UV_{254} 에서 흡광도가 높은 물질은 대체적으로 생물학적으로 분해가 어려운 물질들로 구성되어 있어 DOC가 제거됨에 따라 SUVA 값이 증가하는 것이 일반적이다. 3월 시료의 생분해 조사기간 동안 UV_{254} 를 측정하지 않아서 5, 7, 10월 시료에 대해서 고찰하였다. 5월 조사에서 본류 다른 지점에 비해 난분해성 DOC의 비율이 높았던 풍지지점이 생분해 실험이 끝난 30일 이후의 SUVA 값이 0일의 SUVA 값에 비해 20 mABS/mg정도 높게 나타났으며 낙단과 다사, 왜관 지점을 제외한 모든 본류지점에서 SUVA 값이 증가하는 경향을 보였다. 강우량이 많았던 7월은 초기 SUVA 값이 다량의 유기물 유입으로 5월과 10월에 비해 다소 높게 나타났으며 30일 이후의 SUVA 값 증가도 본류 전체 평균 10 mABS/mg로 다른 기간에 비해 높게 나타나 강우기에 외부로부터 유입되는 유기물 중 방향성의 난분해성 유기물이 많이 존재함을 알 수 있었다. 10월 조사에서는 전 지점에서 5월과 유사한 경향을 나타내었으나 SUVA 값의 증가율이 5월에 비해 높게 나타났다.

다. 하폐수처리장과 축산, 분뇨처리장의 경우는 7월에 SUVA값의 증가폭이 5배 정도로 나타났는데 방류수 중의 유기물질에 상당히 많은 난분해성물질이 존재함을 알 수 있었다.

4. 용존유기물의 소독부산물 생성관련성 조사

낙동강 본류 10개 지점에 대한 THMs 생성능 조사에서 THMs의 생성능(TFP ; Trihalomethane Formation Potential)은 23.8~69.6 $\mu\text{gCHCl}_3/\text{mgC}$ 로 나타났으며 CHCl_3 이 평균 88.60%로 가장 많이 생성되었으며 다음은 CHCl_2Br , CHCl_2 로 각각 10.97, 0.03%의 비율로 생성되었다. THMs의 생성능이 가장 높게 나타난 지점은 왜관지점으로 69.6 $\mu\text{gCHCl}_3/\text{mgC}$ 로 나타났으며 다음은 고령, 다사, 구미 순으로 각각 57.0, 50.2, 42.2 $\mu\text{gCHCl}_3/\text{mgC}$ 로 나타났다. 각 지점의 THMs 물질별 생성분율과 생성능을 Table 3에 나타내었다.

TFP 와 용존유기물의 생성관련성을 조사하기 위해 분자크기분포와 aromatic 성분의 지표인 UV_{254} , 그리고 DOC와의 상관관계를 조사하였다. UV_{254} 와의 상관도는 0.4213으로 높게 나타났으며 DOC와의 상관도는 0.0156으로 낮게 나타났다. 분자량 분포는 1K 이하의 저분자 영역의 분포비가 높을 수록 THMs 생성능이 높은 것으로 나타났다.

Table 3. THMs production capacities of the water at the study stations in the main-stream Nakdong river

	② CHCl ₃ 생성분율(%)	③ CHCl ₂ Br 생성분율(%)	④ CHClBr ₂ 생성분율(%)	⑤ TFP ⑥ µgCHCl ₃ /mgC
풍지	87.35	12.65	-	28.0
낙단	84.68	15.32	-	23.8
구미	89.40	9.60	0.02	42.2
왜관	90.02	9.32	0.03	69.6
다사	84.13	14.23	0.05	50.2
고령	83.98	15.64	0.02	57.0
적포	95.44	3.99	0.01	29.6
남지	91.94	8.06	-	29.6
삼랑진	90.84	9.16	-	34.8
물금	88.23	11.77	-	35.0

V. 결 론

본 연구에서는 낙동강 수계의 유역에서 유입되는 용존유기오염물질에 대해 조사하기 위하여 수계별, 시기별로 대상지점에 대해 수질을 조사하고 다양한 물리·화학적 방법을 통하여 유기물의 특성변화를 조사하여 지점별로 용존유기물의 특성을 분석·평가하고 소독부산물의 생성능을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 낙동강 수계 주요지점 및 환경기초시설의 수질변화 및 유기물부하량

1.1. 수질특성

조사기간 중 전체적인 수온변화는 9.0~27.5°C의 분포를 보였으며 월평균 DO는 6월이 4.5mg/l로서 가장 낮았고, 2월에 14.1mg/l로서 가장 높게 나타났다. 전도도는 본류지점에서 88.2~196.5µS/cm의 범위를 보였으며 상류에서 하류로 진행됨에 따라 높은 값을 나타내었다. 알카리도는 계절적 영향을 받지 않는 것으로 나타났으며 TN은 조사기간 중 월평균 3.447~7.040mg/l의 분포를 보였으며 조사기간 중 TP 전체 평균농도는 0.357mg/l이었다.

