

## 활성탄과 생물여과 공정에서의 Chloral hydrate 제거 특성

배상대 · 손희종<sup>†\*</sup> · 정철우<sup>\*\*</sup>

신라대학교 환경공학과 · \*부산광역시 상수도사업본부 수질연구소 · \*\*울산산업진흥TP 전략산업기획단

(2007년 1월 4일 접수, 2008년 1월 25일 채택)

## Removal Characteristics of Chloral Hydrate by Activated Carbons and Biofiltration

Sang-Dae Bae · Hee-Jong Son<sup>†\*</sup> · Chul-Woo Jung<sup>\*\*</sup>

Department of Environmental Engineering, Silla University

\*Water Quality Research Institute, Waterworks Headquarter, Busan

\*\*Ulsan Regional Innovation Agency, Ulsan Industry Promotion Techno Park

**ABSTRACT** : Coal-, coconut- and wood-based activated carbons and anthracite were tested to evaluate adsorption and biodegradation performances of chloral hydrate. In the early stage of the operation, the adsorption was the main mechanism for the removal of chloral hydrate, however as increasing populations of attached bacteria, the bacteria played a major role in removing chloral hydrate in the activated carbon and anthracite biofilter. It was also investigated that chloral hydrate was readily subjected to biodegrade. The coal- and coconut-based activated carbons were found to be most effective adsorbents in adsorption of chloral hydrate. Highest populations and activity of attached bacteria were shown in the coal-based activated carbon. The populations and activity of attached bacteria decreased in the order: coconut-based activated carbon > wood-based activated carbon > anthracite. The attached bacteria was inhibited in the removal of chloral hydrate at temperatures below 10°C. It was more active at higher water temperatures(20°C <) but less active at lower water temperature(10°C >). The removal efficiencies of chloral hydrate obtained by using four different adsorbents were directly related to the water temperatures. Water temperature was the most important factor for removal of chloral hydrate in the anthracite biofilter because the removal of chloral hydrate depended mainly on biodegradation. Therefore, the main removal mechanism of chloral hydrate by applying activated carbon was both adsorption and biodegradation by the attached bacteria. The observation suggests that the application of coal-based activated carbon to the water treatment should be the best for the removal of chloral hydrate.

**Key Words** : Chloral Hydrate, Activated Carbon, Anthracite, Adsorption, Biodegradation, Disinfection by Products

**요약** : 본 연구에서는 석탄계, 야자계, 목탄계 활성탄과 흡착능이 없는 안트라사이트를 이용하여 클로랄하이드레이트에 대한 흡착 및 생물분해 특성을 평가하였다. 활성탄 공정에서 클로랄하이드레이트의 제거기작은 운전초기에는 흡착이 높은 비중을 차지하나 부착미생물의 활성이 증진되면서 부착미생물에 의한 생분해와 흡착에 의해 제거되었으며, 클로랄하이드레이트는 생분해능이 큰 물질들로 조사되었다. 입상활성탄 재질별 클로랄하이드레이트의 제거 특성은 석탄계와 야자계 활성탄에서 제거율이 높았고, 목탄계는 상대적으로 낮은 제거능을 보였으며, 안트라사이트 biofilter에서 가장 낮은 제거능을 보였다. 활성탄 재질별 부착 미생물의 생체량과 활성도는 석탄계가 가장 높았고, 야자계, 목탄계, 안트라사이트 순으로 나타났으며, 수온 변화에 따른 클로랄하이드레이트의 제거 특성은 수온이 10°C 이하로 저하될 경우 부착 bacteria의 생체량과 활성도 감소로 제거율이 감소하였다. 안트라사이트를 이용한 생물여과 공정은 수온의 변화에 아주 민감하게 변하는 양상을 나타내었으며, 이는 부착 bacteria에 의한 직접적인 생물분해가 주 제거 메카니즘이기 때문인 것으로 나타났다. 클로랄하이드레이트의 제거시 유입농도가 높은 경우에는 수온의 영향이 매우 중요하며, 흡착능이 소진된 활성탄이나 흡착능이 없는 여재를 사용한 생물여과 공정에서는 수온이 낮은 동절기에는 클로랄하이드레이트의 유출 가능성이 있었다.

