

BAC 공정에서 EBCT와 수온에 따른 HAA 제거 특성

손희중[†] · 유수전 · 유평중 · 정철우*

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소 · *울산산업진흥TP 전략산업기획단

(2008년 6월 4일 접수, 2008년 12월 16일 채택)

Effects of EBCT and Water Temperature on HAA Removal using BAC Process

Hee-Jong Son[†] · Soo-Jeon Yoo · Pyung-Jong Yoo · Chul-Woo Jung*

Water Quality Institute, Busan Water Authority

*Ulsan Regional Innovation Agency, Ulsan Industry Promotion Techno Park

ABSTRACT : In this study, The effects of three different biological activated carbon (BAC) materials (each coal, coconut and wood based activated carbons), empty bed contact time (EBCT) and water temperature on the removal of haloacetic acid (HAA) 5 species in BAC filters were investigated. Experiments were conducted at three water temperatures (5, 10 and 20°C) and four EBCTs (5, 10, 15 and 20 min). The results indicated that coal based BAC retained more attached bacterial biomass on the surface of the activated carbon than the other BAC, increasing EBCT or increasing water temperature increased the HAA 5 species removal in BAC columns. To achieve an HAA removal efficiency 50% or higher in a BAC filter, the authors suggest 10 min EBCT or longer for 5°C waters and 5 min EBCT for waters at 10°C or higher. The kinetic analysis suggested a first-order reaction model for HAA 5 species removal at various water temperatures (5, 10 and 20°C). The pseudo-first-order reaction rate constants and half-lives were also calculated for HAA removal at 5, 10 and 20°C. The pseudo-first-order reaction constants and half-lives were also calculated for HAA 5 species removal at 5~20°C. The half-lives of HAA 5 species ranging from 0.75 to 18.58 min could be used to assist water utilities in designing and operating BAC filters for HAA removal.

Key Words : Chlorination By-Products, Haloacetic acids, Biological Activated Carbon, Biodegradation, Water Temperature, Empty Bed Contact Time, First-Order Reaction

요약 : 생물활성탄(BAC) 재질별 EBCT 및 수온변화에 따른 HAA 5종의 생물분해 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 본 연구에서 BAC에서 HAA 제거시 EBCT와 수온이 매우 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. EBCT와 수온을 증가시킬 경우 HAA의 제거율이 상승하였으며, 수온이 20°C 보다 높을 경우 HAA의 제거율은 EBCT의 영향을 크게 받지 않는 것으로 나타났다. 하지만 수온이 5~10°C 정도로 낮을 경우는 EBCT의 증가가 HAA의 제거율에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 활성탄 재질에 따른 BAC에서의 HAA 제거는 석탄계 재질에서의 생물분해능이 가장 높았고, 다음으로 야자계, 목탄계 순으로 조사되었다. HAA 5종에 대한 생물분해 속도상수와 반감기는 수온이 5°C일 때의 HAA 5종에 대한 생물분해 속도상수(k)와 반감기(t_{1/2})는 0.0373~0.1175 min⁻¹, 반감기는 5.9~18.58분이었으며, 수온을 10°C와 20°C로 증가시켰을 때 5°C일 때와 반감기를 비교해 보면 1.5~7.9배로 감소되었다.

주제어 : 염소 소독부산물, 할로아세틱 엑시드, 생물활성탄, 생물분해, 수온, 공탁체류시간, 가일차반응

1. 서론

국내의 정수장에서는 원수 중에 함유되어 있는 유·무기 물질의 산화와 정수공정 구조물 및 배·급수관망에서 미생물 성장을 억제하기 위해 대부분 소독 공정을 채택하고 있다. 소독제로는 사용의 간편성 때문에 대부분 염소를 사용하고 있으나 염소의 사용은 trihalomethanes (THMs)과 haloacetic acids (HAAs) 등과 같은 발암성으로 알려진 염소 소독부산물을 생성시킴으로써 수돗물에 대한 불신을 더욱 증대시키고 있다. 특히 HAAs는 중요한 염소 소독부산

물 중 하나로 국내에서도 2003년부터 총량기준으로 100 µg/L로 규제하기 시작하였으며, 미국에서는 총량기준 60 µg/L로 규제하고 있다.

HAAs는 총 9종이 발생가능하며, 미국에서는 이중 모노클로로아세틱엑시드(MCAA), 디클로로아세틱엑시드(DCAA), 트리클로로아세틱엑시드(TCAA), 모노브로모아세틱엑시드(MBAA), 디브로모아세틱엑시드(DBAA)의 5종의 합으로 HAAs의 법적 기준농도로 설정·운영하고 있으며, 국내에서는 DCAA와 TCAA 2종의 합을 HAAs의 법적 기준농도로 설정·운영하고 있다.

