

工學博士 學位論文

수돗물의 냄새 유발물질 분석 및 처리



2007年 2月

釜慶大學校 大學院

環境工學科

李花子

工學博士 學位論文

수돗물의 냄새 유발물질 분석 및 처리

指導教授 姜 壬 錫

이 論文을 工學博士 學位論文으로 提出함



2007年 2月

釜慶大學校 大學院

環境工學科

李花子

李花子の 工學博士 學位論文을 認准함

2007年 2月 日

主 審	工學博士	李 柄 憲
委 員	工學博士	金 一 奎
委 員	工學博士	韓 勝 禹
委 員	工學博士	柳 東 春
委 員	工學博士	姜 壬 錫



목 차

<i>List of Figures</i>	iv
<i>List of Tables</i>	vii
<i>Abstract</i>	ix
제 1 장 서 론	1
제 2 장 문헌연구	5
2.1 냄새 발생의 원인	5
2.1.1 생물학적 원인	5
2.1.2 정수처리 공정에서의 발생	13
2.1.3 급수시설에서의 발생	15
2.2 냄새의 분류	16
2.3 국내·외 냄새 발생 사례	24
2.4 냄새 유발물질의 분석방법	26
2.4.1 관능법	26
2.4.2 화학적 분석방법	29
2.5 냄새 유발물질 제어기술	33
2.5.1 재래식 처리	33
2.5.2 오존과 고급산화	37
2.5.2.1 오존의 반응 메카니즘	37
2.5.2.2 오존/과산화수소 반응 메카니즘	41
2.5.3 활성탄 흡착	44
2.5.3.1 흡착 메카니즘	50
2.5.3.2 등온 흡착 평형	54
2.5.3.3 흡착에 영향을 미치는 인자	57
2.5.3.4 파과곡선	60
2.5.3.5 공탑체류시간	63
제 3 장 실험재료 및 방법	66
3.1 냄새 유발물질의 분석(SBSE/GC-MSD)	66
3.1.1 표준물질 및 회석수	66
3.1.2 전처리 방법 및 분석조건	66
3.1.3 회수율, 검출한계, 정량한계	70
3.1.4 재현성	70

3.2 냄새 유발물질의 제어	71
3.2.1 염소 산화	71
3.2.2 오존, 오존/과산화수소 산화	71
3.2.2.1 희석수	71
3.2.2.2 오존발생기 및 오존접촉조	72
3.2.3 분말활성탄 흡착	73
3.2.3.1 등온흡착실험	73
3.2.3.2 흡착동역학실험	75
3.2.3.3 PAC 흡착시 염소와 응집제의 영향	75
3.2.4 입상활성탄 흡착	77
3.2.4.1 유입수	77
3.2.4.2 활성탄 및 활성탄 접촉조	77
3.3 수질 분석 방법	81
제 4 장 결과 및 고찰	84
4.1 냄새 유발물질의 분석(SBSE/GC-MSD)	84
4.1.1 Mass Spectra와 TIC	84
4.1.2 추출시간	87
4.1.3 회수율	89
4.1.4 검량선	90
4.1.5 재현성, 검출한계, 정량한계	92
4.1.6 추출후 분석까지 소요시간이 측정결과에 미치는 영향	94
4.1.7 냄새 유발물질 분포조사	95
4.2. 냄새 유발물질의 제어	98
4.2.1 산화	99
4.2.1.1 염소를 이용한 냄새 유발물질의 제어	99
4.2.1.2 오존과 과산화수소를 이용한 냄새 유발물질의 제어	101
4.2.1.3 오존과 과산화수소를 이용한 geosmin과 2-MIB의 산화 동역학 평가	110
4.2.2 분말활성탄 흡착	119
4.2.2.1 등온 흡착 실험	119
4.2.2.2 흡착 동역학 실험	129
4.2.2.3 PAC를 이용한 냄새 유발물질의 제어	131
4.2.3 입상활성탄 흡착	135
4.2.3.1 활성탄 재질별 사용연한에 따른 geosmin 파과특성	135
4.2.3.2 활성탄 재질별 사용연한에 따른 2-MIB 파과특성	139
4.2.3.3 활성탄 재질별 사용연한에 따른 IBMP 파과특성	142

4.2.3.4	활성탄 재질별 사용연한에 따른 IPMP 파과특성	144
4.2.3.5	활성탄 재질별 사용연한에 따른 TCA 파과특성	146
4.2.3.6	연속칼럼 흡착실험을 통한 냄새 유발물질 흡착능 평가	148
제 5 장 결 론		155
참 고 문 헌		159



List of Figures

Fig. 2.1. Drinking water taste and odor wheel(IAWPRC).	17
Fig. 2.2. Reactivity of ozone in aqueous solution.	38
Fig. 2.3. Resonance hybrid of the four canonical forms in ozone molecules.	39
Fig. 2.4. Dipolar structure of ozone and cyclo addition reaction.	40
Fig. 2.5. Electrophilic reaction of ozone.	41
Fig. 2.6. Scheme showing the sequence of ozone decomposition and OH radical formation by O ₃ /H ₂ O ₂ AOP.	43
Fig. 2.7. Adsorption isotherm of Freundlich model.	52
Fig. 2.8. Pore and surface diffusion.	53
Fig. 2.9. Nonlinear isotherm for a heterogeneous mixture of organic compounds.	57
Fig. 2.10. Typical adsorption column performance.	60
Fig. 2.11. Theoretical breakthrough curve for TOC removal by granular activated carbon.	62
Fig. 2.12. Bed depth-service time and percent exhaustion at breakthrough versus depth.	64
Fig. 3.1. The schematic diagram of SBSE method.	68
Fig. 3.2. Stir bar(Twister).	68
Fig. 3.3. Schematic diagram of O ₃ /H ₂ O ₂ contactor.	73
Fig. 3.4. Distributions of desorption volume with pore size.	79
Fig. 3.5. Schematic diagram of continuous adsorption column.	80
Fig. 4.1. Experimental mass spectra of target compounds.	85
Fig. 4.2. TIC(Total Ion Chromatogram) of target compounds.	86
Fig. 4.3. Influence of extraction time.	88
Fig. 4.4. The calibration curves for target compounds.	91
Fig. 4.5. The effect of bar storage time.	94
Fig. 4.6. The variations of 2-MIB, geosmin and chl-a in the raw water from the lower Nakdong River.	97
Fig. 4.7. Removal efficiency of odorous compounds with different Cl ₂ dosage.	100
Fig. 4.8. Effect of O ₃ and H ₂ O ₂ concentration on the removal of geosmin and IPMP in the sand filtered water.	102
Fig. 4.9. Effect of low O ₃ and H ₂ O ₂ concentration on the removal of geosmin and IPMP in the sand filtered water.	103

Fig. 4.10. Effect of O ₃ and H ₂ O ₂ concentration on the removal of geosmin in the raw water.	105
Fig. 4.11. Variations of removal efficiency of geosmin and IPMP with different H ₂ O ₂ /O ₃ ratios in the sand filtered water.	106
Fig. 4.12. Variations of removal efficiency of geosmin with different H ₂ O ₂ /O ₃ ratio in the raw water.	107
Fig. 4.13. Effect of O ₃ concentration on the removal of 2-MIB, IBMP and TCA with different H ₂ O ₂ concentration in the sand filtered water.	109
Fig. 4.14. Effect of O ₃ concentration on the formation of BDOC with different H ₂ O ₂ concentration in the sand filtered water.	110
Fig. 4.15. Effect of O ₃ and H ₂ O ₂ concentration on the removal of geosmin in the sand filtered and raw water.	112
Fig. 4.16. Effect of O ₃ and H ₂ O ₂ concentration on the removal of 2-MIB in the sand filtered water.	113
Fig. 4.17. Pseudo-first order reaction plot of geosmin for various O ₃ and H ₂ O ₂ dosage in the sand filtered water.	114
Fig. 4.18. Effect of H ₂ O ₂ /O ₃ ratio and O ₃ dosage on each other samples.	116
Fig. 4.19. Velocity coefficient <i>k</i> of geosmin and 2-MIB with H ₂ O ₂ /O ₃ ratio and O ₃ dosage on different samples.	117
Fig. 4.20. Adsorption isotherms for geosmin.	122
Fig. 4.21. Adsorption isotherms for 2-MIB.	123
Fig. 4.22. Adsorption isotherms for IPMP.	124
Fig. 4.23. Adsorption isotherms for IBMP.	125
Fig. 4.24. Adsorption isotherms for TCA.	126
Fig. 4.25. Adsorption isotherms for geosmin in post-O ₃ water and raw water.	127
Fig. 4.26. Adsorption isotherms for 2-MIB in post-O ₃ water and raw water.	127
Fig. 4.27. Adsorption isotherms for IPMP in post-O ₃ water and raw water.	128
Fig. 4.28. Adsorption isotherms for IBMP in post-O ₃ water and raw water.	128
Fig. 4.29. Adsorption isotherms for TCA in post-O ₃ water and raw water.	129
Fig. 4.30. Batch kinetic test for the adsorption of odorous compounds under various PACs dosages.	130
Fig. 4.31. Removal efficiency of 2-MIB with different PAC dosage.	132
Fig. 4.32. Removal efficiency of geosmin with different PAC dosage.	134
Fig. 4.33. Geosmin breakthrough curves for various GACs.	138
Fig. 4.34. 2-MIB breakthrough curves for various GACs.	141

Fig. 4.35. IBMP breakthrough curves for various GACs. 143
Fig. 4.36. IPMP breakthrough curves for various GACs. 145
Fig. 4.37. TCA breakthrough curves for various GACs. 147



List of Tables

Table 2.1	Actinomycetes that produce geosmin or 2-MIB in culture	8
Table 2.2	Classification of algae as odorous compounds	9
Table 2.3	A limit level of algae as odorous compounds	12
Table 2.4	The odor threshold concentration of chloride	13
Table 2.5	Aldehyde descriptors and odor threshold concentration	14
Table 2.6	Categories of offensive odors commonly encountered in water	16
Table 2.7	Group 1 odor descriptors and possible reference standards	18
Table 2.8	Group 2 odor descriptors and possible reference standards	19
Table 2.9	Group 3 odor descriptors and associated algae	19
Table 2.10	Additional group 4 odor descriptors, possible reference standards, and OTCs	20
Table 2.11	Algae responsible for group 5 odors, descriptors, and recommended treatment dosages to control these algae	21
Table 2.12	Algae responsible for group 6 odors and recommended treatment dosages to control these algae	22
Table 2.13	Group 7 odor descriptors, possible reference standards, and OTCs	23
Table 2.14	The rate of odors encountered algae	25
Table 2.15	Grade table of taste and odor	27
Table 2.16	Henry's coefficient of odorous compounds	34
Table 2.17	Cl ₂ dosages to control the musty and fishy(cases)	35
Table 2.18	The contact time of PAC to control the musty and fishy(cases)	45
Table 2.19	Isotherm data for known organoleptic compounds	47
Table 2.20	Composition of chemisorption and physisorption	50
Table 3.1	Characteristics of odorous compounds	67
Table 3.2	The characteristics of sample waters used in this study	67
Table 3.3	Analysis conditions of GC/MSD	69
Table 3.4	The characteristics of sample waters used in this study	72
Table 3.5	The characteristics of sample waters used in this study	74
Table 3.6	The characteristics of PAC used in this study	75
Table 3.7	Water quality characteristics of sample used in this study	77
Table 3.8	The physical characteristics of virgin and spent activated carbons	78
Table 3.9	Analytical method and instruments	81
Table 4.1	Recovery results for target compounds	89

Table 4.2	Repeatability results for target compounds	92
Table 4.3	The variations of 2-MIB, geosmin and chl-a in the raw water from the lower Nakdong River	95
Table 4.4	Removal of odorous compounds with different Cl ₂ dosage	100
Table 4.5	A half life of geosmin with different O ₃ and H ₂ O ₂ dosage	118
Table 4.6	Freundlich constant <i>k</i> and 1/ <i>n</i> of odorous compounds on various PACs	121
Table 4.7	Removal of 2-MIB with different PAC dosage	132
Table 4.8	Removal of geosmin with different PAC dosage	134
Table 4.9	Bed volumes for various GACs at 10% and 50% breakthrough	148
Table 4.10	Adsorption capacity data of geosmin in continuous column adsorption test	152
Table 4.11	Adsorption capacity data of 2-MIB in continuous column adsorption test	153
Table 4.12	Adsorption capacity data of IBMP in continuous column adsorption test	153
Table 4.13	Adsorption capacity data of IPMP in continuous column adsorption test	154
Table 4.14	Adsorption capacity data of TCA in continuous column adsorption test	154

Analysis and Treatment of Compounds Producing Odor in Drinking Water

Hwa-Ja Lee

*Department of Environmental Engineering, Graduate school,
Pukyong National University*

Abstract

Musty and earthy smell odorous compounds in the raw water are generally attributed to 2-MIB(2-methylisoborneol), geosmin, IBMP(2-Isobutyl-3-methoxy pyrazine), IPMP(2-Isopropyl-3-methoxypyrazine), TCA(2,4,6-Trichloroanisole). An easy, fast and reliable analytical method is proposed for the determination of the concentration of these odorous compounds. The novel stir bar sorptive extraction (SBSE) technique is employed, following a simple and fast procedure that allows many samples to be extracted simultaneously using very small volume. Extracts are desorbed in a thermodesorption system(TDS) coupled on-line to a gas chromatograph-mass spectrometry system. The SBSE offers good recovery and linear regression coefficient(r^2) for the five odorous compounds. From each calibration curve, the regression coefficients(r^2) were obtained from 0.9957 to 0.9994 in 5~50 ng/L concentration. And the limits of detection LODs were determined from 1 ng/L to 3 ng/L, and limits of quantitation LOQs were from 6 ng/L to 8 ng/L. The good repeatability of this method can be deduced from the low R.S.D. values of for five odorous compounds. The mass spectrometric detection in selected ion monitoring mode contributes to the lower detection limit and good sensibility obtained with this method.

In this study, five different odor producing compounds in the raw water from the Nakdong river and rapid sand filtered water were treated by oxidation from O_3/H_2O_2 process. In addition, the change in BDOC formation by the O_3/H_2O_2 process was also investigated for considering this advanced oxidation process as a

pretreatment to the BAC treatment process.

The experimental result showed that the removal efficiency of geosmin was higher with the use of 5 mg/L of O₃ and 0.2 mg/L of H₂O₂ than with the use of 20mg/L of O₃ alone for the sand filtered water. And in general, the removal efficiency of geosmin in the raw water was 12~27% lower than the one in sand filtered water. In the sand filtered water, the removal efficiencies of geosmin and IPMP decreased when H₂O₂/O₃ ratio increases above the optimum ratio. The optimum ratio of H₂O₂/O₃ dose was 0.5~1.0 for geosmin and 0.2~1.0 for IPMP. However, the optimum ratio of H₂O₂/O₃ in the raw water remove geosmin appeared to 1.0~3.0. According to the experimental results for the removal of 5 different odor causing compounds under varied O₃ doses, the removal efficiency of IPMP was the highest with 60% and, in overall, O₃/H₂O₂ process showed higher removal efficiency than O₃ alone process. The BDOC formation by the O₃/H₂O₂ process increased from 0.1~0.25 to 0.19~0.34 comparing to O₃ process alone. Therefore, it is concluded that the advanced oxidation process with O₃/H₂O₂ can be used as a pretreatment to the BAC process.

Powdered activated carbon(PAC) is widely used to control odorous compounds causing earthy-musty odor in the drinking water supplies. When PAC is added at the just before incorporation of PAC into coagulants floc particle may affect adsorption rate and capacity. It was known that chlorine is one of the chemicals often come into contact with activated carbon. But activated carbon react with chlorine and surface oxide accumulate on carbon surface. As result, adsorption capacity of activated carbon is reduced. Granular activated carbon(GAC) has been identified as a best available technology for removal odorous compound. Rapid small scale column test were used to investigate 3 types of carbon(coal, coconut, wood) for their affinity to absorb odorous compounds. Five odorous compounds(2-MIB, geosmin, IPMP, IBMP, TCA) concentrations were measured in the column effluent to track GAC breakthrough. Odorous compounds breakthrough occurred at around 50,000~90,000 bed volumes(BVs) of operation for coal virgin GAC investigated. The coal based activated carbons(F-400) were determined to have the highest adsorption capacity for odorous compounds.

제 1 장 서 론

물은 사람이 살아가는데 필수적인 요소로서 경제성장, 인구증가 그리고 문화수준의 향상에 따라 해마다 소비량이 급격히 증가하고 있으며, 또한 안전하면서도 심미적 불쾌감이 없는 깨끗한 물에 대한 소비자들의 요구도 해마다 높아지고 있다 (환경부, 1998). 그러나 지표수를 상수원수로 취수하여 사용하는 대부분의 정수장은 상수원 주변의 축산폐수와 생활하수등 다양한 점오염원과 비점원 오염원으로부터 발생하는 오염물질에 노출되어 있으며, 이로 인하여 수온이 높아지는 여름이나 갈수기에는 오염물질 축적에 의해 조류가 과잉으로 번식하게 된다. 상수원으로 유입되는 각종 유기물질 및 조류에 의해 발생하는 냄새가 처리되지 않고 각 가정으로 공급될 경우 수돗물을 음용하는 사람들에게 불쾌감을 유발하고 수돗물에 대한 불신을 초래하게 된다. 그러므로 수돗물에 대한 신뢰도를 증가시켜 음용율을 높이기 위해서는 정수공정에서 냄새 유발물질들에 대한 제어가 반드시 이루어 져야한다.

상수원수와 수돗물에서 발생하는 냄새는 크게 조류 및 미생물 성장에 의한 자연 발생적인 것과, 하·폐수에 함유된 화학물질 유입이나 정수 처리시 사용되는 소독제에 의한 인위적 요인에 의한 발생으로 구분된다. 자연발생적으로 나는 냄새의 원인으로서는 조류, 방선균, 곰팡이등이 있으나 대부분 조류에 의한 것으로 알려져 있고 (Barnett, 1984; Pollak and Berger, 1996), 이들 생물에 기인한 대표적인 냄새 유발물질로는 geosmin, 2-MIB, IBMP, IPMP, TCA등이 있다 (AWWA, 1983). 최근 하천의 부영양화로 인한 남조류의 수화(algae bloom) 현상이 빈번히 발생하면서 이들 조류의 대사 생성물에 의한 것으로 추정되는 냄새 유발 사례도 빈번히 발생하고 있다 (안, 2004). 이때 발생하는 냄새는 물속에 서식하는 조류나 미생물의 대사산물 및 사체의 분해에서 기인한 냄새 유발물질의 용출이 주된 원인이며, 대부분의 조류는 물에 냄새를 유발하는 체외효소를 끊임없이 분비한다. 살아있는 조류는 세포내 저장, 체외분비 그리고 분해산물 방출의 3가지 형태로 냄새 유발물질을 발산시키는데, 조류가 죽었을 때 분해되면서 부산물이 Actinomycetes의 영양소로 작용되거나 기타 세균 작용에 의해 조류 세포내에 함유된 물질이 분리 용해되면서 냄새를 발생하게 된다 (Montgomery, 1985).

