

## 정수처리용 생물활성탄 공정에서 Halonitromethanes (HNMs)의 생물분해 동력학 평가 : EBCT 및 수온의 영향

### Evaluation of Biodegradation Kinetic in Biological Activated Carbon (BAC) Process for Drinking Waste Treatment : Effects of EBCT and Water Temperature

손희종<sup>†</sup> · 강소원\* · 염훈식 · 류동춘 · 조만기\*\*

Hee-Jong Son<sup>†</sup> · So-Won Kang\* · Hoon-Sik Yoom · Dong-Choon Ryu · Man-Gi Cho\*\*

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소

\*프리드리히-알렉산더대학교 생명화학공학과 · \*\*동서대학교 글로벌 생명공학과

Water Quality Institute, Water authority, Busan

\*Department of Bio-chemical Engineering, Friedrich-Alexander University

\*\*Department of Global Biotechnology, Dong-Seo University

(Received June 18, 2015; Revised July 23, 2015; Accepted July 29, 2015)

**Abstract :** In this study, the effects of empty bed contact time (EBCT) and water temperature on the biodegradation of 9 halonitromethanes (HNMs) in biological activated carbon (BAC) process were investigated. Experiments were conducted at three water temperatures (10°C, 15°C and 25°C) and three EBCTs (5, 10 and 15 min). Increasing EBCT and water temperature increased the biodegradation efficiency of HNMs in BAC column. Dibromochloronitromethane (DBCNM) and tribromonitromethane (TBNM) showed the highest biodegradation efficiency, but chloronitromethane (CNM) and dichloronitromethane (DCNM) were the lowest. The kinetic analysis suggested a pseudo-first-order reaction model for biodegradation of 7 HNMs at various water temperatures and EBCTs. The pseudo-first-order biodegradation rate constants ( $k_{bio}$ ) of 7 HNMs ranged from 0.0797~0.7657 min<sup>-1</sup> at 10°C to 0.1245~1.8421 min<sup>-1</sup> at 25°C. By increasing the water temperature from 10°C to 25°C, the biodegradation rate constants ( $k_{bio}$ ) were increased 1.6~2.4 times.

**Key Words :** Halonitromethanes (HNMs), Biological Activated Carbon (BAC) Process, Biodegradation, Water Temperature, Empty Bed Contact Time (EBCT)

**요약 :** 생물활성탄(BAC) 공정에서의 공탑 체류시간(EBCT) 및 수온의 변화에 따른 9종의 halonitromethanes (HNMs)류들의 생물분해 특성을 평가하였다. 수온 10°C와 25°C에서 EBCT를 5분~15분까지 변화시켜 실험하였다. 생물활성탄 공정에서 HNMs류 9종의 생물분해율은 EBCT와 수온에 따라 큰 영향을 받았으며 EBCT와 수온이 증가할수록 생물분해율이 증가하였으며, HNMs류들의 종류에 따른 생물활성탄 공정에서의 생물분해율은 DBCNM과 TBNM이 가장 높았고, CNM과 DCNM이 가장 낮았다. DBCNM과 TBNM을 제외한 HNMs류 7종에 대해 BAC 공정에서의 생물분해 속도상수( $k_{bio}$ )는 수온이 10°C에서 25°C로 상승하였을 경우, 0.0797~0.7657 min<sup>-1</sup>에서 0.1245~1.8421 min<sup>-1</sup>로 증가하여 1.6~2.4배 정도 증가하였다.

**주제어 :** 할로니트로메탄류, 생물활성탄 공정, 생물분해, 수온, 공탑체류시간

## 1. 서론

정수처리 공정에서 소독공정은 다양한 병원성 미생물들로부터 안전성을 확보하는 매우 중요한 공정이다. 정수처리에서 사용되는 소독제들은 염소, 이산화염소, 클로라민 및 오존 등 매우 다양하며, 특히 염소, 이산화염소, 클로라민과 같은 염소계 소독제들은 정수처리시 비교적 낮은 생산단가와 수중에서의 긴 잔류성으로 인해 가장 많이 사용되고 있다. 이들 소독제들은 수중에 잔존하는 유기물질들과 반응하여 발암성 및 돌연변이성을 가지는 600여 종의 소독부산물들을 생성시키는 것으로 알려져 있으나,<sup>1,2)</sup> 법적으로 규제를 받는 물질들은 극히 일부이다.<sup>2)</sup> 최근에는 법적 규제대상이 아닌 염소 소독부산물들 중 높은 독성을 나타내며, 수돗물에서의 검출빈도가 높은 halonitromethane류

(HNMs)에 대한 관심이 증가되고 있다.<sup>3)</sup> 이들 HNMs는 chloronitromethane (CNM), dichloronitromethane (DCNM), bromonitromethane (BNM), trichloronitromethane (TCNM), bromochloronitromethane (BCNM), bromodichloronitromethane (BDCNM), dibromonitromethane (DBNM), dibromochloronitromethane (DBCNM) 및 tribromonitromethane (TBNM)으로 총 9종이며, 이들 중에서 chloropicrin (trichloronitromethane, TCNM)의 경우는 다른 8종에 비해 잘 알려져 있으며, 비교적 검출빈도가 높은 물질이다.<sup>4)</sup> 또한, 최근에는 브롬계 HNMs가 가지는 세포독성(cytotoxicity)과 유전독성(genotoxicity)으로 인해 이들에 대한 관심이 증가하고 있다.<sup>5,6)</sup>

이들은 수돗물, 하수 및 수영장 물 등에서 검출되며,<sup>7-9)</sup> 특히 수돗물에서 검출되는 HNMs의 농도는 일반적으로 trihalomethanes (THMs) 농도의 3~4%로 알려져 있으며,<sup>10)</sup> 대부분

<sup>†</sup> Corresponding author E-mail: menuturk@hanmail.net Tel: 051-669-4788 Fax: 051-669-4669