염소 소독부산물의 제어는 염소처리 전에 NOM과 같은 유기 전구물질을 제거하는 방법^{1,2)} 대체 산화제(alternative oxidant)인 이산화염소나 오존을 사용하는 방법^{3,4)} 및 생성

[†] Corresponding author

E-mail: menuturk@hanmail.net

Tel: 051-669-4625

Fax: 051-323-4719

된 염소 소독부산물을 활성탄 공정을 이용하여 직접 제거하는 방법이 있다.^{5~7)}

HAA는 생물분해가 가능한 물질로 알려져 있으며, Singer 등⁸⁾은 염소처리된 최종 처리수의 HAA 농도가 배·급수관망에서 생물분해로 인해 낮아지는 것으로 보고하였으며, Williams 등⁹⁾은 하절기에 배·급수관망에서의 HAA 농도가 정량한계 이하로까지 감소하며, 배·급수관망에 서식하는 생물막이나 종속영양세균들에 의한 효소분해(enzymatic degradation)에 의한 것으로 보고하였다. 또한, 생물활성탄(Biological Activated Carbon, BAC) 공정에서의 HAA 제거특성을 조사한 Xie와 Zhou의 연구¹⁰⁾에서는 실온에서 공탑체류시간(Empty Bed Contact Time, EBCT)을 20분으로 운전한 결과, HAA가 생물분해에 의해 효과적으로 제거되는 것으로 보고하였다.

국내에서도 BAC 공정을 도입하여 여러 시설에서 운영하고 있고, 다양한 재질의 활성탄들이 BAC 공정에서 사용중이다. BAC 공정은 신탄을 충전하여 6개월 정도 운전하면 파과(breakthrough)에 도달하여 용존 유기물질의 제거율이 10~20% 정도 유지되며, 이때 주 제거 메카니즘이 생물분해이므로 EBCT 및 수온 등의 영향을 많이 받는다.

따라서 본 연구에서는 2년간 BAC 공정에서 사용한 활성탄을 이용하여 활성탄 재질별로 BAC 공정에서 HAA 5종에 대한 생물분해능을 평가하고자 하였으며, BAC 공정의 효율에 많은 영향을 미치는 EBCT와 BAC 유입수의 수온을 변화시켜 다양한 조건에서의 HAA 5종에 대한 생물분해능을 평가하여 BAC 공정의 설계 및 운전을 위한 기초 자료로 활용하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

2.1.1. 유입수 특성

유입수는 염소처리 공정이 배제된 고도정수처리용 pilot-plant의 후오존 처리수에 sigma-aldrich사의 순도 99% 이상인 MCAA, DCAA, TCAA, MBAA 및 DBAA 5종을 투입하여 유입되는 각각의 HAA 5종의 농도가 50 µg/L가 되도록 하였다. 후오존 처리수를 유입수로 사용한 이유는 실제 정수장에서의 BAC 여과지 운전조건과 동일하게 만들기 위해서이며, 실험에 사용된 유입수의 특성을 Table 1에 나

Table 1. Characteristics of influent waters

	pH	Turbidity	DOC	Temp
	(-)	(NTU)	(mg/L)	(°C)
Influent water	7.5~7.7	0.04~0.05	1.25~1.31	5~20

Table 2. Biomass and activity of attached bacteria in the coal-, coconut- and wood-based BAC

BAC material	Coal-based		Coconut-based		Wood-based	
	Biomass (CFU/g)	Activity (mgC/m ³ ·hr)	Biomass (CFU/g)	Activity (mgC/m ³ ·hr)	Biomass (CFU/g)	Activity (mgC/m ³ ·hr)
Biological data	2.3×10 ⁷	2.80	2.0×10 ⁷	2.31	2.0×10 ⁷	2.29

타내었다. 유입수의 수온은 수온조절 장치(Buchi, Recirculating chiller B-740, Swiss)를 이용하여 5~20°C로 조절하여 실험하였다.

2.1.2. 생물활성탄

본 실험에 사용된 생물활성탄(BAC)들은 석탄계(coal) 재질(F400, Calgon), 야자계(coconut) 재질(1급, Samchully) 및 목탄계(wood) 재질(pica, Picabiol)로 낙동강 원수를 정수처리하는 1일 300톤 처리규모의 pilot-plant에서 2년간 사용하였던 것이며, 운전한 bed volume은 108,000 정도이다. 또한, 실험에 사용된 생물활성탄들은 전염소 처리공정이 배제된 pilot-plant에서 사용하였던 활성탄들이므로 염소 소독부산물인 HAA에 대한 노출이 거의 없었기 때문에 실험에 들어가기 전에 15일간 실험에 사용된 HAA 5종에 대한 순응기간을 두었으며 7일 후부터 HAA 5종에 대한 생물분해능을 조사한 후 생분해능이 더 이상 증가하지 않는 시점에서 실험을 진행하였다. 생물활성탄 컬럼의 HAA 5종에 대한 순응실험은 유입수로 사용한 후오존 처리수에 HAA 5종을 각각 50 µg/L로 투입하여 수온 20°C, EBCT를 20분으로 고정하여 15일간 운전하였다.

