

생물활성탄 공정을 이용한 오존처리 부산물인 aldehyde류의 생분해 특성평가 Biodegradation Characteristics of Aldehydes using Biological Activated Carbon Process

고재현 · 손희종 † · 김영진 · 배석문 · 유평종 · 이태호*
Jae-Hyun Ko · Hee-Jong Son † · Young-Jin Kim · Seog-Moon Bae · Pyung-Jong Yoo · Tae-Ho Lee*

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소 · *부산대학교 환경공학과
Water Quality Institute, Water authority, Busan, *Department of Environmental Engineering, Busan National University

(2009년 6월 11일 접수, 2009년 10월 24일 채택)

ABSTRACT : In this study, the effects of biofilter media type (three different activated carbons and anthracite), empty bed contact time (EBCT) and temperature on the removal of four aldehyde species (formaldehyde, acetaldehyde, glyoxal and methylglyoxal) in BAC filters were investigated. Experiments were conducted at three water temperature (5, 15 and 25°C) and four EBCTs (5, 10, 15, and 20 min). The experimental results indicated that the coal based BAC retained more bacterial biomass on the surface of the activated carbon than the other BACs, and increasing EBCT or increasing water temperature also increased the four aldehyde species removal in BAC filters. To achieve above 80% of removal efficiency for four aldehyde species in a BAC filter, above 15 min EBCT at 5°C and 10 min EBCT at above 15°C were required. The kinetic analysis indicated a first-order reaction rate for the biodegradation of four aldehyde species at various water temperatures. Data obtained from the BAC filters at various temperatures were also used to evaluate pseudo first-order rate constants for four aldehyde species. The half-lives evaluated for formaldehyde, acetaldehyde, glyoxal and methylglyoxal in the coal-based BAC ranging from 0.89 to 3.19 min, from 0.75 to 3.35 min, from 2.16 to 4.72 min and from 1.49 to 3.86 min, respectively, could be used to assist water utilities in designing and operating BAC filters.

Key words : Biological Activated Carbon, Biofilter, Biodegradation, Aldehydes, Ozonated By-Product

요약 : 생물활성탄 재질별 및 안트라사이트 biofilter에서 EBCT 및 수온변화에 따른 aldehyde 4종(formaldehyde, acetaldehyde, glyoxal 및 methylglyoxal)의 생분해 특성을 조사한 결과 EBCT와 수온을 증가시킬 경우 제거율이 상승하였으며, 수온이 25°C일 때 aldehyde 4종의 제거율은 EBCT의 영향을 크게 받지 않았으나 수온이 5°C일 경우에는 EBCT의 증가가 aldehyde 4종의 제거율 상승에 큰 영향을 미쳤다. 활성탄 재질별 BAC 및 biofilter에서 aldehyde 4종의 제거능은 석탄계-BAC > 야자계-BAC > 목탄계-BAC > biofilter 순으로 조사되었다. 수온 5°C~25°C, 석탄계-BAC에서 aldehyde류 4종에 대한 생분해 속도상수(k)와 반감기(t_{1/2})를 조사한 결과, formaldehyde는 0.2175~0.7826 min⁻¹와 0.89~3.19 min, acetaldehyde는 0.2068~0.9211 min⁻¹와 0.75~3.35 min, glyoxal은 0.1468~0.3213 min⁻¹와 2.16~4.72 min, methylglyoxal은 0.1794~0.4665 min⁻¹와 1.49~3.86 min이었다. Aldehyde 4종에 대한 물질별 생분해율 평가 결과 formaldehyde ≥ acetaldehyde > methylglyoxal > glyoxal 순으로 나타났다.

주제어 : 생물활성탄, 생물여과, 생분해, 알데하이드류, 오존소독부산물

1. 서론

오존(O₃)은 높은 살균력으로 인해 염소를 대신하는 대체 소독제로서 많이 적용되고 있으며, 이러한 추세는 점점 더 증가하고 있다. 하지만 오존의 경우도 염소와 같이 소독부산물을 생성하며¹⁾, 이들의 종류는 aldehyde류와 유기산류와 같은 유기성 부산물과 브로메이트(BrO₃⁻) 같은 무기성 부산물이 있다.^{2,3)} 유기성 오존 소독부산물들은 수중의 천연유기물질(natural organic matter, NOM)과 오존이 반응하여 산화분열로부터 aldehyde류와 carboxylic acid류와 같은 극성 유

기화합물이 생성된다.^{3,4)} 오존처리에 의해 비교적 생성능이 높은 aldehyde류들로는 formaldehyde, acetaldehyde, glyoxal 및 methylglyoxal 등이 있으며,⁵⁾ formaldehyde와 acetaldehyde는 호흡기 계통에 암을 유발할 가능성이 있으며, glyoxal은 위암을 유발할 가능성이 있는 물질로 알려져 있다.⁶⁾ 또한, aldehyde류들은 생분해능이 큰 물질들이기 때문에 배·급수관망으로 유출될 경우에는 관망에서 미생물의 재성장을 유발할 가능성이 있어 질병에 대한 안전성이 문제시 될 수 있다.^{7,8)} 따라서 관망에서의 안전성 확보를 위해서는 오존처리 공정의 후단에 생물활성탄(biological activated