**주제어** : 클로랄하이드레이트, 활성탄, 안트라사이트, 흡착, 생물분해, 소독부산물

### 1. 서론

국내의 정수장에서는 원수 중에 함유되어 있는 유·무기 물질의 산화나 정수공정 구조물 및 배·급수관망에서 미생물 성장을 억제하기 위해 대부분 소독 공정을 채택하고 있으며, 소독제로는 사용의 간편성 때문에 대부분 염

소를 사용하고 있다. 그러나 염소는 수중의 유기물질과 반응하여 인체에 유해한 소독부산물을 생성한다고 알려져 있으며,<sup>1,2)</sup> 이들의 종류는 400여종 이상으로 보고되고 있다.<sup>3)</sup> 따라서, 염소 소독부산물에 대해서는 국내·외적으로 법적규제를 가하고 있으며, 이런 염소 소독부산물에 대한 규제는 점점 강화되는 추세이다.<sup>4)</sup>

염소와 수중의 유기물질이 반응해서 생성되는 대표적인 소독부산물들은 트리할로메탄(trihalomethane, THM), 할로아세트익시드(haloaceticacid, HAA), 할로아세토니트릴(halo-

<sup>†</sup> Corresponding author

E-mail: menuturk@hanmail.net

Tel: 055-323-4718

Fax: 055-323-4719

acetonitrile, HAN), 클로랄하이드레이트(chloral hydrate) 및 클로로피크린(chloropicrin) 등이 있다.<sup>5)</sup> 이중 클로랄하이드레이트는 수중에 존재하는 아미노산류와 염소가 반응해서 많은 생성능을 보인다는 연구가 보고되어지고 있으며,<sup>6,7)</sup> 오존처리에 의해서 생성된 알데히드류도 염소와 반응하여 클로랄하이드레이트를 생성한다고 알려져 있다.<sup>8)</sup> 클로랄하이드레이트는 염소와 유기물질의 반응에서 최종 산물이 되기 보다는 수명이 긴 중간생성물이며,<sup>9)</sup> 매우 느린 반응에 의해서 chloroform과 trichloroacetic acid로 전환된다.<sup>10,11)</sup> 국내에서는 2003년부터 먹는물 수질기준으로 지정되어 30 µg/L를 초과하지 못하도록 규제하고 있다.<sup>12)</sup>

염소 소독부산물의 제어는 염소처리 전에 NOM과 같은 유기 전구물질을 제거하는 방법,<sup>13,14)</sup> 대체 산화제(alternative oxidant)인 이산화염소나 오존을 사용하는 방법<sup>15,16)</sup> 및 생성된 염소 소독부산물을 입상활성탄, 오존/생물활성탄 등을 이용하여 직접 제거하는 방법이 있다.<sup>17~19)</sup>

국내 대부분 정수장에서는 원수를 취수하는 취수장에서 염소처리를 하여 정수장으로 도수하는 시스템인 전염소 처리공정을 운영하고 있어 원수가 정수장으로 유입되기 이전에 많은 양의 염소 소독부산물이 생성이 된 상태이기 때문에 기존의 시스템에서는 생성된 염소 소독부산물을 제거하는 방법에 초점을 맞추어 연구되어져 왔으며 활성탄을 이용하여 염소 소독부산물을 제거하는 방법이 국내에서는 널리 이용되고 있다. 손 등<sup>20)</sup>과 서 등<sup>21)</sup>은 THM, HAA, HAN 및 chloropicrin에 대해 입상활성탄(granular activated carbon, GAC)과 생물활성탄(biological activated carbon, BAC)에서의 이들의 제거특성을 연구하였으나, 클로랄하이드레이트의 제거특성에 관한 연구는 전무한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 염소 소독부산물의 일종인 클로랄하이드레이트에 대해 활성탄 재질별 신탄 및 안트라사이트 biofilter를 이용하여 운전기간 및 유입수의 수온에 따른 소독부산물별 파괴특성과 생분해능을 평가하여 활성탄 공정의 설계 및 운영을 위한 기초 자료로 활용하고자 하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 실험 재료

#### 2.1.1. 유입수 특성

유입수는 염소처리 공정이 배제된 고도정수처리 pilot-plant 최종 처리수에 순도 99% 이상의 클로랄하이드레이트(sigma-aldrich社)를 투입하여 유입되는 클로랄하이드레이트의 농도가 50 µg/L가 되도록 하였다. 증류수가 아닌 수중에 용존유기탄소(dissolved organic carbon, DOC)가 잔존하는 물을 유입수로 사용한 이유는 실제로 정수장에서 활성탄 흡착조의 운전조건과 유사하게 만들기 위해서이며, 실험에 사용된 시료수의 특성을 Table 1에 나타내었다. 최종처리수의 성상은 DOC 농도가 0.9~1.1 mg/L, UV<sub>254</sub>는 0.008~0.012 cm<sup>-1</sup>로 조사되어 낙동강 원수를 정

**Table 1.** Characteristics of influent water

Parameters	pH	Turbidity	Alkalinity	DOC	UV <sub>254</sub>	Temp.
	(-)	(NTU)	(mg/L)	(mg/L)	(cm <sup>-1</sup> )	(°C)
Value	7.0~7.3	0.04~0.08	31~45	0.9~1.1	0.008~0.012	4~28

수처리하는 정수장의 활성탄 접촉조 유입수의 특성과 거의 유사하였다.