15일간의 HAA 5종에 대한 순응기간이 끝난 후 BAC 재질별 부착 세균의 생체량(biomass)과 활성도(activity)를 측정된 것을 Table 2에 나타내었다. 측정결과를 보면 석탄계 재질의 BAC에서 생체량과 활성도가 2.3×10⁷ CFU/g와 2.80 mgC/m³·hr로 가장 높은 것을 알 수 있으며, 다음으로 야자계와 목탄계 순으로 나타났다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 생물활성탄 공정 운전

생물활성탄 공정의 운전은 HAA 5종 희석액 조에서 각각의 농도가 50 µg/L인 HAA 5종 희석액을 정량펌프를 사용하여 36 mL/min으로 분배조(distributor)로 이송한 후 직경 20 mm인 12개의 투명 아크릴 활성탄 흡착조로 3 mL/min씩 균등하게 분배되도록 하였다. 컬럼 내 활성탄을 각각 15, 30, 45, 60 mL 씩 충전하여 EBCT가 5, 10, 15, 20 분이 되도록 조절하였고, 생물활성탄 컬럼은 하향류 방식으로 운전하였으며, Fig. 1에 개략적인 생물활성탄 컬럼을 나타내었다. 생물활성탄 컬럼의 역세척은 주 1회 정도 실시하였고, 역세척 방법은 생물활성탄 컬럼 하부로 처리수를 공급하여 활성탄 층이 50% 정도 팽창되도록 하였으며, 공세는 실시하지 않았다.

유입수의 수온은 수온조절 장치(Buchi, Recirculating chiller B-740, Swiss)를 이용하여 BAC 컬럼 상부에 온도계를 설

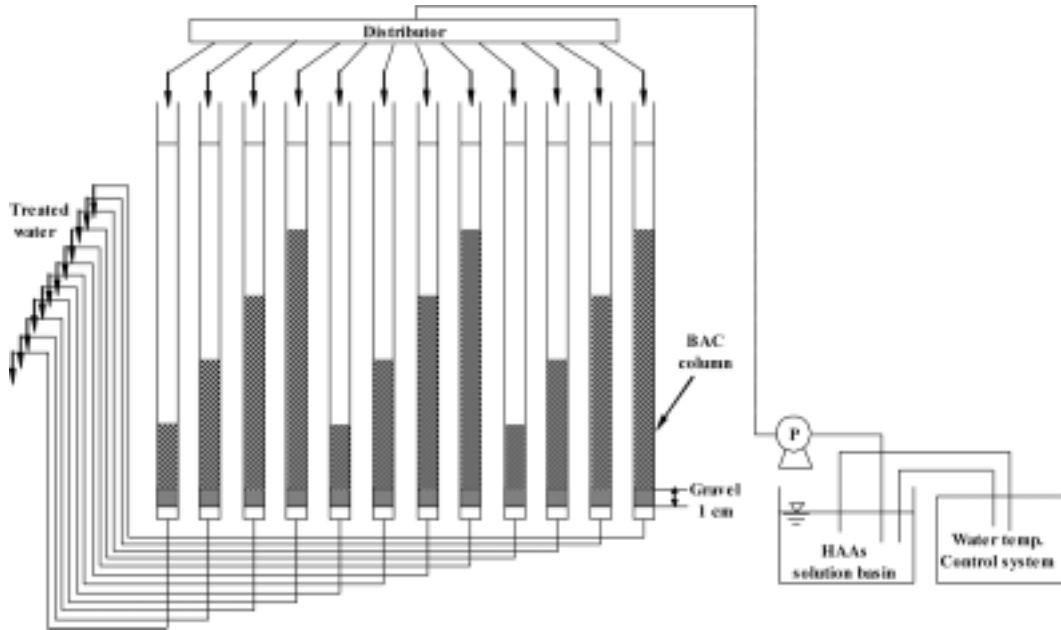


Fig. 1. Schematic diagram of BAC column system.

치하여 컬럼으로 유입되는 유입수의 수온을 측정하였으며, 수온은 5°C, 10°C 및 20°C로 조절하여 실험하였으며, 수온을 조절 후 5일간 각각의 수온에 대한 순응기간을 가진 후 실험을 실시하였다.

2.2.2. HAA 5종 분석

HAA 5종의 전처리 및 분석은 US EPA Method 552.2에 근거¹¹⁾하여 GC/ μ ECD(HP 6890 series, Agilent, U.S.A.)를 사용하여 분석하였다.

2.2.3. BAC 부착세균 생체량 및 활성도 측정

BAC에 부착된 종속영양 세균의 생체량(biomass)은 BAC 습중량 1 g을 건조시킨 후 37 kHz, 190 W로 3분 동안 초음파 처리(DHA1000, Branson, U.S.A.)하여 세균을 탈리시킨 후 R₂A agar(Difco) 평판배지에 시료 1 mL를 단계적으로 희석 도달한 후 25°C 배양기에서 2주간 배양하여 습중량 1 g당 colony 형성 세균수로 표시하였다.^{12,13)}

세균의 활성도(activity)는 3H-thymidine이 DNA에 흡수되는 정도로 구하였다.¹⁴⁾ 먼저 BAC 습중량 1 g을 초음파 처리하여 세균을 탈리시킨 시료 2 mL에 200 nM [methyl-³H] thymidine 용액(specific activity: 40~50 Ci/mmol) 1 mL와 200 nM cold thymidine 용액 1 mL를 첨가한 후 교반 배양기에서 in situ 조건으로 4시간 배양하였다. ATP 용액(25 g/L) 100 μ L와 1 N NaOH 2 mL를 첨가하여 100 °C에서 1시간 동안 가열하여 DNA를 추출한 후 잠시 냉각시키고 3,000 rpm에서 10분간 원심분리하였다. 상등액 1 mL에 ice-cold 10% trichloroacetic acid 5 mL를 첨가하여 반응을 종료시키고 15분 정도 냉각시킨 후 0.2 μ m 멤브레인 필터로 여과하였다. 이 여지를 vial에 넣고 건조시킨 후 ethyl acetate 1 mL와 10 mL의 scintillation cocktail(Aquasol-2, Packard Co.)