† Corresponding author : E-mail : menuturk@hanmail.net Tel : 051-669-4625 Fax : 051-669-4609

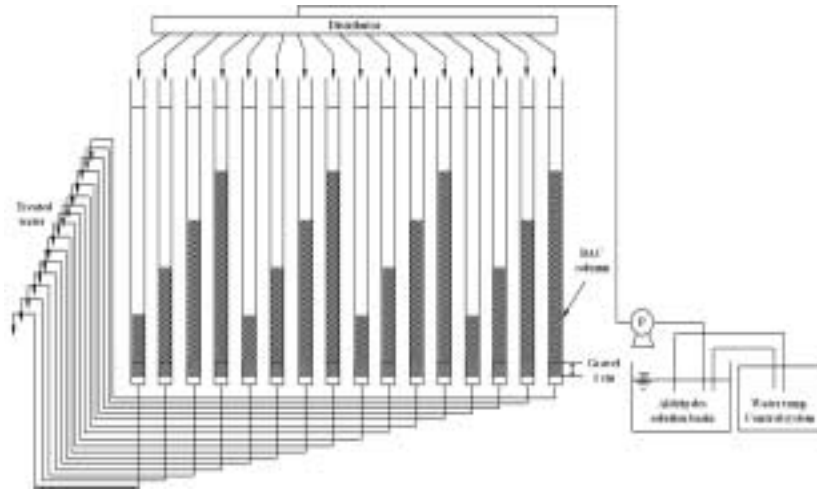


Fig. 1. Hydroxylapatite structure.

carbon, BAC)과 같은 생물학적 처리공정의 도입이 필수적이다.^{9,10)}

BAC 공정은 정수처리 공정에서 대표적인 생물학적 처리공정으로 알려져 있다.¹¹⁾ BAC 공정은 활성탄의 부착 박테리아들에 의한 유기 오염물질의 생물학적 분해가 주요 제거 메카니즘이기 때문에 부착 박테리아들의 생체량(biomass)이나 활성도(activity)에 영향을 미치는 여러 가지 인자들에 의해 제거효율에 영향을 받는다.^{11,12)} 특히 제거효율에 영향을 미치는 대표적인 인자들로는 유입수의 수온과 공탑체류시간(empty bed contact time, EBCT)이 있다.^{13,14)}

따라서 본 연구에서는 정수처리 공정중 오존처리에 의해 생성되는 aldehyde류 중 발암성을 가지며, 비교적 생성능이 높은 formaldehyde, acetaldehyde, glyoxal 및 methylglyoxal에 대해 BAC 공정에서 제거효율에 가장 많은 영향을 미치는 유입수의 수온과 EBCT 변화에 따른 aldehyde류 4종의 제거능을 평가하고자 하였으며, 또한 각 운전 조건에서 도출된 결과들을 이용하여 생물분해 동력학적인 평가를 통해 정수장의 BAC 설계 및 운전의 기초자료로 활용하고자 한다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

2.1.1. 유입수

유입수는 염소처리 공정이 배제된 고도 정수처리용 pilot-plant의 후오존 처리수에 sigma-aldrich사의 standard급 aldehyde류 4종(formaldehyde, acetaldehyde, glyoxal 및 methylglyoxal)을 투입하여 유입수에서의 각각의 농도가

50 $\mu\text{g/L}$ 가 되도록 하였다. 후오존 처리수를 유입수로 사용한 이유는 실제 정수장의 BAC 여과지 운전조건과 동일하게 만들기 위해서이며, 실험에 사용된 후오존 처리수의 특성을 Table 1에 나타내었다. 유입수의 수온은 수온조절 장치(Buchi, Recirculating chiller B-740, Swiss)를 이용하여 5 $^{\circ}\text{C}$ ~25 $^{\circ}\text{C}$ 로 조절하여 실험하였다.

2.1.2. 생물활성탄 및 biofilter 여재

본 실험에 사용된 생물활성탄들은 석탄계(coal) 재질(F400, Calgon), 야자계(coconut) 재질(1급, Samchully) 및 목탄계(wood) 재질(pica, Picabiol)이며, biofilter 여재는 안트라사이트(한국 안트라사이트)를 사용하였다. 생물활성탄 및 안트라사이트는 낙동강 원수를 정수처리하는 300 톤/일 처리규모의 pilot-plant에서 2년간 사용한 것으로 운전한 bed volume은 108,000 정도이다. 실험에 들어가기 전에 15일간 aldehyde류 4종에 대한 순응기간을 두었으며 7일 후부터 aldehyde류 4종에 대한 생분해능을 조사한 후 생분해능이 더 이상 증가하지 않는 시점에서 실험을 진행하였다. BAC 컬럼의 aldehyde류 4종에 대한 순응실험은 유입수로 사용한 후오존 처리수에 aldehyde류 4종을 각각 50 $\mu\text{g/L}$ 의 농도로 투입하여 수온 20 $^{\circ}\text{C}$, BAC 컬럼의 EBCT를 20분으로 고정하여 15일간 운전하였다. 또한, 순응실험과 병행하여 pilot-plant에서 채집한 2년간 사용한 활성탄들에 대해 aldehyde