#### 2.1.2. 입상활성탄 특성

본 실험에서는 석탄계 신탄(F400, Calgon), 야자계 신탄(1급, Samchully), 목탄계 신탄(pica, Picabiol) 및 흡착능이 없는 여재인 안트라사이트(anthracite, 한국 안트라사이트)를 사용하였다. 실험에 사용된 활성탄 및 생물여과 공정의 여재로 사용된 안트라사이트는 8~32 mesh로 직접 체 거름하여 사용하였으며, 실험 전에 순수로 충분히 세척한 다음 실온에서 7일간 건조한 후 115°C 건조기에서 3일간 건조한 후 컬럼에 충전하였다. 그 물성치와 세공용적 분포를 Table 2와 Fig. 1에 나타내었다. 실험에 사용된 활성탄의 세공용적과 비표면적은 활성탄 세공용적 측정기(AUTOSORB-1 MP, Quantachrome, U.S.A.)로 측정하였고, 그 밖의 일반적인 물성치 실험은 KS 규격<sup>22)</sup>과 환경부 고시<sup>23)</sup>에 준하여 분석하였다.

활성탄 재질별 비표면적과 세공용적을 비교해 보면 목탄계 활성탄인 pica의 경우 비표면적이 1,350 m<sup>2</sup>/g으로 가장 높았고, 석탄계 활성탄인 F400이 1,115 m<sup>2</sup>/g으로 가장 낮았으며, 세공용적의 경우는 목탄계 활성탄이 1.225 cc/g으로 가장 컸고, 야자계 활성탄이 0.495 cc/g으로 가장 낮았다. 활성탄 재질에 따라 신탄의 경우 목탄계 활성탄이 20 Å 이하의 미세세공(micro pore)이 가장 많은 것으로 나타났고, 석탄계 활성탄이 가장 낮은 것으로 조사되었다. 이에 반해 100~800 Å 사이의 중간세공(meso pore)의 분포를 비교하면 석탄계와 목탄계 활성탄은 거의 유사한 세공용적을 가지는 것으로 나타났으나, 야자계 활성탄의 경우는 가장 적은 중간 세공용적을 가지는 것으로 나타났다. 목탄계 활성탄은 미세세공(micro pore)외에도 벌집모양의 거대세공(macro pore)도 함께 발달해 미생물의 서식에 유리한 활성탄으로 알려져 있다.<sup>24)</sup>

**Table 2.** The physical characteristics of GACs and anthracite used in this study

Species	Case	Coal	Coconut	Wood	Anthracite
		(Calgon F-400)	(Samchully)	(pica)	virgin
Apparent density	(g/cm <sup>3</sup> )	0.41	0.46	0.23	1.4
Iodine value	(mg/g)	1020	1163	985	12
MB adsorption	(mL/g)	261	252	255	-
Specific surface area	(m <sup>2</sup> /g)	1115	1279	1350	1
Total pore volume	(cc/g)	0.538	0.495	1.225	0.003
Mean pore radius	(Å)	23	18	28	-

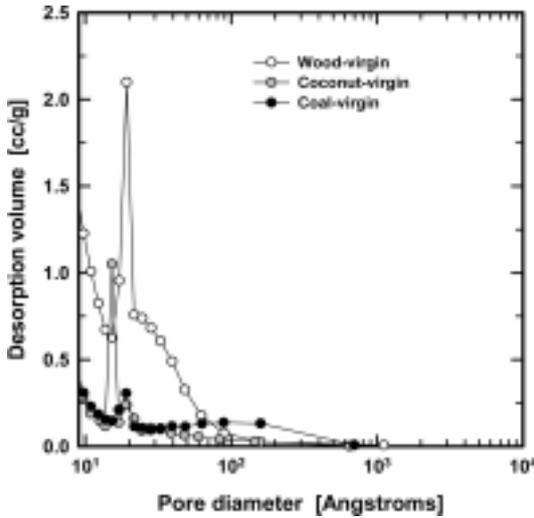


Fig. 1. Distributions of desorption volume with pore size.