을 주입하여 liquid scintillation analyzer(HP, 2500 TR/AB, U.S.A.)로 방사선량을 측정하였다. 얻어진 DPM(disintegrates per minute) 값으로부터 Parsons 등¹⁵⁾에 의한 식을 이용하여 incorporation된 thymidine의 양을 계산하였다.¹⁶⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 활성탄 재질별 EBCT변화에 따른 HAA 5종 생분해 특성

수온 20°C의 유입수에 HAA 5종을 각각 50 μ g/L의 농도로 투입하여 활성탄 재질별로 EBCT 5분, 10분, 15분, 20분에 대해 HAA 5종에 대한 제거율을 조사한 것을 Fig. 2에 나타내었다.

활성탄 재질별로 EBCT 변화에 따른 HAA 5종에 대한 제거경향은 거의 유사하게 나타나고 있으며, 5분 이상의 EBCT에서 MCAA와 MBAA는 석탄계(coal), 야자계(coconut) 및 목탄계(wood) 재질의 BAC 컬럼에서 92~100%의 제거율을 나타내고 있다. 또한, DCAA와 DBAA의 경우는 석탄계 재질의 BAC 컬럼에서는 10분 이상의 EBCT에서 100%의 제거율을 나타내었으며, 야자계와 목탄계 재질의 BAC 컬럼에서는 15분 이상의 EBCT를 주어야 100%의 제거율을 나타내었다.

TCAA의 경우는 석탄계 재질의 BAC 컬럼에서는 EBCT가 5분, 10분, 15분 및 20분일 때 제거율이 62%, 83%, 92% 및 98%를 나타내어 완전한 제거를 위해서는 20분 이상의 EBCT를 요하는 것으로 나타났으며, 야자계와 목탄계의 경우는 EBCT가 5분, 10분, 15분 및 20분일 때 제거율이 각각 58%와 50%, 80%와 72%, 91%와 84% 및 95%와 90%로 나타나 석탄계 재질의 BAC 보다 TCAA에 대한 생물분해능이 더욱 낮은 것으로 나타났다.

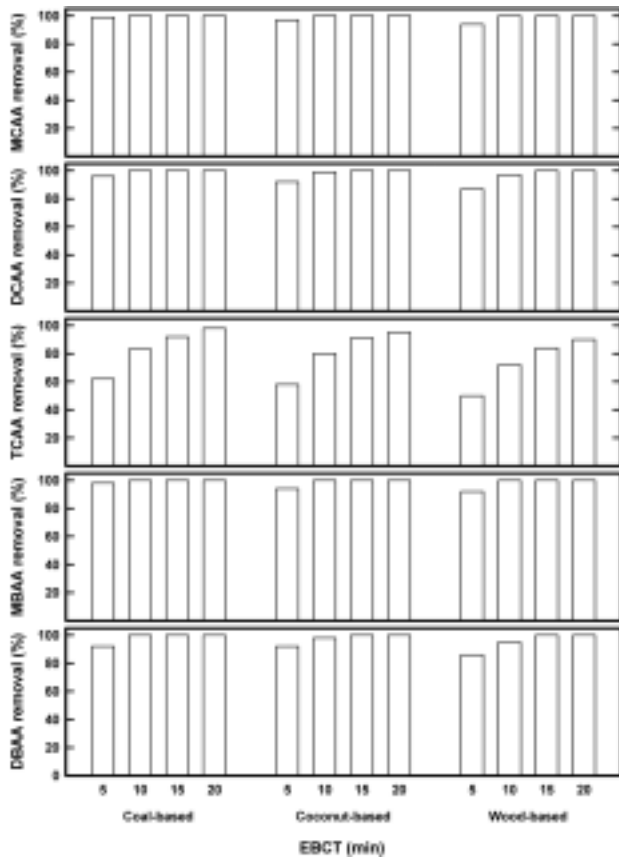


Fig. 2. HAA 5 species removals according to various EBCTs and BAC materials at 20°C.

HAA 5종에 대한 BAC 재질별 생물분해능은 석탄계 > 야자계 > 목탄계 순으로 조사되었다. 이러한 결과는 Table 2에 나타난 BAC 재질별 부착세균의 생체량과 활성도의 차이에서 기인한 것을 알 수 있으며, 석탄계 재질의 부착세균 생체량과 활성도가 가장 높고, 야자계와 목탄계의 경우는 유사한 결과를 나타내었다. 손 등¹⁷⁾은 야자계나 목탄계 활성탄에 비해 석탄계 활성탄에서 부착세균의 생체량과 활성도가 높은 이유를 석탄계 활성탄이 가지는 높은 유기물 흡착능과 세균들이 부착·서식하기에 좋은 500 Å 이상의 거대세공(macropore)이 많은 것에 기인한다고 보고하고 있으며, 유기물 흡착능이 우수한 활성탄은 유기물 흡착능이 낮은 활성탄 보다 상대적으로 부착세균이 기질로 이용하는 유기탄소원의 공급이 뛰어나다는 것을 의미한다.