이 1 µg/L 이하이지만 몇몇 연구결과에서는 5 µg/L에 육박하는 것으로 보고하고 있다.<sup>11-13)</sup> 또한, 염소처리 공정의 전단에 오존처리 또는 UV처리 공정을 운전할 경우 HNMs 생성농도가 증가하는 것으로 알려져 있다.<sup>7,14,15)</sup> HNMs의 전구물질들은 질산염이나 아질산염,<sup>16)</sup> 1차 아민류,<sup>17)</sup> 조류 유래유기물질(algal organic matter)<sup>18)</sup> 및 천연유기물질(natural organic matter, NOM)<sup>19)</sup> 등이 있으며, NOM의 경우는 친수성 NOM이 소수성 NOM에 비하여 월등히 높은 생성능을 가지는 것으로 보고되었다.<sup>19)</sup>

정수처리와 관련하여 현재 보고되고 있는 HNMs류들에 대한 연구결과들은 상수 원수, 정수처리 공정 또는 최종 처리수에서의 HNMs 생성에 관한 연구결과들이 대부분을 차지하며<sup>20-22)</sup> HNMs류 제거에 관해 자외선 또는 감마선과 같은 산화공정을 이용한 결과는 일부 보고<sup>23,24)</sup>되고 있다.

정수처리 공정 중 생물활성탄(biological activated carbon, BAC) 공정은 수중에 잔존하는 미량유해물질 제거에 효과적으로 알려져 있으며,<sup>25,26)</sup> 특히 haloacetic acids (HAAs) 및 halonitriles (HANs)와 같은 염소 소독부산물들의 제거에 효과적이다.<sup>27,28)</sup> BAC 공정은 활성탄의 거칠고 불균일한 다공성 표면에 형성된 활성 생물막(biofilm)에 의한 수중의 유기성 오염물질의 생물학적 제거능을 극대화시킨 공정으로 국내·외의 대규모 정수장들에 도입되어 운전되고 있다.<sup>29)</sup>

본 연구에서는 BAC 공정의 효율에 가장 큰 영향을 미치는 유입수의 수온과 공탑체류시간(empty bed contact time, EBCT)의 변화에 따른 9종의 HNMs류 들의 생물분해 제거 특성을 조사하였다. 또한, 각 운전 조건에서 도출된 결과들을 이용하여 동력학적인 평가를 통해 정수장의 BAC 공정 설계 및 운전의 기초자료로 활용하고자 하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. HNMs 및 유입수 성상

실험에 사용된 9종의 halonitromethanes (HNMs)들은 chloronitromethane (CH<sub>2</sub>ClNO<sub>2</sub>), dichloronitromethane (CHCl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>), bromonitromethane (CH<sub>2</sub>BrNO<sub>2</sub>), bromochloronitromethane (CHBrClNO<sub>2</sub>), bromodichloronitromethane (CBrCl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>), dibromonitromethane (CHBr<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>), dibromochloronitromethane (CBr<sub>2</sub>ClNO<sub>2</sub>), tribromonitromethane (CBr<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>) 및 trichloronitromethane (CCl<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)으로 Cansyn사(Canada) 및 Wako chemical (Japan)의 제품을 사용하였다.

9종의 HNMs에 대한 물리화학적인 특성을 Table 1에 나타내었다. 유입수는 고도 정수처리용 pilot-plant의 후오존 처리수에 HNMs 9종을 투입하여 biofilter와 BAC 컬럼으로 유입되는 HNMs 각각의 농도가 10 µg/L가 되도록 하였다. 후오존 처리수를 유입수로 사용한 이유는 실제 정수장에서의 BAC 여과지와 동일한 운전조건을 위해서이며, 실험에 사용된 유입수(후오존 처리수)의 특성을 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Physico-chemical properties of 9 HNMs

Compound	Abbreviation	CAS No.	Formula	M.W.	Boiling point (°C)
Chloronitromethane	CNM	1794-84-9	CH <sub>2</sub> ClNO <sub>2</sub>	95.5	122.5 <sup>a)</sup>
Dichloronitromethane	DCNM	7119-89-3	CHCl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	129.9	107 <sup>a)</sup>
Bromonitromethane	BNM	563-70-2	CH <sub>2</sub> BrNO <sub>2</sub>	139.9	146~148 <sup>a)</sup>
Trichloronitromethane	TCNM	76-06-2	CCl <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	164.4	112 <sup>a)</sup>
Bromochloronitromethane	BCNM	13551-25-8	CHBrClNO <sub>2</sub>	174.4	-
Bromodichloronitromethane	BDCNM	918-01-4	CBrCl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	208.8	115.5 <sup>a)</sup>
Dibromonitromethane	DBNM	598-91-4	CHBr <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	218.8	152.7 <sup>a)</sup>
Dibromochloronitromethane	DBCNM	1184-89-0	CBr <sub>2</sub> ClNO <sub>2</sub>	253.3	-
Tribromonitromethane	TBNM	464-10-8	CBr <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	297.7	156 <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Values from <http://en.wikipedia.org>

Table 2. Characteristics of influent waters during experimental period

	pH	Turbidity	DOC	Temp
	(-)	(NTU)	(mg/L)	(°C)
Influent water	7.0~7.7	0.03~0.04	1.15~1.32	10~25

### 2.2. BAC 및 biofilter 성상 및 운전

본 실험에 사용된 BAC 및 biofilter는 석탄계 재질의 활성탄(F400, Calgon, USA) 및 안트라사이트(한국 안트라사이트)로 입경은 8~30 mesh로 낙동강 원수를 정수처리하는 1일 300톤 처리규모의 pilot-plant에서 대략 3년 정도 사용된 것으로 운전한 bed volume은 165,000 정도이다.

BAC와 biofilter의 여재로 사용된 3년 정도 사용한 석탄계 재질의 활성탄과 안트라사이트의 부착 박테리아의 생체량(biomass)과 활성도(activity)를 측정된 것을 Table 3에 나타내었다. 수온을 20°C로 조절하여 7일간 순응시킨 후 측정된 결과이며, 측정결과를 보면 활성탄(BAC)의 경우가 안트라사이트(biofilter)에 비해 생체량은 25배, 활성도는 1.5배 정도 높게 나타나 활성탄과 안트라사이트에서의 부착 박테리아 생체량과 활성도에 많은 차이가 있음을 알 수 있다.