Table 1. Characteristics of GAC influent waters

Parameter	pH	Turbidity	DOC	Temp.
	(-)	(NTU)	(mg/L)	($^{\circ}\text{C}$)
Value	6.9~7.5	0.04~0.08	1.22~1.47	5~25

류 4종에 대한 흡착능 유무를 조사하기 위해 박테리아의 신진 대사 방해물질인 sigma사의 순도 99% 이상의 sodium azide (NaN₃)를 이용하여 3일간 정도 컬럼에 공급하면서 부착세균을 불활성화시킨 후 aldehyde류 4종에 대한 흡착능을 조사한 결과 흡착능이 없는 것으로 나타났다.¹⁵⁾

2.2. 실험방법

2.2.1. BAC 공정의 운전

BAC 공정 유입수는 후오존 처리수에 4종의 aldehyde류를 50 µg/L씩 투입하여 실험기간 동안 유입된 4종의 aldehyde류의 농도는 53~64 µg/L였다. BAC 공정의 운전은 aldehyde류 4종이 함유된 희석액 조에서 각각의 농도가 50 µg/L인 aldehyde류 4종의 희석액을 정량펌프를 사용하여 48 mL/min으로 분배조(distributor)로 이송한 후 직경 20 mm인 16개의 투명 아크릴 활성탄 흡착조로 3 mL/min 씩 균등하게 분배되도록 하였다. 컬럼 내부에 활성탄을 각각 15, 30, 45, 60 mL 씩 충전하여 EBCT가 5, 10, 15, 20분이 되도록 조절하였고, BAC 컬럼은 하향류 방식으로 운전하였으며, Fig. 1에 BAC 컬럼 세트의 개략적인 모식도를 나타내었다. BAC 컬럼의 역세척은 주 1회 정도 실시하였으며, BAC 컬럼 하부로 처리수를 공급하여 활성탄 층이 50% 정도 팽창 되도록 하였으며, 공세는 실시하지 않았다.

유입수의 수온은 5°C, 15°C 및 25°C로 조절하여 실험하였으며, 수온을 조절 후 5일간 각각의 수온에 대한 순응기간을 가진 후 실험을 실시하였다.

2.2.2. Aldehyde류 4종의 분석

분석을 위해 시료채취는 각 시료마다 테프론 마개가 달린 40 mL 유리병에 aldehyde류의 생물분해를 방지하기 위해 15 mg의 CuSO₄ · 5H₂O를 첨가하였으며, 분석하기 전까지 4°C의 냉장소에서 보관하여 사용하였다.

Aldehydes류 4종의 전처리 및 분석¹⁶⁾은 *o*-(pentafluoro-benzyl)-hydroxylamine (PFBHA)으로 유도체화시킨 후 hexane으로 추출하여 GC/µECD (6890, Agilent, U.S.A.)로 분석하였으며, GC/µECD의 분석조건을 Table 2에 나타내었다.

2.2.3. BAC 및 biofilter 부착세균 생체량/활성도 측정

BAC 및 안트라사이트 biofilter에 부착된 부착세균의 생체량(biomass)은 세균이 부착된 활성탄과 안트라사이트 습중량 1 g을 건조 후 초음파 처리하여 세균을 탈리시켜 R₂A agar (Difco) 평판배지에 희석 도달하고 25°C 배양기에서 2주간 배

양하여 습중량 1 g당 colony 형성 세균수로 표시하였다.^{17,18)}

부착세균의 활성도(activity)는 3H-thymidine이 부착세균의 DNA에 흡수되는 정도로 구하였다.¹⁹⁾ 먼저 활성탄과 안트라사이트 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 µL와 1 N NaOH 2 mL를 첨가하여 100°C에서 1시간 동안 가열하여 DNA를 추출한 후 빨리 냉각한 후 3,000 rpm에서 10분간 원심분리하였다. 상등액 1 mL에 ice-cold 10% trichloroacetic acid 5 mL를 첨가하여 반응을 종료시키고 15분 정도 냉각한 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 (disintergrate per minute) 값으로부터 Parsons 등²⁰⁾에 의한 식을 이용하여 합성된 thymidine의 양을 계산하였다.²¹⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. EBCT 변화에 따른 aldehyde류 생분해 특성

유입수의 수온이 15°C일 때 aldehyde류 4종을 각각 50 µg/L의 농도로 투입하여 여러 재질의 BAC 및 biofilter에서의 EBCT 5분~20분에 대한 aldehyde류 4종에 대한 제거율을 조사한 것을 Fig. 2에 나타내었다.

다양한 재질의 BAC 및 biofilter에서 EBCT 변화에 따른 aldehyde류 4종에 대한 제거경향은 거의 유사하게 나타나고 있다. 우선 formaldehyde의 경우, 석탄계-BAC에서의 EBCT 5분~20분에 대한 제거율은 87%~100%로 나타났고,

Table 2. Analytical conditions of GC/µECD

Parameter	Condition
Column Type	DB-1701 (30 m × 0.32 mm × 0.25 µm)
Carrier gas	Nitrogen
Oven Temp.	50°C, holding for 1 min 4°C/min to 220°C 20°C/min to 250°C holding for 2min
Injector Temp.	180°C
Detector Type	electron capture detector (ECD)
Detector Temp.	280°C

