Research Paper

Effect of Hydrogen Peroxide and Phosphate Addition on Biopolymers Formation and Changes in Head Loss in Biological Activated Carbon Process

Heejong Son[†] · Eun-Young Jung[†] · Hee-Young Kim[†] · Sang-Goo Kim[†]

Water Quality Institute, Busan Water Authority

(Received October 28, 2020; Revised November 27, 2020; Accepted December 8, 2020)

Objectives : The purpose of this study was to suggest a more efficient operation condition for the BAC (biological activated carbon) process by evaluating the change in the concentration of biopolymers in the effluent of the BAC process and the head loss of the BAC filter layer according to phosphate ($\text{PO}_4\text{-P}$) and hydrogen peroxide (H_2O_2) input.

Methods : During the experiment period (Feb. to Aug. 2020), the O_3 dosage was fixed at $1 \text{ mg} \cdot \text{O}_3/\text{mg} \cdot \text{DOC}$. Four columns with an inner diameter of 20 cm and a height of 250 cm were prepared. Empty bed contact time (EBCT) was fixed at 20 minutes and backwash was performed once a week. The four BAC columns are conventional BAC (control-BAC), enhanced BAC with hydrogen peroxide ($\text{H}_2\text{O}_2\text{+BAC}$), enhanced BAC with phosphate ($\text{PO}_4\text{-P+BAC}$), and enhanced BAC with phosphate and hydrogen peroxide together ($\text{PO}_4\text{-P+H}_2\text{O}_2\text{+BAC}$). In the case of enhanced BAC with $\text{PO}_4\text{-P}$ added, $\text{PO}_4\text{-P}$ was added with a concentration of 0.010 mg/L in the influent, and in BAC with H_2O_2 , H_2O_2 was added with a concentration of 1 mg/L to the influent.

Results and Discussion : According to the change of water temperature, the average head loss in control-BAC was 4.4 ($25\sim 28^\circ\text{C}$)–7.7 cm ($8\sim 12^\circ\text{C}$). In addition, $\text{PO}_4\text{-P+BAC}$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{+BAC}$ and $\text{PO}_4\text{-P+H}_2\text{O}_2\text{+BAC}$ were 3.9–5.8 cm, 2.5–3.5 cm, and 2.6–3.5 cm, respectively. The head loss was reduced by the input of $\text{PO}_4\text{-P}$ and H_2O_2 . During the low water temperature period, in control-BAC, the effluent biopolymers (BP) concentration was higher than the influent concentration, indicating that a large amount of EPS (extracellular polymeric substances) was produced and released from the attached biofilm. In $\text{PO}_4\text{-P+BAC}$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{+BAC}$ and $\text{PO}_4\text{-P+H}_2\text{O}_2\text{+BAC}$ processes, the BP concentration ratio ($C_{\text{out}}/C_{\text{in}}$) was about 36–57% lower than that of the control-BAC during the low water temperature period. The BP concentration ratio was high when the water temperature ($8\sim 12^\circ\text{C}$) was low, and the BP concentration ratio gradually decreased as the water temperature increased. These results were very similar to those of the head loss change in the control-BAC process and the enhanced BAC process, and the BP concentration ratio and the head loss showed a very high correlation ($r^2=0.82\sim 0.87$). To evaluate the stability of the biofilm during the operation period, the total cell counts (TCC) in BAC treated waters were investigated. In control-BAC, $\text{PO}_4\text{-P+BAC}$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{+BAC}$ and $\text{PO}_4\text{-P+H}_2\text{O}_2\text{+BAC}$ process, the average TCC was 46.8×10^6 cells, 30.3×10^6 cells, 21.8×10^6 cells, and 18.8×10^6 cells, respectively. Compared to the control-BAC, it was found to be 35–60% lower in the enhanced BAC processes. In addition, live cell count (LCC) ratio (LCC/TCC) was 0.84–0.89 in the enhanced BAC processes compared to 0.53 in the control-BAC. These results indicate that the biofilm stability of the enhanced BAC processes is higher than that of control-BAC.

Conclusions : During the experiment, compared to the conventional BAC process, the enhanced BAC processes in which $\text{PO}_4\text{-P}$ and H_2O_2 were added showed a clear effect of reducing the head loss. In particular, the effect of reducing the head loss was higher when H_2O_2 was added than when $\text{PO}_4\text{-P}$ was added. A rapid head loss increase occurred in the conventional BAC process compared to the enhanced BAC processes in the low water temperature season is the result of the production of large amounts of EPS in the attached biofilm. The input of $\text{PO}_4\text{-P}$ or H_2O_2 reduces the head loss by improving the stability of the attached biofilm and reducing EPS production.

Keywords : Biological Activated Carbon (BAC), Hydrogen Peroxide, Phosphate, Head Loss, Water Temperature, Biopolymers

The Korean text of this paper can be translated into multiple languages on the website of <http://jksee.or.kr> through Google Translator.

[†] Corresponding author E-mail: menuturk@hanmail.net Tel: 051-669-4624 Fax: 051-669-4669

연구논문

생물활성탄 공정에서 과산화수소와 인산염 투입이 바이오폴리머 생성 및 손실 수두 변화에 미치는 영향

손희종^{*} · 정은영¹ · 김희영² · 김상구³

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소

목적: 인산염과 과산화수소 투입 유무에 따른 생물활성탄(biological activated carbon, BAC) 공정 유출수 중의 biopolymers 농도 및 BAC 공정 여층의 손실 수두 변화를 평가하여 보다 효율적인 BAC 공정의 운전 방안을 제시하고자 하였다.

방법: BAC 공정 시스템은 내경 20 cm, 높이 250 cm의 아크릴 컬럼 4개를 사용하여 공탐 체류시간은 20분, 역세척은 주 1회 실시하였다. 실험기간 동안 후오존은 1 mg·O₃/mg·DOC로 고정하여 투입하였다. 4개의 BAC 컬럼들은 기존 BAC (control-BAC), 인을 투입한 강화 BAC (PO₄-P+BAC), 과산화수소를 투입한 강화 BAC (H₂O₂+BAC) 및 인과 과산화수소를 함께 투입한 강화 BAC (PO₄-P+H₂O₂+BAC)이다. PO₄-P를 투입한 강화 BAC의 경우 유입수에 0.010 mg/L의 농도로 PO₄-P를 추가로 보충하였으며, H₂O₂를 투입한 BAC에서는 H₂O₂를 유입수에 1 mg/L의 농도로 투입하였다.