Chl-a 농도는 조사기간 동안 본류에서 3.9~38.08mg/l의 범위를 보였으며 삼랑진지점이 38.08mg/l로 가장 높은 값을 나타내었고 지점별로는 상류에서 하류로 내려갈수록 증가하는 경향을 보였다. BOD는 본류와 지천지점의 평균값이 모두 2.9mg/l로 같은 값을 보이고 있었으며, 고령교지점부터 높아지는 경향을 보였다. COD_{Mn}는 본류에 비해 지천이 높게 나타났으며 본류 중 가장 높게 나타난 지점은 고령지점으로 4.9mg/l이었다.

낙동강 본류의 TOC 범위는 2.5~3.2mg/l로서 비교적 비슷한 수치를 나타내었으며 평균값은 2.8mg/l로 나타났다. 지천은 1.9~11.7mg/l로 지점별 차이가 심하였으며 평균값은 4.6mg/l로서 본류보다 높게 나타났다. 이번 조사에서 UV 흡수량은 유기물질의 농도에 비례하는 경향을 보였다.

1.2. 유기물 조사항목과 관련 수질조사항목간의 상관성

BOD와의 상관성은 축산분뇨처리장의 방류수에서 0.9388로 가장 높게 나타났으며 다음은 본류로 0.5083이었다. COD_{Mn}은 본류에서 0.9063으로 가장 높은 상관도를 보였으며 지천은 0.7955로 나타났다. COD_{Mn}보다 난분해성 물질에 대한 분해율이 높은 COD_O의 경우 지천이 0.9426으로 본류에 비해 2배 정도 높게 나타났다. TN, TP와의 상관도도

지천에서 각각 0.6482, 0.2696으로 가장 높게 나타났으며 방향성 유기물질의 지표가 되는 UV₂₅₄도 지천에서 0.9561로 가장 높게 나타났고 하수처리장에서도 0.6051로 높게 나타났다. Chl-a는 본류지점에서 0.6151로 가장 높게 나타났다.

1.3. 낙동강 본류 주요지점 및 지천 주요지점의 유기물항목의 월별 변동 및 부하량 비교

낙동강수계 본류 주요지점 및 지천 주요지점의 유기물항목에 대하여 월별로 조사하고 부하량을 조사한 결과 BOD 부하량은 본류의 경우 상류에서 하류로 진행됨에 따라 대체로 증가하는 경향을 보였으며 COD의 유달부하량 역시 BOD 유달부하량과 유사한 경향을 보였지만 BOD 부하량에 비해서는 조사대상 모든 지점에서 높게 나타났다. DOC 부하량은 대단히 높은 값으로 BOD 부하량에 비해서도 높게 나타났다. 지점별로 살펴보면 본류의 경우 BOD, COD 부하량과 동일하게 고령 지점에서 높게 나타났다. TOC 유달부하량의 경우 BOD, DOC 부하량에 비해서는 높은 값을 보였으며, COD 부하량과는 지점별로 다소 차이를 보였다.

2. 낙동강수계 주요지점 및 환경기초시설의 용존유기물 동태 및 기원조사

2.1. 월별 POC 및 DOC의 분포특성 조사

총유기탄소에 대한 DOC의 비율을 살펴보면 본류지점의 평균 비율이 71.3%로 지천의 69.1%에 비해 다소 높게 나타났는데 이는 논, 밭이나 산림에서 유입되는 입자성유기물질의 영향 때문이라 추측된다. 공단폐수처리장과 하수처리장, 분뇨처리장의 총유기탄소에 대한 DOC의 비율은 각각 84.3, 81.0 78.1%로 나타났으며 본류나 지천지점에 비해 용존유기물질이 많이 존재함을 알 수 있었다.