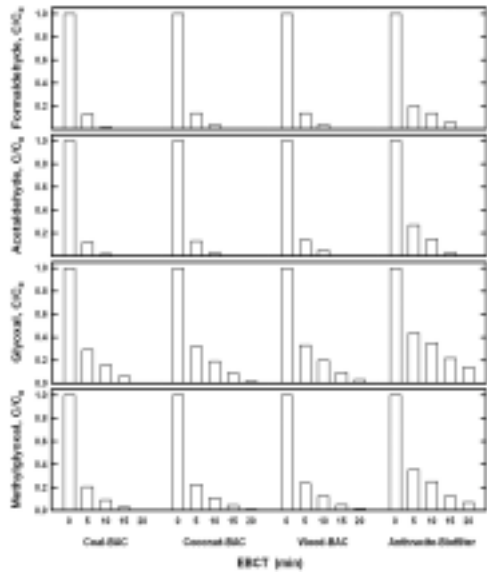


Fig. 2. Biodegradation of aldehyde 4 species according to various EBCTs and BAC materials at 15°C.

야자계-BAC, 목탄계-BAC 및 biofilter의 경우는 각각 86%~100%, 86~100% 및 80%~100%로 나타나 biofilter 보다 여러 재질의 BAC가 formaldehyde 제거율면에서 우수하게 나타났다. 또한, acetaldehyde의 경우도 석탄계, 야자계, 목탄계-BAC 및 biofilter에서의 EBCT 5분~20분에 대한 제거율의 변화는 각각 88%~100%, 87%~100%, 86%~100% 및 73%~100%로 나타나 formaldehyde와 유사한 제거경향을 나타내었다.

Glyoxal의 경우, 석탄계-, 야자계-, 목탄계-BAC 및 biofilter에서의 EBCT 5분~20분에 대한 제거율의 변화는 각각 71%~100%, 68%~98%, 67%~97% 및 57%~86%로 나타나 formaldehyde 및 acetaldehyde 보다는 생분해능이 낮은 물질로 나타났으며, 또한, methylglyoxal의 경우 석탄계, 야자계, 목탄계-BAC 및 biofilter에서의 EBCT 5분~20분에 대한 제거율의 변화는 각각 78%~100%, 78%~99%, 77%~99% 및 65%~93%로 나타났다.

실험에 사용된 aldehyde류 4종에 대한 BAC 재질별 및 biofilter에서의 생물분해능은 석탄계>야자계>목탄계>안트라사이트 순으로 조사되었으며, 이러한 결과는 BAC 재질별 및 biofilter에서의 부착세균의 생체량과 활성도의 차이에서 기인한 것으로 판단된다. 손 등¹⁷⁾은 야자계나 목탄계-BAC에 비해 석탄계-BAC에서 부착세균의 생체량과 활성도가 높은 이유를 석탄계 재질의 활성탄이 가지는 높은 유기물 흡착능과 세균들이 부착·서식하기에 좋은 500 Å 이상의 거대세공(macropore)이 많은 것에 기인한다고 보고하였다. 유

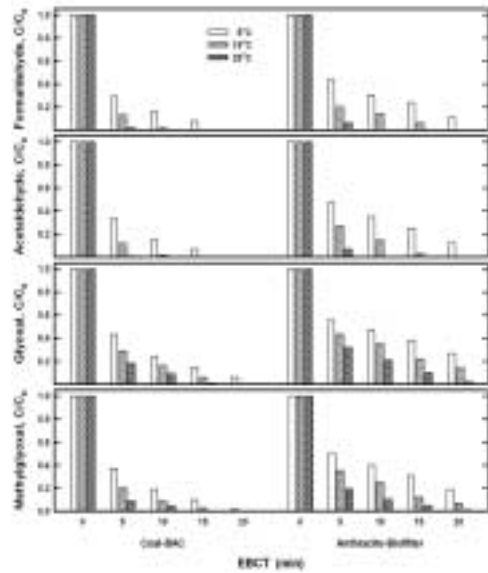


Fig. 3. Biodegradation of aldehyde 4 species according to various water temperatures and EBCTs in the coal-BAC and anthracite-biofilter.

기물 흡착능이 우수한 활성탄은 유기물 흡착능이 낮은 활성탄 보다 상대적으로 부착세균이 기질로 이용하는 유기탄소원의 공급이 뛰어나다는 것을 의미한다.

또한, 다공성 재질의 활성탄을 이용하는 BAC 공정과 다공성 재질이 아닌 안트라사이트를 이용하는 biofilter 공정에서의 생분해 메카니즘의 차이는 biofilter의 경우, 여재 표면에 세균이 부착되어 수류의 흐름에 따라 전달되는 유기 탄소원을 직접 제거하는 메카니즘을 가지는 반면, 활성탄과 같은 다공성 여재의 경우 표면뿐만 아니라 공극(pore) 내에 부착세균들이 많이 서식하기 때문에 직접적인 생분해 메카니즘 뿐만 아니라 세공의 흡착력에 의해 세공에 흡착된 유기 탄소원을 서서히 분해시키는 간접적인 생분해 메카니즘도 가진다. 따라서 BAC 공정과 biofilter 공정과의 제거율 차이는 이러한 메카니즘 차이에 의해 기인된 것이다.