BAC 및 biofilter 컬럼의 운전은 후오존 처리수에 9종의 HNMs류들을 각각 10 µg/L의 농도로 80 L 용량의 희석액조에 투입하여 정량펌프(MASTER Flex<sup>®</sup> L/S, Cole-Parmer, USA)를 사용하여 희석액조에서 18 mL/min으로 분배조(distributor)로 이송한 후 6개의 투명 아크릴 컬럼(직경 2 cm, 길이 20 cm)으로 3 mL/min씩 균등하게 분배되도록 하였다.

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

BAC		Biofilter	
Biomass (CFU/g)	Activity (mg·C/m <sup>3</sup> ·h)	Biomass (CFU/g)	Activity (mg·C/m <sup>3</sup> ·h)
1.4 × 10 <sup>8</sup>	3.02	5.5 × 10 <sup>6</sup>	1.95

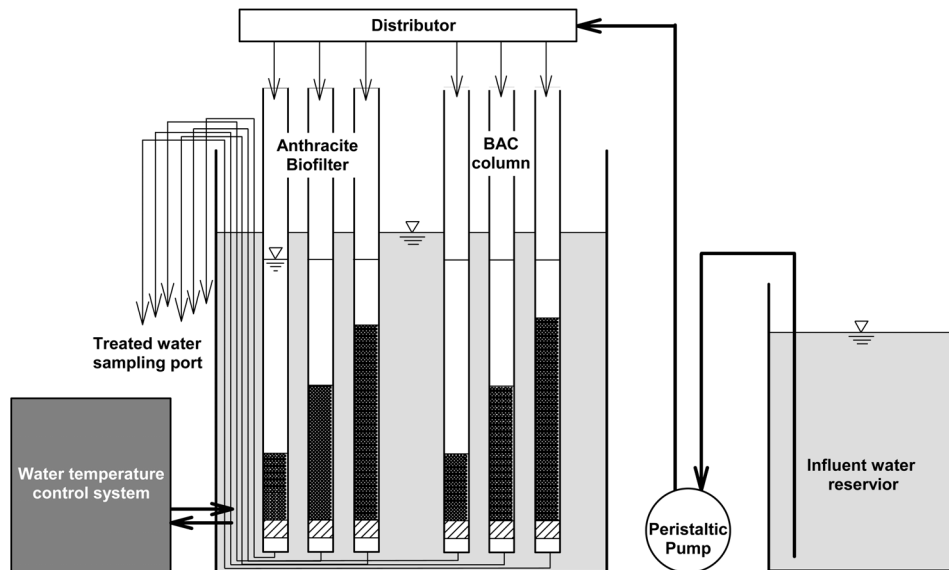


Fig. 1. Schematic diagram of BAC and biofilter columns.

컬럼 내 활성탄을 각각 15, 30, 45 mL 씩 충전하여 EBCT가 5, 10, 15분이 되도록 조절하였고, 6개의 컬럼들은 하향류 방식으로 운전하였으며, Fig. 1에 시스템의 개략도를 나타내었다. 역세척은 주 1회 정도 실시하였고, 역세척 방법은 각각의 컬럼 하부로 처리수를 공급하여 활성탄 층이 50% 정도 팽창되도록 하였으며, 공세는 실시하지 않았다. 컬럼 내부의 수온은 수온조절 장치(Buchi, Recirculating chiller B-740, Swiss)를 이용하여 Fig. 1과 같이 수온을 10°C, 15°C 및 25°C로 조절하였고, 수온을 조절 후 7일간은 변화된 수온에 대한 순응기간을 가진 후 실험을 실시하였다.

### 2.3. 회분식 생물분해 실험

9종의 HNMs의 생물분해능 테스트를 위해 300 mL 용량의 BOD병을 이용하여 회분식 실험을 수행하였다. 각각의 HNMs 9종을 초순수를 이용하여 25 µg/L의 농도로 200 mL 씩 조제한 각각의 BOD병 9개에 영양염 cocktail을 투입하여 종속영양성 박테리아의 성장에 필요한 영양염류를 보충하였다.<sup>30)</sup> 종속영양성 박테리아의 식종은 BAC 컬럼의 상층부에서 채집한 생물활성탄 1 g(습중량)을 생리식염수 20 mL에 투입하고 초음파 처리하여 부착 박테리아들을 탈리<sup>31)</sup>시킨 후 200 mL의 시료수에 탈리된 부착 박테리아 식종액을 2 mL 투입하였다. 식종된 300 mL 용량의 BOD병은 shaking incubator (HB201SF, 한백과학)에서 20°C, 150 rpm의 조건으로 회분식 생물반응기를 운전하면서 운전기간에 따른 각각의 HNM들의 생물분해능을 조사하였다.<sup>32)</sup>

### 2.4. HNM의 전처리 및 분석<sup>33)</sup>

9종의 HNMs 분석은 SPME 전처리 장치(GC sampler 80, Agilent, USA)가 부착된 GC-ECD (7890A, Agilent, USA)를 사용하였다. SPME fiber는 Supelco사(USA)의 PDMS/DVB (polydimethylsiloxane/divinylbenzene) 재질의 SPME fiber

Table 4. Analytical conditions of the SPME sampler and GC-ECD<sup>33)</sup>

SPME sampler					
Incubator temp. & time	70°C & 3 min. (agitation mode)				
Extraction temp. & time	70°C & 7 min.				
GC-ECD					
Injection mode	Splitless				
Inlet temp. & time	170°C & 0.5 min.				
Column flow	1.0 mL/min (constant)				
Oven temp.		Rate (°C/min)	Value (°C)	Hold time (min.)	Run time (min.)
	Initial	-	40	5	5
	Ramp 1	5	80	7	20
	Ramp 2	40	300	3	28.5
	Post run	-	310	1.5	30

(film thickness 65 µm, 24 Ga)를 사용하였으며, GC의 컬럼은 DB-5MS (Agilent, 30 m (L) × 0.25 mm (ID) × 0.25 µm (film thickness))를 사용하였다.