결과 및 토의: 수온의 변화에 따른 control-BAC에서의 평균 손실 수두는 4.4 cm (25~28℃)~7.7 cm (8~12℃)였으며, PO₄-P+BAC, H₂O₂+BAC 및 PO₄-P+H₂O₂+BAC에서는 각각 3.9 cm~5.8 cm, 2.5 cm~3.5 cm 및 2.6 cm~3.5 cm로 나타났다. 인과 과산화수소의 투입으로 손실수두가 저감되었다. 수온이 낮은 시기에 control-BAC에서는 biopolymers (BP) 성분의 유출농도가 유입농도보다 높게 나타나 생물막에서 다량의 EPS (extracellular polymeric substances)가 생성되어 유출되는 것으로 나타났다. Control-BAC에 비하여 PO₄-P+BAC, H₂O₂+BAC 및 PO₄-P+H₂O₂+BAC에서는 수온 8~12℃ 기간에 BP의 잔존비(C_{out}/C_{in})가 36~57% 정도 낮았다. BP 잔존비의 경우, 수온이 낮을수록 높게 나타났고, 수온이 상승할수록 점진적으로 감소하였다. 이러한 결과는 control-BAC와 강화 BAC 공정들에서의 손실 수두 변화결과와 매우 유사하였고, BP 농도 잔존비와 손실 수두는 매우 높은 상관관계($r^2=0.82\sim0.87$)를 나타내었다. 운전기간 동안의 생물막 안정도 평가를 위해 BAC 처리수 중의 평균 총 박테리아 개체수(total cell counts, TCC)를 조사한 결과, control-BAC, PO₄-P+BAC, H₂O₂+BAC 및 PO₄-P+H₂O₂+BAC 공정에서 각각 46.8×10^6 cells, 30.3×10^6 cells, 21.8×10^6 cells 및 18.8×10^6 cells로 나타나 control-BAC에 비해 강화 BAC 공정들 유출수에서 35~60% 정도 낮게 나타났다. 또한, TCC 중에서 활성 박테리아 개체수(live cell count, LCC) 비(LCC/TCC)의 경우도 control-BAC의 0.53에 비해 강화 BAC 공정들에서는 0.84~0.89 범위로 나타나 강화 BAC 공정들의 부착 생물막의 안정도가 높은 것으로 조사되었다.

결론: 운전기간 동안 기존 BAC (control-BAC) 공정에 비하여 인과 과산화수소를 투입한 강화 BAC 공정들에서 손실 수두 저감효과가 뚜렷하게 나타났다. 특히, 인을 투입한 경우보다 과산화수소를 투입한 경우에 손실 수두 저감 효과가 높았다. 저수온기에 강화 BAC 공정들에 비하여 control-BAC에서의 급격한 손실 수두 증가는 생물막에서의 다량의 EPS 생성으로 인한 결과이며, 인이나 과산화수소 투입으로 부착 생물막의 안정도(stability) 향상 및 EPS 생성량을 저감시켜 손실 수두를 감소시킬 수 있었다.

주제어: 생물활성탄, 과산화수소, 인, 손실 수두, 수온, 바이오폴리머

1. 서론

각종 산업기술의 발달로 인하여 다양한 합성물질들이 개발되어 사용되고, 이들의 사용량도 급증하고 있어 상수원수

뿐만 아니라 수돗물에서도 합성 오염물질들이 검출된다는 많은 연구결과들이 보고되고 있다.¹⁻⁵⁾ 이러한 합성 오염물질들이 상수원에 유입되어 수돗물을 생산하는 정수장으로 유입될 경우, 응집-침전-모래여과와 같은 기존 재래식 정수처

Table 1. Characteristics of post-ozonated water from Feb. to Aug. 2020.

	pH	DOC	BDOC	PO ₄ -P	Temp.
	(-)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(°C)
Influent water	6.9~7.8	2.11~3.01 (2.61) ^a	0.30~0.83 (0.65) ^a	ND~0.013 (0.005) ^a	8~28

^a average concentration

리 공법으로는 제거하기가 매우 어렵다.⁵⁾ 따라서 국내에서도 1990년대부터 고도 정수처리 공정의 일종인 오존/생물활성탄 공정이 전국의 대규모 정수장에 도입되어 운영 중에 있다.

일반적으로 생물활성탄(biological activated carbon, BAC) 공정은 활성탄 표면과 세공에 박테리아들이 자연적으로 부착되어 형성된 생물막에 의해 수중의 오염물질이 분해·제거되는 원리이며, 다양한 유기성 오염물질들에 대해 우수한 제거능을 나타낸다.⁶⁾ BAC 공정의 운전효율에 영향을 미치는 인자들로는 활성탄의 재질, 여과 속도, 공탑 체류시간(empty bed contact time, EBCT), 역세척, 수온, 제한 영양물질 등 다양하다.⁶⁾ 특히, 역세척의 경우는 처리수의 수질과 수량에 영향을 미치기 때문에 매우 중요한 운전인자로 평가되고 있다.^{7,8)} BAC 공정의 역세척 주기는 유입수 성상에 많이 좌우되고⁸⁾, 역세척 주기나 조건에 문제가 있을 경우에는 BAC 여과지의 손실수두가 증가하며, BAC 처리수 증으로 입자상 물질의 유출농도가 증가한다.⁹⁾ BAC 공정을 운전 중인 국내 정수장의 경우, 하절기에는 3~5일 주기로 역세척을 하며, 동절기에는 주 1회 정도로 수행하고 있다.⁸⁾