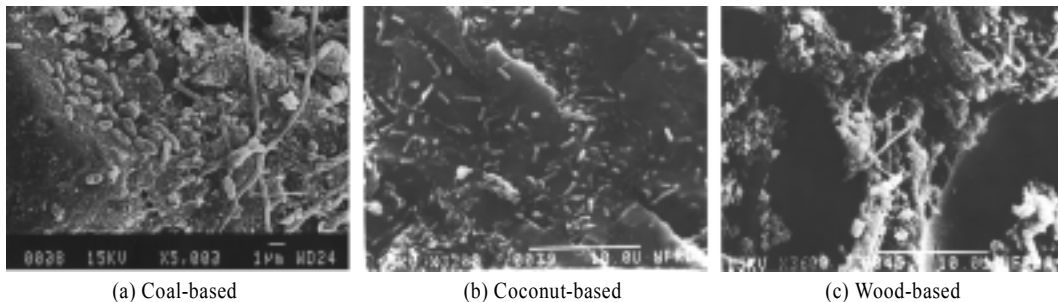


Fig. 3. SEM photograph of attached bacteria on various BACs.

Fig. 3에 나타난 BAC 재질별 SEM 사진결과를 보면 Fig. 3(a)의 석탄계 재질의 활성탄에 비하여 야자계와 목탄계 재질의 활성탄 표면을 촬영한 Fig. 3(b)와 (c)가 단조로운 세균 군집과 적은 개체수를 가지는 것을 관찰할 수 있다.

Zhou와 Xie는 회분식 실험으로 HAAs에 대한 생물분해능을 조사한 연구¹⁸⁾에서 생물분해능은 할로겐족 원소의 수가 증가할수록 생물분해능은 낮아지며, Cl 보다는 Br과 결합하고 있는 HAA 종의 생물분해능이 더욱 낮다고 보고하였다. 본 연구에서도 HAA 5종 중 TCAA가 BAC 공정에서 가장 생물분해율이 낮은 것으로 나타나 Zhou와 Xie의 연구결과와 일치한다.

부산시에서 수돗물 생산을 위하여 취수중인 3곳의 상수원에서의 HAA 생성능(formation potential)을 조사한 손 등의 연구¹⁹⁾에서는 MBAA와 DBAA 같은 브롬화(bromination) 반응에 의해서 생성되는 HAA 종들은 전체 HAA 5종의 1% 이하로 보고하고 있으며, 대부분 DCAA와 TCAA가 높은 비율로 생성이 되며, 전체 HAA 5종에 대한 구성비율은 DCAA와 TCAA가 각각 40~49%, 48~59% 정도를 차지한다고 보고하고 있으며, 외국의 경우에도 원수의 Br⁻ 함량이 높은 특이한 지역을 제외하고는 거의 대부분의 상수원에서 DCAA와 TCAA의 생성비율이 높은 것으로 보고되고 있다.²⁰⁻²³⁾ 따라서 HAAs 제거를 위하여 BAC 공정을 이용할 경우에는 생물분해시 DCAA 보다 긴 EBCT를 필요로 하는 TCAA에 초점을 맞추어야 하는 것으로 조사되었다.

3.2. 수온변화에 따른 HAA 5종 생물분해 특성

Fig. 2의 실험결과에서 HAA 5종에 대해 가장 우수한 생물분해능을 나타낸 석탄계 재질의 BAC 컬럼을 이용하여 수온변화에 따른 각각의 EBCT에서의 MCAA, DCAA 및 TCAA에 대한 생물분해능을 조사한 것을 Fig. 4에 나타내었다.

MCAA, DCAA 및 TCAA 모두 유입수의 수온 상승에 따라 각각의 EBCT에서의 생물분해율이 급격히 증가하는 것으로 나타나고 있으며, MCAA의 경우는 수온이 5°C일 때 EBCT 5분, 10분, 15분 및 20분에서의 생물분해율이 39%, 67%, 84% 및 97%로 나타나 80% 이상의 MCAA를 생물분해시키기 위해서는 15분 이상의 EBCT가 필요한 것으로 나타났고, DCAA의 경우는 수온이 5°C일 때 EBCT 15분에서 70%, 20분에서는 90%의 생물분해율을 나타내었으며

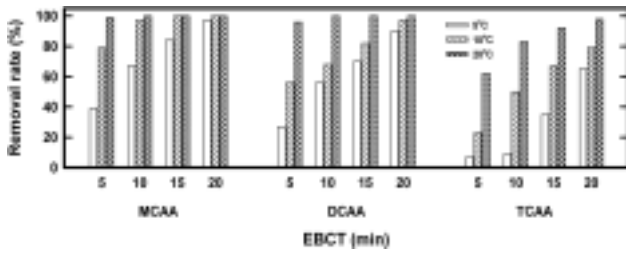


Fig. 4. HAA 3 species removals according to various water temperatures and EBCTs in the coal-based BAC filter.