2.2. 실험 방법

2.2.1. Pilot-plant 연속흡착 실험

본 실험에 사용된 pilot-plant 활성탄 접촉조 및 안트라사이트 biofilter는 아크릴 재질로 내경 5 cm, 총 길이 200 cm, 층고 100 cm이며, 각각의 pilot-plant 컬럼 세트에 고농도 클로랄하이드레이트 조제수가 유입되어 혼화조에서 300 톤/일 처리규모의 염소 처리가 배제된 pilot-plant 최종처리수와 혼합된 후 각각의 활성탄 접촉조로 유입되기 전의 클로랄하이드레이트 농도가 50 µg/L가 되도록 설계하였다. 접촉조의 운전은 하향류식으로 공탑체류시간(empty bed contact time, EBCT)는 10분, 선속도(linear velocity, LV) 6.1 m/hr로 고정하여 운전하였고, 역세척은 잔류염소가 존재하지 않는 물로 주 1회 실시하였으며, 활성탄 접촉조의 상세한 설계인자를 Fig. 2에 나타내었다.

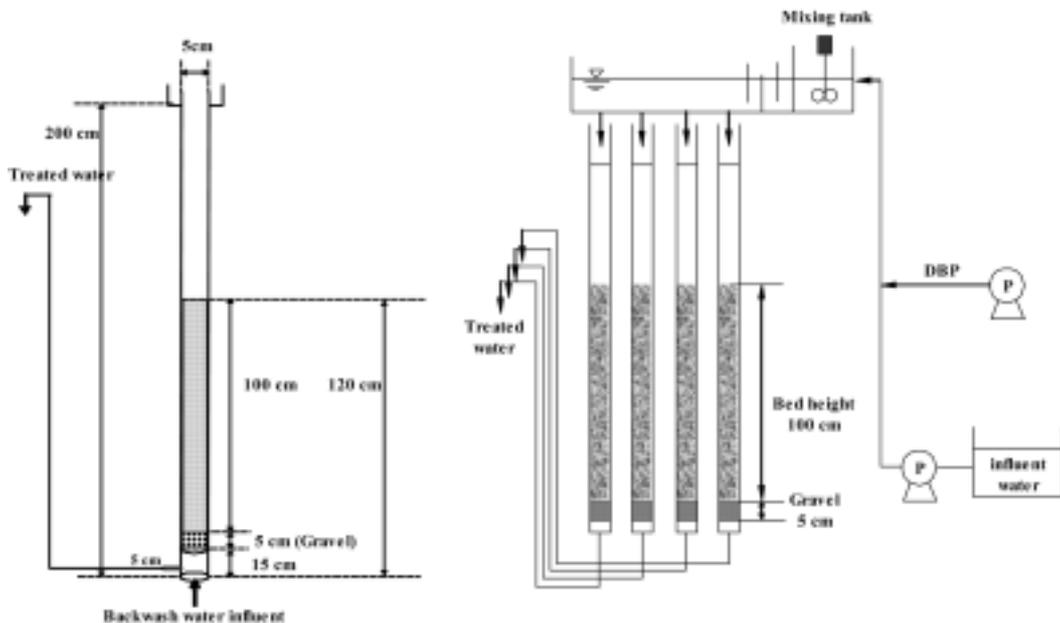


Fig. 2. Schematic diagram of continuous adsorption column.

2.2.2. 소독부산물 분석

클로랄하이드레이트 분석은 시료를 NaCl로 포화시키고, 추출용매인 MTBE(methyl tert-butyl ether)를 사용하여 액-액 추출하는 방법으로 추출<sup>25)</sup>한 것을 GC/µECD(HP 6890 series, Agilent, U.S.A.)를 사용하여 분석하였다.

2.2.3. 부착미생물 생체량과 활성도 분석

활성탄에 부착된 미생물의 생체량(biomass)은 활성탄 습중량 1 g을 건조시킨 후 37 kHz, 190 W로 3분 동안 초음파 처리(DHA1000, Branson, U.S.A.)하여 세균을 탈리<sup>26)</sup>시킨 후 R<sub>2</sub>A agar(Difco) 평판배지<sup>27)</sup>에 시료 1 mL를 단계적으로 희석 도달한 후 25°C 배양기에서 2주간 배양하여 습중량 1 g당 colony 형성 세균수로 표시하였다.