3.2. 수온 변화에 따른 aldehyde류 생분해 특성

Fig. 2에 나타난 실험결과에서 실험에 사용된 aldehyde류 4종에 대해 가장 우수한 생물분해능을 나타낸 석탄계-BAC와 직접적인 생물분해 메카니즘을 이용하는 biofilter를 이용하여 유입수의 수온변화에 따른 다양한 EBCT에서의 aldehyde류 4종에 대한 생물분해능을 조사한 것을 Fig. 3에 나타내었다.

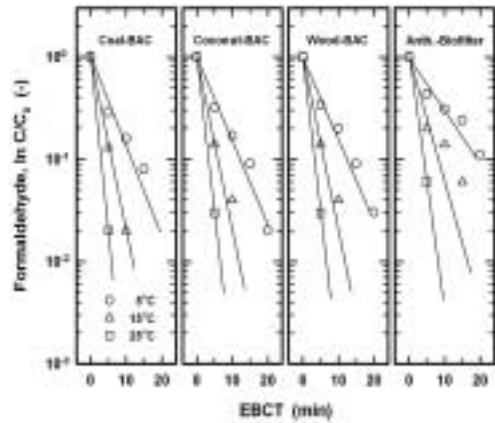
실험에 사용된 aldehyde류 4종 모두 석탄계-BAC 및 biofilter에서 유입수의 수온 상승에 따라 각각의 EBCT에서의 제거율이 급격히 증가하는 것으로 나타났으며,

formaldehyde의 경우는 수온이 5℃일 때 석탄계-BAC에서 EBCT가 5분, 10분, 15분 및 20분일 때의 생분해율이 각각 71%, 84%, 92% 및 100%로 나타나 90% 이상의 formaldehyde를 생분해시키기 위해서는 15분 이상의 EBCT가 필요한 것으로 나타났고, biofilter의 경우는 EBCT가 5분, 10분, 15분 및 20분일 때의 생분해율이 각각 57%, 69%, 76% 및 89%로 BAC 공정 보다 낮은 제거율을 보였다. 또한, 유입수의 수온을 15℃와 25℃로 상승시켰을 경우 석탄계-BAC와 biofilter에서 EBCT 5분~20분일 때 formaldehyde 생분해율은 15℃의 경우 각각 87%~100% 및 80%~100%로 나타났으며, 25℃의 경우는 각각 98%~100% 및 94%~100%로 나타났다. 또한, acetaldehyde의 경우도 formaldehyde와 거의 유사한 제거율을 나타내었다.

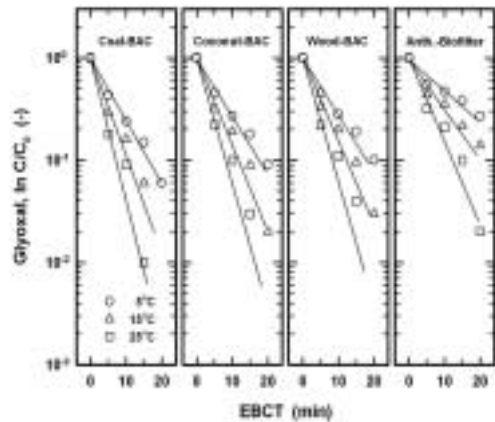
Glyoxal의 경우는 수온이 5℃일 때 석탄계-BAC와 biofilter에서 EBCT가 5분~20분일 때의 생분해율은 각각 57%~94% 및 45%~73%로 나타났고, 수온을 15℃와 25℃로 증가시킨 경우는 석탄계-BAC와 biofilter에서 EBCT 5분~20분일 때 glyoxal 생분해율은 15℃의 경우 각각 71%~100% 및 57%~86%로 나타났으며, 25℃의 경우는 각각 82%~100% 및 68%~98%로 나타났다.

또한, methylglyoxal의 경우는 수온이 5℃일 때 석탄계-BAC와 biofilter에서 EBCT가 5분~20분일 때의 생분해율은 각각 63%~98%와 50%~81%로 나타났으며, 수온을 15℃와 25℃로 증가시킨 경우는 석탄계-BAC와 biofilter에서 EBCT 5분~20분일 때 methylglyoxal 생분해율은 15℃의 경우 각각 79%~100% 및 65%~93%로 나타났으며, 25℃의 경우는 각각 91%~100% 및 81%~99%로 나타났다. 실험에 사용된 aldehyde류 4종의 경우, 수온이 낮고, EBCT가 짧을 수록 석탄계-BAC와 biofilter와의 생분해율의 차이가 많았고, 수온이 높고 EBCT가 길수록 석탄계-BAC와 biofilter와의 생분해율의 차이는 줄어드는 경향을 나타내었다.

BAC와 biofilter 공정에서의 haloacetonitrile류 및 chloral hydrate 제거특성을 조사한 서 등²²⁾과 배 등²³⁾은 biofilter 공정에서는 수온 저하시 BAC 공정 보다 생분해율의 저하가 급격히 나타나며, 이는 biofilter 공정의 경우 여재인 안트라사이트 표면에만 부착세균의 군집이 형성되어 있기



(a) formaldehyde



(b) glyoxal

Fig. 4. Pseudo-first-order reaction plot of formaldehyde and glyoxal for various water temperature in the BAC filters and anthracite-biofilter.