TCAA의 경우는 수온이 5°C일 때 EBCT 5분, 10분, 15분 및 20분에서 생물분해율이 7%, 9%, 35% 및 65%로 나타나 동절기에 BAC 공정을 이용한 TCAA 제거시에는 20분 이상이 긴 EBCT를 요하는 것으로 조사되었다.

또한, 수온이 10°C일 때 MCAA는 EBCT 5분에서 79%의 제거율을 나타내어 수온이 5°C일 때 EBCT 15분과 유사한 생물분해율을 나타내었으며, DCAA와 TCAA의 경우에도 MCAA와 유사한 경향을 나타내고 있다. 그러나 수온이 20°C로 상승할 경우 수온이 5°C일 때와 비교해 보면 MCAA, DCAA 및 TCAA 모두 EBCT 5분에서 수온 5°C, EBCT 20분일 경우와 비교하여 생물분해율이 MCAA, DCAA 및 TCAA 각각 99%, 96% 및 62%로 나타나 거의 유사한 제거율을 나타내어 수온에 따른 생물분해율에 많은 차이를 보였다.

수온 5°C와 20°C에서의 BAC 재질별로 각각의 활성탄에 부착된 부착세균의 생체량과 활성도를 조사한 결과를 Table 3에 나타내었다. 석탄계 BAC의 경우 수온이 20°C에서 5°C로 저하되었을 경우 생체량은 2.3×10^7 CFU/g에서 1.9×10^7 CFU/g로 17% 감소한 반면 활성도는 $2.80 \text{ mgC/m}^3 \cdot \text{hr}$ 에서 $1.89 \text{ mgC/m}^3 \cdot \text{hr}$ 로 33% 정도가 감소하였다. 또한, 야자계와 목탄계의 경우도 생체량은 20% 감소한 반면 활성도의 경우는 35%와 37% 정도 감소하는 것으로 나타나 수온 저하에 따른 BAC의 효율저하는 부착세균의 생체량 감소에 의한 원인 보다는 활성도 저하가 더 높은 비중을 차지하는 것으로 나타났다. Moll 등²⁴⁾은 부착미생물의 생체량(biomass)으로 미생물의 신진대사를 평가하는 것은 부적절하며, 생체량과 유기물 산화능과는 밀접한 상관성은 없는 것으로 보고하고 있다. 또한, Melin 등²⁵⁾은 수온의 변화에 따른 세균의 생체량, 활성도 및 유기물 산화능과의 상관성을 조사한 결과 수온의 변화에 따라 생체량은 큰 변화는 나타나진 않았으나 세균의 활성도는 급격히 저하되어 유기물 산화능도 저하한다고 보고하고 있다.

Table 3. Biomass and activity of attached bacteria in the coal-, coconut- and wood-based BAC

Water temp.	Coal-based		Coconut-based		Wood-based	
	Biomass (CFU/g)	Activity (mgC/m ³ · hr)	Biomass (CFU/g)	Activity (mgC/m ³ · hr)	Biomass (CFU/g)	Activity (mgC/m ³ · hr)
5°C	1.9×10^7	1.89	1.6×10^7	1.51	1.6×10^7	1.44
20°C	2.3×10^7	2.80	2.0×10^7	2.31	2.0×10^7	2.29

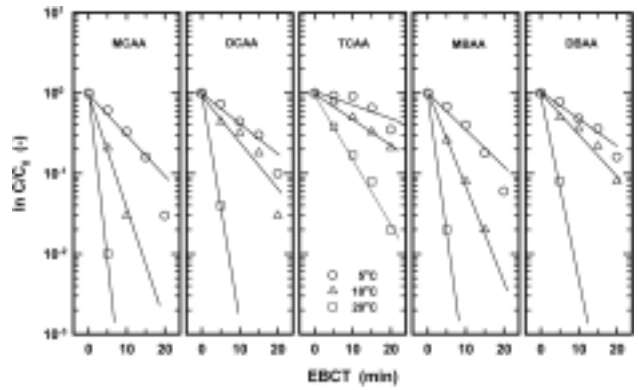


Fig. 5. Pseudo-first-order reaction plot of HAA 5 species for various water temperature at 5, 10, 20°C in the coal-based BAC filter.

3.3. HAA 5종의 생물분해 동역학 평가

손 등의 연구²⁶⁾에 의하면 Fig. 5와 같이 속도 모델식에서 $\ln(C/C_0)$ vs. time이 직선식으로 나타날 경우 pseudo-first order rate로 표현 가능하다고 보고하였다. 따라서 Fig. 4에서 도출된 석탄계 재질의 BAC 컬럼을 이용하여 각각의 EBCT에서 유입수 수온변화에 따른 HAA 5종의 생물분해율을 이용하여 각각의 조건에서의 생물분해 속도상수(reaction rate constant, k)를 식 (1)로 구하였다.