상수원수와 수돗물에서 발생하는 이러한 냄새 문제는 우리나라에만 국한된 것이 아니라 전 세계적으로 연구의 대상이 되고 있다. 현재까지의 연구에 의하면 가장 일반적인 냄새 유발물질은 남조류인 *Anabaena sp.*, *Aphanizomenon sp.*, *Microcystis sp.*, 그리

고 *Dinobryon sp.*, 등에 의해 생성되는 geosmin과 2-MIB(2-Methylisoborneol)이며, Gerber and Lechevalier (1965)가 Actinomycetes에서 최초로 2-MIB를 추출하였고, Dickson (1968)등 지금까지 여러학자들에 의해 Actinomycetes에서 냄새 유발물질이 추출되었다. 또한 geosmin이나 2-MIB외에 TCA(2,4,6-Trichloroanisole), IBMP(2-Isobutyl-3-methoxypyrazine), IPMP(2-Isopropyl- 3-methoxypyrazine) 등이 상수원수의 대표적인 냄새 유발물질로 보고되고 있다 (Lalezary et al., 1986). 이러한 냄새 유발물질은 물 1 L에 수 ng만 존재하더라도 정상적인 후각 기능을 가진 사람들은 쉽게 냄새를 감지할 수 있다 (岡田光正, 1995).

냄새 유발물질의 분석법에는 크게 관능법과 화학적 분석법이 있는데 관능법의 종류로는 TON법(AWWA, 1995), FPA(Flavor Profile Analysis) Test (Krasner et al., 1985), 2-out-of-5 odor test(五中二選法), geosmin 존재유무법 (배 등, 2001)등이 있다. 그러나 관능법의 경우 잘 훈련된 인력을 확보하기가 어렵고 냄새는 그 판단이 매우 주관적이기 때문에 객관적인 판단에 있어 오차가 발생할 수 있다는 단점이 있다. 그리고 냄새 유발물질에 대해 정량이 가능한 화학적인 분석법으로는 CLSA(Closed-Loop Stripping Analysis) (Krasner et al., 1981), LLE(Liquid-Liquid Extraction), SDE(Steam Distillation Extraction) (Nikerson and Likens, 1966), Purge and Trap Technique (Longbottom and Lichtenberg, 1982), SPME(Solid Phase Micro Extraction) 등의 전처리 단계를 거친 후 GC, GC/MSD, HPLC 등으로 정량하는 방법이 있다. 이러한 화학적 분석법 같은 경우도 소요되는 시료량이 많고 분석시간이 길며 인체에 유해한 용매를 사용하여 추출하는 등의 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 SBSE(Stir Bar Sorptive Extraction, 교반 막대 흡착 추출법)라는 새로운 전처리 기법을 이용해 분석을 실시함으로써 냄새 유발물질에 대해 보다 효과적이면서도 정확한 분석이 이루어 지도록 하고자 한다. 이러한 SBSE 전처리 방법의 가장 큰 특징 중 하나는 인체에 유해한 용매를 전혀 사용하지 않는다는 것이다. 또한 50개 이상의 시료를 짧은 시간(60분~90분) 안에 동시에 전처리 할 수 있고 소요되는 시료의 양도 10 mL~20 mL(기존 방법의 1/10~1/100) 정도로 아주 적다. 따라서 SBSE 전처리 방법의 경우 적은 양의 시료를 사용하여 보다 신속하게 전처리 함으로써 분석 시간 경과에 따른 분석오차를 최소화 할 수 있다는 장점이 있다.

냄새 유발물질의 경우 현재 우리나라 대부분의 정수장에서 운영되고 있는 응집-침전-여과-소독의 정수처리 공정으로는 효과적으로 제거하기가 힘든 것이 현실이다. 따라서 이러한 물질들의 제거를 위해서는 주로 활성탄 (Craig et al., 1988; Tanaka,

1996) 이나 Zeolites (Ellis et al., 1993; Derouane et al., 1990)를 이용한 흡착 제거 (De Jonge et al., 1996) 또는 후오존과 입상활성탄(Granular Activated Carbon, GAC)을 이용하는 고도정수처리 공정들이 유입되는 냄새의 종류와 강도에 따라서 적절히 이용되고 있는 실정이다 (Yagi et al., 1983; Lalezary et al., 1984). 따라서 본 연구에서는 상수도와 관련된 주요 냄새 유발물질인 geosmin, 2-MIB, IBMP, IPMP, TCA에 대해서 부산시 정수장의 취수원인 낙동강 수계의 원수와 공정수를 이용하여 염소(Cl₂) 및 오존(O₃) 공정에서의 냄새 유발물질별 제거 특성을 규명하고, 또한 오존 단일공정의 효율을 높이기 위하여 고도산화공정(Advanced Oxidation Process, AOPs)의 일환으로 많이 사용되고 있는 오존/과산화수소(O₃/H₂O₂) 공정을 이용하여 냄새 유발물질 처리를 위한 최적의 오존대비 과산화수소의 주입 비율(H₂O₂/O₃)를 도출함으로써 보다 효과적으로 냄새 유발물질을 제어 할 수 있는 새로운 방안을 모색하고 실 공정에서의 적용 방향을 제시하고자 한다. 그리고 활성탄 흡착을 이용한 냄새 유발물질의 제어에 있어서는 실제 부산시 정수장에서 사용하고 있는 석탄계(F-400, Calgon), 야자계(SLS-100, Samchully), 목탄계(Picabiol, Pica) 등 다른 재질의 세가지 활성탄을 이용하여 등온흡착실험 및 흡착 동력학 실험을 수행함으로써 활성탄 종류별로 각각의 흡착특성을 조사하고, 이렇게 도출된 연구결과를 바탕으로 실제 공정에 냄새 유발물질이 유입되었을 경우 현장에서 신속히 대처할 수 있도록 하고자 한다. 또한 활성탄 종류별로 신탄 및 수년간 사용하여 흡착능이 거의 소진된 3.1년, 5.9년 사용탄을 이용하여 입상 활성탄의 흡착특성과 물질별 파괴특성을 비교 평가함으로써 실제 공정의 설계 및 운전 시에 기초 자료로 활용하고자 한다.

본 연구의 세부적인 목적과 범위는 다음과 같다.

- 1) 기존의 전처리 기법에 비해 보다 간단하면서 추출효율이 높은 SBSE라는 전처리 기법을 이용하여 냄새 유발물질들에 대한 분석을 실시함으로써 새로운 분석기술에 대한 정확한 정보를 제공하고자 한다.
- 2) 염소, 오존과 같은 기본적인 산화제와 더불어 오존/과산화수소(O₃/H₂O₂) 산화공정을 이용한 냄새 유발물질들의 제거경향을 평가하고, 효과적인 처리를 위한 최적의 주입 비율을 도출하여 냄새 유발물질 처리를 위한 주입비 산정의 기초자료로 제시하고자 한다.

- 3) 활성탄 종류별(석탄계, 야자계, 목탄계) 등은 흡착 실험을 실시하여 각 활성탄의 흡착능을 비교·평가하고, 실 공정에서 분말활성탄을 이용하여 냄새 유발물질을 제어 할 경우 응집제와 염소가 활성탄의 흡착능에 어떤 영향을 미치는지 파악하여 보다 효율적으로 처리할 수 있는 투입지점 선정의 기준을 제시하고자 한다.
- 4) 입상활성탄 공정을 이용하여 냄새 유발물질을 제어할 경우 최소감지농도(2~9 ng/L) 이하로 처리하기 위해서는 어느 기간까지 안정적으로 운영이 가능한지 활성탄 종류별로 비교·평가하므로써 실제 정수장 운전의 기초 자료로 활용하고자 한다.
- 5) 활성탄의 사용연수별 흡착능을 비교하여 활성탄 교체시기 결정의 참고자료로 활용하고자 한다.



제 2 장 문헌연구

2.1 냄새발생의 원인

상수원수 및 수돗물에서 냄새를 유발하는 원인은 크게 자연적인 것과 인위적인 것으로 구분할 수 있으나, 보통 생물작용에 의한 자연발생적인 것이 대부분이며 (Mallevalle and Suffet, 1995), 원인이 되는 물질의 종류와 그 오염경로 또한 매우 다양하다. 즉, 수많은 종류의 물질이 원수, 정수, 급배수 계통 등 다양한 공정에서 발생되고 있고, 특히 지표수의 경우 강우량이나 수온의 변화에 따른 계절별 차이가 심하며 이로 인해 보통 상수원수중의 냄새 문제는 연속적이기 보다는 특정시기에 일정기간 간헐적으로 발생하게 된다.

자연발생적인 냄새 발생의 대표적인 원인은 방선균을 포함한 세균류로서 geosmin, 2-MIB(2-Methylisoborneol), IBMP(2-Isobutyl-3-methoxypyrazine), IPMP (2-Isopropyl-3-methoxypyrazine) 등이 흙냄새와 곰팡이 냄새를 유발하며, 남조류 및 일부 녹조류들도 geosmin, 2-MIB, IBMP, IPMP, TCA(2,4,6-Trichloroanisole) 등의 냄새 유발물질을 방출한다. 또한 자연수 중에는 여러 가지 형태의 유기화합물이 있는데 크게 휴믹물질, 친수성산, 카르복실산, 펩타이드와 아미노산, 탄수화물, 탄화수소등 6가지 그룹으로 분류될 수 있다. 이러한 유기화합물들도 냄새 발생에 영향을 주는 물질들이다 (National Acedemy of Science, 1977). 인위적 원인에 의한 냄새 발생으로는 정수과정에서 투입되는 염소와 오존 등의 산화제에 의해 염소냄새 및 방향성 냄새가 발생하게 되고, 급수과정에 있어서는 급수관내 부착성 미생물들로부터 냄새의 원인물질이 발생되고, 철, 납 등의 부식성 물질의 용출도 냄새발생의 원인이 된다.

2.1.1 생물학적 원인

물에서 발생하는 냄새의 원인이 살아있는 생물의 활동이나 아니면 죽은 생물의 부패가 원인이나 하는 문제는 20세기 이전부터 수도사업소 연구원들 간에 계속 논의되어 왔다. Jackson and Ellms (1987)은 메사추세츠의 급수과정에서 발생하는 맛과 냄새의 원인이 죽은 생물의 부패가 아니라 살아있는 생물의 배설물이라고 밝혀냈으며, 대다수의 연구자들은 조류에 의한 냄새발생에 대해 연구하였고 실제 일부 조류의 생체 내부에서 발생하는 냄새를 분류하였다 (Slater and Blok, 1983; Izaguirre et al., 1983). Gerber and Lechevalier (1965)는 일부 방선균을 배양하여 흙냄새가 나는 성분을 분리

확인하여 보고하였는데 이 화합물을 geosmin으로 명명하였다. 이후 Gerber (1969)는 일부 방선균을 배양하여 곰팡이 냄새가 나는 화합물을 분리하여 2-MIB를 확인하였다. Gerber and Lechevalier (1965)가 방선균으로부터 geosmin을 분리한지 2년 후 Safferman등 (Safferman et al., 1967)은 남조류에서도 geosmin을 분리하였고 수년 후에는 2-MIB가 일부 남조류의 산물임을 밝혀냈다 (Tabachek and Yurkowiski, 1976). 이처럼 1969년 이래 방선균과 남조류의 산물인 geosmin과 2-MIB가 문헌상에서 냄새 발생의 중요 원인물질로 강조되면서 세계적으로 꾸준한 연구의 대상이 되어왔다.

1973년 AWWA(American Water Work Association)에서 120개의 수도사업소를 대상으로 냄새의 원인에 대해 조사를 실시하였는데 그 결과 남조류 특히 *Anabaena* 종과 방선균이 정수장에서 냄새의 원인종임을 밝혀냈고, 또한 철박테리아와 황박테리아가 급수계통에서의 냄새원인 물질로 밝혀졌다 (Dice, 1975). Barnett (1984)은 미국과 캐나다의 629개 수도사업소를 대상으로 조사한 결과에서 냄새의 원인자로 남조류를 언급하였고 남조류중 대다수가 *Anabaena* 종임을 확인하였다. 그 외에 박테리아에서도 geosmin 이나 2-MIB와 같은 물질이 방출되며, *fungi*역시 geosmin을 발산한다.

이처럼 냄새 발생의 원인생물을 확실하게 특정짓기 위해서는 생물의 단기 배양이 필수적이지만 냄새 원인생물에 대한 냄새 생산능(단위생물 당의 냄새물질량)이 밝혀져 있으므로 냄새발생 구역의 냄새물질 농도와 생물수의 관계에 의해 원인생물을 추정하는 것 또한 충분히 가능하다고 할 수 있다. 그러므로 상수원수 및 수돗물에서 냄새가 감지될 경우 수원의 생물상을 정확히 파악하여 밝혀진 원인생물의 정보를 가지고 정확한 냄새의 대책을 실시할 필요가 있다고 판단된다.

(1) 방선균에 의한 냄새발생

방선균은 소위 방사곰팡이로 불리워지는 곰팡이가 아니라 사상성 세균이다. 방선균은 물을 포함하여 강과 호수의 바닥 등 다양한 서식지에서 발견할 수 있고 고등수생 식물과 조류의 내부와 표면에 부착하여 생활하고 있다. Cross (1981)는 방선균을 토양에서 서식하는 것을 좋아하는 미생물로 간주하였고 호수나 하천에서 발견되었을 때는 성질이 다르거나 일시적으로 나타나는 종으로 생각하였다. 그리고 Silvey and Roach (1975) 또한 수중에서 냄새를 유발하는 일부 방선균은 형태학적으로 육상에 서식하는 종과는 구별된다고 하였다. 그럼에도 불구하고 담수에 서식하는 방선균은 주로 육상으로부터 강우시 유입된다고 Bretter (1972)는 주장하였다. 방선균은 분해가 어려운 각종 유기물을 분해하기 때문에 육상 및 수생 생태계에서는 중요한 요소이며

(Goodfellow and Williams, 1983), geosmin이나 2-MIB외에도 다른 종류의 다양한 화합물을 만든다. 특히 이것들 중 주목할 만한 것은 목재와 흙냄새를 유발시키는 cadin-4-ene-1-ol (Collins, 1971)과 감자저장고에서 발생하는 냄새물질인 2-Isopropyl-3-methoxypyrazine(IPMP)이다 (Buttery and Ling, 1973; Gerber, 1971). Gerber (1972, 1979, 1983)는 방선균에 의해 발생하는 물질로 geosmin, 2-MIB, IPMP와는 다른 화학물질에 대하여 논의하였는데 방선균 속인 *Streptomyces*와 *Nocardia*로부터 분리한 특수한 화학물질을 보고하였다. 방선균의 생활사는 두 단계로 관찰되는데 색소나 냄새가 발생하지 않는 혐기성 초기단계와 2단계인 색소와 냄새가 나타나는 호기성 단계로 분류되어진다. 포자는 제2단계에서 만들어 지게 되고 (Higgins and Slivey, 1966), geosmin이나 2-MIB같은 냄새물질은 방선균의 생활사중 포자 시기나 호기성 최종 단계에서 생성된다 (Bentley and Meganathan, 1981). 그러나 일부 학자들은 방선균의 포자 시기는 전형적인 기생균사이지 냄새 유발성 화합물을 만드는 포자는 아니라고 하였다 (Wood et al., 1983; Citing Redshaw et al., 1979; Higging and Silvey, 1966). 이와 같이 각각의 연구결과가 일치하지 않는다는 사실은 수계에서 재발견되는 방선균의 수가 급수과정에서 냄새를 발생시키는 것과는 크게 상관성이 없다는 것을 설명할 수 있다 (Burger and Thomas, 1934; Lin and Evans, 1981; Persson and Sivonen, 1979; Weete et al., 1977). 저수지 가장자리에서 성장하는 식물은 방선균의 숙주가 될 수 있다. Silvey and Roach (1953)는 호클라호마시의 Hefner 호수주변의 잡석에서 채집한 녹조류인 *Cladophora*의 세포내에서 방선균을 발견하였다. Slivey (1953b)는 또한 *Chorella*, *Chlamydomonas*, *Nostoc*, *Anabaena*, *Gloeocapsa*, *Melosira*, *Navicula*, *Pediastrum*, *Aphanizomenon*등을 포함한 수많은 조류(특히 노화세포) 내부에서 방선균을 관찰하였다고 보고하였다. 번성한 남조류가 부패하기 시작하면 방선균의 성장을 돕기 위한 적절한 질소 공급원이 될 수 있기 때문이다. 그러나 일부 남조류는 2-MIB와 geosmin을 직접적으로 생산할 수도 있다. 방선균은 몇몇 *Nocardia*종과 한두 개 정도의 다른 종에서도 발생될 수 있지만 *Streptomyces*속의 종들이 대부분이다. Table 2.1에 geosmin 혹은 2-MIB를 발생시키는 대표적인 방선균 종을 나타내었다 (Wood et al., 1983).

Table 2.1 Actinomycetes that produce geosmin or 2-MIB in culture

	Organism		Organism
	<i>Actinomyces biwaco</i>		<i>Actinomadura sp.</i>
	<i>Microbispora rosea</i>		<i>Nocardiopsis dassonvillei</i>
	<i>Nocardia sp.</i>		<i>Streptomyces antibioticus</i>
	<i>Streptomyces antibioticus</i>		<i>S. griseus</i>
	<i>S. fradiae</i>		<i>S. praecox</i>
	<i>S. griseus</i>		<i>S. griseoluteus</i>
	<i>S. odorifer</i>		<i>S. lavendulae</i>
	<i>S. alboniger</i>		<i>S. odorifer</i>
	<i>S. lavendulae</i>		<i>S. chilbaensis</i>
Geosmin	<i>S. viridochromogenes</i>	2-MIB	<i>S. fragilis</i>
producers	<i>S. griseoluteus</i>	producers	<i>S. neyagawaensis</i>
	<i>S. chibaensis</i>		<i>S. phaeofaciens</i>
	<i>S. fragilis</i>		<i>S. prunicolor</i>
	<i>S. griso flavus</i>		<i>S. versipellis</i>
	<i>S. neyegawaensis</i>		<i>S. werraensis</i>
	<i>S. phaeofaciens</i>		
	<i>S. prunicolor</i>		
	<i>S. versipellis</i>		
	<i>S. werraensis</i>		
	<i>S. albidoflavus</i>		

(2) 조류에 의한 냄새 발생

살아있는 조류는 광합성에 의한 산물로 단순한 화합물을 만들어 내거나 혹은 단순한 화합물이 모여져 더 복잡한 화합물이 된 수많은 종류의 휘발성과 비휘발성의 유기물을 만들어 낸다. 상수원수로 사용되는 물에는 수많은 형태의 조류가 존재하며 대다수는 단세포성이고 군체를 형성하며 녹조, 남조, 규조, 편모조류의 사상성 형태로 존재한다. 상수원수중 곰팡이 냄새와 흙냄새를 유발하는 대표적인 물질은 주로 남조류에 의해 생산되는 geosmin 과 2-MIB이며 그 외에 규조류와 녹조류는 풀냄새와 비린내를 유발하는 것으로 나타났다 (Parmer, 1962). 지금까지 밝혀진 남조류에 의해 발생되는

주요 냄새 유발물질로는 geosmin(trans-1,10-dimethyl-trans-9decanol), 2-MIB(2-Methylisoborneol), TCA(2,4,6-Trichloroanisole), IBMP(2-Isobutyl-3-methoxypyrazine), IPMP(2-Isopropyl-3-methoxypyrazine) 등이 있다 (Lalezary et al., 1986). Table 2.2에 조류 종류별로 유발되어지는 냄새의 종류를 나타내었다 (이, 1998).