때문이며, BAC 공정은 여재인 활성탄 표면뿐만 아니라 활성탄이 가지는 다양한 세공(pore)에도 많은 세균군집이 형성되어 있기 때문에 세공 내의 세균군집은 여재 표면에 서식하는 세균군집 보다 유입수의 수온 저하에 훨씬 강한 내성을 나타내어 biofilter에서 수온 저하시 효율저하는 부착세균의 활성도(activity) 저하가 주원인으로 보고하였다.

3.3. Aldehyde류 4종의 생분해 동력학 평가

손 등의 연구²⁵⁾에 의하면 Fig. 4와 같이 속도 모델식에서 $\ln(C/C_0)$ vs. time이 직선식으로 나타날 경우 pseudo-first

Table 3. Biomass and activity of attached bacteria in the various BAC and anthracite-biofilter

Water temp.	Coal-BAC		Coconut-BAC		Wood-BAC		Anthracite-Biofilter	
	Biomass (CFU/g)	Activity (mgC/m ³ · hr)	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℃	1.9×10 ⁷	1.89	1.6×10 ⁷	1.51	1.6×10 ⁷	1.44	3.9×10 ⁶	1.01
25℃	2.6×10 ⁷	2.91	2.3×10 ⁷	2.49	2.1×10 ⁷	2.35	7.5×10 ⁶	1.98

order rate로 표현 가능하다고 보고하였다. 따라서 Fig. 4에서 도출된 BAC 및 biofilter 공정에서 각각의 EBCT에서 유입수 수온변화에 따른 aldehyde류 4종의 생물분해율을 이용하여 각각의 조건에서의 생물분해 속도상수(reaction rate constant, k)를 식 (1)로 구하였다.

$$C/C_0 = \exp(-k \cdot t) \quad (1)$$

여기서 절편값은 C (반응시간 후 농도)와 C₀ (초기농도)가 같을 때(C=C₀)의 값이므로 1이며, k는 생물분해 속도상수, t는 반응시간(EBCT)이다. 식 (1)을 이용하여 여러 조건에서 도출된 결과를 회귀분석하여 생물분해 속도상수 k를 구하였다. 또한, aldehyde류 4종의 50% 제거시점인 반감기(half-life, t_{1/2})를 식 (2)로 구하였다.

$$t_{1/2} = 0.693 / k \quad (2)$$

Table 4에 활성탄 재질별 BAC 및 biofilter 공정의 운전 조건별 k와 t_{1/2}을 나타내었다. 수온이 5℃~25℃일 때 formaldehyde에 대한 k 및 t_{1/2}에 대한 평가에서 석탄계-BAC 공정에서의 k는 0.2175~0.7826 min⁻¹으로 나타나 수온이 5℃에서 25℃로 증가하면 k는 3.6배 정도 증가하여 t_{1/2}는 3.19 min에서 0.89 min으로 감소하였다. 야자계와 목탄계-BAC 및 biofilter 공정의 경우도 유입수의 수온 상승에 따라 k가 증가하여 t_{1/2}가 줄어드는 것으로 나타났다. 또한, 재질별 비교에서는 석탄계-BAC가 야자계와 목탄계-BAC 보다 1.1~1.2배 정도 큰 k를 나타내었고, biofilter의 경우는 k가 0.1189~0.5641 min⁻¹과 t_{1/2}이 5.83~1.23 min으로 조

사되어 석탄계-BAC가 biofilter 보다 1.4~1.8배 정도 큰 k 값을 가지는 것으로 조사되었다.

Acetaldehyde의 경우는 석탄계-BAC에서의 k는 0.2068~0.9211 min⁻¹으로 나타나 수온이 5℃에서 25℃로 증가하면 k는 4.5배 정도 증가하여 t_{1/2}는 3.35 min에서 0.75 min으로 감소하였다. 야자계와 목탄계-BAC 및 biofilter의 경우도 유입수의 수온 상승에 따라 k값의 증가로 t_{1/2}가 감소하였으며 또한, 재질별 비교에서는 석탄계-BAC가 야자계와 목탄계-BAC 보다 1.1~1.3배 정도 큰 k값을 나타내었고, biofilter 보다는 1.7~1.9배 정도 큰 k값을 가지는 것으로 조사되었다.

Glyoxal의 경우는 석탄계-BAC에서의 k는 0.1468~0.3213 min⁻¹으로 나타나 수온이 5℃에서 25℃로 증가하면 k는 2.2배 정도 증가하여 t_{1/2}는 4.72 min에서 2.16 min으로 감소하였다. 야자계와 목탄계-BAC 및 biofilter의 경우도 유입수의 수온 상승에 따라 k값의 증가로 t_{1/2}이 감소하였고, 또한, 석탄계-BAC가 야자계와 목탄계-BAC 보다 1.1~1.2배 정도 큰 k값 나타내었고, biofilter 보다는 1.7~2.1배 정도 큰 k값을 나타내었다.