최근에는 BAC 공정의 유입수에 영양염(N, P)과 과산화수소를 투입하여 BAC 공정 효율을 증대시키는 강화 BAC 공정에 대한 연구가 많이 수행되고 있다.¹⁰⁻¹²⁾ BAC 공정에 투입되는 영양염과 과산화수소는 BAC 부착 생물막의 활성을 촉진시키고¹²⁾, BAC 부착 생물막에서 분비되는 다당류와 폴리머들로 구성된 접착성의 세포의 고분자물질(extracellular polymeric substances, EPS)의 생성을 억제하여 생물막에 의해 유발되는 손실 수두를 감소시키는 역할을 한다.^{10,11)} BAC 여과지 유입수 중에 인(P) 농도가 충분하지 않은 경우, BAC 부착 생물막의 구조 및 형태 변형이 유발되어 오염물질 제거능 감소뿐만 아니라 손실수두도 증가한다.¹³⁾ 박테리아의 증식 및 생장에 필요한 일반적인 C(BDOC) : N (NH₄-N) : P (PO₄-P)는 100 (1 mg/L) : 10 (0.117 mg/L) : 1 (0.026 mg/L)로 보고되고 있다.¹⁴⁾ 과산화수소는 생물막에 용존산소 공급 역할뿐만 아니라 유기물 산화능을 증대시키는 과산화 효소 발현을 촉진한다.¹⁵⁾ 또한, 저농도(1 mg/L)의 과산화수소 투입은 BAC 부착 생물막에 존재하는 활성 생체량의 생물학적 활성은 유지시키면서 비활성 생체량은 산화·제거시키는 것으로 보고되고 있다.^{16,17)}

본 연구에서는 낙동강 원수를 정수처리하는 파일렛 플랜트를 이용하여 인과 과산화수소 투입 유무에 따른 BAC 공

정에서의 손실 수두 변화 및 처리수중의 biopolymer 성분 변화를 평가하여 오존/생물활성탄 공정의 효율적인 운영가능성을 평가하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

2.1.1. BAC 공정 유입수

파일렛 플랜트의 후오존 처리수를 BAC 공정의 유입수로 사용하였다. 파일렛 플랜트는 300 톤/일 처리규모로 낙동강 하류 원수를 취수하여 전오존-응집/침전-급속 모래여과-후오존-생물활성탄 공정으로 구성되어 있다. 후오존 투입농도는 실험기간 동안 1 mg·O₃/mg·DOC로 고정하여 운전하였다. 후오존 처리 후에는 후오존 저류조를 설치하여 잔류오존을 완전히 소모시킨 후 BAC 공정으로 후오존 처리수를 공급하였다. Table 1에는 실험기간 동안의 후오존 처리수 성상을 나타내었다.

2.1.2. BAC 컬럼 시스템 및 운전

실험에 사용된 생물활성탄(BAC)은 정수장의 오존/BAC 공정에서 2년간 사용한 활성탄을 채집 후 내경 20 cm, 높이 250 cm의 아크릴 컬럼 4개에 층고 100 cm가 되도록 충전하여 1년 정도 실험 조건에 맞게 인(PO₄-P)과 과산화수소(H₂O₂)를 투입하여 운영한 후 본 실험을 수행하였다. 각각의 아크릴 컬럼들에는 손실 수두 측정을 위한 줄자(measuring tape)를 설치하여 손실 수두 변화를 측정하였다.

BAC 컬럼 유입수는 후오존 처리수조에서 잔류오존이 완전히 소모된 후에 펌프로 각각의 BAC 컬럼들 상부로 공급하였다. 공탑 체류시간(empty bed contact time, EBCT)은 20 분으로 고정하여 운전하였으며, 역세척은 공세 3분, 수세 10분의 조건으로 주 1회 실시하였다.

4개의 BAC 컬럼들은 인(PO₄-P)과 과산화수소(H₂O₂)를 투입하지 않는 BAC 컬럼(control-BAC), H₂O₂를 투입하는 BAC 컬럼(H₂O₂+BAC), PO₄-P를 투입하는 BAC 컬럼(PO₄-P+BAC) 및 PO₄-P와 H₂O₂를 함께 투입하는 BAC 컬럼(PO₄-P+H₂O₂+BAC)이다. 4개의 BAC 컬럼들은 1년 정도 각각의 강화 운전조건(PO₄-P와 H₂O₂ 투입)에 맞게 PO₄-P와 H₂O₂를 투입하였으며, 1년간의 운전으로 각각의 BAC 컬럼들 내의 생물막이 정상상태에 도달한 이후에 본 연구를 수행하였다.

Fig. 1. Photograph and schematic diagram of BAC column system.

Table 2. Biofilm characteristics under steady state according to enhancement conditions of BAC process (Feb. 2020) (n=3).

BAC processes	Conventional-BAC		Enhanced-BAC	
	Control-BAC	PO ₄ -P+BAC	H ₂ O ₂ +BAC	PO ₄ -P+H ₂ O ₂ +BAC
Biomass ($\mu\text{g} \cdot \text{ATP/g} \cdot \text{GAC}$)	2.83 $\pm$ 0.21	3.25 $\pm$ 0.17	3.02 $\pm$ 0.19	3.32 $\pm$ 0.27
Activity ($\text{mg} \cdot \text{C/g} \cdot \text{hr}$)	2.42 $\pm$ 0.22	2.93 $\pm$ 0.24	3.07 $\pm$ 0.16	3.12 $\pm$ 0.31

Fig. 1의 개략도에서 볼 수 있듯이 각각의 BAC 컬럼으로 이송되는 후오존 처리수 공급라인에 PO₄-P와 H₂O₂ 공급용 정밀유량 펌프(Masterflex[®] L/S[®], Cole-Parmer, USA)를 설치하여 각각의 BAC 컬럼들의 운전조건에 알맞게 PO₄-P와 H₂O₂를 투입하였다.

PO₄-P가 공급되는 두 개의 강화 BAC 컬럼들(PO₄-P+BAC, PO₄-P+H₂O₂+BAC)에 대해서는 유입수에 잔존하는 PO₄-P 농도에 더하여 추가적으로 0.010 mg/L의 PO₄-P가 더 공급 되도록 PO₄-P를 투입하였다.¹²⁾ Table 1에서 볼 수 있듯이 실험기간 동안 후오존 처리수 중의 PO₄-P 농도는 평균 0.005 mg/L였다.