Table 2.2 Classification of algae as odorous compounds

Taxa	Genus	Odors
Blue-green	<i>Anabaena</i>	Grassy, Musty, Moss
	<i>Anabaenopsis</i>	Grassy, Moss
	<i>Aphanizomenon</i>	Sewage, Grassy, Moss
	<i>Microcystis</i>	Fishy, Grassy, Moss
	<i>Nostoc</i>	Sewage, Moss
	<i>Oscillatoria</i>	Musty, Sewage, Grassy, Moss
	<i>Gloeotrichia</i>	Grassy
Diatom	<i>Asterionella</i>	Sewage, Moss
	<i>Cyclotella</i>	Fishy, Moss
	<i>Diatoma</i>	Fragment, Moss
	<i>Fragilaria</i>	Fragment, Moss
	<i>Melosira</i>	Fragment, Moss
	<i>Stephanodiscus</i>	Fishy, Fragment, Moss
	<i>Synedra</i>	Grassy, Moss
	<i>Tabellaria</i>	Grassy, spicy, geranium
Green	<i>Actinastrum</i>	Grassy, Moss
	<i>Chlamydomonas</i>	Fishy, Fragment, Grassy, Moss
	<i>Chlorella</i>	Moss
	<i>Cladophora</i>	Sewage
	<i>Closterium</i>	Grassy, Moss
	<i>Dityosphaerium</i>	Fishy, Grassy, Moss
	<i>Spirogyra</i>	Grassy, Moss
	<i>Staurastrum</i>	Grassy, Moss
<i>Ulothrix</i>	Grassy, Moss	
Euglenophytes	<i>Euglena</i>	Fishy
Chrysophytes	<i>Dinobryon</i>	Viloets, Fishy
	<i>Mallomonas</i>	Viloets
	<i>Synura</i>	Cucumber, rotten
Pyrrophytes	<i>Ceratium</i>	Fishy
	<i>Cryptomonas</i>	Viloets

이들 조류는 수중에 부유하거나 부착하여 살아가는데 퇴적물이나 물속의 돌에 부착하여 성장한 조류는 일명 저서성 조류로 표현한다. 그러나 냄새를 유발하는 수많은 부착성 조류는 평소에는 물가에서 흔히 발견되지만, 봄철이나 가을철 수온역전에 의해 대류현상이 발생하게 되면, 표층수가 호수 바닥까지 이르게 되면서 물가에서 깊은 수심까지 고르게 서식하는 습성이 있다. 남조류라고 알려진 생물은 문헌상으로는 조류와 박테리아에 모두 연관되어 있다. 살아있는 생물의 종류에 속하는 남조류는 원핵생물이라 불리며 조직화된 핵이 없다는 측면에서 원시적인 생물이다 (Stanier and Van Niel, 1962). 일부 남조류 중에서 발생하는 몇몇 페놀성분은 실제 정수장 공정으로 유입되어 염소처리를 하기 전까지는 문제가 되지 않는다. 그러나 염소처리 후 클로로페놀 형태로 급수과정에 전달되게 되면 심한 약품냄새를 유발하게 된다. 따라서 이러한 조류가 취수원에 분포할 경우에는 취수단계에서 취수지점을 신중히 고려하여야 할 것이다 (Burttschell et al., 1959). 다양한 분자량의 물질을 포함하고 있는 살아있는 조류는 수많은 형태의 유기화합물을 방출하는데, 이러한 유기화합물들은 알켄, 지방족알코올(포화와 불포화 모두 포함), 알데히드, 케톤, 에스테르, 티오에스테르, 황화합물 등을 함유하고 있으며 이러한 물질들도 특유의 냄새를 유발하게 된다 (Nalewajko et al., 1980; Juttner and Matusch, 1978; Juttner, 1983). 비린내 나는 물질로는 n-hexanal과 n-heptanal 등의 알데히드 종류가 대표적인데, Kikuchi et al. (1972b, 1974a)은 규조류인 *Synedra rumpens*를 배양하여 비린내 유발물질인 n-hexanal과 n-heptanal을 확인하였고 지방산과 합성 시 이중 일부(예, isovaleric acid)가 상승작용의 효과 때문에 냄새를 유발할 수 있다고 보고하였다. 일반적으로 조류에 의해 발생되는 냄새는 다음의 4가지 분류로 그룹화 할 수 있다 (Palmer, 1962).

- ① 방향성 - 과일, 야채, 양념 등의 냄새뿐만 아니라 스컹크나 마늘과 같은 불쾌한 냄새를 포함한다. 이들 냄새는 일부 착색된 편모조류와 규조류에 의해 만들어진다.
- ② 비린내 - 방향성 냄새의 원인이 되는 종과 같은 종의 조류에서 자주 발생되는데 이들 생물은 보통 비린내라고 확인되면 훨씬 더 많은 수로 존재한다고 Parmer가 주장하였다.
- ③ 풀냄새 - 녹조류에 의해 가장 보편적으로 풀냄새가 발생하는데 많은 수로 존재할 때만 알 수 있다. 또한 일부 남조류, 때로는 규조류와 착색된 편모조류에 의해 발생하기도 한다고 보고되고 있다.

- ④ 곰팡이 냄새, 흙냄새 - 감자저장고 냄새 혹은 곰팡이 냄새로 표현되는데 그 밖에 잡초, 늪, 소택지, 토탄, 밀짚, 목재와 같은 냄새가 풀과 곰팡이 냄새의 변형이나 조합에 의해 발생하는 것으로 보고되고 있다.

조류에 의한 냄새발생시 특히 주의할 점은 냄새 발생의 문제를 야기 시키는 것은 최우점 종이 아니라는 점이다. 즉 관심의 대상에서 벗어난 종들이 냄새를 발생할 가능성이 높다는 것이다 (Izaguirre et al, 1983). 따라서 냄새 발생 시 가장 많은 수로 존재하는 조류라고 해서 자동적으로 원인 종으로 추정할 수는 없으며, 특정 유기물의 생산을 확인하기 위해서는 단일조류를 배양하여 기기분석으로 확인시험을 수행할 필요성이 있다. 이 등 (1998)에 의하면 상수원수에서 냄새 유발사건을 일으키는 조류종의 45%가 남조류인 것으로 나타났는데, 남조류 중 특히 *Anabaena*는 냄새 발생사건의 46%, *Aphanizomenon*는 21% *Oscillatoria*는 16%를 차지하는 것으로 나타났다. 규조류 중에는 *Asterionella*가 46%를, 녹조류 중에는 *Spirogyra*와 *Scenedesmus*가 각각 25%씩 냄새 문제를 일으켰던 것으로 보고되었다.

수중에 서식하는 대부분의 조류는 냄새를 유발시키는 체외효소를 분비한다. 그러나 대개 냄새 발생은 우점종에 의해서가 아니라 물속에 존재하는 냄새발생 한계농도 이상의 개체수로 존재하는 조류종이 원인이 된다. 특정냄새 검출을 근거로 조사한 조류의 한계농도(물의 단위체적당 균체수나 개체수)를 Table 2.3에 나타내었다 (이 등, 1998). 조사에 따르면 남조류중 *Anabaena*는 물 1mL당 5,300 cells만 존재하여도 냄새 발생의 임계농도가 되는 것으로 나타나 냄새발생의 가장 큰 원인으로 나타났으며 *Microcystis*는 35,000 cells/mL, *Oscillatoria*는 53,000 cell/mL 정도가 임계농도로 나타났다.

Table 2.3 A limit level of algae as odorous compounds

Taxa	Algae	cells/mL	colony/mL
Blue-green	<i>Anabaena</i>	5,300	200
	<i>Aphanizomenon</i>	6,600	200
	<i>Gloeotrichia</i>	-	170
	<i>Microcystis</i>	35,000	-
	<i>Oscillatoria</i>	53,000	3,000
Diatom	<i>Asterionella</i>	3,000	-
	<i>Cyclotella</i>	2,200	-
	<i>Melosira</i>	2,500	-
	<i>Synedra</i>	3,000	-
	<i>Tabellaria</i>	750	-
Green	<i>Actinastrum</i>	4,000	-
	<i>Chlamydomonas</i>	3,600	-
	<i>Closterium</i>	200	-
	<i>Eudorina</i>	-	80
	<i>Pandorina</i>	200	-
	<i>Scenedesmus</i>	-	1,000
Euglenophytes	<i>Euglena</i>	80	-
Chrysophytes	<i>Dinobryon</i>	3,000	-
	<i>Mallomonas</i>	450	-
	<i>Synura</i>	-	10
Pyrrophytes	<i>Ceratium</i>	200	-
	<i>Cryptomonas</i>	1,200	-

(3) 그외 미생물에 의한 냄새 발생

급수과정에서 발생하는 냄새의 문제는 때때로 세균, 곰팡이, 동물성 플랑크톤 등에 의해 발생된다. MacKenthun and Keup (1970)는 철박테리아가 물과 급수체계에서 맛과 냄새의 원인이 될 수 있다고 보고하였다. 황환원 박테리아(예, *Desulfovibrio desulfuricans*)는 황산염을 계란 썩는 냄새가 나는 황화수소로 환원시킬 수 있다 (Lin,

1976). Bechard and Raybum (1979)은 오랫동안 조류를 배양시킨 곳에서만 dimethylsulfide의 발생을 확인하였는데 그것은 아마도 늪은 조류 세포에서 나오는 물질을 박테리아가 분해할 때 생성된 것이라고 추정하였다. 따라서 조류의 부패는 dimethylsulfide 생성 박테리아의 성장 기질로서 작용하게 된다. 또한 일부 냄새성 화합물은 살아있는 조류의 환경상태에서는 드물게 발견되지만 사멸한 후에는 자가분해나, 조류 혹은 조류의 대사산물에 대한 박테리아 분해 작용을 통해 방출된다. Muller et al. (1982)은 이러한 현상은 자연상태의 배지나, 반응이 서서히 일어나는 모래여과 장치에서 발생할 수 있다고 하였다. 이들 화합물의 종류는 다음과 같다.

- ① Tryptophane 유도체 - Indol, Scatole
- ② 여러 가지 Amines, Decarboxylation에 의한 아미노산의 분해산물
- ③ 지방산(예, Butyric, Propionic, Palmitic, Steanic)

2.1.2 정수처리 공정에서의 발생

정수처리 공정에서 발생하는 냄새는 주로 염소나 오존과 같은 산화제 자체에 의한 냄새와 이들 산화제에 의하여 생성되는 소독부산물에 기인한다. 염소는 수중에서 pH에 따라 HOCl과 OCl⁻상태로 존재하며, 수중에 암모니아가 있을 경우 여러 가지 클로라민 형태로 존재한다. Table 2.4에 여러 가지 형태의 염소에 의한 최소감지농도를 나타내었다 (Krasner and Barrett, 1984).

Table 2.4 The odor threshold concentration of chloride

Compound	Descriptor	Aroma (mg/L)	Flavor (mg/L)
HOCl	Chlorinous	0.28	0.24
OCl ⁻	Chlorinous	0.36	0.30
Monochloramine	Swimming pool	0.65	0.48
Dichloramine	Swimming pool	0.15	0.13
Trichloramine	Geranium	0.02	-

염소는 수중의 자연유기물(Natural Organic Matter, NOM)과 반응할 때 다양한 소독부산물(Disinfection by-Products, DBPs)이 발생 하게 되는데, 염소소독 부산물로서 대표적인 것은 알데히드 종류와 트리할로메탄(THMs)이 있다. 수중의 아미노산이 염소와 반응할 때 다양한 종류의 알데히드가 부산물로 발생하며, 최소감지농도는 종류에 따라 0.9~12 $\mu\text{g}/\text{L}$ 로 상당히 낮고, 발생하는 냄새는 염소냄새, 흙냄새, 부패냄새, 암모니아냄새, 곰팡이 냄새 등 다양하게 나타난다. 정수처리에 사용되는 각종 산화제와 수중에 존재하는 유기물질 및 무기물질이 반응하면 소독부산물이라는 새로운 반응 부산물이 생성되며, 이러한 반응 부산물 중 인체에 유해성을 가지는 산화된 NOM과 일부 냄새유발 THMs 등은 대부분이 발암성물질로 알려져 있다. 특히 bromoform과 iodoform은 최소감지농도가 각각 0.3 mg/L 와 0.02 $\mu\text{g}/\text{L}$ 로서 약품냄새가 나는 대표적인 냄새 유발물질이다.

오존은 냄새 유발물질을 파괴하거나 제거하기 위하여 사용되기도 하지만 오존의 강력한 산화력에 의하여 발생되는 일부 소독 부산물질 또한 냄새 원인물질로 작용한다. 그중 대표적인 냄새 원인물질로는 브롬 및 요오드 부산물과 알데히드류가 있으며 특히 다양한 종류의 알데히드류가 오존에 의하여 생성되는 부산물로서 문제가 되고 있다. Table 2.5는 오존 주입을 하고 있는 미국의 정수장에서 상수원수에 오존처리를 하였을 경우 각종 알데히드의 생성 정도를 나타내고 있다 (Glaze et al., 1989).

Table 2.5 Aldehyde descriptors and odor threshold concentration

Aldehyde	Odor Threshold Concentration ($\mu\text{g}/\text{L}$)	Concentration ($\mu\text{g}/\text{L}$)	
		Raw	Ozonated
Formaldehyde	50,000	3.2	28.3
Acetaldehyde	4	ND	9.7
Propanal	9.5	ND	2.7
Butanal	9	ND	4.1
Heptanal	4.5	4.6	3.7
Glyoxal	N/A	ND	13.0
Methyl glyoxal	N/A	ND	28.3

2.1.3 급수시설에서의 발생

급수관망에서 일어나는 냄새의 원인은 크게 다음과 같이 세가지로 분류할 수 있다.

(1) 생물학적 요인

매생물의 살균을 목적으로 투입되는 염소의 농도가 일정 수준 이상으로 유지되는 데도 불구하고 급수과정에서 특이하게 수온이 높거나 유속이 낮아지게 되면, 급수관이 나 저수 탱크들에서 박테리아의 재성장이 종종 발견된다 (AWWA, 1987). 미생물 개체수의 갑작스런 증가는 곰팡이 냄새, 흙냄새, 비린내, 늪지냄새 등을 유발 할 수 있다. 이러한 냄새 물질들은 방선균이나 남조류에서 주로 발생하는 2-MIB나 geosmin과 연관되어 있다 (Henly et al., 1969; Izaguirre et al., 1983). 이것은 매우 다양한 미생물들이 냄새를 유발하는 대사산물을 분비할 수 있다는 것을 의미한다. 몇몇 저자들은 상수관망에서 발생하는 늪지냄새와 생선냄새, 그밖에 냄새들을 유기황화합물(dimethylpolysulfides)과 결부시켜 설명하기도 한다 (Krasner et al., 1986; Wajon et al 1985).

(2) 소독 잔류물에 의한 냄새 발생

잠재적으로 잔류할 수 있는 박테리아의 처리를 위해서 사용되는 산화제가 때로는 또 다른 냄새 유발의 원인이 될 수도 있다. 과다하게 투입된 산화제들은 산화제 자체가 냄새유발의 원인이 될 수도 있고 혹은 급수과정에 존재하는 유기화합물과 반응하여 다른 종류의 냄새로 감지될 수도 있다. 자주 감지되는 약제 냄새의 주 원인물질은 chlorophenol인 것으로 밝혀졌는데 이러한 냄새들은 소독 잔류물과 수체에 존재하는 유기물 혹은 물탱크나 파이프 코팅 또는 합성수지 파이프에서 용출된 각종 유기화합물과 느린 역학 반응에서 유래된 것으로 볼 수 있다 (AWWA, 1987).

(3) 파이프 저류조 피복제로부터 방출되는 물질

철이나 구리 혹은 아연을 포함하는 부속품들의 부식은 수중에 이들 금속의 농도를 감지 농도 이상으로 증가시킬 수 있다. 이러한 물질들은 물에서 주로 신맛을 낸다. 또한 부식으로부터 파이프와 탱크를 보호하기 위해 사용되는 lining과 coating 물질에서 유기화합물이 용출됨으로써 맛과 냄새를 유발할 수도 있다 (AWWA, 1987).

2.2 냄새의 분류

2.1에서 열거한 바와 같이 각종 발생원에서 나온 냄새 유발물질들은 보다 세분화되어 다양하게 분류되고 있는데, 그중 대표적인 것은 IAWPRC(International Association on Water Pollution Research and Control, 국제 수질오염 연구 및 제어학회)에서 제시한 맛·냄새 원판이다 (Fig 2.1). 이 원판은 3개의 동심원으로 구성되어 있으며 제일 안쪽원은 주된 냄새의 분류, 중간원에는 각 냄새의 세부적인 묘사가, 그리고 바깥쪽 원에는 각 냄새를 나타내는 표준물질들이 표시되어 있다. Fig. 2.1의 각 그룹별 냄새분류는 발생한 빈도수에 기초한 것으로 제 1 그룹의 냄새들이 가장 빈번하게 감지된다. 물에서의 냄새발생은 조류나 방선균과 같은 살아있는 생물에 의한 원인 외에 하수의 혼입과 공장폐수의 유입, 염소처리에 의한 것 등이 있다. 냄새를 유발하는 물질은 40만 가지 정도이고, 이들 각각에 대한 냄새물질의 종류와 강도와의 관계에 대해서는 아직 정리되어 있지 않지만, 상수원수 중의 조류나 방선균 등과 같이 생물 기인에 의해 발생하는 냄새에 대해서는 생물의 동정, 냄새물질 농도, 냄새의 강도와의 관계가 비교적 명확하게 밝혀져 있다 (JWWA, 1999). 그리고 Seppovara (1971)의 조사결과에 따르면 조류 중에 따라서 냄새의 종류도 다른 것으로 나타났으며, 미국의 수도협회 (American Water Works Association, AWWA)는 수돗물에서 맡을 수 있는 냄새를 Table 2.6과 같이 8가지로 분류하여 냄새에 의한 위급한 상황이 일어났을 때 원인규명에 드는 시간을 최대한 줄이고 빠른 시간에 해결방안을 찾으려 하였다.

Table 2.6 Categories of offensive odors commonly encountered in water

Classification	Descriptor	Origin presumption
Group 1	Musty, earthy, moldy	Algae, Actinomycetes, Pesticides
Group 2	Chlorinous	Disinfection
Group 3	Grassy, hay-like, woody	Algae
Group 4	Marshy, swampy, septic, sewage	Sulfer, Sewage
Group 5	Fragrant(vegetable or flowery)	Oil, Benzene, Toluene, etc
Group 6	Fishy	Decomposition of algae and microorganism
Group 7	Medicinal, phenolic, antiseptic	Chlorophenol
Group 8	Chemical,hydrocarbon, miscellaneous	Industrial wastewater

* Group 1 odors are most often detected; group 8 odors are seldom detected.