$$C/C_0 = \exp(-k \cdot t) \tag{1}$$

여기서 절편값은 C (반응시간 후 농도)와 C_0 (초기농도)가 같을 때($C=C_0$)의 값이므로 1이며, k 는 생물분해 속도상수, t 는 반응시간(EBCT)이다. 식 (1)을 이용하여 여러 실험조건에서 도출된 결과를 회귀분석하여 생물분해 속도상수 k 를 구하였다. 또한, HAA 5종의 50% 제거시점인 반감기(half-life, $t_{1/2}$)를 식 (2)로 구하였으며, Table 4에 BAC 컬럼의 운전 조건별 반응속도 상수(k)와 반감기($t_{1/2}$)를 나타내었다.

$$t_{1/2} = 0.693/k \tag{2}$$

석탄계 재질의 BAC 컬럼 유입수의 수온이 5°C일 때의 HAA 5종에 대한 생물분해 속도상수와 반감기를 나타낸 Table 4(a)를 보면 MCAA의 경우 생물분해 속도상수는 0.1175 min^{-1} , 반감기는 5.9분으로 나타나 DCAA와 TCAA의 0.0865 min^{-1} , 0.0373 min^{-1} 및 8.01분, 18.58분 보다 생물분해 속도가 빨라 반감기도 다른 두 물질에 비해 1.4배, 3.2배 짧은 것으로 나타났다. 또한, MBAA와 DBAA의 경우는 반응

Table 4. Pseudo-first-order reaction rate constants, half-lives for HAA 5 species degradation at various water temperature

(a) Influent water temperature : 5°C			
HAA	Reaction rate constant, k (min^{-1})	Half-life, $t_{1/2}$ (min)	Reaction order, n (-)
MCAA	0.1175	5.90	1.02
DCAA	0.0865	8.01	1.03
TCAA	0.0373	18.58	1.08
MBAA	0.1032	6.72	1.03
DBAA	0.0751	9.23	1.04
(b) Influent water temperature : 10°C			
HAA	Reaction rate constant, k (min^{-1})	Half-life, $t_{1/2}$ (min)	Reaction order, n (-)
MCAA	0.3179	2.18	1.00
DCAA	0.1313	5.28	0.98
TCAA	0.0729	9.51	1.03
MBAA	0.2654	2.61	1.00
DBAA	0.1117	6.20	0.98
(c) Influent water temperature : 20°C			
HAA	Reaction rate constant, k (min^{-1})	Half-life, $t_{1/2}$ (min)	Reaction order, n (-)
MCAA	0.9211	0.75	1.00
DCAA	0.6444	1.08	1.00
TCAA	0.1842	3.76	1.00
MBAA	0.7826	0.89	1.00
DBAA	0.5077	1.36	1.00

속도 상수와 반감기가 0.1032 min^{-1} , 0.0751 min^{-1} 및 6.72분, 9.23분으로 나타나 같은 할로젠족 원소인 Cl로 구성된 MCAA와 DCAA 보다 생물분해능이 작은 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 유입수의 수온이 증가하여도 유사한 경향을 나타내었다.

유입수의 수온을 10°C와 20°C로 증가시킨 경우의 HAA 5종에 대한 생물분해 속도상수와 반감기를 Table 4(b), (c)에 나타내었다. MCAA의 경우 유입수의 수온을 5°C에서 10°C와 20°C로 증가할 경우 반감기가 2.7배와 7.9배 줄어드는 것으로 나타났으며, DCAA와 TCAA의 경우도 유입수의 수온이 5°C에서 10°C와 20°C로 증가함에 따라 반감기가 1.5배, 7.4배 및 2.0배, 4.9배로 감소되었다. MBAA와 DBAA의 경우에도 MCAA 및 DCAA와 유사한 경향을 나타내었다.

4. 결론

생물활성탄(BAC) 재질별 EBCT 및 수온변화에 따른 HAA 5종의 생물분해 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

본 연구에서 BAC에서 HAA시 EBCT와 수온이 매우 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. EBCT와 수온을 증가시킬

경우 HAA의 제거율이 상승하였으며, 수온이 20°C 보다 높을 경우 HAA의 제거능은 EBCT의 영향을 크게 받지 않는 것으로 나타났다. 하지만 수온이 5~10°C 정도로 낮을 경우는 EBCT의 증가가 HAA의 제거율에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

활성탄 재질에 따른 BAC에서의 HAA 제거는 석탄계 재질에서의 생물분해능이 가장 높았고, 다음으로 야자계, 목탄계 순으로 조사되었다.

HAA 5종에 대한 생물분해 속도상수와 반감기는 수온이 5°C일 때의 HAA 5종에 대한 생물분해 속도상수와 반감기는 $0.0373 \sim 0.1175 \text{ min}^{-1}$, 반감기는 5.9~18.58분이었으며, 수온을 10°C와 20°C로 증가시켰을 때 5°C일 때와 반감기를 비교해 보면 1.5~7.9배로 감소되었다.