H₂O₂가 공급되는 두 개의 강화 BAC 컬럼들(H₂O₂+BAC, PO₄-P+H₂O₂+BAC)에는 BAC 컬럼들의 유입 H₂O₂ 농도가 1 mg/L가 되도록 운전하였다.¹²⁾ PO₄-P와 H₂O₂는 각각 85% 인산(Sigma-aldrich, USA)과 30% 과산화수소(Sigma-aldrich, USA)를 희석하여 사용하였다.

1년간의 운전으로 기존 BAC 공정(control-BAC)과 강화 BAC 공정(enhanced-BAC)들의 활성탄 부착 생물막의 생체량과 활성도가 정상 상태에 도달한 이후에 생물막 특성을 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. 기존 BAC 공정에 비하여 강화 BAC 공정들의 생체량과 활성도가 각각 7~17% 및 21~29% 정도 높게 나타났다.

2.2. 실험방법

2.2.1. BAC 부착 박테리아 생체량 및 활성도

부착 박테리아의 생체량(ATP 농도)의 측정은 활성탄 습중량 200 mg을 채집하여 Velten 등이 제시한 방법¹⁸⁾으로 전처리하여 luminometer (Victor3, PerkinElmer, USA)를 이용하여 분석하였다.

부착 박테리아의 활성도는 ³H-thymidine이 박테리아의 DNA에 흡수되는 양으로 평가하는 방법을 이용하였으며¹⁹⁾, 실험은 활성탄 습중량 1 g을 전처리하여 liquid scintillation analyzer (PerkinElmer, Quantulus 1220, USA)로 분석하였다.

2.2.2. 총 박테리아 개체수 분석¹²⁾

BAC 컬럼 처리수 중의 총 박테리아 개체수(total cell count, TCC)는 flow cytometer (CytoFLEX, Beckman Coulter, USA)를 사용하여 분석하였다. GF/C 여지(Whatman, USA)로 여과한 시료 300 μL 에 SYBR 염색약(SYBR[®] Gold nucleic acid gel stain, Invitrogen, USA) 10 μL 와 50 $\mu\text{g/mL}$ 농도로 조제한 PI 염색약(propidium iodide, Invitrogen, USA) 10 μL 를 첨가 후 혼화시켜 10분간 정치시킨 후 flow cytometer로 분석하였다.

2.2.3. Biopolymer 분석

수중의 biopolymer 농도 분석에는 LC-OCD (Model 8, DOC-Labor, Germany) 시스템을 이용하였다. Size exclusion

Fig. 2. Changes of head loss during 1st~3rd pilot test period.

chromatography (SEC) 컬럼(Toyopearl TSK HW-50S, 250 × 20 mm) 및 ultraviolet detector (UVD), organic carbon detector (OCD)가 장착되어 있어 수중에 혼재되어 있는 용존 유기물질을 biopolymer, humic substances, building block, low molecular weight (LMW) acids 및 LMW neutrals로 분류하여 정성·정량이 가능하다.²⁰⁾ 이동상으로는 phosphate buffer를 사용하였고, 산화제(4 mL phosphoric acid (Fluka) + 0.5 g potassium peroxodisulfate (Fluka) to 1 L DW)를 주입하여 Gräntzel thin film reactor에서 유기물질을 완전 산화시키며, 정량한계는 0.01 mg·C/L이다.²⁰⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 강화 조건에 따른 BAC 공정별 손실 수두 변화

강화 조건에 따른 BAC 여과지별 손실 수두 변화에 대한 평가결과를 Fig. 2에 나타내었다. 유입수의 수온 변화에 따라 수온 8~12°C 기간(Fig. 2(a)), 수온 15~21°C 기간(Fig. 2(b)) 및 수온 25~28°C 기간(Fig. 2(c))과 같이 3개의 기간으로 나누어 평가하였다. 전체적으로 수온이 상승할수록 손실 수두가 감소하였으며, 기존 BAC 공정(control-BAC)에 비하여 강화 BAC 공정을 적용한 경우에 손실 수두 증가가 작게 나타났다.

Fig. 2(a)에 나타난 수온 8~12°C 기간(1st period)의 경우, control-BAC의 역세척 직전까지 평균 손실 수두 증가량은 7.7 cm였으며, 인을 투입한 PO₄-P+BAC는 5.8 cm, 과산화수소를 투입한 H₂O₂+BAC와 인과 과산화수소를 동시에 투입한 PO₄-P+H₂O₂+BAC의 경우는 각각 3.1 cm 및 2.8 cm로 나타났다.

수온 15~21°C 기간(2nd period)의 경우에는 control-BAC의 평균 손실 수두 증가량은 6.5 cm였으며, PO₄-P+BAC, H₂O₂+BAC 및 PO₄-P+H₂O₂+BAC 공정에서의 평균 손실 수두 증가량은 각각 5.1 cm, 3.3 cm 및 3.3 cm로 나타났다. 또한, 수온 25~28°C

기간(3rd period)의 경우, control-BAC의 평균 손실 수두 증가량은 4.4 cm였고, PO₄-P+BAC, H₂O₂+BAC 및 PO₄-P+H₂O₂+BAC 공정에서의 평균 손실 수두 증가량은 각각 3.9 cm, 2.5 cm 및 2.6 cm로 나타났다.