시료 채수 후 6 N 인산을 이용하여 pH를 3 이하로 조절하였으며, pH가 조절된 시료수 12 mL를 20 mL vial에 NaCl (염석제) 3 g과 함께 투입한 후 분석하였다. 9종의 HNMs 분석을 위한 SPME 전처리장치와 GC-ECD의 변화 조건을 Table 4에 나타내었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 회분식 생물반응기를 이용한 HNMs류 생물분해 특성평가

회분식 생물분해 실험을 이용하여 9종의 HNMs류에 대한 생물분해 특성을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 볼 수

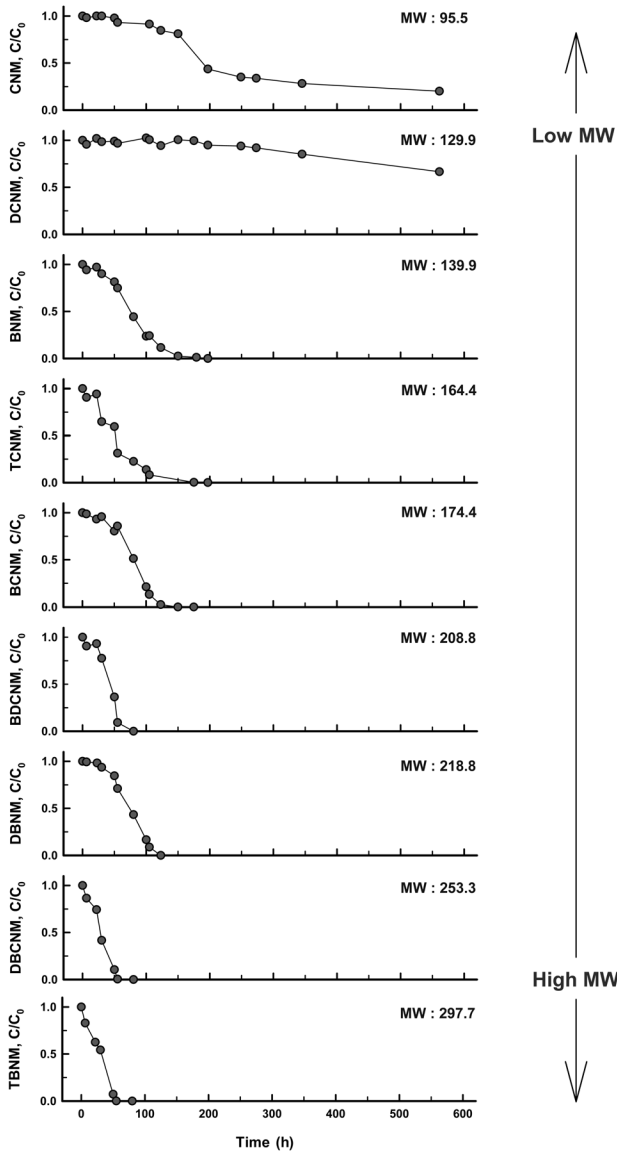


Fig. 2. Biodegradation of 9 HNMs using batch bio-reactor (water temp.: 20°C).

있듯이 HNMs류 9종의 전체적인 생물분해 특성은 CNM 및 DCNM과 같은 저분자 HNMs류들 보다 DBCNM 및 TBNM

과 같은 고분자 HNMs류들( $X_3$ -HNMs,  $X = Cl$  or  $Br$ )이 짧은 운전기간 내에 생물분해되는 것을 볼 수 있다. 저분자 HNMs류들( $X_1$  or  $2$ -HNMs)인 CNM과 DCNM의 경우는 운전기간 561시간까지 각각 80%와 37%가 생물분해된 반면에 중·고분자 HNMs류들인 BNM, DBNM, DBCNM 및 TBNM의 경우는 완전 생물분해에 도달한 운전기간이 각각 197시간, 123시간, 80시간 및 80시간으로 비교적 짧게 나타났다.

### 3.2. BAC 공정에서의 HNMs류 생물분해 특성평가

#### 3.2.1. EBCT 변화에 따른 HNMs류 생물분해 특성평가

유입수의 수온이 15°C일 때 HNMs류 9종을 각각 10 µg/L의 농도로 투입하여 BAC 및 biofilter에서의 EBCT 5분~15분에 대한 제거율을 조사하였으며, 9종 중 6종에 대한 BAC 및 biofilter에서의 생물분해 특성을 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3(a)와 (b)에 나타낸 BAC와 biofilter에서의 수온 15°C일 때 EBCT 변화에 따른 CNM과 DCNM의 생물분해 제거율을 살펴보면 CNM의 경우 EBCT가 5분에서 15분으로 증가할수록 BAC와 biofilter에서의 제거율은 각각 67.8%~96.6% 및 35.3%~51.1%로 나타났다. DCNM의 경우, BAC와 biofilter에서 EBCT 5분~15분에서의 제거율은 각각 39.5%~75.0% 및 9.4%~29.0%로 나타났다.

또한, Fig. 3(c)~(f)에 나타낸 BAC와 biofilter에서의 수온 15°C일 때 EBCT 변화에 따른 BNM, TCNM, DBNM 및 TBNM의 생물분해 제거율들을 살펴보면 BNM이 EBCT 5분~15분일 때 BAC와 biofilter에서의 생물분해에 의한 제거율이 각각 96.6%~99.8% 및 78.6%~95.7%였으며, TCNM의 경우는 각각 98.5%~99.9% 및 90.9%~98.8%, DBNM은 99.8%~100% 및 99.6%~99.9%, TBNM의 경우는 100% 및 100%로 나타났다. 생물분해에 의한 전체적인 제거경향은 CNM과 DCNM 같은 저분자 HNMs류( $X_1$  or  $2$ -HNMs)에 비해 중·고분자 HNMs류( $X_2$  or  $3$ -HNMs)의 생물분해에 의한 제거율이 더 높게 나타나고 있으며, 이는 Fig. 2에 나타낸 회분식 생물반응기에서의 HNMs류들의 생물분해 제거 경향과 매우 유사하다.