부착미생물의 활성도(activity)는 <sup>3</sup>H-thymidine이 DNA에 흡수되는 정도로 구하였다.<sup>28)</sup> 먼저 활성탄 습중량 1 g을 초음파 처리하여 세균을 탈리시킨 시료 2 mL에 200 nM [methyl-<sup>3</sup>H] 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 µL와 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 µm 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 등<sup>29)</sup>에 의한 식을 이용하여 incorporation된 thymidine의 양을 계산하였다.<sup>30)</sup>

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 활성탄 재질별 및 안트라사이트 biofilter에서의 장기간 운전에 따른 클로랄하이드레이트 제거 특성

활성탄 재질별 신탄과 흡착능이 없는 여재(media)인 안트라사이트에 대해서 bed volume(BV)에 따른 클로랄하이드레이트 제거 특성을 Fig. 3에 나타내었다. BV 변화에 따른 클로랄하이드레이트 제거 특성은 활성탄 운전 초기에는 활성탄의 종류에 관계없이 석탄계, 야자계 및 목탄계 활성탄 신탄 모두 높은 제거능을 보이고 있다. 그러나 운전기간이 경과하여 BV 약 17,000을 경과하면서 석탄계, 야자계 및 목탄계 활성탄 모두 유출수의 농도가 운전 초기 보다 높아지는 것으로 나타나고 있다.

또한, 안트라사이트의 경우는 운전초기에는 부착미생물의 생체량(biomass)이나 활성도(activity)가 낮아서 클로랄하이드레이트에 대한 생분해능이 낮았으나 BV 약 5,000을 경과하면서 생분해능이 증진되는 것으로 나타났다. 이것은 운전초기 유입수의 수온이 20°C 이상으로 부착미생물의 생체량 증가나 활성도 증진에 아주 유리한 환경이었기 때문에 부착미생물에 의한 생분해가 일어나는 시점이 빠른 것으로 나타났다. 하지만 수온이 5°C 정도인 동절기에는 클로랄하이드레이트에 대한 생분해율은 37% 정도로 나타났으며, 이것은 수온 저하에 따른 부착미생물의 활성도가 낮아져서 생분해에 의한 제거능이 낮아져서 야기된 결과이다.

이러한 결과는 석탄계, 야자계 및 목탄계 활성탄에서도 나타났으며, 수온이 10°C 이하로 낮아진 BV 약 17,000 부근에서 유출수의 클로랄하이드레이트 농도가 증가하는 것으로 나타났다. 목탄계 활성탄의 경우는 BV 약 15,000 부근부터 유출수의 클로랄하이드레이트 농도가 증가되었으며, 이후 BV 약 25,000 부근까지 계속적으로 증가하는 현상을 보였으며, BV 약 25,000 부근에서는 흡착능이 없는 안트라사이트와 비슷한 제거율을 나타내고 있다.

석탄계와 야자계 활성탄의 경우도 제거율은 목탄계 활성탄보다 높았으나 목탄계 활성탄과 아주 유사한 제거 경향을 보였다. 이러한 현상은 BV 약 20,000 부근에서 활성탄에 흡착된 클로랄하이드레이트의 파과(breakthrough)가 진행되는 것으로 나타나고 있으며, bed volume 약 20,000

이전에는 활성탄에 흡착된 클로랄하이드레이트가 부착미생물에 의해 생분해되면서 활성탄의 흡착능을 증진시켰으나, BV 20,000 이후에는 수온 저하로 부착미생물의 활성도가 감소하면서 활성탄에 흡착된 클로랄하이드레이트의 생분해능 저하로 클로랄하이드레이트의 유출농도가 증가하는 경향을 보여주고 있다. 따라서 활성탄 공정에서 클로랄하이드레이트의 제거기작은 운전초기에는 흡착이 높은 비중을 차지하나 부착미생물의 활성이 증진되면서 부착미생물에 의한 생분해(biodegradation)와 흡착에 의해 제거되는 것으로 나타났으며, 수온이 5°C 이하로 저하될 경우에는 생분해능이 극히 저조해지는 것으로 나타났다. 또한, 안트라사이트 biofilter에서는 수온이 15°C 이하로 저하되면서 부착 bacteria에 의한 생분해능이 저하되기 시작하는 것으로 조사되었다.

또한, 활성탄과 안트라사이트와 같이 흡착능이 없는 즉, 다공성 재질이 아닌 여재에서의 생분해 메카니즘은 여재 표면에 bacteria가 부착되어 수류의 흐름에 따라 전달되는 유기 탄소원을 직접 제거하는 메카니즘을 가지는 반면, 활성탄과 같은 다공성 여재의 경우 표면뿐만 아니라 공극(pore) 내에 부착 bacteria들이 많이 서식하기 때문에 직접적인 생분해 메카니즘도 가지며, 또한 세공이 가지는 흡착력에 의해 흡착된 유기 탄소원을 서서히 분해시키는 간접적인 생분해 메카니즘도 가진다. 따라서 수온 저하에 따른 활성탄과 안트라사이트에서의 제거율 차이는 이러한 메카니즘 차이에 의해 기인된 것으로 판단된다.