참고문헌

1. Yavich, A. A. and Masten, S. J., "Use of ozonation and FBT to control THM precursors," *J. AWWA*, **95**(4), 159~171(2003).
2. Page, D. W., van Leeuwen, J. A., Spark, K. M., Drikas, M., Withers, N., and Mulcahy, D. E., "Effect of alum treatment on the trihalomethane formation and bacterial regrowth potential of natural and synthetic waters," *Water Res.*, **36**, 4884~4892(2002).
3. Vel Leitner, N. K., De Laat, J., Dorè, M., and Suty, H., "The use of ClO_2 in drinking water treatment: formation and control of inorganic by-products(ClO_2^- , ClO_3^-)," *Disinfection By-products in Water Treatment: the Chemistry of Their Formation and Control*, Minear, R. A. and Amy, G. L.(Eds), CRC Press, Boca Raton, pp. 393~407(1996).
4. Reckhow, D. A., "Control of disinfection by-product formation using ozone," *Formation and Control of Disinfection By-Products in Drinking Water*, Singer, P. C.(Ed), American Water Works Association, Denver, pp. 179~204(1999).
5. Tung, H. H., Unz, R. F., and Xie, Y. F., "The effects of adsorption isotherm testing conditions on GAC bed life estimation," *Proceedings of 2003 AWWA Annual Conference*, June 15~19, Anaheim, California(2003).
6. Wu, H. and Xie, Y. F., "Effects of empty bed contact time and temperature on the removal of haloacetic acids using biologically activated carbon," *Proceedings of 2003 AWWA Annual Conference*, June 15~19, Anaheim, California(2003).
7. Speth, T. F. and Miltner, R. J., "Adsorption capacity of GAC for synthetic organics," *J. AWWA*, **90**(4), 171~174(1998).
8. Singer, P. and Reckhow, D., *Chemical Oxidation in Water Quality and Treatment*, Letterman, R. D.(Ed.), AWWA, Denver, pp. 12.29~12.46(1999).

9. Williams, S., Williams, R., and Gordon, A., "The impact of bacterial degradation of haloacetic acids in the distribution system," *Proceeding of AWWA WQTC*, Boston, (1996).
10. Xie, Y. and Zhou, H., "Using BAC for HAA removal-part 2: column study," *J. AWWA*, **94**(5), 126~134(2002).
11. US EPA, *National Exposure Research Laboratory, Office of Research Development*, Method 552.2, Cincinnati, Ohio (1995).
12. 長澤, "粒狀活性炭表層における微生物の動向," 第41回日本水道研究発表會 發表論文集, 1~3(1990).
13. APHA, AWWA, WEF, "Heterotrophic plate count," *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, Eaton, A. D., Clesceri, L. S. and Greenberg, A. E. (Eds), APHA, AWWA, WEF, Washington DC, 19th ED, pp. 9-31~9-35(1995).
14. Fuhrman, J. A. and Azam, F., "Thymidine incorporation as a measure of heterotrophic bacterio-plankton production in marine surface waters: evaluation and field results," *Mar. Biol.*, **66**, 109~120(1982).
15. Parsons, T. R., Maita, Y., and Lalli, C. M., *A Manual of Chemical and Biological Methods for Seawater Analysis*, Pergamon, New York(1984).
16. Bell, R. T., Ahlgren, G. M., and Ahlgren, I., "Estimating bacterioplankton production by the [³H]thymidine incorporation in a eutrophic Swedish Lake," *Appl. Environ. Microbiol.*, **45**, 1709~1721(1983).
17. 손희중, 박흥기, 이수애, 정은영, 정철우, "생물활성탄 공정에서 활성탄 재질에 따른 부착미생물 군집특성," 대한환경공학회지, **27**(12), 1311~1320(2005).
18. Zhou, H. and Xie, Y., "Using BAC for HAA removal-part 1: batch study," *J. AWWA*, **94**(4), 194~200(2002).
19. 손희중, 노재순, 정철우, 이철우, 강임석, "상수원수중에 함유된 천연유기물질 분자량 크기가 염소 소독부산물 생성에 미치는 영향," 대한환경공학회지, **26**(11), 1278~1290(2004).
20. Chang, C. Y., Hsieh, U. H., Lin, Y. M., Hu, P. Y., Liu, C. C., and Wang, K. H., "The effect of the molecular mass of the organic matter in raw water on the formation of disinfection by-products," *Water Supply: Research & Technology-Aqua*, **50**(1), 39~45(2001).
21. Rodriguez, M., Serodes, J., and Roy, D., "Formation and fate of haloacetic acids(HAAs) within the water treatment plant," *Water Res.*, **41**, 4222~4232(2007).
22. Malliarou, E., Collins, C. Graham, N., and Nieuwenhuijsen, M. J., "Haloacetic acids in drinking water in the United Kingdom," *Water Res.*, **39**, 2722~2730(2005).
23. Nissinen, T. K., Miettinen, I. T., Martikainen, P. J., and Vartiainen, T., "Disinfection by-products in finish drinking waters," *Chemosphere*, **48**, 9~20(2002).
24. Moll, D. M., Summers, R. S., Fonseca, A. C., and Matheis, W., "Impact of temperature on drinking water bio-filter performance and microbial community structure," *Environ. Sci. Technol.*, **33**(14), 2377~2382(1999).
25. Melin, E., Eikebrokk, B., Brugger, M., and Ødegaard, H., "Treatment of humic surface water at cold temperatures by ozonation and biofiltration," *Water Sci. Technol.: Water Supply*, **2**(5~6), 451~457(2002).
26. 손희중, "회전 드럼형 광촉매 산화장치를 이용한 비스페놀-A 제거," 한국화학공학회지, **39**(4), 493~500(2001).