Biofilter의 여재로 사용된 안트라사이트는 활성탄에 비해 세공(pore)이 존재하지 않기 때문에 종속영양성 박테리아들

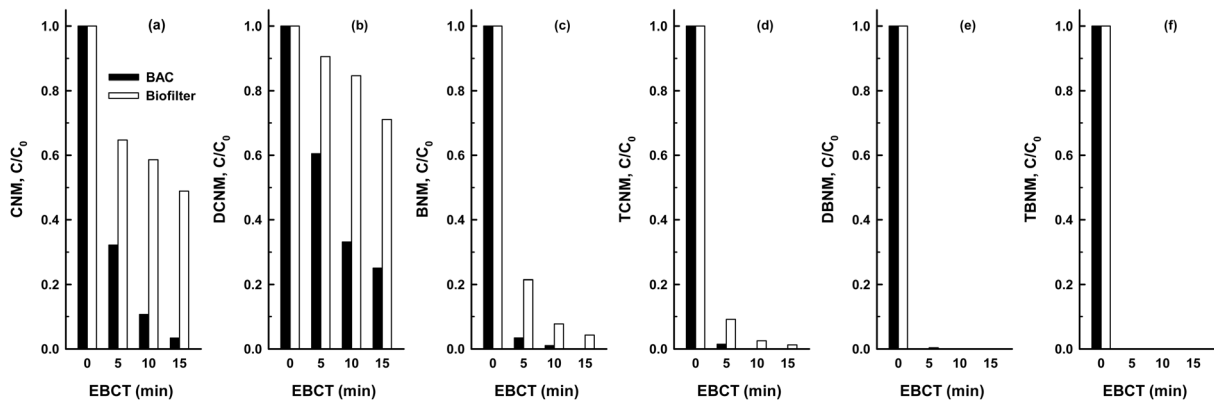


Fig. 3. Biodegradation of 6 HNMs in the BAC and biofilter according to various EBCTs at 15°C.

이 부착·서식할 수 있는 공간이 활성탄에 비해 매우 적다. 또한 활성탄 공정은 운전 초기부터 종속영양성 박테리아들의 유기탄소원으로 작용하는 유기성 오염물질들에 대한 흡착능으로 인하여 biofilter의 여재로 사용된 안트라사이트 보다 종속영양성 박테리아들의 생체량(biomass)과 활성도(activity)가 월등히 높다.<sup>34)</sup> 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 여재 자체의 특성과 유기성 오염물질들에 대한 생분해 메카니즘 차이에 의해 기인된다.<sup>34)</sup>

또한, 앞에서 언급하였듯이 HNMs류 종류별 생분해 특성을 보면 저분자 HNMs류( $X_1$ -HNMs)들이 중·고분자 HNMs류( $X_2$  or  $X_3$ -HNMs)들에 비하여 매우 낮은 생분해능을 나타내고 있다. 생분해 가능한 염소 소독부산물들의 일종인 HAAs류나 HANs류의 경우는 중·고분자( $X_2$  or  $X_3$ -DBPs)들에 비해 저분자( $X_1$ -DBPs) 물질들의 생분해능이 훨씬 높은 것으로 보고되고 있다.<sup>35,36)</sup> BAC 공정을 이용하여 수온별 5종의 HAAs 생분해 제거 특성에 대해 연구한 Son 등<sup>28)</sup>의 연구결과에서 monochloroacetic acid (MCAA)와 같은  $X_1$ -HAAs의 경우 고분자 HAAs ( $X_1$ -HAAs)인 trichloroacetic acid (TCAA)에 비하여 수온 5°C~20°C의 범위에서 3.2배~5.0배 빠른 생분해율을 나타내었다고 보고하고 있으며, BAC와 anthracite biofilter를 이용하여 운전 초기부터 HANs의 3종에 대해 제거율을 평가한 Seo 등<sup>27)</sup>의 연구결과에서도  $X_2$ -HANs인 dichloroacetonitrile (DCAN)이  $X_3$ -HANs인 trichloroacetonitrile (TCAN)에 비해 생분해에 의해 제거율이 더 높은 것으로 보고하고 있다. HNMs의 경우는 HANs나 HAAs에 비해 비교적 최근에 정수처리에서 문제시 되어지는 소독

부산물이기 때문에 기존의 연구결과들이 매우 부족한 실정이다. 산화 또는 생물분해에 의한 물질 전환이나 분해에 대한 연구결과들이 전무하여 메카니즘을 해석하는데 한계가 있다. 따라서 여기에 대한 추가적인 연구들이 필요할 것으로 보인다.

### 3.2.2. 수온 변화에 따른 HNMs류 생물분해 특성평가

유입수의 수온변화에 따른 HNMs류 9종에 대한 BAC와 biofilter에서의 생물분해 특성 평가하였으며, CNM, DCNM 및 TCNM 3종의 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 수온변화에 따른 BAC와 biofilter에서의 CNM의 생물분해 특성을 나타낸 Fig. 4(a)를 보면 수온이 10°C, 15°C 및 25°C일 때 EBCT 5분~15분에서의 BAC 컬럼에서 생물분해율은 각각 55.3%~93.4%, 67.8%~96.6% 및 79.8%~98.1%를 나타내었으며, biofilter에서 수온변화(10°C, 15°C 및 25°C) 따른 EBCT 5분~15분에서의 생물분해율 변화를 살펴보면 각각 19.4%~30.1%, 35.3%~51.1% 및 49.0%~81.0%를 나타내었다.