2.2. UV₂₅₄/DOC비 산출에 의한 유기물의 기원 추정

하천수 및 하수방류수, 축산방류수, 폐수

방류수 등 전답유입 및 유출수를 대상으로 UV/DOC비를 비교하여 보면, DOM, AHS 물질, 친수성산의 UV/DOC비는 샘플의 발생원에 따라 현저한 차이를 보이고 있다. 모든 샘플에 대해서 UV/DOC비는 AHS물질 > DOM > 친수성산의 관계가 성립하지만, UV/DOC비의 값 자체는 시료발생원에 의해 다르게 나타났다.

3. 용존유기물의 생분해성 실험 및 생분해 특성 조사

3.1. 용존유기물의 생분해 실험을 통한 난분해 성 용존유기물의 측정

생분해도 조사에서는 본류지점에 비해 지천에서 난분해성DOC의 비율이 다소 높게 나타났으며 산림하천수는 토양유래의 휴식물질의 영향으로 난분해성 DOC의 비율이 조사지점 중 가장 높게 나타났다.

3.2. 지점별 SUVA를 이용한 유기물의 생분해 특성 조사

UV₂₅₄에서 흡광도가 높은 물질은 대체적으로 생물학적으로 분해가 어려운 물질들로 구성되어 있어 DOC가 제거됨에 따라 SUVA 값이 증가하는 것이 일반적인데 생분해 기간 동안 대부분의 지점에서 SUVA값이 증가하는 것으로 나타났다.

4. 용존유기물의 소독부산물 생성관련성 조사

낙동강 본류 10개 지점에 대한 THM 생성능 조사에서 CHCl₃이 가장 높은 분율로 생성되었으며 THM 생성능은 왜관지점이 가장 높게 나타났다.

참고문헌

1. 낙동강물환경연구소, 2002. 낙동강 수계별 오염부하량 조사연구(II)
2. 금강수질검사소, 2002. 금강수계 상수원

수질조사

3. 김용연, 2001. 정수장에서의 소독부산물 생성특성 및 저감방안, 전북대학교 공학석사학위논문.
4. 김용환, 今井章雄, 松重一夫, 최광순, 이순화. 2003. 호수 및 하천수중에 있어서 용존유기물의 물리화학적 분획법에 의한 분자량분포, 대한환경공학회 춘계학술연구발표회 논문집, pp1258~1263
5. 이순화, 김용환, 이철희, 류창석, 1999. 상수원수 중의 용존 유기물질에 관한 연구, 대한환경공학회 춘계학회 초록집, pp301-302
6. 최유식, 2000. 물속 유기물 발생원에 따른 소독부산물의 생성특성, 아주대학교 공학석사학위논문.
7. 한강수질검사소, 1999. 팔당호 용존유기물 특성에 관한 연구
8. 허준무 등, 1999. 상수원에 따른 용존유기물의 특성평가, 한국환경과학회지 제8권(제3호), 337-347
9. APHA, AWWA, WEF, 1995. Standard Method for the Examination of Water and Wastewater.
10. Bumchul Kim, Kwangsoon Choi, Chulgoo Kim, U-hee Lee and Yoonhee Kim, 2000. Effects of the summer monsoon on the distribution and loading of organic carbon in a deep reservoir, Lake Soyang, Korea. Wat. Res. Vol 34, No.14 pp 3495-3504
11. Bull R.J. and Kopfler F.C., 1991. Formation and occurrence of disinfection by-products. In health effects of disinfectants and disinfection by-products, Denver, CO, American Water Works Association Research Foundation, pp.55-103.
12. Chin, Y.-P, Aiken, G, Loughlin, E.O, 1994. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties if aquatic humic substances. Environ. Sci. Technol. 28, 1853-1858.
13. Huber, S.A, Frimmel, F.H, 1996. 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.
14. Kimmo Hautala, Juhani Peuravuori and Kalevi Pihlaja, 2000. Measurement of aquatic humus content by spectroscopic analyses. Wat. Res. Vol.34, No.1, pp 246-258.
15. Taha F. Marhaba, PhD, PE, Yong Pu, 2000. Rapid delineation of humic and nonhumic organic matter fractions in water. Journal of Hazardous Materials A73, 221-234.
16. Yu, S. J. Ha, S. R. Cheon, S. U. Hwang, J. Y. and Jung, S. W, 2001, Relationship between allochthonous DOC concentration and a specific UV254 absorbance (SUVA) at a meso-stratified reservoir, Asian waterqual 2001 Proceedings.
17. 國立環境研究所, 1993. 水域での内部生産物質の定量法, 第1回 地域ワークショウブ-水界の有機物