#### 3.2. 수온변화에 따른 부착미생물 생체량 및 활성도 변화와 클로랄하이드레이트 제거특성

수온변화에 따른 각 활성탄 재질별 부착 미생물의 생체량과 활성도 변화를 Table 3에 나타내었다. 운전 초기인 bed volume 10,870까지는 각 활성탄 컬럼으로 유입되는 유입수의 수온이 20~28°C 범위였으며, 이때의 각각의 활성탄 재질별 미생물 생체량(biomass)과 활성도(activity) 평균값은 석탄계 활성탄에서  $1.2 \times 10^8$  CFU/g과  $3.01 \text{ mgC/m}^3 \cdot \text{hr}$ 로 다른 재질의 활성탄들과 안트라사이트에 비해 비교적 높게 나타나고 있으며, 반면에 흡착능이 없는 여재인 안트라사이트에서는  $1.6 \times 10^6$  CFU/g과  $2.11 \text{ mgC/m}^3 \cdot \text{hr}$ 로 가장 적은 생체량과 낮은 활성도를 가지는 것으로 조사되었다.

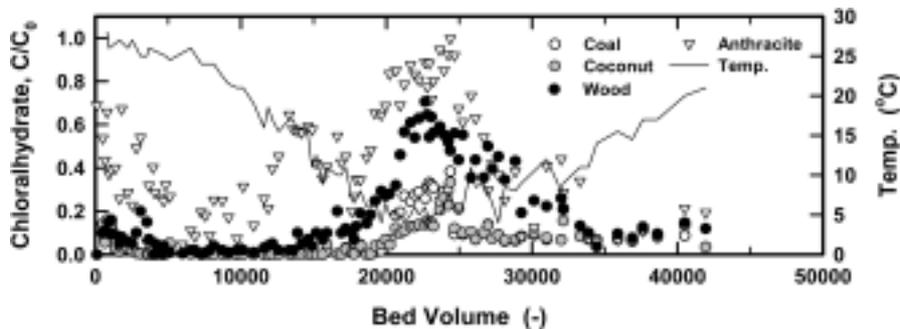


Fig. 3. Chloral hydrate concentration profiles in various GACs and anthracite biofilter study.

**Table 3.** Variation of biomass and activity of attached bacteria in the GACs and anthracite biofilter

Bed volume	Temp. (°C)	Coal		Coconut		Wood		Anthracite	
		biomass (CFU/g)	activity (mgC/m <sup>3</sup> · hr)	biomass (CFU/g)	activity (mgC/m <sup>3</sup> · hr)	biomass (CFU/g)	activity (mgC/m <sup>3</sup> · hr)	biomass (CFU/g)	activity (mgC/m <sup>3</sup> · hr)
0~10870	20~28	1.2×10 <sup>8</sup>	3.01	9.0×10 <sup>7</sup>	2.83	9.4×10 <sup>7</sup>	3.04	1.6×10 <sup>6</sup>	2.11
10871~17198	10~20	1.3×10 <sup>8</sup>	2.88	1.0×10 <sup>8</sup>	2.55	9.9×10 <sup>7</sup>	2.88	1.9×10 <sup>6</sup>	1.98
17199~29279	< 10	9.0×10 <sup>7</sup>	2.11	7.0×10 <sup>7</sup>	1.99	5.8×10 <sup>7</sup>	2.03	1.0×10 <sup>6</sup>	1.01
29280~41935	10~20	1.5×10 <sup>8</sup>	2.98	1.2×10 <sup>8</sup>	2.70	1.0×10 <sup>8</sup>	2.95	1.7×10 <sup>6</sup>	1.68

**Table 4.** Removal efficiency of chloral hydrate in the GACs and anthracite biofilter

Bed volume	Temp.	Coal	Coconut	Wood	Anthracite
0~10,870	20~28°C	97.5%	97.4%	94.6%	69.6%
10,871~17,198	10~20°C	99.6%	99.5%	92.9%	53.4%
17,199~29,279	< 10°C	84.8%	89.2%	58.7%	36.6%
29,280~41,935	10~20°C	91.3%	91.5%	85.6%	81.1%

Bed volume 10,870 이후의 활성탄 재질별 생체량과 활성도의 변화는 수온변화에 관계없이 석탄계 활성탄에서 가장 높게 나타났으며, 다음으로 야자계, 목탄계 활성탄 및 안트라사이트 순으로 조사되었다. 일반적으로 미생물의 부착과 성장에 가장 적합하여 생물활성탄 전용 활성탄으로 알려진 목탄계 활성탄 보다 흡착능 위주로 개발된 석탄계 활성탄에서 미생물 생체량이 더 높은 것은 이전의 많은 연구<sup>24)</sup>와는 다른 결과이다.