Fig. 4(b)에 나타낸 수온이 10°C, 15°C 및 25°C일 때 EBCT 5분~15분에서의 BAC 컬럼에서 DCNM의 생물분해율을 살펴보면 각각 27.7%~68.9%, 39.5%~75.0% 및 44.0%~82.7%를 나타내었으며, 같은 조건하에 biofilter에서의 생물분해율 변화를 보면 각각 1.7%~10.2%, 9.4%~29.0% 및 25.5%~46.6%를 나타내었다. 수온변화에 따른 BAC와 biofilter에서의 TCNM의 생물분해 특성을 나타낸 Fig. 4(c)를 보면 BAC 컬럼에서 수온과 EBCT 차이에 따른 생물분해율은 각각 92.9%~99.7%, 98.5%~99.9% 및 99.6%~100%를 나타내었으며, biofilter에서의 생물분해율은 각각 77.7%~92.2%, 90.9%~98.8% 및 98.2%~99.9%를 나타내었다.

9종의 HNMs류 중에서 생물학적으로 가장 난분해성인 DCNM의 경우, 수온 저하시 BAC 및 biofilter 공정에서 완전한 생물분해를 위해서는 20분 이상의 긴 EBCT를 요하는 것으로 나타났다.

### 3.3. HNMs류 9종의 생물분해 동역학 평가

Fig. 5와 같이 속도 모델식에서  $\ln(C/C_0)$  vs. time이 직선식으로 나타날 경우 pseudo-first order rate로 표현 가능하

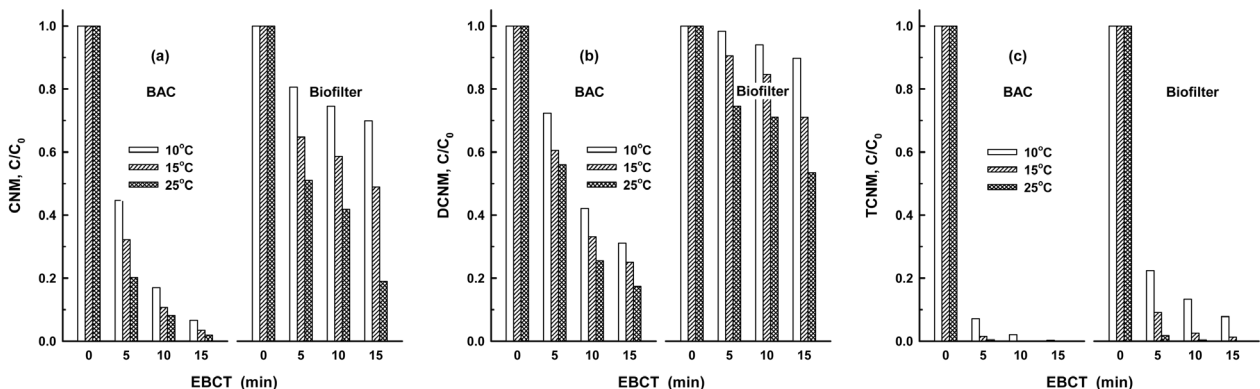


Fig. 4. Biodegradation of 3 HNMs in the BAC and biofilter according to various EBCTs and water temperatures.

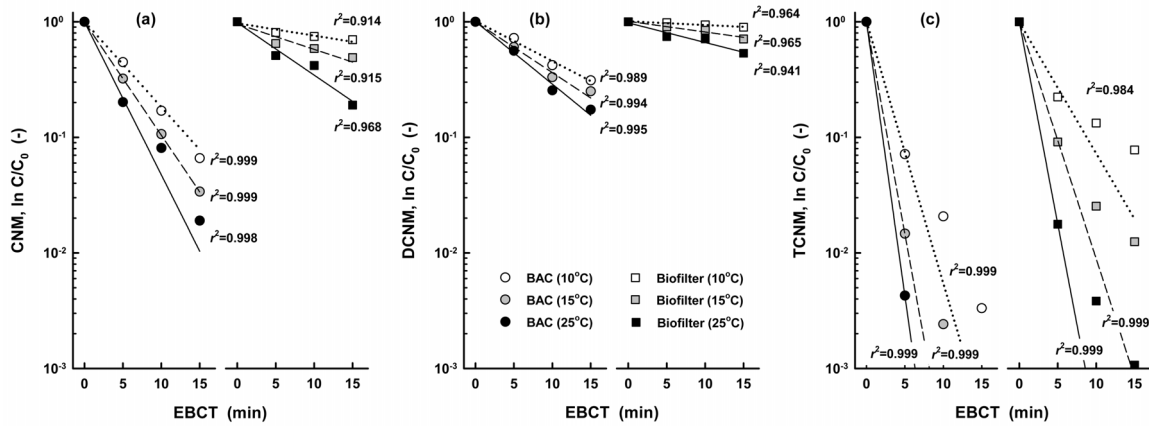


Fig. 5. Pseudo-first-order reaction plot of 3 HNMs for various water temperatures and in the BAC and biofilter.

Table 6. Biodegradation rate constants ( $k_{bio}$ ) and half-lives ( $t_{1/2}$ ) for 9 HNMs biodegradation at various water temperatures and BAC materials

Process	Water temp. (°C)	CNM		DCNM		BNM		TCNM		BCNM		BDCNM		DBNM		DBCNM		TBNM	
		$k_{bio}$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$k_{bio}$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$k_{bio}$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$k_{bio}$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$k_{bio}$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$k_{bio}$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$k_{bio}$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$k_{bio}$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$k_{bio}$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)
BAC	10	0.1702	4.07	0.0797	8.67	0.4332	1.60	0.5212	1.33	0.6859	1.01	0.7629	0.91	0.7657	0.91	-	-	-	-
	15	0.2258	3.07	0.1012	6.85	0.6701	1.03	0.8435	0.82	1.0231	0.68	1.1291	0.61	1.2402	0.56	-	-	-	-
	25	0.3047	2.27	0.1245	5.57	0.8715	0.80	1.0913	0.64	1.2807	0.54	1.8258	0.38	1.8421	0.38	-	-	-	-
Biofilter	10	0.0246	28.17	0.0073	94.93	0.1674	4.14	0.2614	2.65	0.3656	1.90	0.6288	1.10	0.8650	0.80	-	-	-	-
	15	0.0506	13.70	0.0212	32.69	0.2935	2.36	0.4715	1.47	0.6371	1.09	0.9152	0.76	1.1262	0.62	-	-	-	-
	25	0.1045	6.63	0.0391	17.72	0.6324	1.10	0.8049	0.86	0.8857	0.78	1.4271	0.49	1.1527	0.60	-	-	-	-

다. 따라서 Fig. 5에서 도출된 BAC 및 biofilter 공정에서 각각의 EBCT에서 유입수 수온변화에 따른 HNMs류들의 생물분해율을 이용하여 각각의 조건에서의 생물분해 속도상수(biodegradation rate constant,  $k_{bio}$ )를 식 (1)로 구하였다.