Methylglyoxal에 대한 k 및 t_{1/2}에 대한 평가에서 석탄계-BAC에서의 5℃~25℃일 때 k값은 0.1794~0.4665 min⁻¹으로 나타나 수온이 5℃에서 25℃로 증가하면 k값은 2.6배 정도 증가하여 t_{1/2}은 3.89 min에서 1.49 min으로 감소하였다. 야자계와 목탄계-BAC 및 biofilter의 경우도 유입수의 수온 상승에 따라 k값이 증가하여 t_{1/2}이 감소하였다. 또한, 재질별 비교에서는 석탄계-BAC가 야자계와 목탄계-BAC 보다 1.1~1.2배 정도 큰 k값을 나타내었고, biofilter의 경우는 k값이 0.0886~0.2970 min⁻¹과 t_{1/2}이 7.82~2.33 min으로 조사되어 석탄계-BAC가 biofilter 보다 1.6~2.0배 정도 큰 k값을 가지는 것으로 조사되었다.

Table 4. Pseudo-first-order reaction rate constants (k), half-lives (t_{1/2}) for aldehyde 4 species biodegradation at various water temperatures and BAC materials

Condition	Water temp. (°C)	Formaldehyde		Acetaldehyde		Glyoxal		Methylglyoxal	
		k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
Coal-BAC	5	0.2175	3.19	0.2068	3.35	0.1468	4.72	0.1794	3.86
	15	0.4070	1.70	0.4220	1.64	0.2206	3.14	0.2975	2.33
	25	0.7826	0.89	0.9211	0.75	0.3213	2.16	0.4665	1.49
Coconut-BAC	5	0.2004	3.46	0.1883	3.68	0.1323	5.24	0.1637	4.23
	15	0.3857	1.80	0.4032	1.72	0.1950	3.56	0.2733	2.54
	25	0.7017	0.99	0.7826	0.89	0.2828	2.45	0.4091	1.69
Wood-BAC	5	0.1856	3.73	0.1945	3.56	0.1285	5.39	0.1634	4.24
	15	0.3857	1.80	0.3819	1.81	0.1877	3.69	0.2609	2.66
	25	0.7017	0.99	0.7017	0.99	0.2779	2.49	0.3990	1.74
Anth.-Biofilter	5	0.1189	5.83	0.1081	6.41	0.0692	10.01	0.0886	7.82
	15	0.2783	2.49	0.2369	2.93	0.1124	6.17	0.1616	4.29
	25	0.5641	1.23	0.5338	1.30	0.1882	3.68	0.2970	2.33

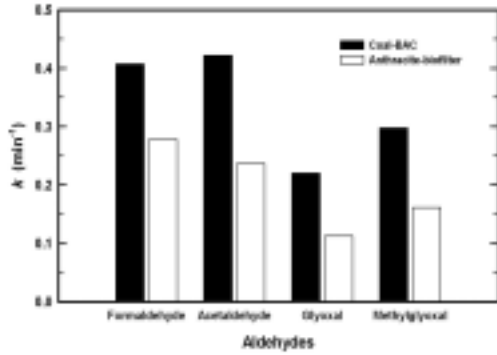


Fig. 5. Pseudo-first-order reaction rate constants (k) of aldehydes 4 species for 15°C in the coal-based BAC filter and anthracite-biofilter.

석탄계-BAC와 biofilter에서 수온이 15°C일 때의 생분해 속도상수 (k)를 실험에 사용된 aldehyde 4종에 대해 비교한 것을 Fig. 5에 나타내었다. 가장 빠른 생분해율을 나타내는 물질은 formaldehyde와 acetaldehyde로 거의 비슷한 k값을 나타내었고, 다음으로 methylglyoxal, glyoxal 순으로 조사되어 알데히드 4종 중 glyoxal이 가장 느린 생분해율을 나타내는 것으로 조사되었다. 이와 같은 경향은 이전의 연구^{1,5,26)}와 유사한 결과이며, Melin과 Ødegaard의 연구¹³⁾에서 도출된 생분해 속도상수 (k)들도 formaldehyde가 0.39 min⁻¹, glyoxal이 0.21 min⁻¹로 보고하고 있어 본 연구와 유사한 결과를 나타내었다.

4. 결론

생물활성탄(BAC) 재질별 및 안트라사이트 biofilter에서 EBCT 및 수온 변화에 따른 aldehyde 4종(formaldehyde, acetaldehyde, glyoxal 및 methylglyoxal)의 생분해 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. EBCT와 수온을 증가시킬 경우 formaldehyde, acetaldehyde, glyoxal 및 methylglyoxal의 제거율이 상승하였으며, 수온이 25°C 정도로 높을 경우 formaldehyde, acetaldehyde, glyoxal 및 methylglyoxal의 제거능은 EBCT의 영향을 크게 받지 않았다. 하지만 수온이 5°C 정도로 낮을 경우는 EBCT의 증가가 aldehyde 4종의 제거율에 큰 영향을 미쳤다.
2. 활성탄 재질별 BAC 및 안트라사이트 biofilter에서 aldehyde 4종의 제거는 석탄계-BAC에서의 생분해 능력이 가장 높았고, 다음으로 야자계-BAC, 목탄계-

BAC, biofilter 순으로 조사되었다.