그러나, 낙동강 원수를 정수처리하는 pilot-plant의 BAC 여과지에서의 세균분포 특성을 연구한 손 등의 연구결과<sup>31)</sup>에서도 목탄계 활성탄보다 석탄계 활성탄에서 미생물 생체량과 활성도가 더 높게 나타났다고 보고하고 있어 본 연구결과와 일치하는 결과를 보여준다. 이런 결과는 Fig. 1에 나타난 세균분포를 보면 알 수 있다. 목탄계와 석탄계 활성탄의 거대세공(500 Å 이상)의 분포를 보면 이들 활성탄에서의 거대세공의 분포와 양이 거의 동일하게 나타나고 있으며, 부착 bacteria의 유기 탄소원 공급 역할을 하는 유기물의 흡착능이 석탄계 활성탄이 목탄계 활성탄 보다 우수하여 이러한 결과가 나온 것으로 판단되었다. 또한, 유입수의 수온이 낮아질수록 각각의 활성탄 컬럼의 부착 미생물의 생체량과 활성도도 수온이 낮아질수록 감소하는 결과를 나타내어 수온의 저하에 따라 부착미생물에 의한 생분해율은 큰 차이를 보이는 것으로 나타나고 있다. 또한, Table 4에 bed volume별 수온변화에 따른 클로랄하이드레이트의 제거율 변화를 나타내었다.

#### 4. 결론

염소 소독부산물인 클로랄하이드레이트에 대해 활성탄 재질별 신탄 및 안트라사이트 biofilter를 이용하여 운전기간 및 유입수의 수온에 따른 소독부산물별 파괴특성과 생분해능을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

활성탄 공정에서 클로랄하이드레이트의 제거기작은 운전

초기에는 흡착이 높은 비중을 차지하나 부착미생물의 활성이 증진되면서 부착미생물에 의한 생분해와 흡착에 의해 제거되었으며, 클로랄하이드레이트는 생분해능이 큰 물질로 조사되었다.

입상활성탄 재질별 클로랄하이드레이트의 제거 특성은 석탄계와 야자계 활성탄에서 제거율이 높았고, 목탄계 활성탄은 상대적으로 낮은 제거능을 보였으며, 안트라사이트 biofilter에서 가장 낮은 제거능을 보였다.

활성탄 재질별 부착 미생물의 생체량과 활성도는 석탄계가 가장 높았고, 야자계, 목탄계, 안트라사이트 순으로 나타났다. 수온 변화에 따른 클로랄하이드레이트의 제거 특성은 수온이 10°C 이하로 저하될 경우 부착 bacteria의 생체량과 활성도 감소로 제거율이 감소하였다.

안트라사이트를 이용한 생물여과 공정은 수온의 변화에 아주 민감하게 변하는 양상을 나타내었으며, 이는 부착 bacteria에 의한 직접적인 생물분해가 주 제거 메카니즘이기 때문인 것으로 나타났다.

클로랄하이드레이트의 제거시 유입농도가 높은 경우에는 수온의 영향이 매우 중요하며, 흡착능이 소진된 활성탄이나 흡착능이 없는 여재를 사용한 생물여과 공정에서는 수온이 낮은 동절기에는 이들의 유출에 대비한 활성탄 신탄에 의한 흡착공정이 필요한 것으로 나타났다.

#### 참고문헌

- Zavaleta, J. O., Hauchman, F. S., and Cox, M. W., "Epidemiology and toxicology of disinfection by-products," *Formation and Control of Disinfection By-Products in Drinking Water*, Singer, P. C.(Ed), American Water Works Association, Denver, pp. 95~117(1999).
- Craun, G. F., Bull, R. J., Clark, R. M., Doull, J., Grabow, W., Marsh, G. M., Okun, D. A., Regli, S., Sobsey, M. D., and Symons, J. M., "Balancing chemical and microbial risks of drinking water disinfection. part I. benefits and potential risks," *Water Supply: Research & Technology-Aqua*, **43**, 192~199(1994).
- Fawell, J., Robinson, D., Bull, R., Birnbaum, L., Boorman, G., Butterworth, B., Daniel, P., Galal-Gorchev, H., Hauchman, F., Julkunen, P., Klaassen, C., Krasner, S., Orme-Zavaleta, J., Rief, J., and Tardiff, R., "Disinfection by-products in drinking water: critical issues in