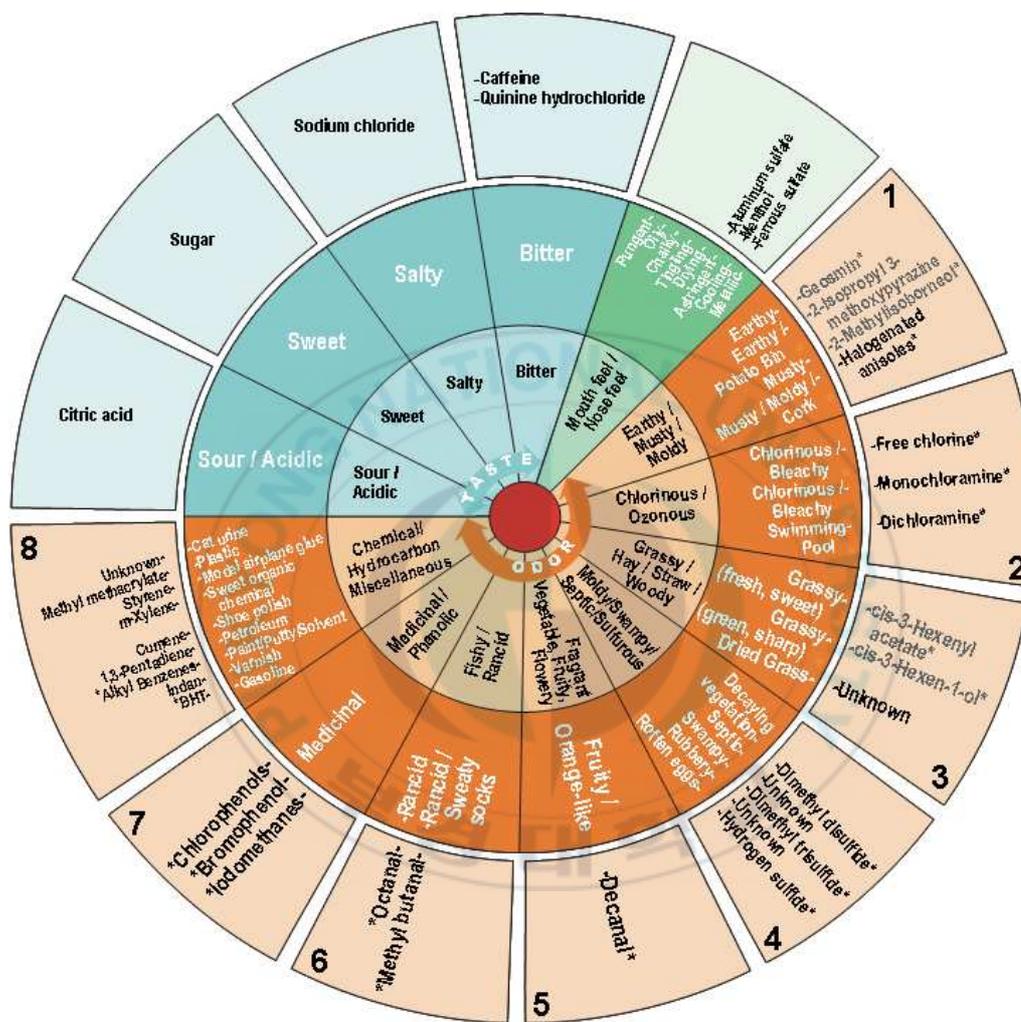


Fig. 2.1. Drinking water taste and odor wheel(IAWPRC).

(1) Group 1. 흙냄새, 곰팡이 냄새(Earthy, Moldy, Musty)

그룹 1의 냄새는 상수도에서 가장 빈번히 관찰되는 냄새인데, 이러한 흙냄새, 곰팡이 냄새는 원수 또는 처리수의 부패냄새나 염소냄새와 같은 다른 강한 냄새로 인해 종종 잘 감지되지 않기도 한다. 예를 들어 이러한 냄새는 처리된 음용수에 나타나기도 하지만 소독제로 사용되는 염소 냄새에 의해 차단되기 때문에 정수장에서 나가는 물에서는 쉽게 냄새가 감지되지 않는다. 그러나 관말 급수과정에서 잔류염소가 소비되었을 때 흙냄새, 곰팡이 냄새는 더 이상 차단될 수 없으므로 소비자에게 쉽게 감지된다. 그룹 1에서 발생할 수 있는 화학물질 리스트와 거기 따른 냄새 한계치(Odor Threshold Concentration, OTC)를 Table 2.7에 나타내었다 (McGuire et al., 1981).

Table 2.7 Group 1 odor descriptors and possible reference standards

Descriptor	Chemical	OTC (mg/L)
Earthy-musty	Geosmin	0.000004
Musty	2,4,6-Trichloroanisole	0.000007
Earth-musty, potato bin	2-Isopropyl-3-methoxypyrazine	0.000002
Earth-musty, bell pepper	2-Isobutyl-3-methoxypyrazine	0.000002
Earth-musty, camphorous	2-Methylisoborneol	0.000009

(2) Group 2. 염소냄새(Chlorinous)

염소냄새가 자주 음용수에서 감지된다는 사실은 그리 놀랄만한 것이 못된다. 유리된 염소는 무기 또는 유기물질과 반응하여 그룹 7 냄새(약냄새)를 유발하는 화합물을 만든다. 이렇게 유리된 염소가 냄새 문제를 유발시키더라도 염소 파과점 주입에 의한 유리된 잔류 염소는 효과적으로 그룹 4 냄새(늪지대, 습지, 하수)를 감소시킬 수도 있다.

그룹 2에 해당하는 냄새중 monochloramins에 의한 염소냄새가 가장 약하다. 그러나 dichloramine은 냄새가 강하며 한번 형성되면 제거하기가 매우 어렵다. 그룹 2에서 발생할 수 있는 화학물 리스트와 거기 따른 냄새 한계치(OTC)를 Table 2.8에 나타내었다 (Krasner and Barrett, 1984).

Table 2.8 Group 2 odor descriptors and possible reference standards

Descriptor	Cause	OTC(mg/L)
Bleach	Hypochlorous acid	0.28
Bleach	Hypochlorite ion	0.36
Swimming pool	Dichloramine	0.15
Swimming pool	Monochloramine	0.65
Geranium	Trichloramine	0.02

(3) Group 3. 풀/건초/짚/목재 냄새(Grassy, hay-like, woody)

이 그룹의 냄새는 종종 심각한 문제를 유발시키는데 그 이유는 다른 불쾌한 냄새의 감지를 어렵게 하며 응집, 침전, 여과등 전통적인 처리방법에 내성이 있기 때문이다. 풀 냄새를 위한 최적의 표준물질은 포화알콜류이다. 그러나 포화알콜류 만으로 그룹 3에 속하는 냄새를 모두 표현하기가 어렵기 때문에 처리문제와 관련시켜 설명하기는 어렵다. 건초, 짚, 나무냄새 같은 것은 항상 특정 미생물과 바로 연관되어 있는 것은 아니다. 그러나 *Microcystis*는 건초와 풀냄새와 같은 냄새를 발생시키는 것으로 알려져 있다 (AWWA, 1987). 몇몇 *Streptomyces*는 cadin-4-ene-1-ol를 생성하며 이러한 것은 나무 또는 흙냄새(그룹 1)로 설명되어 진다. 그룹 3에 해당하는 냄새를 발생하는 조류 종을 Table 2.9에 나타내었다 (Palmer, 1962).

Table 2.9 Group 3 odor descriptors and associated algae

Descriptor	Algae Source
Cucumber	<i>Peridinium, Synura, Uroglenopsis</i>
Decayed vegetation	<i>Anabaena, Anacystis, Aphanizomenon, Ceratium, Chlamydomonas, Cladophora, Cyllindrospermum, Gloeocystis, Hydrodictyon, Nitella, Nostoc</i>
Grassy	<i>Actinastrum, Anabaena, Anabaenopsis, Anacystis, Aphanizomenon, Closterium, Cosmarium, Cyllindrospermum, Dictyosphaerium, Gloeotrichia, Gomphosphaeria, Nitella, Oscillatoria, Pediastrum, Rivularia, Scenedesmus, Spirogyra, Staurastrum, Synedra</i>

(4) Group 4. 늪지/습지/부패/하수/황 냄새 (*Marshy, swampy, septic, sewage*)

그룹 4에 속한 냄새는 물에서 가장 불쾌한 냄새를 유발하며 자연적 또는 인위적 원인으로 생성된다. 이 그룹의 가장 큰 냄새들은 황을 함유한 물질에 의해 유발되며 그 자체의 농도에 따라 다른 냄새로 인식될 수 있다. 예를 들면 dimethyltrisulfide는 ppb 수준에서 존재하였을 때 습지 냄새를 유발한다. 그러나 ppm 범위에서는 마늘 냄새를 유발한다. 그룹 4에서 있는 발생할 수 있는 화학물 리스트와 거기 따른 냄새 한계치 (OTC)를 Table 2.10에 나타내었다 (Dague, 1972).

Table 2.10 Additional group 4 odor descriptors, possible reference standards, and OTCs

Descriptor	Possible Reference Standard	OTC (mg/L)
Garlic, disagreeable	Allyl mercaptan	0.00005
Unpleasant odor	Benzyl mercaptan	0.00019
Skunk odor	Crotyl mercaptan	0.000029
Swampy odor	Dimethyltrisulfide	0.000010
Unpleasant odor	Diphenyl sulfide	0.000048
Decayed cabbage	Ethyl mercaptan	0.00019
	Methyl mercaptan	0.0011
Nauseating odor	Ethyl sulfide	0.00025
Rotten egg	Hydrogen sulfide	0.0011
Decayed vegetables	Methyl sulfide	0.0011
Pungent, irritating	Sulfur dioxide	0.009
Rancid, skunk-like	Thiocresol	0.0001
Putrid, nauseating	Thiophenol	0.000062

(5) Group 5. 향기(Fragrant: vegetable or flowery)

그룹 5 냄새의 설명은 가장 다양하고 개개인의 인식, 편견이 가장 많다고 설명할 수 있다. 일반적인 향기의 분류는 방향족 탄화수소로써 화학자들에 의해 알려진 화합물 등급과의 혼돈을 방지해야 한다. 그룹 5에서 확인되는 많은 냄새의 생물학적 원인은 조류의 증식과 사멸에 의한 부산물과 연관 지을 수 있다. 회석에 의해 어떤 화합물들은 냄새의 지각 정도가 변할 수 있고 농도에 따라 냄새의 설명 정도가 달라진다. 그룹 5에 포함되는 냄새의 종류와 처리하기 위한 적당한 약품 투입비를 Table 2.11에 나타내었다 (Palmer, 1977).

Table 2.11 Algae responsible for group 5 odors, descriptors, and recommended treatment dosages to control these algae

Algae	Descriptor	Recommended Treatment		
		Copper sulfate (mg/L)	Chlorine (mg/L)	Chlorine Dioxide (mg/L)
<i>Peridium</i>	Cucumber	0.5-2.0		0.4
<i>Synura</i>				
<i>Uroglenopsis</i>	Geranium	0.05-0.2	0.3-1.0	
<i>Asterionella</i>		0.12-0.2	0.5-1.0	
<i>Cyclotella</i>				
<i>Stephanodiscus</i>				
<i>Tabellaria</i>		0.12-0.5	0.5-1.0	
<i>Synura</i>	Muskmelon			0.4
<i>Anabaena</i>	Nasturtium			
<i>Aphanizomenon</i>				
<i>Dictyosphaerium</i>			0.5-1.0	1.2
<i>Asterionella</i>	Spicy			
<i>Meridion</i>				
<i>Synura</i>				
<i>Cryptomonas</i>	Violets	0.5		
<i>Dinobryon</i>		0.18	0.3-1.0	1.5
<i>Mallomonas</i>		0.5		

(6) Group 6. 물고기 냄새 (Fishy)

그룹 5 냄새(향기)와 함께 그룹 6 냄새(비린내)도 조류와 미생물의 증식과정에서 자주 발생한다. 비린내는 보통 질소기 그룹과 연관되어 있는데 Trimethylamine과 dimethylamine은 물고기에서 발생하는 비린내의 주요 화합물이다. 많은 타입의 조류가 고농도로 존재 할 때 비린내를 발생시키며, *Ceratium*과 *Volvox*는 중간 정도의 농도에서 비린내를 유발한다. 그룹 6에 포함되는 냄새의 종류와 원인이 되는 조류 중 그리고 처리방법을 Table 2.12에 나타내었다 (Palmer, 1977).

Table 2.12 Algae responsible for group 6 odors and recommended treatment dosages to control these algae

Algae	Copper Sulfate (mg/L)	Recommended Treatment	
		Chlorine (mg/L)	Chlorine Dioxide (mg/L)
<i>Asterionella</i>	0.12-0.20	0.5-1.0	
<i>Ceratium</i>	0.24-0.33	0.3-1.0	0.5
<i>Chryso-sphaerella</i>			
<i>Cyclotella</i>		1.0	0.4
<i>Dictyosphaerium</i>		0.5-1.0	1.2
<i>Dinobryon</i>	0.18	0.3-1.0	1.5
<i>Eudorina</i>			
<i>Euglena</i>	0.5	1.0	0.8
<i>Glenodinium</i>	0.5		
<i>Gonium</i>			
<i>Mallomonas</i>	0.5		
<i>Pandorina</i>	2.0-10.0		3.8
<i>Peridinium</i>	0.5-2.0		
<i>Stephanodiscus</i>	0.33		
<i>Synura</i>			0.4
<i>Tabellaria</i>	0.12-0.5	0.5-1.0	
<i>Tribonema</i>			
<i>Uroglenopsis (Uroglena)</i>	0.05-0.2	0.3-1.0	
<i>Volvox</i>	0.25	0.3-1.0	

(7) Group 7. 약/페놀/알콜냄새 (Medicinal, phenolic, antiseptic)

약냄새는 일반적으로 치과와 병원에서 발생하는데 원인은 페놀화합물과 염소 반응 결과로 나타나며 이렇게 해서 생긴 chlorophenol 반응물들은 매우 낮은 냄새 한계치를 가지고 있다. Table 2.13에 그룹 7의 기준물질과 냄새한계치 (OTCs)를 나타내었다 (Faust and Aly, 1983). Chlorophenol은 가장 낮은 냄새한계치를 나타내는 물질로서 가장 문제되는 냄새를 유발하는 물질은 2-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, 2,6-dichlorophenol등이다.

Table 2.13 Group 7 odor descriptors, possible reference standards, and OTCs

Descriptor	Possible Reference Standard	OTC (mg/L)
Phenolic	Phenol	5.7
Medicinal	o-Cresol	0.65
Medicinal	m-Cresol	0.68
Medicinal	1-Napthol	1.29
Medicinal	4-Chlorophenol	1.24 [☆]
Medicinal	2,4-Dichlorophenol	0.21 [☆]
Medicinal	Bromoform	0.3
Medicinal	Iodoform	0.00002

(8) Group 8. 화학품/탄화수소/복합적인 냄새 (Chemical, hydrocarbon, miscellaneous)

그룹 8의 냄새는 원수로의 산업폐수 배출 또는 누출로 발생한다. 이러한 냄새는 일반적으로 생물기인에 의해 발생되는 냄새들과 너무나 달라 어렵지 않게 원수에서 감지된다. 산업폐수 누출에 의해 문제가 발생하였을 경우 실제 정수공정에서 효과적인 처리가 이루어지지 않을 정도로 오염의 정도가 클 수도 있다. 따라서 이러한 경우에는 정수공정에 유입시키지 않고 오염물질을 통과시키는 것이 효과적이다. 그룹 8의 냄새는 때때로 표층수를 공급하는 그룹1과 그룹4의 냄새에 의해 숨겨지기도 하는데 이러한 사건이 발생할 때에는 최종처리 단계로 와서야 비로서 냄새가 감지된다. 이때 그룹 8의 냄새를 유발하는 화학물질이 처리공정에 포함되었다면 조치를 취하기에는 너무 늦게 되므로 그룹 8의 냄새는 다른 냄새 물질에 비해 더욱 철저히 감시가 되어야 할 것이다. 또한 종종 지하수에서 그룹 8의 냄새가 심각한 오염 문제를 유발하기도 하므로 보다 철저한 관리가 필요하다.

2.3 국내·외 냄새 발생 사례

(1) 일본의 사례

일본수도협회(Japan Water Works Association, JWWA)의 생물기인 이취미 대책지침 1999년도 판에 의하면 일본에서 최초로 곰팡이냄새 발생 사례가 보고된 것은 1951년 고베시(神戸市) 센가리(千苜)저수지이고, 그 후, 나가사키시(長崎市)와 우베시(宇部市) 등에서도 곰팡이냄새 장애가 보고 되었지만 본격적으로 전국 규모로 곰팡이 냄새가 발생하기 시작한 것은 6·70년대(오우호(琵琶湖): 1969, 사가미호(相模湖): 1973)에 들어서면서부터이다 (JWWA, 1999). 이후, 현재에 이르기까지 각 연구기관 및 수도사업체에서는 곰팡이냄새의 원인 규명 및 그 제거대책 등에 관한 여러 가지 조사를 행하여 왔다. 그리하여 현재에는 고도정수 처리로 대표되는 뛰어난 처리대책도 실시되어 곰팡이냄새의 대응은 상당한 발전을 이루었다. 하지만 수원의 부영양화에 의해 새로운 곰팡이 냄새가 발생하면서 그 피해로 고민하는 사업체가 발생하였으며, 또한 비린내나 곰팡이냄새 이외의 냄새도 최근 증가하고 있는 것이 현실이다. 1996년에 일본 전역에서 실시한 설문 조사의 결과에 의하면 조사한 정수장(상류에 호소가 305개) 중에서 실제로 반수 이상의 정수장에서 생물기인이라고 생각되어지는 냄새 피해를 받고 있는 것으로 나타났다. 또한 발생한 냄새 중 곰팡이냄새가 발생기인의 주된 원인인 경우가 전체 비율의 70%에 달하는 것으로 나타나 곰팡이냄새가 냄새 발생 피해의 대부분을 차지하는 것으로 나타났다.

그 이외의 냄새로는 비린내(해조취를 포함), 조취, 청초취, 토취, 노취 등이 있지만 이 중에서는 비린내가 최근에 증가하는 경향이고 오우호(琵琶湖)에서는 수년간으로 한정한다면 곰팡이냄새보다는 오히려 비린내가 문제가 된 것이 많을 정도이다.

또한 특수한 예로서는, 저수지 상류의 삼나무 벌목에 의해 삼나무에 함유되어져 있는 텔페노이드가 수중에 용출하여 냄새를 남긴 예가 있다. 이는 냄새가 반드시 수원중의 생물의 증식에 의한다고는 할 수 없는 일례이다.

(2) 미국의 사례

1989년에 수돗물과 관련된 맛·냄새 문제를 평가하기 위해 AWWA에서 미국 전역의 모든 주요 정수 시설에 설문이 보내어 조사를 실시하였다 (Suffet et al., 1993). 설문에 참여한 388개 정수 시설 중 78개 시설은 지하수만을 사용하고 175개는 지표수만, 그리고 나머지 135개 시설은 지하수와 지표수를 혼합하여 사용하거나 다른 시설에서 물을 끌어 사용하였다. 조사 결과에 의하면 미국의 정수장의 맛·냄새 문제의 주요 원인은 수원에서의 부유생물 성장이 46%, 사용된 소독제가 60%, 그리고 물 분배시스템이 65%로 높은

비율을 차지하였다. Table 2.14에 북미지역의 식수 중 냄새와 관련된 조류 종들을 나타내었다. 미국의 정수장에서 발생한 주요 냄새 문제는 염소냄새와 흙냄새가 각각 응답자의 75%와 63%를 차지하면서 주요 냄새로 확인되었다.

Table 2.14 The rate of odors encountered algae

Blue-green	Diatom	Green	Chrysophytes
<i>Anabaena</i> (46%)	<i>Asterionella</i> (46%)	<i>Spirogyra</i> (25%)	<i>Dinobryon</i> (18%)
<i>Aphanuzomenom</i> (21%)	<i>Synedra</i> (20%)	<i>Scenedesmus</i> (25%)	<i>Synura</i> (14%)
<i>Oscillatoria</i> (16%)	<i>Cyclotella</i> (16%)	<i>Pediastrum</i> (20%)	<i>Ceratium</i> (12%)
<i>Anacystis</i> (16%)	<i>Tabellaria</i> (16%)	<i>Staurastrum</i> (16%)	<i>Euglena</i> (11%)
<i>Cylindrospermum</i> (1%)	<i>Navicula</i> (8%)	Others(14%)	<i>Chlamydomonas</i> (8%)
	<i>Stephanodiscus</i> (8%)		<i>Peridinium</i> (7%)
			Others(16%)

(3) 국내의 사례

국내에서는 대청호에서 1986년 이후부터 남조류중 *Anabaena*에 의한 냄새가 발생하였으며 광주시 동북호에서는 1995년 *Anabaena macrospora*가 대발생하여 곰팡이 냄새로 인한 민원이 발생하였다. 팔당호 원수를 사용하는 수도권 정수장에서 연중 10~20일 정도 냄새로 인한 민원이 발생하고 있으며, 주요 원인물질로는 조류 번식 시의 조류대사물질(비린내, 곰팡이내)과 geosmin, 2-MIB라고 보고되고 있다. 최근 몇 년간의 팔당호 원수 냄새 유발물질 발생현황으로는 2001년 6월에 geosmin이 89 ng/L, 2004년 2월에 2-MIB가 26 ng/L 검출된 적이 있으며 2003~2004년 동안 3 TON 이하가 11%로 정성적으로 분석이 어려운 냄새 유발물질이 꾸준히 발생되고 있다 (안, 2004).