3. 수온 5°C~25°C, 석탄계-BAC에서 aldehyde류 4종에 대한 생분해 속도상수(k)와 반감기(t_{1/2})를 조사한 결과, formaldehyde는 0.2175~0.7826 min⁻¹와 0.89~3.19 min, acetaldehyde는 0.2068~0.9211 min⁻¹와 0.75~3.35 min, glyoxal은 0.1468~0.3213 min⁻¹와 2.16~4.72 min, methylglyoxal은 0.1794~0.4665 min⁻¹와 1.49~3.86 min이었다.
4. 석탄계-BAC와 biofilter에서 aldehyde 4종에 대한 물질별 생분해능 조사결과 formaldehyde ≥ acetaldehyde > methylglyoxal > glyoxal 순으로 나타났다.

KSEE

참고문헌

1. Krasner, S. W., Scilimenti, M. J., and Coffy, B. M., "Testing biologically active filters for removing aldehydes formed during ozonation," *J. AWWA*, **85**(5), 62~71(1993).
2. Haag, W. R., and Hoigne, J., "Ozonation of bromide containing waters: kinetics of formation of hypobromous acid and bromate," *Environ. Sci. Technol.* **17**, 261~267(1983).
3. Andrews, S. A., and Huck, P. M., "Using fractionated natural organic matter to quantitate organic byproducts of ozonation," *Ozone Sci. Eng.*, **16**(1), 1~12(1994).
4. Miltner, R. J., Shukairy, H. M., and Summers, R. S., "Disinfection by-product formation and control by ozonation and biotreatment," *J. AWWA*, **84**(11), 53~62(1992).
5. Weinberg, H. S., Glaze, W. H., Krasner, S. W., and Scilimenti, M. J., "Formation and removal of aldehydes in plants that use ozonation," *J. AWWA*, **85**(5), 72~85(1993).
6. Paode, R. D., Amy, G. L., Krasner, S. W., Summers, R. S., and Rice, E. W., "Predicting the formation of aldehydes and BOM," *J. AWWA*, **89**(6), 79~93(1997).
7. 손희중, 정철우, 최영익, 배상대, "오존처리에 의한 BDOC_{rapid}와 BDOC_{slow} 생성 특성," *대한환경공학회지*, **28**(12), 1274~1279 (2006).
8. Schechter, D. S., and Singer, P. C., "Formation of aldehydes during ozonation," *Ozone Sci. Eng.*, **17**, 53~69(1995).
9. Janssens, J. G., Meheus, J., and Diricx, J., "Ozone enhanced biological activated carbon filtration and its effect on organic matter removal, and in particular on AOC reduction," *Water Sci.*

- Technol.*, **37**, 1055~1068(1984).
10. Price, M. L., Bailey, R. W., Enos, A. K., Hook, M., and Hermanowicz, S. W., "Evaluation of ozone/biological treatment for disinfection byproducts control and biologically stable water," *Ozone Sci. Eng.*, **15**, 95~130(1993).
 11. 손희중, 유수진, 노재순, 유평중, "정수처리에서의 생물활성탄 공정," *대한환경공학회지*, **31**(4), 308~323(2009).
 12. Liu, X., Huck, P. M., and Slawson, R. M., "Factors affecting drinking water biofiltration," *J. AWWA*, **93**(12), 90~101(2001).
 13. Melin, E. S., and Ødegaard, H., "The effect of biofilter loading rate on the removal of organic ozonation by-products," *Water Res.*, **34**(18), 4464~4476(2000).
 14. Digiano, F. A., Singer, P. C., Parameswar, C., and Lecourt, T. D., "Biodegradation kinetics of ozonated NOM and aldehydes," *J. AWWA*, **93**(8), 92~103(2001).
 15. Elhadi, S. L. N., Huck, P. M., and Slawson, R. M., "Impact of biomass concentrations on the removal of earthy/musty odors from drinking water by biological filters," *Proceedings of 2004 AWWA Annual Conference*, June 13~17, Orlando, Florida, (2004).
 16. Yamada, H., and Somiya, I., "The determination of carbonyl compounds in ozonated water by the PFBHA method," *Ozone Sci. Eng.*, **11**, 127~141(1989).
 17. 손희중, 박홍기, 이수애, 정은영, 정철우, "생물활성탄 공정에서 활성탄 재질에 따른 부착미생물 군집특성," *대한환경공학회지*, **27**(12), 1311~1320(2005).
 18. 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).
 19. 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).
 20. Parsons, T. R., Maita, Y., and Lalli, C. M., *A Manual of Chemical and Biological Methods for Seawater Analysis*, Pergamon, New York, (1984).
 21. 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).
 22. 서인숙, 손희중, 최영익, 안옥성, 박정길, "활성탄과 생물여과 공정에서의 유기질소계 염소 소독부산물 제거 특성," *대한환경공학회지*, **29**(2), 184~191(2007).
 23. 배상대, 손희중, 정철우, "활성탄과 생물여과 공정에서의 chloral hydrate 제거 특성," *대한환경공학회지*, **30**(2), 218~224 (2008).
 24. 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).
 25. 손희중, 유수진, 유평중, 정철우, "BAC 공정에서 EBCT와 수온에 따른 HAA 제거 특성," *대한환경공학회지*, **30**(12), 1255~1261 (2008).
 26. Griffini, O., Bao, M. L., Barbieri, K., Burrini, D., Santianni, D., and Pantani, F., "Formation and removal of biodegradable ozonation by-products during ozonation-biofiltration treatment: pilot-scale evaluation," *Ozone Sci. Eng.*, **21**, 79~98(1999)