Fig. 2의 수온 변화와 강화 조건에 따른 BAC 여과지에서 증가된 손실 수두량을 실험기간별로 평균하여 Fig. 3에 나타내었다. 수온이 상승할수록 기존 BAC (control)의 경우 증가된 손실 수두가 7.7 cm (8~12°C)에서 6.5 cm (15~21°C)와 4.4 cm (25~28°C)로 감소하여 수온 상승에 따른 손실 수두 감소율은 각각 15.6%와 42.9%로 나타났다. PO₄-P+BAC의 경우는 수온 8~12°C 기간에는 증가된 손실 수두가 평균 5.8 cm였으나 수온이 15~21°C와 25~28°C로 상승할수록 수온 상승에 따른 손실 수두 감소율은 각각 12.1%와 32.8%로 나타났다. 또한, H₂O₂+BAC와 PO₄-P+H₂O₂+BAC의 경우, 수온 8~12°C 기간에 비해 수온 15~21°C와 25~28°C 기간에서는 손실 수두 감소율이 각각 5.7%와 28.6% 및 5.7%와 25.7%로 나타나 H₂O₂+BAC와 PO₄-P+H₂O₂+BAC에서는 손실 수두 감소율이 거의 유사하게 나타났다. 일반적으로 수온이 상승하면 여과공정에서의 손실 수두는 감소하며, BAC 공정에서는 동절기에 비하여 하절기에 수온 상승으로 인하여 손실 수두가 20~30% 정도 감소하는 것으로 보고되어 있다.⁸⁾

수온 8~12°C 기간에는 기존 BAC 여과지(control)에 비하여 강화 공정을 적용한 BAC 여과지들에서 손실 수두가 현저히 감소되었으며, 기존 BAC에 비하여 PO₄-P+BAC에서의 손실 수두 감소율은 25% 정도로 나타난 반면 과산화수소를 투입한 H₂O₂+BAC와 PO₄-P+H₂O₂+BAC에서의 손실 수두 감소율은 모두 55%로 나타나 과산화수소를 투입한 BAC 여과지에서의 손실 수두 개선 효과가 인(PO₄-P)을 투입한 경우보다 높게 나타났다. 또한, 수온이 상승한 15~21°C와 25~28°C 기간의 결과에서도 기존 BAC 공정에 비하여 PO₄-P, H₂O₂ 및 PO₄-P+H₂O₂를 투입한 경우가 각각 22%~49% 및 11%~43% 정도 손실 수두가 감소하였으며, PO₄-P를 강화시

Fig. 3. Head loss change according to water temperature change (n=4).

킨 경우보다 H₂O₂ 강화 조건에서 손실 수두 개선효과가 높게 나타났다.

BAC 공정은 응집/침전/모래여과 공정의 후단에 위치하기 때문에 손실 수두를 유발하는 입자상 물질들이 거의 제거된 유입수가 공급되므로 BAC 공정과 같은 생물여과 공정에서 손실 수두를 유발하는 주요 원인은 여재에 부착된 생물막에서 분비되는 점착성의 고분자 유기물질인 EPS에 기인된 것으로 알려져 있다.^{10,11)} 강화 목적으로 투입되는 인과 과산화수소는 BAC 부착 생물막의 활성을 촉진시켜 생물막에서 분비되는 점착성의 고분자 유기물질인 EPS의 생성을 억제함으로써 생물막에 의해 유발되는 손실 수두를 큰 폭으로 감소시켰다.

생물막에서 분비되는 EPS는 유입수의 급격한 pH 변화, 독성물질 유입 및 역세척시 전단력 등과 같은 BAC 표면에 형성된 생물막내의 박테리아 군집에 스트레스를 유발하는 여러 상황에서 이들을 보호하는 역할을 한다.²¹⁻²³⁾ 그러나, 과도한 EPS 생성은 여층 내의 빈 공간을 출입과 동시에 서로 이웃한 여재들을 서로 접촉시켜 수류 흐름과 생물막으로의 영양분 공급을 방해하여 여층 오염을 촉진함으로써 여층의 막힘을 유발한다.^{22,24)} 저농도(1 mg/L 이하)로 투입된 과산화수소는 생물막 내의 활성 바이오매스의 생물학적 활성을 유지시키면서 비활성 바이오매스와 EPS를 효과적으로 산화·제거시킨다.^{16,25)} 과산화수소에 의한 EPS의 제거 메커니즘은 과산화수소에 의한 폴리머 사슬 절단으로 EPS를 구성하고 있는 중합체 골격 파괴로 인하여 EPS가 제거된다.²⁵⁾

3.2. 강화 조건에 따른 BAC 공정별 처리수 중의 biopolymers 농도 변화

수온 8~12°C 기간 중에 기존 BAC 공정 처리수와 다양한 강화 공정이 적용된 강화 BAC 공정 처리수들을 LC-OCD로

Fig. 4. LC-OCD chromatograms for BAC influent and effluents of BACs (water temp.: 8~12°C).

분석한 크로마토그램을 Fig. 4에 나타내었다. EPS는 생체 고분자 유기물질로 LC-OCD 크로마토그램에서는 biopolymers (BP)로 머무름 시간(retention time) 20분~35분에 걸쳐서 검출된다. BAC 유입수에 함유된 BP는 원수에 함유된 조류(algae)의 대사산물이 응집/침전 공정에서 일부 제거되고 후단 공정으로 유입된 것으로 BP는 활성탄 흡착에 의해서는 제거되지 않고, BAC와 같은 생물여과 공정에서 생물분해에 의해 제거되는 것으로 알려져 있다.^{26,27)}

Fig. 4에 나타난 크로마토그램에서 확인할 수 있듯이 기존 BAC 공정 처리수(control-BAC)에 함유된 BP의 농도가 BAC 유입수(BAC influent)의 BP 농도보다 높게 나타났다. 7일 운전 후 역세척 직전에 채수하여 분석한 결과로 수온이 낮은 동절기에는 기존 BAC 공정의 부착 생물막에서는 다량의 EPS가 생성되었으며, 앞서 서술한 바와 같이 EPS는 생물막에 스트레스 유발 원인이 작용할 때 생성되며, Fig. 4의 경우는 낮은 수온이 EPS 분비의 주요 원인으로 판단된다.