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

여기서 절편값은 반응시간 후 농도인 C와 초기 농도인  $C_0$ 가 같을 때의 값이므로 1이고,  $k_{bio}$ 는 생물분해 속도상수, t는 반응시간(EBCT)이다. 식 (1)을 이용하여 여러 조건에서 도출된 결과를 회귀분석하여 생물분해 속도상수  $k_{bio}$ 를 구하였다. 또한, HNMs 9종의 50% 제거시점인 반감기(half-life,  $t_{1/2}$ )를 식 (2)로 구하였다.

$$t_{1/2} = 0.693 / k_{bio} \tag{2}$$

BAC와 biofilter 유입수의 수온이 10°C, 15°C 및 25°C 일 때의 9종의 HNMs류들의 생물분해 속도상수( $k_{bio}$ )와 반감기( $t_{1/2}$ )를 Table 6에 나타내었다. 수온이 10°C~25°C 일 때, 가장 낮은 생물분해율을 나타낸 DCNM의 경우 BAC 컬럼에서  $k_{bio}$ 와  $t_{1/2}$ 이 각각 0.0797 min<sup>-1</sup>~0.1245 min<sup>-1</sup>과 5.57 min~8.67 min이었으며, biofilter 컬럼에서는  $k_{bio}$ 와  $t_{1/2}$ 이 각각 0.0073 min<sup>-1</sup>~0.0391 min<sup>-1</sup>과 17.72 min~94.93 min이었다. 또한, 9종의 HNMs류들 중 가장 높은 생물분해율을 나타낸 DBCNM과 TBNM의 경우, BAC와 biofilter의 수온이 10°C~25

°C, EBCT 5분에서 완전히 제거되어 DBCNM과 TBNM의  $k_{bio}$ 와  $t_{1/2}$ 은 Table 5에 나타낼 수 없었다.

#### 4. 결론

BAC 공정과 biofilter 공정에서 EBCT 및 수온변화에 따른 HNMs류 9종에 대한 생물분해 특성을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 생물활성탄 및 biofilter 공정에서 HNMs류 9종의 생물분해율은 EBCT와 수온에 따라 큰 영향을 받았으며 EBCT와 수온이 증가할수록 생물분해율이 급격히 증가하였다.
- 2) HNMs들의 종류에 따른 생물활성탄 공정에서의 생물분해율은 DBCNM과 TBNM이 가장 높았으며, CNM과 DCNM이 가장 낮았다.
- 3) HNMs류 9종에 대해 BAC 공정에서의 생물분해 속도상수( $k_{bio}$ )는 수온이 10°C에서 25°C로 상승하였을 경우, 0.0797~0.7657 min<sup>-1</sup>에서 0.1245~1.8421 min<sup>-1</sup>로 증가하여 1.6~2.4배 정도 증가하였다.
- 4) 수온 10°C 이하에서 수중의 CNM과 DCNM을 BAC 공정에서 제어하여야 할 경우에는 20분 이상의 EBCT를 필요로 하였다.