- health effects research,” *Environ. Health Perspect.*, **105**(1), (1997).
4. Hargette, P., Budd, G., and Cline, M., “Strategies at Charleston CPW for compliance with DBP regulations,” *Proceedings of AWWA 2004 Annual Conference*, June 13~17, Orlando, Florida(2004).
  5. Richardson, S. D., “Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water,” *Trends in Analytical Chemistry*, **22**(10), 666~684(2003).
  6. Le Cloirec, C. and Martin, G., “Evolution of amino acids in water treatment plants and the effect of chlorination on amino acids,” *Water Chlorination: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*, Jolly, R. L., Bull, R. J., Davies, W. P., Katz, S., Roberts, Jr, M. H. and Jacobs, V. A.(Eds), Vol. 5, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan(1984).
  7. Trehy, M. L., Yost, R. A., and Miles, C. J., “Amino acids as model compounds for halogenated by-products formed on chlorination of natural waters,” *Biohazards of Drinking Water Treatment*, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, pp. 133~140(1989).
  8. Barrott, L., “Chloral hydrate: formation and removal by drinking water treatment,” *J. Water Supply Research & Technology-AQUA*, **53**(6), 381~390(2004).
  9. Reckhow, D. A. and Singer, P. C., “Mechanisms of organic halide formation during fulvic acid chlorination and implications with respect to preozonation,” *Water Chlorination: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*, Jolly, R. L., Bull, R. J., Davies, W. P., Katz, S., Roberts, Jr, M. H. and Jacobs, V. A.(Eds), Vol. 5, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan(1984).
  10. Keith, L. H., Garrison, A. W., Allen, F. R., Carter, M. H., Floyd, T. L., Pope, J. D., and Thruston, Jr, A. D., “Identification of organic compounds in drinking water from thirteen US cities,” *Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water*, Keith, L. H.(Ed), Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Michigan, pp. 329~373 (1976).
  11. Miller, J. W. and Uden, P. C., “Characterization of non-volatile aqueous chlorination products of humic substances,” *Environ. Sci. Technol.*, **17**(3), 150~157(1983).
  12. 환경부, “먹는물 수질기준 및 검사 등에 관한 규칙,” 먹는물 관리법(2003).
  13. Yavich, A. A. and Masten, S. J., “Use of ozonation and FBT to control THM precursors,” *J. AWWA*, **95**(4), 159~171(2003).
  14. 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).
  15. Vel Leitner, N. K., De Laat, J., Dorè, M., and Suty, H., “The use of ClO<sub>2</sub> in drinking water treatment: formation and control of inorganic by-products(ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>),” *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).
  16. 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).
  17. 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).
  18. 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).
  19. Speth, T. F. and Miltner, R. J., “Adsorption capacity of GAC for synthetic organics,” *J. AWWA*, **90**(4), 171~174(1998).
  20. 손희중, 노재순, 배석문, 김상구, 강임석, “활성탄 공정에서의 염소 소독부산물 제거특성,” *대한환경공학회지*, **27**(7), 762~770(2005).
  21. 서인숙, 손희중, 최영익, 안옥성, 박청길, “활성탄 공정과 생물여과 공정에서 유기질소계 염소 소독부산물 제거특성,” *대한환경공학회지*, **29**(2), 184~191(2007).
  22. 한국표준협회, KS 활성탄 시험방법, KS M 1802(1998).
  23. 환경부, 수처리체의 기준과 규격 및 표시기준, 환경부 고시 제1999-173호(1999).
  24. Snoeyink, V. L., Adsorption of organic compounds, In *Water Quality and Treatment: a Handbook of Community Water Supplies*, 4th Ed., Edited by Pontius, F. W., McGraw-Hill Inc., New York, pp. 781~855(1990).
  25. US EPA Method 551.1, *Determination of Chlorination Disinfection Byproducts, Chlorinated Solvents, and Halogenated Pesticides/Herbicides in Drinking Water by Liquid-liquid Extraction and Gas Chromatography with Electron Capture Detection*, National Exposure Research Laboratory, Cincinnati, OHIO 45268(1995).
  26. 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 発表論文集, pp. 1~3(1990).
  27. 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).
28. 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).
29. Parsons, T. R., Maita, Y., and Lalli, C. M., *A Manual of Chemical and Biological Methods for Seawater Analysis*, Pergamon, New York(1984).
30. Bell, R. T., Ahlgren, G. M., and Ahlgren, I., "Estimating bacterioplankton production by the [<sup>3</sup>H]thymidine incorporation in a eutrophic Swedish Lake," *Appl. Environ. Microbiol.*, **45**, 1709~1721(1983).
31. 손희중, 박홍기, 이수애, 정은영, 정철우, "생물활성탄 공정에서 활성탄 재질에 따른 부착미생물 군집특성," 대한환경공학회지, **27**(12), 1311~1320(2005).