또한, Fig. 4에 나타난 강화 공정이 적용된 BAC 처리수들(H₂O₂+BAC와 PO₄-P+H₂O₂+BAC)의 크로마토그램을 보면 유입수 중의 BP peak보다 현저히 감소된 BP peak들을 볼 수 있다. 이는 기존 BAC 공정에 비해 강화 공정이 적용된 BAC 공정의 부착 생물막에서는 EPS 생성이 매우 제한적이고, 낮은 수온에도 불구하고 유입수에 함유된 BP가 원활히 생물분해되어 제거됨을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 Fig. 3에 나타난 동절기 저수온기(8~12°C)에 기존 BAC 공정에서의 높은 손실 수두 발생과 이에 비해 상대적으로 강화 공정이 적용된 BAC 공정의 현저히 낮은 손실 수두 발생과 관계가 있는 것으로 판단된다.

수온 저하와 같은 생물막에 대한 스트레스 요인이 발생하면 자체의 방어 메커니즘에 의해 생물막에서 EPS 생성이 증가하며²⁸⁻³⁰⁾, 생물막의 물리적 구조와 형태가 변형되어 손

Fig. 5. Biopolymers residual ratio change by enhanced conditions according to water temperature change (n=4).

실수두 증가한다.³¹⁾ 과산화수소의 공급은 생물막에 추가적인 용존산소 공급원으로 작용할 뿐만 아니라 비활성 바이오매스와 EPS를 효과적으로 산화·제거시켜^{16,25)} 생물막의 활성 유지뿐만 아니라 손실 수두 발생을 억제한다.

수온 변화에 따른 기존 BAC 공정과 강화 BAC 공정들의 유입·유출수 중의 BP 농도 평가를 위해 역세척 직전에 채수하여 LC-OCD로 분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 BP의 잔존비(C_{out}/C_{in})의 경우, 수온이 낮을수록 높게 나타났고, 수온이 상승할수록 점진적으로 감소하였다. 또한, 기존 BAC 공정과 강화 공정이 적용된 BAC 공정들 간의 비교에서는 기존 BAC 공정에 비하여 강화 BAC 공정들에서 BP 잔존비가 현저히 낮게 나타났다. 저수온기(수온 8~12°C 기간)에는 36~57% 정도 BP의 잔존비가 낮았으며, 수온 상승에 따라 각각 30~37%(수온 15~21°C 기간) 및 25~38%(수온 25~28°C 기간) 정도 낮게 나타났다. 이러한 결과는 Fig. 3에 나타낸 수온 변화에 따른 기존 BAC 공정과 강화 BAC 공정들의 손실 수두 변화결과와 매우 유사하게 나타나고 있다. 따라서 BAC 부착 생물막에서 생성되는 EPS가 BAC 여과지의 손실 수두 유발에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

각각의 BAC 공정들 유출 및 유입수에 대한 biopolymers 농도 잔존비와 증가된 손실 수두와의 상관관계를 평가한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 각각의 BAC 공정별로 r^2 가 0.82~0.87로 양호한 값을 나타내었으며, 4개의 BAC 공정들의 결과를 혼합하여 평가한 경우에도 r^2 가 0.78로 비교적 양호하게 나타나 부착 생물막에서 생성된 EPS가 BAC 여과지의 손실 수두 증가에 직접적으로 영향을 미치는 것으로 평가되었다. EPS와 같은 생체 고분자 유기물질(biopolymers)은 용이한 생물분해능³²⁾으로 인하여 배·급수관망으로 유출

Fig. 6. Correlation between biopolymers residual ratio and head loss in various BAC processes (n=12).

될 경우, 관망 내에서 미생물 재성장을 유발하여 수돗물의 생물안정성(biostability)을 감소시키며^{33,34)}, 또한 관망에서 미생물 재성장 방지를 위해 투입하는 염소와 반응하여 인체에 독성을 유발하는 다양한 소독부산물을 생성한다.^{35,36)} 이러한 이유로 인하여 정수처리 공정의 최종 처리수에서의 biopolymers 농도관리는 매우 중요하며, 최근에는 생체 고분자 유기물질의 저감을 위해 응집, 이온교환 수지, 막여과, 생물여과 공정 등 다양한 공정에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.³⁷⁾

3.3. BAC 공정별 부착 박테리아 안정도 평가

강화 BAC 공정 적용성 평가에 대해 연구한 Son 등의 연구결과¹²⁾에서는 생물막 부착 박테리아들의 활성도가 높을수록 처리수에서 검출되는 총 박테리아 개체수(TCC)가 적었으며, 비활성 박테리아에 비해 활성 박테리아의 구성비가 높은 것으로 보고하고 있다. 따라서 BAC 처리수 중의 TCC를 분석하여 부착 박테리아 생물막의 안정도(stability)에 대한 간접적인 평가가 가능하다.

수온 변화에 따른 생물막 부착 박테리아의 안정도 평가를 위하여 기존 BAC (control-BAC) 공정과 과산화수소를 투입하는 강화 BAC (H₂O₂+BAC) 공정의 처리수에 대한 TCC 변화 평가 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7에서 볼 수 있듯이 기존 BAC 공정의 경우, 저수온기(8~12°C)에는 처리수 중의 TCC가 $74 \times 10^6 \sim 98 \times 10^6$ cells 정도로 매우 많은 개체수가 유출되고 있으나 수온이 상승함에 따라 점진적으로 감소하여 수온 25~28°C 기간에는 처리수 중의 TCC가 $17 \times 10^6 \sim 31 \times 10^6$ cells 정도로 나타나 75% 정도 감소하였다. 이에 비해 과산화수소를 투입한 BAC (H₂O₂+BAC) 공정의 경우에는 저수온기에는 처리수 중의

Fig. 7. Variation of total cell counts in the treated waters by various BAC processes (n=12).