1997년 낙동강수질검사소의 상수원에서의 맛·냄새 발생원인 및 대책에 관한 연구보고에 따르면 낙동강 수계내 안동호, 임하호, 합천호, 낙동강하구언 및 물금취수장 5개 지점 중 곰팡이성 냄새를 유발하는 남조류 *Anabaena*는 하구언과 물금에서만 출현하였으나 그 농도가 맛·냄새 유발 한계농도에 미치지 않았으며 부패취의 원인종인 *Microcystis*는 하계에 전 지점에서 나타났으나 개체수가 2,652~11,526 cells/mL로 맛·냄새 발생에는 부족한 농도였던 것으로 보고하고 있다.

2.4 냄새 유발물질의 분석방법

냄새 유발물질의 분석방법에는 크게 관능법과 화학적 분석법이 있다. 관능법은 사람의 후각 기능을 이용하여 단지 냄새의 발생여부와 강도만을 측정하는데 반해 화학적 분석법은 구체적으로 어떤 종류의 냄새 유발물질에 대한 정확한 정량이 가능한 방법으로 최근에는 다양한 전처리 방법과 분석 장비들이 활용되고 있다. 각 분석방법들의 특징을 요약하면 다음과 같다.

2.4.1 관능법

(1) TON(Threshold Odor Number)

TON 법(AWWA standard method, 2150B)은 냄새를 최소로 감지할 수 없는 한계까지 냄새가 없는 물로 시료를 희석한 비율을 의미하며 식 (2-1)과 같이 정량적으로 표현된다.

$$\text{TON} = (A+B)/A \quad \text{-----} \quad (2-1)$$

여기서, A = 시료량(mL)

B = 냄새가 없는 물의 양(mL)

실험방법은 먼저 뚜껑이 달린 500mL 삼각플라스크에 총량이 200 mL가 되도록 시료 적당량을 각각의 플라스크에 넣어준다. 이때 냄새가 없는 증류수도 보정을 위해 동일한 조건으로 함께 넣어준다. 모든 플라스크를 수욕조에 넣고 시료의 온도가 40℃가 될 때 까지 데운 후 먼저 냄새 없는 물을 담은 플라스크를 흔들어서 마개를 제거하고 냄새를 맡은 후 시료가 든 물도 마찬가지로 시험한다. 이런 방식으로 시료수의 냄새가 감지되지 않을 때까지 계속하여 일정비율로 희석해 주고 이렇게 하여 얻어진 결과를 식 (4-3)에 넣어 TON값을 계산해 주게 된다.

TON은 가장 일반적으로 행해지는 냄새 감지법이긴 하나 분석자의 후각능력에 따라 민감도가 변하기 때문에 Standard method(1985)는 “TON이 정확한 값이 아니다”고 강조하고 있다. 따라서 TON의 분석결과는 주관적이고 분석할 때마다 다른 결과를 얻을 수도 있으며, 냄새를 정성적으로 묘사할 수 없다는 것이 가장 큰 단점이다. 즉 TON법은 개개 냄새성분의 강도를 측정하는 것이 아니고 총괄적인 냄새 강도에 대한 정보만을 제공한다. 따라서 여러 종류의 냄새가 섞여있는 경우에는 TON으로 정확한 냄새 강도를 측정할 수 없다. 이러한 단점이 있음에도 불구하고 TON은 실험방법이 간단하기 때문에 여전히 많은 정수장에서 사용되고 있다.

(2) FPA(Flavor Profile Analysis) Test

FPA는 식품, 음료수, 의약품의 맛과 냄새를 결정하기 위하여 사용하는 방법이다. 이 방법은 Carncross (1950) 등에 의해서 처음으로 묘사되었고, 현재는 여러분야에서 응용되고 있다 (Jullinek, 1985; Jellinek, 1986; Caul, 1956; Mulaski, 1968). FPA는 잘 훈련된 패널들을 사용하여 맛·냄새의 질적, 양적 정도를 결정하게 된다. 따라서 일부 대규모의 정수관련 연구소처럼 잘 훈련된 인력이 없이는 채택하기 힘든 실험법으로 아직 국내에서는 실행된 적이 없다. FPA 대한 정확한 실험방법은 Standard Methods for Examination of water and wastewater에 자세히 설명되어 있으며, 분석방법은 다음과 같이 진행된다. 먼저 시료의 관능적 특성을 조사하기 위하여 4~5명의 훈련받은 패널이 필요하고, 패널은 시료 중에 존재하는 여러 맛, 냄새의 특성을 감지하고 확인할 수 있는 능력을 가져야 한다. 패널들은 토론 없이 감지내용을 기록한 후 모든 패널들이 각자의 시료에 대한 평가를 한 후 일치된 평가에 도달할 때까지 토론을 진행한다. 그리고 FPA는 시료에 대하여 토론과정을 거쳐 일치된 결론에 도달해야 하므로 토론과정 중 어떤 개인의 의견이 결과를 지배할 수 있는 강한 성격의 소유자는 패널에서 제외시킨다. FPA에 사용되는 기구와 유리는 다른 용도로 사용해서는 안 되며 교차오염을 방지하기 위해 깨끗하고 냄새가 없는 용기에 보관해야 한다. 실험을 하는 패널 각자는 용기에 의한 냄새로 시료분석이 방해가 되는지를 확인하고 계속적으로 방해가 된다면 다른 용기를 고려해야 한다. 또한 패널에 따라 플라스틱 컵이나 ST32 ground glass stoppers를 가진 erlenmeyer flask를 선택하며, 25℃에서 분석하고 한 번 선정된 용기는 계속해서 동일하게 사용해야 한다. 냄새나 맛의 강도는 Table 2.15와 같이 12등급으로 구분하며, 이런 맛과 냄새 등급결정은 기지농도의 표준시료를 이용하여 훈련받을 수 있다.

Table 2.15 Grade table of taste and odor

등급	0	T	2	4	6	8	10	12
강도	냄새 없음	Threshold	매우 약함	약함	조금 약	보통	보통 강	강함

(3) 2-out-of-5 odor test (五中二選法)

五中二選法 (배와 김, 2001)은 강제 선택법으로 2종류의 시료 사이에 명확한 차이점을 결정하는 냄새 측정법이다. 먼저 5개의 플라스크(500mL 정도) 가운데 2개에는 실험할 시료(test water)를 나머지 3개에는 대조시료(control water)를 각각 200mL씩 넣는다. 원수 또는 처리수의 냄새강도를 시간에 따라 측정할 경우 대조시료는 전날 시료가 될 수 있으며 급수관망에서 채취한 시료의 냄새강도를 평가한다면 실험할 시료는 수돗물, 대조시료는 정수가 될 수 있다. 시료가 들어간 5개의 플라스크를 45°C의 수욕조에서 30분간 데우고 냄새를 맡은후 냄새의 종류에 따라 2개와 3개의 그룹으로 분류된다. 만약 5개의 플라스크가 정확하게 분류되었다면 시료는 대조시료와 냄새가 명확히 다르다는 것을 의미하며 느껴진 냄새의 차이점을 일반적인 냄새목록을 이용하여 묘사한다. 이 측정법은 다양한 방법으로 냄새를 평가하는데 사용될 수 있을 것으로 기대되는데 첫째, 정수장에서 일상적으로 원수와 처리수의 냄새변화를 모니터링 하는데 사용될 수 있다. 둘째, 정수장의 여과수와 소비자가 마시는 수돗물, 또는 새로 건설한 관망에서 냄새 문제를 평가할 수 있다. 마지막으로 정수장에 유입된 원수 내 이취미가 정수공정에서 얼마나 제거되는지를 평가하는데 사용될 수 있다.

(4) Geosmin 존재유무법(attribute difference test for the presence or absence of geosmin)

정상적인 후각을 가진 사람은 45°C의 깨끗한 물에 2~10 ng/L 정도의 geosmin이 존재할 때 최초로 흙냄새 감지가 가능하며 수돗물의 geosmin농도가 15 ng/L에 이르면 수많은 불평자가 생기기 시작한다. Geosmin 존재유무 방법은 실험할 시료의 흙냄새를 geosmin을 15 ng/L 함유하고 있는 대조시료와 비교하여 시료의 냄새강도를 평가하는 방법이다 (배와 김, 2001). 실험방법은 먼저, 대상시료 200 mL를 500 mL 삼각플라스크에 넣고 수욕조에서 45°C로 가열한 후 관능분석자는 초순수의 냄새를 맡고 15 ng/L geosmin의 냄새를 1~3초간 짧게 맡아 냄새를 보정한다. 이후 45°C 정도로 따뜻해진 시료의 냄새를 맡은 다음 시료의 냄새를 대조 시료와 비교하여 큰(greater), 동등한(equal), 적은(less), 혹은 냄새가 없는(not detected)등의 등급을 매겨 시료의 냄새강도를 파악하는 방법이다. 이 방법은 geosmin 냄새를 감지하기 위한 일상적인 측정, 원수 내 geosmin 발생에 대한 조기경보, geosmin 제거를 위한 처리공정의 평가, 그리고 구역에서 geosmin냄새의 추적 등에 사용할 수 있다.

2.4.2 화학적 분석방법

화학적 측정방법은 전처리 방법과 분석 장비로 구분지을 수 있다. 냄새 유발물질들은 복잡한 혼합물속에서 미량으로 함유되어 있고, 각기 다른 특징들을 띠고 있어 원인물질 별로 회수율이 높은 전처리장비 및 전처리 방법의 선정은 아주 중요하다. 일반적으로 많이 이용되고 있는 전처리 방법 및 장치는 다음과 같다.

(1) SPME(Solid Phase Micro Extraction)

SPME법은 실린지 끝부분에 methylsilicone과 같이 흡착성이 강한 물질이 입혀진 fiber를 이용하여 분석하고자 하는 물질을 선택적으로 흡착시킨 후 GC의 주입구를 통하여 탈착시키는 시료 전처리 방법이다. SPME의 sampling방법은 fiber를 보호하는 가이드 바늘이 샘플이 담긴 vial을 뚫고 들어간 후 가이드 바늘 속에서 fiber가 돌출되어 liquid & headspace sampling 위치에 맞게 이동하여 추출을 원하는 분석물질과 fiber사이에 농도 평형이 이루어져 흡착이 진행된다면 fiber는 다시 가이드 바늘 속으로 들어간 후 vial을 빠져 나온다. GC에서는 injector의 septa를 뚫고 들어가서 샘플링과 반대로 injector 내부의 열에 의해서 분석물질이 fiber에서 분리된다. fiber의 종류는 휘발성과 비휘발성 물질의 추출에 사용되는 polydimethylsiloxan과 페놀류와 같이 극성 화합물의 추출에 용이한 polyacrylate 및 알코올과 같은 -OH기를 가진 화합물의 추출에 쓰이는 carbowax가 있다. SPME의 특징은 한번만으로 추출과정이 끝나므로 추출, 농축 시간이 짧고 sample loss가 적으며 solvent를 사용하지 않으므로 실험자의 건강에도 무해한 방법이다. 검출한계는 ppt(ng/L)정도로 알려져 있다 (한국수자원공사, 2000).

(2) CLSA(Closed-Loop Stripping Analysis)

미량의 냄새 유발물질 분석 시 가장 많이 사용되고 있으며 ng/L의 농도 분석이 가능하고 극성이 없는 물질(nonpolar), 휘발성 유기물질(VOCs), 그리고 중간정도의 분자량을 갖는 물질분석에 특히 효과적이다. Krasner et al. (1983)은 흙 냄새, 곰팡이 냄새와 맛을 유발하는 화합물을 분리하기 위해 CLSA에 대한 표준화된 방법을 제시하였다. CLSA의 원리는 냄새 유발물질을 함유하는 시료를 밀폐된 용기내에서 air stream 상태로 장시간 stripping(약 2시간)시키는 것이다 (Gorb et al., 1975). 이때 유기물질은 기체 상태로 분리되어 활성탄을 함유하는 필터에 흡착된다. 흡착된 물질을 다시 CS₂ (carbondisulfide)나 CH₂Cl₂(methyl chloride)에 탈착시켜 GC를 이용하여 물질을 정성, 정량한다. 이 방법의 특징은 농축배율(약 50,000배까지 가능)에 따라 ng/L까지 분석이

가능하다는 것이다. 그러나 SPE나 SPME에 비해 시료량(일반적으로 1L)과 처리시간(일반적으로 2시간)이 많이 소요된다는 단점이 있다. CLSA 방법으로 냄새 유발물질을 분석할 경우 염을 첨가하면 회수율이 증가하게 된다 (Hwang et al., 1984). 염을 첨가하였을 때와 첨가하지 않았을 때 회수율을 비교해 보면 IPMP, geosmin, 2-MIB 등의 회수율이 2배 이상 증가하는 것으로 나타났다 (Hwang et al., 1984).

(3) Purge and Trap Technique

불활성 기체를 이용하여 분석하고자 하는 수용액 상태의 휘발성 유기물질을 기체 상태로 휘발시켜 짧은 관에 흡착시킨 후 다시 열을 이용하여 탈착시켜 GC로 분석하는 방법이다 (APHA, AWWA and WPCF, 1990). 이 기술은 해수에서 탄화수소의 검출에 이용되었으며 (Swinnerton and Linnenbom, 1967), 극성이 없고 비교적 적은 분자량을 갖는 휘발성 물질로서 물에 대한 용해도가 낮은 경우에 적용 가능하다. Purge & Trap 기술을 이용한 정확한 분석을 위해서는 시료 처리에 주의가 필요하다 (Huibregtse and Moser, 1976; Grob and Kaised, 1982). 분석을 위해 준비된 시료들은 증발을 막기 위해 저장 및 처리용기 내에 공간이 존재하지 않아야 한다. 이 방법은 추출시간이 짧은 반면 감도는 CLSA보다 떨어진다는 단점도 있다. 조류가 포함된 시료에 NaCl을 다량 첨가하면 조류 본체가 분해되어 본체 내부에 함유된 geosmin이나 2-MIB 등이 외부로 빠져나와 급작스런 농도 증가를 유발시킬 수 있다. 조류가 포함될 경우 0.45 μm 눈금의 여과지로 조류 본체를 여과시킨 후 용존성 물질만 분석한다 (Wylie, 1988).

(4) SDE(Steam Distillation Extraction)

이 방법은 액·액추출법(Liquid-Liquid Extraction: LLE)의 원리를 개량한 추출 방법이다. LLE 법에서는 온도를 높이지 않고 추출 대상 물질을 수용액 상태에서 직접 용매로 이동시키는데 비해 SDE 법은 수용액 상태의 분석대상 유기물과 용매를 동시에 가열하여 기체 상태에서 전환시키는 방법으로 이는 물질의 비등점 차이를 이용할 수 있어 추출대상 물질의 범위를 좁힐 수 있다.

SDE 법은 Nickerson et al. (1966)이 맥주의 향내 분석에 처음 이용하였으며 Mallevalle et al. (1984)의 보고에 의하면 냄새 유발물질의 분석 시 SDE가 CLSA보다 훨씬 감도가 좋다고 주장하고 있다. 또한 Richard (1984)는 Chlorinated Benzene까지 추출이 가능한 것으로 보고하고 있다. SDE의 목적은 CLSA를 보완하는데 있는데 CLSA보다 다른 양상의 화합물들을 분리할 수 있기 때문에 냄새 유발 유기물의 분석 범위를 넓

힐 수 있다. SDE는 상당수의 냄새를 띠는 고분자 화합물 분리 시에 CLSA보다 더 효과적이다 (Mallevalle et al., 1984; Anselm et al., 1985a). 최근에는 CLSA법과 SDE법을 병행하여 냄새 유발물질을 분석하고 있다 (Godefroot, 1982). SDE법은 휘발성이 낮은 물질의 추출에도 효과가 크다.

(5) LLE(Liquid-Liquid Extraction)

LLE의 원리는 물과 잘 분리되는 용매를 이용하여 수중에 용해된 냄새 유발물질을 용매속으로 추출시키는 것이다. 이 방법은 액체 시료의 미량 오염물질을 농축하고 추출하기 위해 가장 널리 사용되는 방법이다. 특히 미국 환경보호국(United States Environmental Protection Agency: USEPA), 국제 표준 기구(International Standards Organization: ISO)와 다른 여러 나라에서 국제 표준방법으로 농약, 다환 방향족 탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: PAHs) 그리고 여러 가지 산성이나 염기-중성 반휘발성 유기물 같은 환경 관심 물질의 일상적인 모니터링을 위해 이 방법을 사용한다. LLE는 방법이 간단하고 극성을 띠고 농도가 수 ng/L에서 mg/L 정도인 반휘발성 물질에 적용될 수 있어 수세대에 걸쳐 분석 화학자가 사용하였다. LLE 방법은 장치가 간단하며 물질의 추출 범위가 넓다는 장점이 있다. Wood et al. (1983)은 물 1 L에 35 mL의 CH₂Cl₂를 혼합하여 geosmin과 2-MIB를 100 ng/L범위까지 분석하였다. Broenlee et al. (1988)은 geosmin과 2-MIB의 추출에 알맞게 LLE를 개량하여 2 L의 용액과 5 mL의 hexane을 이용하여 geosmin은 59%, 2-MIB는 49.8%까지 추출하였다. 이때 소요시간은 2 시간 정도였으며 측정 한계 농도는 20 ng/L 였다.

(6) SBSE(Stir Bar Sorptive Extraction)

용매를 사용하지 않고 추출 매개체로 PDMS(polydimethylsiloxane)를 사용한다는 점에서 SPME와 전처리 원리는 비슷하나 코팅된 PDMS 양이 SPME의 fiber에는 0.5 μm 코팅되어 있는 것에 비해 SBSE 장치의 교반막대(bar)에는 50~300 μm까지 코팅되어 있어 감도가 100~1,000배 정도 증가하게 되었다. 전처리 방법은 일정량의 시료를 SPME용 vial에 분취한 후 PDMS가 코팅된 교반 막대를 사용하여 일정시간 동안 교반시켜 줌으로써 분석하고자 하는 물질을 교반막대에 흡착시킨다. 흡착 과정이 끝나고 나면 GC 본체에 설치된 주입부에서 흡착된 물질을 고온으로 탈착시켜 GC/MSD로 injection 되게 함으로써 분석을 실시하게 되는 것이다. Sandra et al. (2000)의 연구결과에 따르면 60 mL의 시료를 사용하여 중합방향성 탄화수소의 회수율 실험을 실시한 결과 SBSE에서는

거의 모든 물질이 비슷하게 추출되었지만 SPME의 경우는 극성과 휘발성이 큰 물질보다는 비휘발성 물질이 더 많이 추출되었으며 감도도 SBSE에 비해 100배 정도 낮게 나타났다. 따라서 교반막대 흡착추출법은 수분을 함유한 환경시료의 분석에 있어서 휘발성과 비휘발성의 유기화합물의 추출과 분석에 탁월한 효과가 있다고 하였다. 특히 이 방법의 특징은 몸에 유해한 용매를 전혀 사용하지 않는다는 점과 적은 양의 시료(일반적으로 10~20 mL)를 사용하여 50개 이상의 시료를 동시에 전처리할 수 있다는 장점이 있다.