## References

1. Son, H. J., Roh, J. S., Kim, S. G., Bae, S. M. and Kang, L. S., "Removal characteristics of chlorination disinfection by-products by activated carbons," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **27**(7), 762~770(2005).
2. Richardson, S. D., Plewa, M. J., Wagner, E. D., Schoeny, R. and De Marini, D. M., "Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research," *Mutat. Res.*, **636**, 178~242(2007).
3. Plewa, M. J., Wagner, E. D., Jazwierska, P., Richardson, S. D., Chen, P. J. and McKague, A. B., "Halonitromethane drinking water disinfection byproducts: chemical characterization and mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity," *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 62~68(2004).
4. Cole, S. K., Cooper, W. J., Fox, R. V., Gardinali, P. R., Mezyk, S. P., Mincher, B. J. and O'Shea, K. E., "Free radical chemistry of disinfection byproducts. 2. Rate constants and degradation mechanisms of trichloronitromethane (chloropicrin)," *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 863~869(2007).
5. Richardson, S. D., "Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water," *Trends Anal. Chem.*, **22**, 666~684(2003).
6. Woo, Y. T., Lai, D., McLain, J. L., Manibusan, M. K. and Dellarco, V., "Use of mechanism-based structure-activity relationships analysis in carcinogenic potential ranking for drinking water disinfection by-products," *Environ. Health Perspect.*, **110**, 75~87(2002).
7. Krasner, S. W., Weinberg, H. S., Richardson, S. D., Pastor, S. J., Chinn, R., Scilimenti, M. J., Onstad, G. D. and Thruston, A. D., "Occurrence of a new generation of disinfection by-products," *Environ. Sci. Technol.*, **40**(23), 7175~7185(2006).
8. Krasner, S. W., Westerhoff, P., Chen, B. Y., Rittmann, B. E. and Amy, G., "Occurrence of disinfection byproducts in United States wastewater treatment plant effluents," *Environ. Sci. Technol.*, **43**(21), 8320~8325(2009).
9. Liviak, D., Wagner, E. D., Mitch, W. A., Altonji, M. J. and Plewa, M. J., "Genotoxicity of water concentrates from recreational pools after various disinfection methods," *Environ. Sci. Technol.*, **44**(9), 3527~3532(2010).
10. Bond, T., Huang, J., Templeton, M. R. and Graham, N., "Occurrence and control of nitrogenous disinfection by-products in drinking water-a review," *Water Res.*, **45**, 4341~4354(2011).
11. Williams, D. T., LeBel, G. L. and Benoit, F. M., "Disinfection by-products in Canadian drinking water," *Chemosphere*, **34**, 299~316(1997).
12. Simpson, K. L. and Hayes, K. P., "Drinking water disinfection by-products: an Australian perspective," *Water Res.*, **32**, 1522~1528(1998).
13. Montesinos, I., Cardador, M. J. and Gallego, M., "Determination of halonitromethanes in treated water," *J. Chromatogr. A*, **1218**, 2497~2504(2011).
14. Chiang, P. C., Chang, E. E., Chuang, C. C., Liang, C. H. and Huang, C. P., "Evaluating and elucidating the formation of nitrogen-contained disinfection by-products during pre-ozonation and chlorination," *Chemosphere*, **80**, 327~333(2010).
15. Reckhow, D. A., Linden, K. G., Kim, J., Shemer, H. and Makdissy, G., "Effect of UV treatment on DBP formation," *J. Am. Water Works Assoc.*, **102**, 100~113(2010).
16. Choi, J. and Richardson, S. D., "Formation of halonitromethanes in drinking water," Proceedings of AWWA Water Quality Technology Conference, AWWA, San Antonio, Texas, (2004).
17. Joo, S. H. and Mitch, W. A., "Nitrile, aldehyde, and halonitroalkane formation during chlorination/chloramination of primary amines," *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 1288~1296(2007).
18. Fang, J., Ma, J., Yang, X. and Shang, C., "Formation of carbonaceous and nitrogenous disinfection by-products from the chlorination of *Microcystis aeruginosa*," *Water Res.*, **44**(6), 1934~1940(2010).
19. Hu, J., Song, H., Addison, J. W. and Karanfil, T., "Halonitromethane formation potentials in drinking waters," *Water Res.*, **44**, 105~114(2010).
20. Bond, T., Templeton, M. R., Rifai, O., Ali, H. and Graham, N. J. D., "Chlorinated and nitrogenous disinfection by-product formation from ozonation and post-chlorination of natural organic matter surrogates," *Chemosphere*, **111**, 218~224(2014).
21. Chuang, Y. and Tung, H., "Formation of trichloronitromethane and dichloroacetonitrile in natural waters: precursor characterization, kinetics and interpretation," *J. Hard. Mater.*, **283**, 218~226(2015).
22. Zhou, S., Zhu, S., Shao, Y. and Gao, N., "Characteristics of C-, N-DBOs formation from algal organic matter: role of molecular weight fractions and impacts of pre-ozonation," *Water Res.*, **72**, 381~390(2015).
23. Mezyk, S. P., Mincher, B. J., Cooper, W. J., Cole, S. K., Fox, R. V. and Gardinali, P. R., "Kinetic model for the radical degradation of tri-halonitromethane disinfection byproducts in water," *Radit. Phys. Chem.*, **81**, 1646~1652(2012).
24. Fang, J., Liang, L. and Shang, C., "Kinetics and mechanisms of pH-dependent degradation of halonitromethanes by UV photolysis," *Water Res.*, **47**, 1257~1266(2013).
25. Seo, C. D., Son, H. J., Jung, J. M., Choi, J. T., Ryu, D. C. and Jang, S. H., "Biodegradation of UV filters in biological activated carbon (BAC) process : biodegradation kinetic," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **36**(11), 739~746(2014).
26. Seo, C. D., Son, H. J., Ryu, D. C., Kang, S. W. and Jang, S. H., "Biodegradation of synthetic fragrances in biological activated carbon (BAC) process : biodegradation kinetic," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **36**(12), 858~864(2014).
27. Seo, I. S., Son, H. J., Choi, Y. I., Ahn, W. S. and Park, C. K., "Removal characteristics of nitrogenous organic chlorination disinfection by-products by activated carbons and bio-filtration," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **29**(2), 184~191(2007).
28. Son, H. J., Yoo, S. J., Yoo, P. J. and Jung, C. W., "Effects of EBCT and water temperature on HAA removal using BAC process," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **30**(12), 1255~

- 1261(2008).
29. Son, H. J., Yoo, S. J., Roh, J. S. and Yoo, P. J., "Biological activated carbon (BAC) process in water treatment," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **31**(4), 308~323(2009).
  30. Goel, S., Hozalski, R. M. and Bouwer, E. J., "Biodegradation of NOM: effect of NOM source and ozone dose," *J. Am. Water Works Assoc.*, **87**(1), 90~105(1995).
  31. Ko, J. H., Son, H. J., Kim, Y. J., Bae, S. M., Yoo, P. J. and Lee, T. H., "Biodegradation characteristics of aldehydes using biological activated carbon process," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **31**(11), 989~996(2009).
  32. Son, H. J., Roh, J. S. and Kang, L. S., "Determination of BDOC<sub>rapid</sub> and BDOC<sub>slow</sub> using batch bio-reactor," *J. Korean Soc. Water Qual.*, **20**(4), 357~364(2004).
  33. Kang, S. W., Son, H. J., Seo, C. D., Kim, K. A. and Choi, J. T., "Analysis of trace levels of halonitromethanes (HNMs) in water using headspace-SPME and GC-ECD," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, submitted.
  34. Ko, J. H., Son, H. J., Kim, Y. J., Bae, S. M., Yoo, P. J. and Lee, T. H., "Biodegradation characteristics of aldehydes using biological activated carbon process," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **31**(11), 989~996(2009).
  35. Zhou, H. and Xie, Y., "Using BAC for HAA removal-part 1: batch study," *J. Am. Water Works Assoc.*, **94**(4), 194~200(2002).
  36. Xie, Y. and Zhou, H., "Use of BAC for HAA removal-part 2: column study," *J. Am. Water Works Assoc.*, **94**(5), 126~134(2002).