TCC가 $27 \times 10^6 \sim 50 \times 10^6$ cells 정도였으나 고수온기($25 \sim 28^\circ\text{C}$)에는 $7 \times 10^6 \sim 17 \times 10^6$ cells 범위로 조사되어 저수온기에 비해 66% 정도 감소하였다. 저수온기에 부착 박테리아들의 높은 탈리율은 부착 박테리아의 활성도 저하에 의한 영향으로 평가할 수 있다.¹²⁾

기존 BAC 공정과 강화 BAC 공정들의 처리수들 중의 총 박테리아 개체수(total cell count, TCC)와 총 박테리아 개체수 중에서 활성이 있는 박테리아 개체수(live cell count, LCC) 비율에 대해 운전기간 동안 분석한 결과를 Fig. 8에 종합하여 나타내었다. Fig. 8(a)에서 볼 수 있듯이 기존 BAC 공정의 유출수에 비하여 강화 BAC 공정들에서의 TCC 평균값이 낮게 나타났으며, 각 공정별 유출수의 TCC 평균값은 control-BAC, $\text{PO}_4\text{-P+BAC}$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{+BAC}$ 및 $\text{PO}_4\text{-P+H}_2\text{O}_2\text{+BAC}$ 공정에서 각각 46.8×10^6 cells, 30.3×10^6 cells, 21.8×10^6 cells 및 18.8×10^6 cells로 나타났다. 강화 공정을 적용한 결과, 기존 BAC 공정의 처리수에 비해 TCC가 평균적으로 35~60% 정도 낮게 검출되었다.

또한, TCC 중에서 활성 박테리아(LCC)가 차지하는 비율을 조사한 결과(Fig. 8(b))에서는 기존 BAC 공정에서는 LCC/TCC 비가 평균 0.53 정도인 반면 $\text{PO}_4\text{-P+BAC}$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{+BAC}$ 및 $\text{PO}_4\text{-P+H}_2\text{O}_2\text{+BAC}$ 공정에서는 각각 0.84, 0.87 및 0.89로 나타나 생물막에서 탈리되는 박테리아의 대부분이 활성 박테리아로 평가되었다. 특히, 저수온기($8 \sim 12^\circ\text{C}$)에는 기존 BAC 공정에서는 LCC/TCC 비가 0.33으로 강화 BAC 공정들의 0.76~0.83과 비교하여 큰 차이를 나타내었다. 따라서, 기존 BAC 공정에 비해 강화 BAC 공정들의 경우, 부착 생물막에서 탈리되는 박테리아의 개체수도 적을 뿐만 아니라 대부분이 활성 박테리아로 평가되어 수온 변화 등 다양한 스트레스 요인에도 생물막이 안정적으로 유지되는 것으로

Fig. 8. Variation of total cell counts (a) and live cell ratio (b) in the treated waters of various BAC processes (n=12).

평가되었다.

4. 결론

운전기간 동안 기존 BAC (control-BAC) 공정에 비하여 인과 과산화수소를 투입한 강화 BAC 공정들에서 손실 수두 저감효과가 뚜렷하게 나타났다. 특히, 인을 투입한 경우보다 과산화수소를 투입한 경우에 손실 수두 저감효과가 높았다. 저수온기에 강화 BAC 공정들에 비하여 control-BAC에서의 급격한 손실 수두 증가는 생물막에서의 다량의 EPS 생성으로 인한 결과이며, 인이나 과산화수소 투입으로 부착 생물막의 안정도(stability) 향상 및 EPS 생성량을 저감시켜 손실 수두를 감소시킬 수 있었다.