2.5 냄새 유발물질 제어기술

상수원수와 수돗물의 냄새를 제어하기 위한 처리공정은 크게 2가지로 나눌 수 있다. 첫째는 산화처리와 같이 냄새를 유발하는 화학물질을 파괴하거나 성분변화를 일으켜 제거하는 것이고, 둘째는 흡착처리와 같이 냄새 유발물질을 물로부터 완전히 제거하는 것이다. 대표적인 냄새 유발물질의 제거기술에 대하여 간략히 요약하면 다음과 같다.

2.5.1 재래식 처리

(1) 응집/침전/여과(Coagulation/Sedimentation/Filtration)

이 공정은 주로 고형물 제거를 위한 것이므로 고형물이 침전, 제거됨과 동시에 약간의 냄새 유발물질도 제거된다. 즉 조류 본체나 기타 고형물에 부착되어 있는 냄새 유발물질이 침전 제거된다 (Constantine, 1982). 역세척수를 원수로 재사용할 경우 슬러지에 포함된 냄새 유발물질이 유입될 수 있기 때문에 슬러지 처리에 주의할 필요가 있다. 응집/침전/여과공정의 처리효율을 향상시켜 얻는 주요한 이익은 처리된 물중의 냄새 문제에 관계가 있을 수도 있고, 없을 수도 있는 용존물질 및 고형물의 제거율을 증가시키는 것이다. 특히 냄새 유발물질 중 방선균(Actinomycetes)과 조류는 geosmin과 2-MIB를 분비하는 주된 물질로서 응집/침전/여과 공정에 의하여 효과적으로 제거된다. 응집/침전/여과 시설의 냄새 처리 잠재력을 분석할 때는 다음과 같은 점이 고려되어야 한다.

첫째, 응집공정의 교반 자체로는 냄새물질을 거의 제거하지 못하고, alum 및 철염 응집은 실험에 사용된 용존성 냄새 유발물질의 제거에 거의 영향을 미치지 않는다 (Bartels et al., 1986).

둘째, 강한 산화제 (예, 염소나 오존)를 투입하기 전에 응집/침전/여과공정 등에서 조류를 미리 제거하여야 한다. 만약 강한 산화제에 의해 부유성 조류의 세포벽이 파괴되면 수중에 있는 냄새물질들 보다 더 많은 세포 내·외부의 냄새물질들이 수중으로 용출될 수 있다 (Sin and Jeon, 1986).

셋째, 만일 냄새 제거를 위해 분말활성탄(PAC)을 사용한다면, 응집-침전에 의해 미 처리된 PAC에 의한 파과(breakthrough)를 막기 위해 응집제를 적정하게 투입하여야 한다.

(2) 포기(Aeration)

Burlingame and Dann. (1986)은 냄새 유발물질도 어느 정도 휘발성이 있는 유기물의 일종이므로 일반적인 VOCs(volatile organic compounds)제거와 같은 방법으로 처리할 수 있다고 보고 하였다. 그러나 geosmin, 2-MIB, IPMP, IBMP등과 같은 냄새 유발물질들은 일반적인 탈기공정(Air stripping)에서는 제거효율이 10%이하로 아주 낮게 나타나는 것으로 보고되고 있는데 이는 탈기에 의한 제거는 일반적으로 Henry 상수가 $10^{-3} \text{ m}^3 \text{ atm/mol}$ 보다 큰 물질에 효과적인데 반해 geosmin이나 2-MIB같은 냄새 유발물질들은 Henry 상수가 $10^{-5} \text{ m}^3 \text{ atm/mol}$ 의 범위이기 때문에 탈기에 의한 제거효율은 아주 낮은 것으로 나타났다 (Lalezary et al., 1984). 반면 포기는 황화수소의 제거에는 효과적인 것으로 알려져 있는데, 이는 H_2S 의 Henry's 상수 값이 $102 \text{ m}^3 \text{ atm/mol}$ 로 trichloroethylene(TCE)만큼 휘발성이 있어 쉽게 탈기되기 때문이다.

Lalezary et al. (1984)은 geosmin, 2-MIB, IPMP, IBMP, TCA 등 5가지 주요 냄새 유발물질에 대해 stripping 실험을 실시하였는데, 그 결과, TCA의 Henry 상수는 $2.88 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ atm/mole}$ 로 stripping으로 처리가 어느 정도 가능하였으나 나머지 물질은 Henry's 상수 값이 $10^{-3} \text{ m}^3 \text{ atm/mole}$ 보다 훨씬 작아 stripping은 비효율적이라고 보고하였다. Table 2.16에 냄새 유발물질 5종의 Henry's 상수 값을 나타내었다. Kavanaugh et al. (1980)은 자연적 현상에서 발생하는 수용액 상태의 냄새 유발물질은 VOCs의 일종임에 틀림없었으나 stripping으로 처리 가능한 것은 극히 제한되어 있다는 보고를 한 바 있다.

Table 2.16 Henry's coefficient of odorous compounds

Compound	H'(m ³ · atm/mole)
Chloroform	3.28×10^{-3}
2-Isopropyl-3-msthoxypyrazine(IPMP)	6.66×10^{-5}
2-Isobutyl-3-msthoxypyrazine(IBMP)	4.68×10^{-5}
2,4,6-Trichloroanisole(TCA)	2.88×10^{-4}
Geosmin	6.66×10^{-5}
2-Methylisoborneol(2-MIB)	5.76×10^{-5}

(3) 염소와 이산화염소

염소는 비린내, 풀냄새, fragrant, swampy와 같은 여러 가지 유기물을 산화시킬 수 있다. 그러나 염소는 수중의 페놀이나 다른 유기물질과 반응하여 chlorophenol과 iodoform과 같은 medicinal 냄새를 발생시킨다. 염소는 일반적으로 화학물질의 냄새를 산화시킬 만큼 강력하지 않다. 특히 geosmin 과 2-MIB의 산화 제거 효율은 아주 낮다 (Pirbazari et al., 1993). 또한 chloramine에 의해서도 미생물에 의해 발생하는 냄새물질이 효과적으로 산화되지 않는 것으로 알려져 있다. 어떤 비린내나 swampy 냄새의 효과적인 제거를 위해서는 2 mg/L의 유리염소에서 1시간의 접촉시간이 필요하다고 하였다 (Krasner et al., 1986; Wajon et al., 1985). Chloramine과 같은 결합염소를 처리수에 사용하면 배수관망에서 염소 냄새 문제를 상당수 줄일 수 있으며 유리염소를 사용하는 수처리 시설에서 이미 실제로 사용되고 있다. 유리 염소는 monochloramine에 비해 매우 낮은 threshold odor 농도를 가지고 있어 소비자가 chloramine 농도의 약 1/2정도의 농도에서 잔류염소 냄새를 감지할 수 있다. Table 2.17에 일본에서의 조류에 의한 냄새 장해 대책 중 염소처리에 의한 처리 건수를 나타내었다 (JWWA, 1999).

이산화염소의 사용은 이산화염소의 유해 부산물인 chlorite와 chlorate에 대한 최대오염물 허용기준을 만족시킬 수가 있다면 점차 사용이 증가할 것으로 예상된다. 이산화염소는 염소가 산화시킬 수 있는 모든 것을 산화시킬 수 있으며, medicinal 냄새의 형성을 막을 수 있다. 그러나 이산화염소는 geosmin과 2-MIB의 제어를 위한 산화제로서 산화력이 충분하지 않다고 알려져 있다 (Pirbazari et al., 1993).

Table 2.17 Cl₂ dosages to control the musty and fishy(cases)

Cl ₂ (mg/L)	<i>Phormidium</i>	<i>Oscillatoria</i>	<i>Anabaena</i>	<i>Uroglena</i>
10	21	15	11	
10~30	16	23	7	3
30~60	1	1		1
60~100	2	2		

이상과 같은 염소를 사용한 냄새 유발물질의 제어는 주로 고농도의 조류가 정수장에 유입 시 대책으로 주로 사용하고 있다. 예로서 일본의 경우 곰팡이 냄새 및 생선 비린내에 대한 대응으로 여러 가지 염소주입 방법이 채택되었다. 응집조작으로 대처하는 경우 *Phormidium*, *Anebaena*, *Oscillatoria* 등이 발생할 때는 응집제를 바꾸는 것보다 단순히 주입율을 증가시키는 방법을 채용하고 있는 사례가 많다. 염소주입조작에 대응하는 방법으로는 *Phormidium*, *Oscillatoria*, *Uroglena*에서는 전염소 주입을 중지하고 중간염소주입을 늘리는 경우가 많았고 *Anabeana*의 경우에는 뚜렷한 방법은 없었다 (JWWA, 1999). 그러나 조류의 대발생 시 염소의 주입량을 늘일 경우 조류의 체세포물질의 누출로 인하여 냄새물질이 오히려 증가하기도 하며 염소와 조류의 체세포 물질과의 반응에 의하여 유해한 소독부산물 발생함으로 주의를 기울여야 한다.

(4) 과망간산칼륨

이 산화제는 냄새 문제를 해결하기 위해 염소 후에 시도된 것 중의 하나이다. 오존, 이산화염소 등의 다른 고급 산화공정보다 비용이 저렴하여 많이 사용되었다. 그러나 높은 농도의 geosmin이나 2-MIB와 같은 물질들을 산화시킬 만큼 강력한 산화제는 아니다 (Pirbazari et al., 1993).

2.5.2 오존과 고급산화

오존(O₃)은 가장 강력한 산화제 중의 하나로서 최근 염소 소독부산물의 제어 차원에서 오존공정의 사용이 증가하고 있다. 오존은 거의 모든 종류의 냄새 유발물질을 효과적으로 산화시킬 수 있다. OH radical이 형성되는 높은 pH 조건에서 오존은 geosmin과 2-MIB를 산화시키고 파괴시킬 수 있다. 오존처리의 부산물로는 일반적으로 처리수에서 방향취를 내는 낮은 분자량의 aldehyde와 ketone등이 있다.

Suffet et al. (1986)의 연구 자료에 의하면 10분의 접촉시간에서 오존 투입농도 2.5~2.7 mg/L 투입으로 냄새가 상당히 감소하였다. 그러나 고농도의 오존 처리에 의해서 새로이 과일 냄새(fruity odor)가 발생하였는데, 이러한 과일 냄새는 후속처리인 GAC 여과에 의해서도 제거가 잘 되지 않았다. 최근에는 이러한 오존 단독 공정의 단점을 보완하기 위하여 고급산화공정(AOPs)이 도입되어 많이 사용되고 있다. AOPs(Advanced Oxidation Process)는 상수처리에서 가장 강력한 산화제인 OH radical 생성을 최적화하는 산화제의 조합으로 구성된다. 오존과 과산화수소의 조합인 peroxone 공정은 광범위하게 연구가 되었고 거의 모든 냄새물질을 산화시킬 수 있다.

2.5.2.1 오존의 반응 메카니즘

오존은 3개의 산소원자가 4가지 형상의 공명구조로 결합된 형태로 존재하지만 오존이 자가분해 할 때 생성되는 OH 라디칼은 강력한 산화력을 가지게 된다. 오존은 원래 불안정하여 물속에서 자가분해 반응으로 인하여 연속적인 산화반응을 일으키며, 오존의 분해속도는 pH에 크게 영향을 받는데 이는 수산기에 의해 오존이 스스로 분해될 수 있는 특성을 가지기 때문이다. 따라서 산성에서는 비교적 안정하나 알칼리성으로 갈수록 분해속도가 빨라진다. 오존은 수중에서 기질과 직접적으로 반응하지만 염기성 영역에서는 기질과 반응하기에 앞서 자가 분해되어 OH 라디칼과 같은 중요한 산화제를 형성한다. 따라서 유기물과 오존의 반응은 Fig. 2.2와 같이 오존분자와 기질의 직접반응과 오존 분해반응에 의해 형성된 반응성이 큰 OH 라디칼이 형성되는 간접반응으로 구분할 수 있다 (Hoigné and Bader, 1977a, 1977b, 1978a).

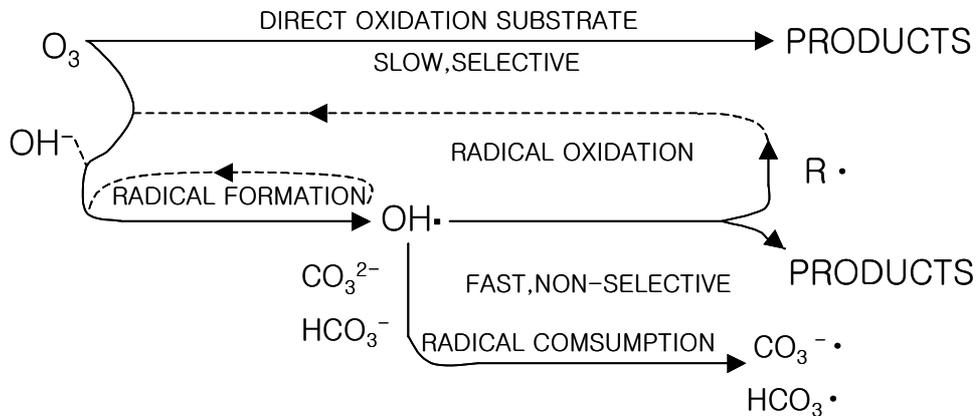


Fig. 2.2. Reactivity of ozone in aqueous solution.

직접반응은 수중에 존재하는 유기물이 오존분자와 직접적으로 반응하여 일차 중간 생성물을 형성시키며, 이러한 일차 중간생성물질들은 다시 오존과 선택적으로 반응하여 다른 산화생성물 또는 최종생성물로 전환된다. 이들 유기물과 오존의 직접반응은 pH 조건에 크게 좌우되며, 오존의 자가 분해가 잘 일어나지 않는 산성영역에서 일어난다 (Masschelein, 1982).

간접반응은 한계 pH값 이상에서 기질과 반응하기에 앞서 오존이 자가 분해되며 이때 생성된 자유 라디칼(free radical)은 중요한 산화제로서 연쇄반응의 운반체로 작용한다. 따라서 간접반응은 자유 라디칼의 존재 유·무에 의하여 크게 좌우되며, 염기성 조건의 한계 pH 값 이하에서는 $OH\cdot$ 라디칼과 같은 오존분해 중간 생성체가 중요한 산화제가 되어 유기물과 반응하며, 또한 오존의 직접반응과 비교할 때 비선택적이고 더 빠른 반응이 일어난다. Hoigné et al. (1987)은 한계 pH 값을 $OH\cdot$ 라디칼이 해리되는 pH 11이라고 보고하였다. $OH\cdot$ 라디칼은 오존분자에 비해 비선택적으로 반응하나 $OH\cdot$ 라디칼 자체의 높은 산화환원 전위에 의해 10^{-5} 초 정도의 매우 짧은 시간 안에 방향족과 불포화 탄화수소, 지방족 알코올 또는 포름산 같은 용질과 빠르게 반응한다.

오존을 과량으로 주입할 경우에는 자유 라디칼 생성율이 증가하고, 이때 유기물과 생성된 자유 라디칼의 일차반응으로 인하여 유기물이 급속히 감소한다. 오존과 유기물이 직·간접적으로 반응하면 유기물의 구조를 변형시켜 최종적으로 간단한 물질을 형성한다. 가장 일반적인 메카니즘은 오존과 유기물이 결합 ozonide를 형성시킨 후 알데히드(aldehyde)와 단순유기물로 분해되는 것이다. 오존과 유기물의 반응속도에 영

향을 주는 인자는 pH, 온도, 압력, 유기물 종류 및 오존 주입량 등이나 오존 분해량에 거의 영향을 미치지 못한다는 연구보고도 있다. 그중 pH는 가장 중요한 인자 중의 하나이며, 오존은 pH 조건에 따라 유기물과 직·간접적으로 반응을 하여 유기물 제거 속도에 영향을 미친다.

일반적으로 오존의 분자들은 Fig. 2.3과 같이 4 가지의 공명구조 형태로 표현할 수 있다. 이러한 오존의 공명구조를 통해 볼 때 오존이 쌍극자, 친전자체 및 친핵성체로 작용하고 있음을 알 수 있다. 이러한 세 가지 형태의 오존의 반응은 통상적으로 유기 용매에서 증명되어지고 있는데 다음과 같이 설명할 수 있다 (Bailey, 1978).

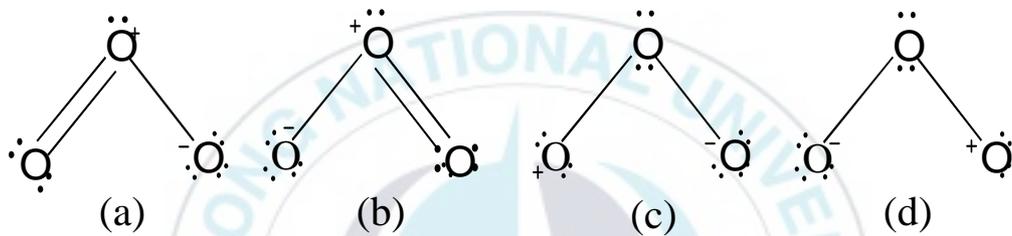


Fig. 2.3. Resonance hybrid of the four canonical forms in ozone molecules.

고리화 첨가 반응(cyclo addition reaction, criegee mechanism)은 오존의 쌍극자 구조의 결과로서 오존 분자는 포화되지 않은 bond(고리)에 1-3 쌍극자 고리(dipolar cyclo)가 첨가되어 Fig. 2.4와 같이 1차 ozonide(I)을 형성한다. 그리고 물과 같은 protonic 용매에서 이 1차 ozonide는 carbonyl 성분(aldehyde or ketone)과 양쪽성 이온(II)으로 분해되고 다시 carbonyl 화합물과 H₂O₂로 분해되는 hydroxy-hydroperoxide(III) 단계로 빠르게 진행된다.

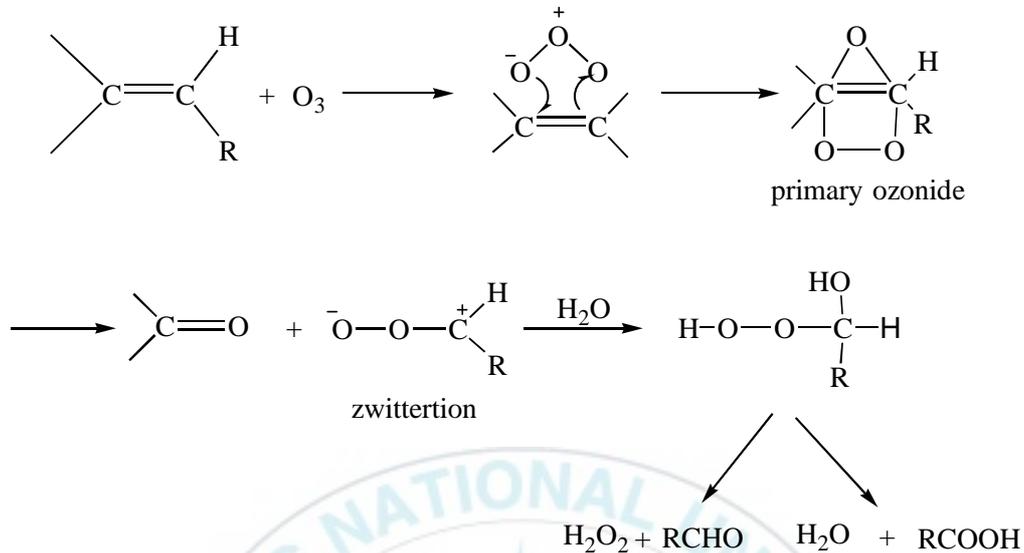


Fig. 2.4. Dipolar structure of ozone and cyclo addition reaction.

친전자 반응(electrophilic reaction)은 특히 방향족 화합물과 같이 강한 전자밀도를 가진 분자 위치에서만 제한적으로 일어난다. OH, NH₂ 등과 같은 전자공여체 그룹으로 치환된 방향족 화합물은 para와 ortho 위치에 있는 탄소에서 전자밀도가 높아 오존과의 반응성이 매우 크다. 반면에 -COOH, -NO₂ 등과 같은 전자수용체 그룹으로 치환된 방향족 화합물은 오존과 약하게 반응한다. 이 경우에 오존 분자는 가장 활성이 낮은 meta 위치에서 우선적으로 반응이 일어난다. 이 반응의 결과 전자공여체 그룹 D(아닐린, 페놀 등)를 가진 방향족 화합물은 오존과 빠르게 반응한다. 이 반응을 도식적으로 나타내면 Fig. 2.5와 같다.

오존 분자의 최초 공격에 의해 ortho 및 para 위치에 수산기로 치환된 중간 생성물이 형성된다. 이러한 수산기로 치환된 화합물은 추가적인 오존반응이 일어나기 쉽다. 이 화합물은 quinoid를 형성하고 방향족 고리의 opening 때문에 carbonyl 및 carboxyl기를 가진 지방족 화합물을 형성한다.

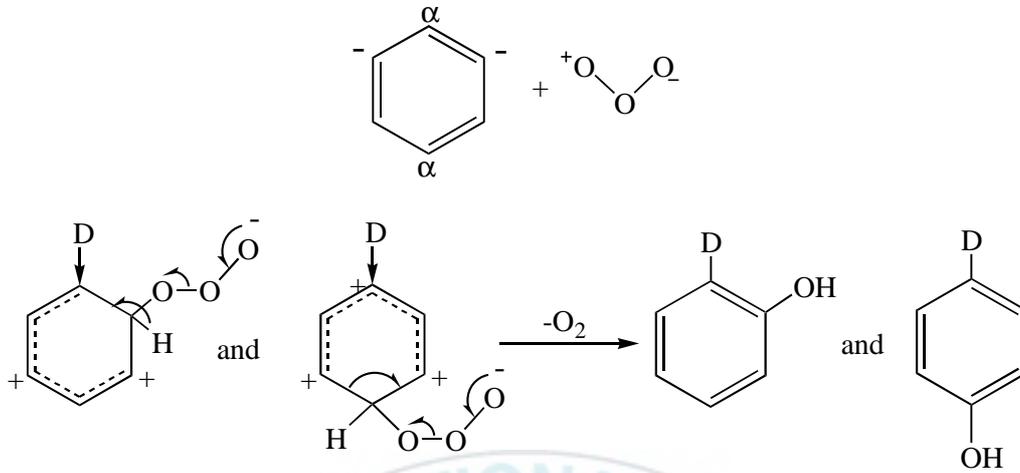


Fig. 2.5. Electrophilic reaction of ozone.

친핵 반응(nucleophilic reaction)은 황화물이나 아민류 같이 친핵성 원자를 가진 화합물은 전자분포가 결핍되는 부분을 가지고 있으며, 이러한 전자결핍 분자위치에서 국부적으로 나타나고 전자수용체 그룹을 갖는 탄소에서 주로 반응한다. 따라서 오존의 세 가지 반응을 정리하면, 오존 분자의 반응은 매우 선택적이며 특정 반응기뿐만 아니라 불포화 방향족 및 지방족 화합물에 제한되어 있다.

2.5.2.2 오존/과산화수소 반응 메카니즘

오존 주입 시 유기물 제거측면에서 살펴보면 오존분자에 의하여 직접적으로 제거될 수 있는 직접경로(Direct reaction pathway)와 OH radical에 의하여 분해되는 간접경로(Indirect reaction pathway)로 구분되며 유기물은 이 두 가지 경로에 의해 제거되게 된다. 따라서 오존을 수처리에 응용할 경우 처리수에 오존분자와 반응성이 강한 물질이 많이 존재한다면 직접경로에 의하여 진행될 수 있도록 하고, 오염물질과 오존의 반응이 상대적으로 느릴 경우 간접 경로의 특성을 살려 OH radical의 생성을 증가시킬 수 있도록 산화공정을 제어하는 것이 효율적이다. 이렇게 OH 라디칼의 산화력을 이용하여 오존의 단점을 보완하는 방법으로 오존에 인위적으로 과산화수소, UV등을 혼합 사용하여 제거속도를 훨씬 향상시킬 수 있는 방법이 있는데 이 방법을 소위 고급산화처리공정(Advanced Oxidation Process: AOPs) 이라고 일컬으며 오존만을 사용

할 경우도 pH의 변화에 따라서 OH radical 생성이 달라지므로 오존만으로도 AOPs의 효과를 볼 수 있다.

AOPs의 공통점은 직접 주입한 산화제로부터 처리효과를 기대하기 보다는 중간물질로 생성된 OH radical의 간접산화에 의존한 방법이며, AOPs 산화공정의 최종목표는 OH radical의 생성량을 극대화시켜 산화효과를 극대화하는 것이다. 오존과 병행해서 적용할 수 있는 AOP의 종류로는 ozon/pH AOP, ozon/hydrogen peroxide AOP, ozon/UV AOP 공법 등이 있으며 최근 유럽 및 미국에서 난분해성 유기물 처리를 위한 고도처리기술로서 활발하게 활용되기 시작하고 있다. 오존/과산화수소(O₃/H₂O₂) AOP에 의한 개략적인 라디칼 생성 및 유기물 제거 mechanism은 Fig. 2.6과 같이 H₂O₂의 짝염기 (Conjugate base)인 HO₂⁻가 오존을 분해하는 initiator로 작용하여 수산화기(OH⁻)보다 빠르게 오존을 분해하여 OH 라디칼을 생성할 수 있어서 오존 단독공정에 비하여 OH 라디칼을 증진시킬 수 있게 된다.

Fig. 2.6의 net equation에 나타내었듯이 O₃와 H₂O₂ 반응을 통한 OH 라디칼 생성에 대한 관계는 식 (2-2)로 나타낼 수 있다.



위의 반응식에 따르면 2 mol의 오존과 1 mol의 H₂O₂가 반응하여 2 mol의 OH 라디칼이 생성되는 것으로 표현되어 진다. 그러나 O₃와 H₂O₂의 적절한 주입량을 고려할 때 다음과 같은 사항들이 고려되어야 한다.

- ① O₃는 H₂O₂보다 상수원수에 함유된 유기물질 및 무기화합물들과 반응성이 더욱 크다. 따라서 위의 식에서 나타난 화학양론적 O₃ 주입량 보다는 더 많은 양의 O₃가 소모된다. 그러나 Fig. 2.6에 나타나 있듯이 식 (2-3)에 따라서 과도한 O₃주입량은 OH·를 소모(scavenging) 시키기도 한다.



- ② 과도하게 주입된 H₂O₂는 Fig. 2.6에 나타나 있듯이 식 (2-4)와 식 (2-5)에 따라서 OH·를 소모시킬 수 있다.



따라서, 필요 이상의 과산화수소 주입은 오히려 유기물 제거에 역효과를 유발할 수도 있기 때문에 실제 정수공정에 오존과 과산화수소를 이용한 AOP 공정을 적용할 경우 적절한 오존/과산화수소 주입비를 결정하여 최적의 운전조건을 도출하여야 한다.

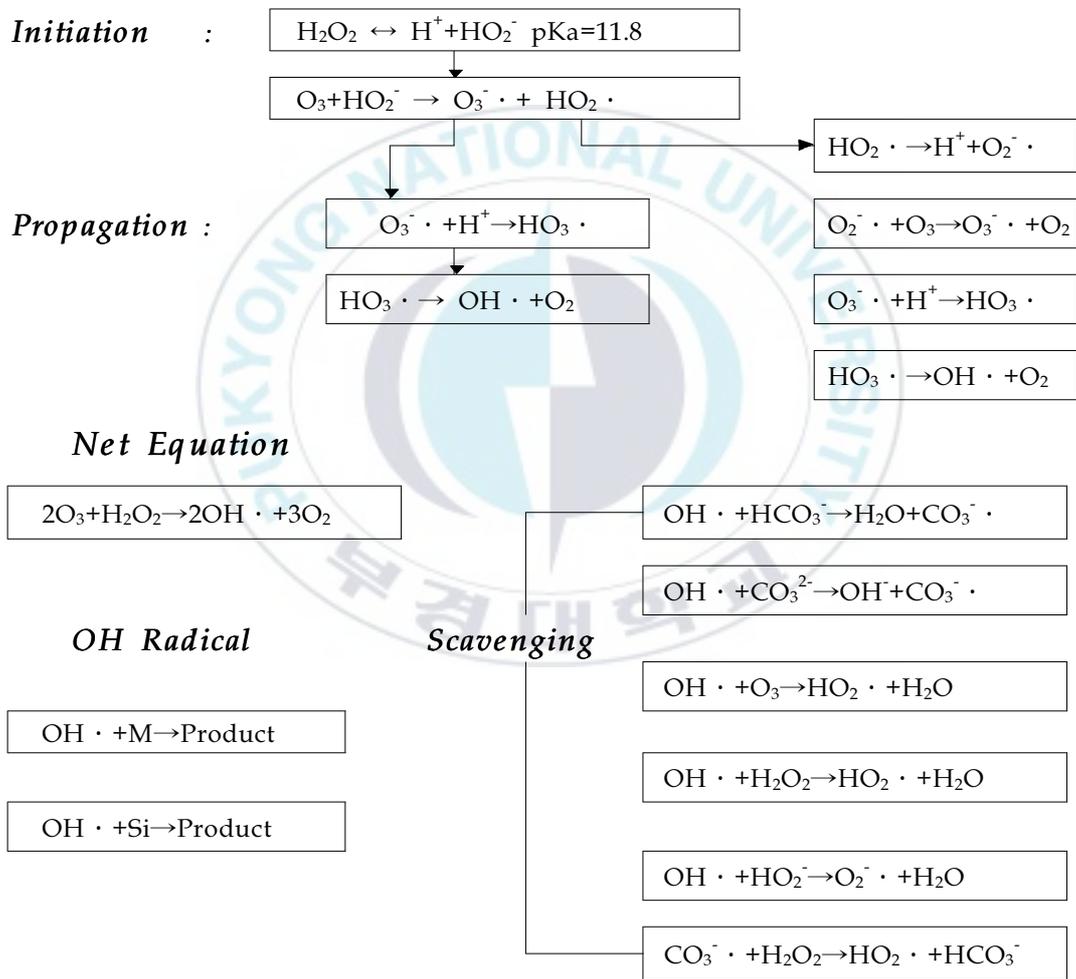


Fig. 2.6. Scheme showing the sequence of ozone decomposition and OH radical formation by Peroxone AOP.

2.5.3 활성탄 흡착

활성탄(activated carbon) 흡착은 활성탄의 형태에 따라 분말활성탄(PAC: Powdered Activated Carbon)과 입상활성탄(GAC: Granular Activated Carbon)으로 분류된다. 분말이나 입상 형태의 활성탄은 많은 수처리 시설에서 냄새를 처리하는데 성공적으로 사용된 방법이다. 냄새 물질을 파괴 또는 변화시키는 산화공정과는 다르게 흡착은 물에서 냄새 유발물질을 제거하는 공정이다. 활성탄 처리는 냄새 유발물질의 종류, 활성탄의 특성, 원수에 포함된 유기물의 성질에 따라 흡착능력이 다르기 때문에 각 사안 별로 처리조건을 설정해야 한다.

PAC는 일시적 사용법으로서 일반적으로 원수에 직접 투입되어 산화제나 응집제 투입 전에 반응이 일어나게 한다. 이러한 공정은 산화제에 의한 흡착능의 손실 없이 활성탄과 냄새를 유발하는 물질의 반응이 직접 일어나게 하기 위해서다 (McGuire and Suffet, 1984).

GAC 여과는 일반적으로 응집/침전처리 후에 사용되는 공정이다. GAC는 재래식 급속여과지의 여재(filter adsorber) 대신 사용하거나 재래식 여과 후의 여과지(post adsorber)에 사용될 수 있다. 여러 연구자들은 PAC는 GAC 만큼 효과적이지는 않지만 처리 비용은 PAC가 저렴하다고 하였다. 일반적으로 냄새 문제의 발생이 특정 시기에만 집중될 경우에는 PAC가 유용하며 이러한 문제가 연중 연속적으로 발생하는 곳에서는 GAC가 보다 경제적이고 효과적이라 알려져 있다. GAC와 PAC는 거의 모든 종류의 냄새 유발물질을 제거할 수 있으나, 쉽게 산화되는 물질은 비용이 적게 드는 산화제를 사용하는 것이 경제적이다. 냄새 유발물질 처리에 관한 조사연구 결과를 분석하면 GAC는 비극성인 냄새 유발물질 처리에 효과적인 것으로 밝혀지고 있다 (AWWARF, 1987). 조류가 심하게 번식하고 하수 처리수가 유입된 Ceder Rapids 정수장의 musty-moldy 냄새물질 처리에서의 연구결과 PAC와 KMnO_4 를 병행한 처리에서 TON(Threshold Odor Number) 200~400의 musty-moldy 냄새를 TON 5~7로 감소시킬 수 있었다 (Cherry, 1962). 그러나 KMnO_4 와 PAC를 주입하기 전에 염소처리를 하면 오히려 냄새가 증가되었다. Hansen (1972)은 미국 Mt. Clemens 정수장에서 곰팡이 냄새를 활성탄으로 제거하였는데 GAC가 PAC보다 효과적이라 하였으나, Yagie et al. (1983)은 일본 비아호의 조류에 의해 유발되는 2-MIB 및 geosmin 제거에 PAC가 GAC보다 다소 효과적이라는 결과를 보고하고 있다. 25 mg/L PAC로 2-MIB는 116 ng/L에서 45 ng/L까지 감소하였고, 10 mg/L GAC로 geosmin은 20 ng/L에서 10 ng/L로 감소하였다. 즉 Hansen (1972) and Yagie et al. (1983)의 연구와 같이 GAC와 PAC의 효율을 일률적으로 비교하

기는 힘들며 현장에 따라 GAC 혹은 PAC를 사용하는 것이 바람직하다.

입상활성탄 처리에서 활성탄지의 배치 방법에 따라 설계내용과 유지관리, 처리효율 등이 약간씩 다르다. 미국에서는 여과지의 모래 대신 GAC를 사용하는 GAC Filter-Adsorber형을 이용하며, 유럽에서는 냄새 유발물질이나 기타 특정 미량 유기물을 제거하기 위한 목적으로 여과 후 GAC Tower를 별도로 설치 운영하는 Post-Filter Adsorber를 이용하고 있다 (AWWARF: American Water Works Association Research Foundation, 미국수도협회 기술연구재단, 1987).

냄새 유발물질 제거에 이용되는 GAC의 수명은 보통 1~5년간 유지할 수 있으나 처리 대상 냄새 유발물질의 형태와 농도, 흡착 방해물질에 따라 수명의 차이가 있다 (AWWARF, 1987). GAC를 운전하고 있는 정수장에 존재하는 공통적인 문제점은 활성탄의 정확한 소모시간(Exhausted Time) 책정의 곤란, 냄새 유발물질 규명과 정량분석이 곤란하며, 유입수나 유출수에 대한 냄새 유발물질의 간단한 monitoring 방법이 마련되지 않은 점이다. 활성탄 교체시기를 알기 위한 지표로는 요오드가(Iodine number), 겉보기 밀도(Apparent density), 경험적인 여과 지속시간 등이 이용되고 있다.

일본에서의 조류에 의한 냄새 장애 대책 중 분말활성탄 처리에 의한 대책을 Table 2.18에 나타내었다 (JWWA: Japan Water Works Association, 1999). 접촉시간은 *Phormidium*, *Oscillatoria*, *Anabaena*, *Uroglena* 모두 10~60분이지만 *Anebaena*는 30~60분으로 비교적 긴 접촉시간을 가진다. 또한, 활성탄 투입량은 *Phormidium*, *Oscillatoria*는 10~30 mg/L가 90%를 차지하고 *Anabaena*, *Uroglena*는 10 mg/L이하가 많았다.

Table 2.18 The contact time of PAC to control the musty and fishy(cases)

Contact time (min)	<i>Phormidium</i>	<i>Oscillatoria</i>	<i>Anabaena</i>	<i>Uroglena</i>
10			1	4
10~30	11	12	8	7
30~60		17	16	6
60~90		4	5	1
110~140		6	6	2
140~170		2	2	

활성탄의 흡착효율 및 흡착용량의 자료를 이용하여 냄새 유발물질의 제거 시 등온흡착평형 실험은 필수적이다. 많은 흡착 모델 중 Freundlich 모델이 냄새 유발물질에 대하여 가장 보편적으로 많이 사용되고 있다. Table 2.19는 각종 간섭물질이 함유된 수용액 상에서 organoleptic 화학물질들에 대한 Freundlich 상수값을 나타내었다 (Suffet and Eable, 1995). 이 표를 이용하여 여러 냄새 유발 화학물질을 90% 이상 제거하는데 소요되는 PAC의 예상 투입량을 계산할 수가 있다.



Table 2.19 Isotherm data for known organoleptic compounds

Compound	OT C, ng/L	Carbon Type	Mesh Size(U S)	Water Type	K_f	$1/n$	Concentration Range, $\mu\text{g/L}$	Equil ibrium Time	PAC Dosa ge, mg/L	Reference
Geosmin - Earthy- Musty Taste and Odor	4	PAC								
		Aqua	N/A	Pure	0.58	0.71	0.005-0.1	3h	4.1	Lalezary, Pirbazari, and McGuire, (1986)
		Nuchar	N/A	Pure	13.5	0.39	0.05-2.2	5d	0.04	Lalezary, Pirbazari, and McGuire, (1986)
		WPH	N/A	Pure	0.19	0.83	0.009-0.05	5d		Lalezary, Pirbazari, and McGuire, (1986)
		WPH								
		GAC	40×50	DDW	4.18	0.93	0.1-5.0	4d		Lalezary, Pirbazari, and McGuire, (1986)
		F-200	40×50	DDW + 10mg/L humics	0.44	1.15	1.0-10.0	4d		Herzing, Snoeyink, and Wood, (1977)
		F-200	40×50	DDW + 40mg/L humics	0.22	1.27	2.0-10.0	4d		Herzing, Snoeyink, and Wood, (1977)
		F-200								
		GAC	100×20	DDW +	13.6	1.16	0.02-0.2	7d		
		F-400	0	10mg/L humics	10.6	1.1	0.02-0.07	7d		Herzing, Snoeyink, and Wood, (1977)
		F-400								
		PAC								
NA	N/A	Pure + geosmin	45.6	0.282			3d		M. R. Graham et al., (2000)	
NA	N/A	Pure + geosmin + 2-MIB pH=5.9	25.6	0.402			3d		M. R. Graham et al., (2000)	
NA	N/A	Pure + geosmin + 2-MIB pH=8.0	42.4	0.328			3d		M. R. Graham et al., (2000)	

OTC is the odor threshold concentration.