References

1. C. D. Seo, H. J. Son, J. T. Choi, D. C. Ryu, P. J. Yoo, Occurrence of organophosphorus flame retardants (OPFRs) in Nakdong River basin: main streams, tributaries and STP effluents, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 37(7), 396-403(2015).
2. C. D. Seo, H. J. Son, J. T. Choi, P. J. Yoo, S. H. Jang, Occurrence of UV filters in Nakdong River basin: main streams, tributaries and STP effluents, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 37(8), 472-479(2015).
3. H. S. Yoom, H. J. Son, H. Y. Kim, D. C. Ryu, J. D. Shin, Y. H. Lee, C. W. Kim, Occurrence characteristics of parabens in Nakdong River basin, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 40(5), 193-202(2018).
4. C. D. Seo, H. S. Yoom, M. J. Song, K. A. Kim, S. Y. Kim, H. Son, Occurrence and behavior of residual pharmaceuticals in the Nakdong River basin, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 42(4), 177-187(2020).
5. J. Ra, H. Yoom, H. Son, Y. Lee, Occurrence and transformation of gabapentin in urban water quality engineering: rapid formation of nitrile from amine during drinking water chlorination, *Water Res.*, 184, 116123(2020).
6. H. J. Son, S. J. Yoo, J. S. Roh, P. J. Yoo, Biological activated carbon (BAC) process in water treatment, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 31(4), 308-323(2009).
7. R. Ahmad, A. Amirtharajah, A. Al-Shawwa, P. M. Huck, Effects of backwashing on biological filters, *J. Am. Water Works Assoc.*, 90(12), 62-73(1998).
8. S. G. Kim, H. G. Park, H. J. Son, H. S. Yoom, D. C. Ryu, Evaluation of influence factors for determination of proper backwashing time of biological activated carbon (BAC) process in drinking water treatment process, *J. Environ. Sci. Int.*, 24(12), 1551-1558(2015).
9. J. C. Goldgrabe, R. S. Summers, R. J. Miltner, Particle removal and head loss development in biological filters, *J. Am. Water Works Assoc.*, 85(12), 94-106(1993).
10. C. Lauderdale, P. Chadik, M. J. Kirisits, J. Brown, Engineered biofiltration: enhanced biofilter performance through nutrient and peroxide addition, *J. Am. Water Works Assoc.*, 104, E298-E309(2012).
11. J. H. Noh, S. H. Yoo, H. Son, K. E. Fish, I. Douterelo, S. K. Maeng, Effects of phosphate and hydrogen peroxide on the performance of a biological activated carbon filter for enhanced biofiltration, *J. Hazard. Mater.*, 388, 121778(2020).
12. H. Son, E. Y. Jung, H. S. Yoom, S. G. Kim, S. K. Maeng, Application of enhanced BAC process for improving drinking water treatment efficiency, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 42(6), 298-307(2020).
13. S. E. Keithley, M. J. Kirisits, Enzyme-identified phosphorus limitation linked to more rapid headloss accumulation in drinking water biofilters, *Environ. Sci. Technol.*, 53, 2027-2035(2019).
14. M. W. LeChevallier, W. Schulz, R. G. Lee, Bacterial nutrients in drinking water, *Appl. Environ. Microbiol.*, 57(3), 857-862(1991).
15. D. L. Pardieck, E. J. Bouwer, A. T. Stone, Hydrogen peroxide use to increase oxidant capacity for in situ bioremediation of contaminated soils and aquifers: a review, *J. Contaminant Hydrol.*, 9(3), 221-242(1992).
16. B. E. Christensen, H. N. Trønnes, K. Vollan, O. Smidsrød, R. Bakke, Biofilm removal by low concentration of hydrogen peroxide, *Biofouling*, 2(2), 165-175(1990).
17. E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, B. De Heyder, Advanced biosolids treatment using H₂O₂ oxidation, *Environ. Eng. Sci.*, 19(1), 27-35(2002).
18. S. Velten, F. Hammes, M. Bollner, T. Egli, Rapid and direct estimation of active biomass on granular activated carbon through adenosine tri-phosphate (ATP) determination, *Water Res.*, 41, 1973-1983(2007).
19. H. J. Son, J. K. Lee, S. G. Kim, H. K. Park, E. Y. Jung, Removal characteristics of geosmin and MIB in BAC process: biodegradation and adsorption, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 39(6), 318-324(2017).
20. S. A. Huber, A. Balz, M. Abert, W. Pronk, Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography-organic carbon detection-organic nitrogen detection (LC-OCD-OND), *Water Res.*, 45, 879-885(2011).
21. I. W. Sutherland, Exopolysaccharides in biofilms, flocs, and related structures, *Water Sci. Technol.*, 43(6), 77-86(2001).
22. L. Maclaire, A. Schurmann, M. Thullner, S. Gammeter, J. Zeyer, Sand filtration in a water treatment plant: biological parameters responsible for clogging, *J. Water Supply Res. Technol.-Aqua*, 53(2), 93-108(2004).
23. Z. Wang, Z. Wu, S. Tang, Extracellular polymeric substances (EPS) properties and their effects on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor, *Water Res.*, 43, 2504-2512(2008).
24. S. Rinck-Pfeiffer, S. Ragusa, P. Sztajn bok, T. Vandeveld, Interrelationships between biological, chemical, and physical processes as an analog to clogging in aquifer storage and recovery (ASR) wells, *Water Res.*, 34, 2110-2118(2000).
25. E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, B. De Heyder, Advanced biosolids treatment using H₂O₂ oxidation, *Environ. Eng. Sci.*, 19(1), 27-35(2002).
26. H. J. Son, Y. S. Kim, S. G. Kim, Y. D. Hwang, I. S. Hwang, Insight into biodegradation of dissolved organic matter fractions using LC-OCD-OND in drinking water treatment processes, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 41(1), 55-60(2019).
27. H. Son, H. S. Yoom, C. D. Seo, S. G. Kim, Y. S. Kim, Evaluation of dissolved organic matter removal characteristics in GAC adsorption process in drinking water treatment process using LC-OCD-OND, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 42(5), 239-250(2020).
28. M. Kirisits, A. Evans, C. Lauderdale, Effect of phosphorus limitation on the production of extracellular polymeric substances (EPS) by drinking-water bacteria, *Proceedings of Biological Treatment Symposium, Denver, CO, USA*, pp. 59-63(2013).
29. R. Boonchai, J. Kaewsuk, G. Seo, Effect of nutrient

- starvation on nutrient uptake and extracellular polymeric substance for microalgae cultivation and separation, *Desali. Water Treat.*, 55, 360-367(2015).
30. S. Liu, C. Gunawan, N. Barraud, S. A. Rice, E. J. Harry, R. Amal, Understanding, monitoring, and controlling biofilm growth in drinking water distribution system, *Environ. Sci. Technol.*, 50, 8954-8976(2016).
31. S. E. Keithley, M. J. Kirsits, Enzyme-identified phosphorus limitation linked to more rapid headloss accumulation in drinking water biofilters, *Environ. Sci. Technol.*, 53, 2027-2035(2019).
32. F. Chen, S. Peldszus, A. M. Elhadidy, R. L. Legge, M. I. Van Dyke, P. M. Huck, Kinetics of natural organic matter (NOM) removal during drinking water biofiltration using different NOM characterization approaches, *Water Res.*, 104, 361-370(2016).
33. A. Sathasivan, I. Fisher, T. Tam, Onset of severe nitrification in mildly nitrifying chloraminated bulk waters and its relation to biostability, *Water Res.*, 42, 3623-3632(2008).
34. K. C. B. Krishna, A. Sathasivan, D. C. Sarker, Evidence of soluble microbial products accelerating chloramine decay in nitrifying bulk water samples, *Water Res.*, 46, 3977-3988 (2012).
35. J. L. Liu, X. Y. Li, Y. F. Xie, H. Tang, Characterization of soluble microbial products as precursors of disinfection byproducts in drinking water supply, *Sci. Total Environ.*, 472, 818-824(2014).
36. S. Wang, T. Lin, W. Chen, H. Chen, Optimization of the precursor removal of dichloroacetonitrile (DCAN), an emerging nitrogenous disinfection by-products, in an up-flow BAC filter, *Chemosphere*, 189, 309-318(2017).
37. H. Shen, X. Tang, N. Wu, H. Chen, Leakage of soluble microbial products from biological activated carbon filtration in drinking water treatment plants and its influence on health risks, *Chemosphere*, 202, 626-636(2018).

Authors

Heejong Son

Water Quality Institute, Busan Water Authority, Researcher,
ORCID[®] 0000-0002-7950-8223

Eun-Young Jung

Water Quality Institute, Busan Water Authority, Researcher,
ORCID[®] 0000-0003-4053-7585

Hee-Young Kim

Water Quality Institute, Busan Water Authority, Researcher,
ORCID[®] 0000-0001-7350-3264

Sang-Goo Kim

Water Quality Institute, Busan Water Authority, Researcher,
ORCID[®] 0000-0003-4977-8684