N/A = not applicable

Pure = organic pure water, DDW = distilled deionized water, WW = well water, NA = not available, GW = groundwater, MDW = mineralized distilled water, SW = surface water.

K_f and $1/n$ are Freundlich coefficients when Q is in mg and C_e is in mg/L

PAC doses: quantity of PAC to adsorb 90 % of an initial concentration.

Table 2.19 Isotherm data for known organoleptic compounds(continued)

Compound	OTC , ng/L	Carbon Type	Mesh Size(US)	Water Type	K_f	$1/n$	Concentration Range, $\mu\text{g/L}$	Equili- brium Time	PAC Dosa- ge, mg/L	Reference
2-Methyl- isoborneol (MIB) - Earthy-Musty Taste and odor	9	PAC								
		Aqua	N/A	Pure	0.119	0.52	0.001-0.02	3hr	8.3	Lalezary, Pirbazari, and McGuire, (1986)
		Nuchar	N/A	Pure	5.03	0.5	0.04-6	5d	0.18	Lalezary, Pirbazari, and McGuire, (1986)
		WPH	N/A	Pure	169.3	1.65	0.01-0.04	5d		Lalezary, Pirbazari, and McGuire, (1986)
		WPH								
		GAC	40×50	DDW	0.9	0.52	0.2-70	4d		Herzing, Snoeyink, and Wood, (1977)
		F-200	40×50	WW	0.41	0.46	1.0-40	4d		Herzing, Snoeyink, and Wood, (1977)
		F-200	40×50	DDW +	0.41	0.79	0.7-20	4d		Herzing, Snoeyink, and Wood, (1977)
		F-200	100×200	10mg/L humics						
			100×200	DDW	1.72	0.54	0.2-12	7d		Chudyk et al., (1979)
		Bituminous B	100×200	DDW	3.19	0.5	0.1-10	7d		Chudyk et al., (1979)
		Bituminous B1		DDW +	25	0.55	0.4-10	7d		Chudyk et al., (1979)
		Bituminous B1	100×200	10mg/L humics						
		GAC	100×200	DDW	190	2	0.03-0.06	7d		Lalezary, Pirbazari, and McGuire, (1986)
		F-400	100×200	DDW +	4.02	0.8	0.03-0.4	7d		Lalezary, Pirbazari, and McGuire, (1986)
		F-400		10mg/L humics						
		GAC								
		F-400	100×200	DDW	7.25	0.99	0.03-0.9	14d		Pirbazari et al., (1993)
		F-400	100×200	DDW +	3.03	0.67	0.03-5	28d		Pirbazari et al., (1993)
				10mg/L humics						
GAC										
Bituminous	N/A	Pure	72.3	0.64	2-80	120hr			G. Chen et al., (1997)	
Peat	N/A	Pure	27.5	0.89	5-70	120hr			G. Chen et al., (1997)	
Lignite	N/A	Pure	24.9	0.72	6-70	120hr			G. Chen et al., (1997)	
Wood	N/A	Pure	8.8	0.73	10-70	120hr			G. Chen et al., (1997)	
Bituminous	N/A	SW	15.8	0.33	30-1000	120hr			G. Chen et al., (1997)	
Lignite	N/A	SW	12.5	0.21	100-1000	120hr			G. Chen et al., (1997)	

OTC is the odor threshold concentration.

N/A = not applicable

Pure = organic pure water, DDW = distilled deionized water, WW = well water, NA = not available, GW = groundwater, MDW = mineralized distilled water, SW = surface water.

K_f and $1/n$ are Freundlich coefficients when Q is in mg and C_e is in mg/L

PAC doses: quantity of PAC to adsorb 90 % of an initial concentration.

Table 2.19 Isotherm data for known organoleptic compounds(continued)

<i>2-Methyl-isoborneol (MB)</i> - Earthy-Musty Taste and odor	PAC	Cecarbon	N/A	SW	4.13	0.396		4hr		Thomas E.T. Gillogly et al., (1998)	
		WPH	N/A	SW	3.52	0.359		4hr		Thomas E.T. Gillogly et al., (1998)	
			N/A	SW	2.49	0.341		4hr		Thomas E.T. Gillogly et al., (1998)	
		Hydrocarco	N/A	SW	2.50	0.216		4hr		Thomas E.T. Gillogly et al., (1998)	
		-B	N/A	SW	2.20	0.418		4hr		Thomas E.T. Gillogly et al., (1998)	
		Watercarb									
		Nuchar									
		SA-20	N/A	Pure + geosmin	36.3	0.118			3d		M R. Graham et al., (2000)
		PAC	N/A	Pure + geosmin + 2-MB	18.3	0.266			3d		M R. Graham et al., (2000)
		NA	N/A	pH=5.9	14.1	0.481			3d		M R. Graham et al., (2000)
NA	N/A	Pure + geosmin + 2-MB	21.19	0.492			1week		Detlef R. U. Knappe et al., (1998)		
	PAC										
	Watercarb										
<i>2-Isopropyl-3-methoxy-pyrazine (IPMP)</i> - Earthy-Musty Taste and Odor	2	PAC									
		Aqua	N/A	Pure	0.21	0.55	0.001-0.01	5d	5.4	Lalezary, Pirbazari, and McGuire, (1986)	
		Nuchar	N/A	Pure	0.065	0.21	0.011-0.03	3hr	33.8	Lalezary, Pirbazari, and McGuire, (1986)	
		Aqua	N/A	Pure	0.284	0.83	0.003-0.01	3hr	14.5	Lalezary, Pirbazari, and McGuire, (1986)	
		Nuchar									
WPH											
<i>2-Isobutyl-3-methoxy-pyrazine (IPMP)</i> - Earthy-Musty Taste and Odor	2	PAC									
		Aqua	N/A	Pure	0.94	0.78	0.001-0.007	5d	3.5	Lalezary, Pirbazari, and McGuire, (1986)	
		Nuchar	N/A	Pure	0.211	0.69	0.003-0.01	3hr	10.2	Lalezary, Pirbazari, and McGuire, (1986)	
WPH											
<i>2,3,6-Trichloro-anisole (TCA)</i> - Earthy-Musty Taste and Odor	7	PAC									
		Aqua	N/A	Pure	178.9	1.53	0.001-0.002	5d	0.6	Lalezary, Pirbazari, and McGuire, (1986)	
		Nuchar	N/A	Pure	0.933	0.96	0.0017-0.005	3hr	8.0	Lalezary, Pirbazari, and McGuire, (1986)	
WPH											

2.5.3.1 흡착 메카니즘

일반적으로 흡착은 고-액, 기-액, 액-액 계면에서 기체 혹은 액체중의 특정 성분이 농축되는 현상을 말한다. 활성탄은 활성 표면의 견인력과 흡착력에 의해 수중으로부터 유기물질을 제거하게 된다. 수중으로부터 유기물 제거 또는 흡착에 가장 중요한 요소는 활성탄의 높은 비표면적과 세공구조 등과 같은 물리적인 특성과 활성 표면의 화학적 특성에 있다고 할 수 있다.

흡착은 흡착의 형태에 따라 통상 물리적 흡착(physical adsorption, physisorption)과 화학적 흡착(chemical adsorption, chemisorption)으로 분류하는데 물리적 흡착을 지배하는 힘은 비교적 약한 van der Waal's force이며, 화학적 흡착을 지배하는 힘은 강한 이온결합 또는 공유결합 등의 화학적 결합이다. Table 2.20에 물리적 흡착과 화학적 흡착의 특성을 비교하여 나타내었다.

Table 2.20 Composition of chemisorption and physisorption

Category	Chemisorption	Physisorption
Force of molecules	Chemical bond	Van der Waals interaction
Reaction rate	Slow	Fast
Electron	Transfer	No transfer
Heat of adsorption	High(~100 kJ/mol)	Low(~20 kJ/mol)

물리적 흡착일 경우 흡착제 표면과 흡착질 간에 전자가 공유되지 않기 때문에 흡착질은 소위 분자간 인력 즉, London force에 의해 흡착제의 표면 가까이에 일시적으로 붙잡힌 상태에 놓여지게 된다. 이렇게 약하게 흡착된 분자는 용액의 농도 변화나 그다지 높지 않은 온도와 저압에서 수증기 등으로 쉽게 짧은 시간에 탈착·재생될 수 있기 때문에 가역적이라고 보며 대부분의 기상흡착이 이에 해당된다. 또한, 피흡착제와 극성인 물간의 인력은 피흡착제의 극성이 약할수록 더 약하다. 즉, 비극성인 피흡착제에 더 강하게 흡착되는데 이를 소수성 결합(hydrophobic bonding)이라 하며, 그 결과 소수성 화합물들은 활성탄에 더 강하게 흡착된다. 반면에 화학적 흡착은 흡착제와 흡착질 간에 전자의 이동이 일어나며 그 결과 화학적 화합물이 형성되기 때문에 비가역적이라고 보며, 탈착시키기 위해서는 고온에서 장시간 수성가스 등과 접촉시켜

야 하며 대부분의 액상흡착이 이에 해당된다. 화학적 흡착은 흡착제의 표면에서 피흡착제와 표면간의 공유결합으로 인해 단일 분자층을 형성하며, 흡착시의 이런 결합은 흡착제의 표면에 존재하는 특정의 위치나 작용기에 한정된다. 또한, 단일 분자층을 형성한 이후로는 더 이상 화학적 결합을 할 수 없기 때문에 화학적 흡착은 정지된다. 그러나 물리적 흡착의 경우는 단일 분자층을 형성한 이후에도 그 이상의 층까지 계속해서 흡착이 일어난다. 유기물의 흡착시 흡착은 물리적 흡착과 화학적 흡착이 동시에 일어나는 경우가 많다. 활성탄의 흡착에 영향을 미치는 인자들로는 비표면적(specific surface area), 세공용적(total pore volume), 세공크기, 흡착질 분자크기, 흡착질의 종류와 특성, 이온화율, pH, 수온 및 작용기 등이 있으며, 이들은 직·간접적으로 흡착능에 영향을 준다.

활성탄의 세공직경(pore diameter)에 따른 분류를 살펴보면 IUPAC(International union of pure and applied chemistry)에서는 20 Å 이하를 미세세공(micro pore), 20~500 Å은 중간세공(meso pore), 500Å 이상을 거대세공(macro pore)으로 아래와 같이 분류하고 있다 (박, 1997).

- ① 20 Å 이하 : 이 세공의 직경 영역은 흡착에 관여하는 세공 중에서 미세세공에 속하게 된다.
- ② 20~500 Å : 다공성 고체에 있어서 흡착은 이 세공직경 영역 및 그 이하의 세공에 의해 지배되어 그 같은 흡착에 관여하는 세공의 중간에 속하게 된다.
- ③ 500 Å 이상 : 이 세공은 흡착질 분자를 외부에서 입자 내로 신속하게 운송하는 역할을 하는 것으로 도입(admission), 확산(diffusion) 또는 운송세공(transport pore)이라 한다.

흡착은 액체 혹은 기체상에 존재하는 물질이 고체표면으로 이동하여 농축되는 표면 현상으로 흡착제가 용액과 접할 경우에 용액 중의 용질은 흡착제 표면으로 이동하여 흡착된다. 이러한 물질전달 현상은 용액 중의 용질농도와 활성탄에 흡착된 용질 사이에 평형이 이루어질 때까지 계속 된다. 평형흡착량은 일반적으로 용액 중의 농도가 증가함에 따라 증가한다. 평형상태에서의 농도와 흡착량 사이의 관계를 3 가지로 구분하여 Fig. 2.7에 나타내었다.

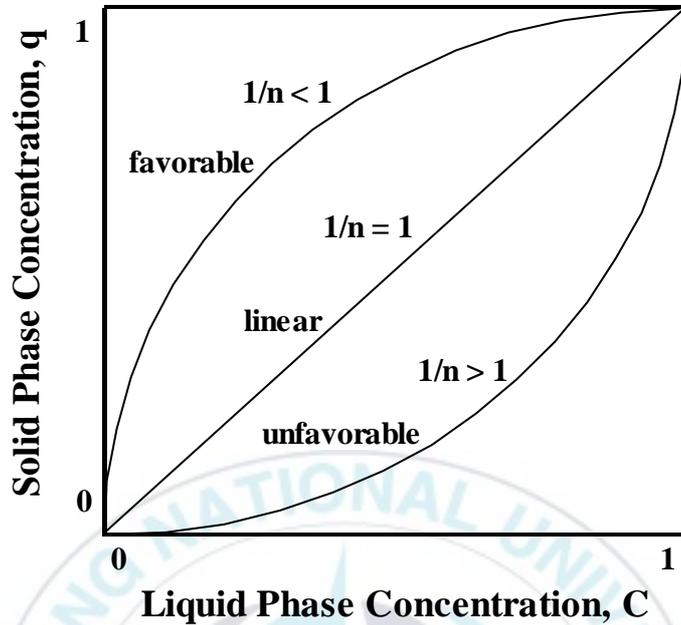


Fig. 2.7. Adsorption isotherm of Freundlich model.

활성탄의 유기물 흡착은 저농도에서 높은 흡착능력을 갖는 favorable type에 해당된다. 수처리 목적이 용액에서의 농도를 낮추는데 있으므로 저농도에서의 흡착능력이 낮은 linear 혹은 unfavorable type은 바람직하지 않다고 알려져 있다.

활성탄과 같은 다공성 물질에 의해 용존상태의 피흡착제가 제거되는 과정은 다음의 4 단계로 이루어지는 것으로 알려져 있으며, Fig. 2.8에 나타내었다 (Hand et al., 1982; Adamson, 1982).

- ① 1 단계 : 피흡착제가 액 경막 표면으로 이동하는 단계로 이 과정은 용액의 혼합에 의해 쉽게 이루어짐(*bulk solution transport*).
- ② 2 단계 : 피흡착제가 용액으로부터 흡착제의 외부표면으로 이동하는 과정으로 액체상의 용액과 고체상의 흡착제 사이에 액 경막을 통하여 film transfer가 발생(*external film resistance to transport*).

- ③ 3 단계 : 내부확산에 의한 물질전달 과정으로 피흡착제가 흡착제의 외부표면으로부터 내부표면으로 확산하는 단계로 흡착질이 흡착제의 거대세공, 중간세공을 통해 확산(internal pore transport).
- ④ 4 단계 : 활성탄 내부표면에서 피흡착제와 흡착제 표면을 구성하는 functional group 사이에 물리·화학적 결합이 이루어지는 단계로 확산된 흡착질이 미세세공 내부표면과의 화학적 결합 또는 미세세공에 물리적으로 흡착되며, 이 단계는 매우 빠르게 진행됨(adsorption).

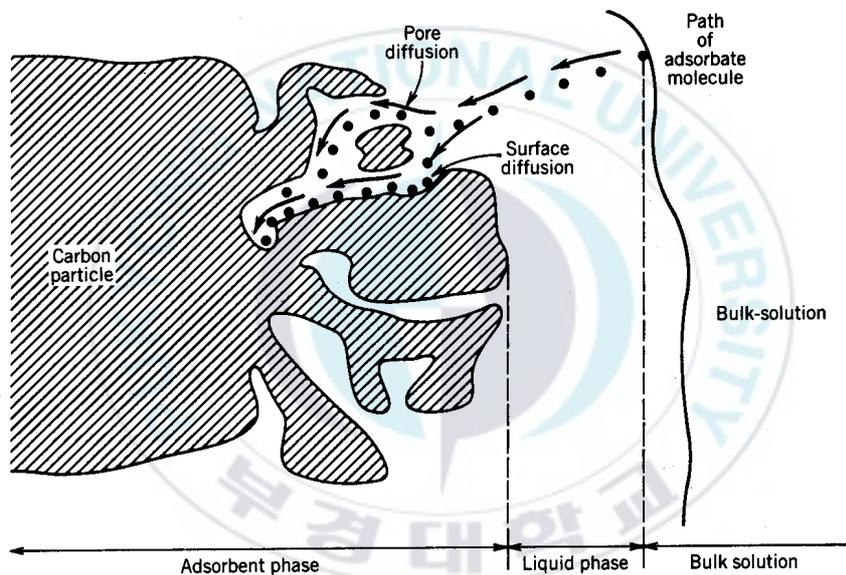


Fig. 2.8. Pore and surface diffusion.

위의 4 단계 중 진행이 가장 느린 단계가 전체의 흡착속도를 결정하게 되며, 일반적으로 흡착단계(4 단계)는 물리·화학적 반응에 의해 순간적으로 발생한다고 보고되므로 속도제한 단계로 고려되지 않는다. 따라서 흡착속도는 흡착제 및 피흡착제의 종류, 용액의 유동상태에 의한 층류 경계층의 발달 정도에 따라 다르므로 1, 2 단계를 함께 고려해야 한다. 흡착은 입자의 표면 위에서도 그리고 거대공극과 중간공극 안에서 일어나지만 이 부분의 표면적은 미세공극의 표면적에 비해 매우 작으므로 여기에 흡착된 물질의 양은 보통 무시한다.

2.5.3.2 등온흡착 평형

흡착은 피흡착제의 용액 내에 잔존하는 농도와 흡착제 표면에서의 농도가 평형에 도달할 때까지 진행되며, 이 때 액체상 및 고체상의 피흡착제의 농도와 용액의 성질, 그리고 온도에 따라 달라진다. 일반적으로 흡착된 물질의 양은 일정온도에서 농도의 함수로 나타낼 수 있으며, 이를 등온흡착식(adsorption isotherm)이라고 한다. 등온흡착식이란 평형상태에서 흡착제의 단위 무게당 흡착된 피흡착제의 양과 그 때 용액의 잔류농도가 평형일 때의 관계식으로 이미 알고 있는 농도의 피흡착제 용액의 일정량과 일정량의 흡착제를 반응시켜 결정한다. 흡착은 주어진 온도에서 피흡착제 용액내의 잔류농도와 흡착제 표면에서의 농도가 평형상태에 도달할 때까지 진행되며, 초기의 잔류농도가 클수록 단위 무게당 흡착량은 증가하지만 직접 비례하지는 않는다.

흡착 속도와 탈착 속도가 같을 때 평형상태가 이루어지고, 이 때 활성탄 성능(흡착능)이 한계에 도달한 것으로 본다. 어떤 오염물질에 대한 이론적인 흡착능은 등온흡착식을 계산함으로써 구할 수 있다. 등온에서의 실험결과 자료를 설명하는데 자주 사용되는 공식은 Freundlich, Langmuir, BET 및 Henry 등온흡착식 등이 있고, 그 중 정수나 하수처리에서 활성탄의 흡착특성을 설명하는 데는 Freundlich 등온흡착식이 가장 많이 사용된다.

① Freundlich 등온흡착식

Langmuir 및 B.E.T 등온흡착식들은 흡착에너지가 모든 흡착위치에 대하여 동일하며 흡착정도와 무관하다는 가정 아래 만들어진 것이지만 실제 흡착표면이 동질성을 가지는 것이 아니므로 흡착에너지는 흡착위치에 따라 변한다. 이점을 고려하여 만들어진 것이 Freundlich 흡착등온식이다. 등온흡착 시 흡착제에 흡착되는 흡착질의 평형 흡착량과 농도와의 관계를 나타낸 것이 등온흡착식이다. 액상흡착의 등온흡착식은 실험식인 Freundlich 식이 제시되었으며, 후에 Roginsky가 불균일성 고체 표면설로 설명하였다. 액상흡착에서 일정농도 범위에 잘 맞고, 아래 식 (2-6)와 같이 K 와 n 의 2개의 변수를 갖는다. 일반적으로 액상흡착에는 Freundlich 흡착등온식을 사용하며 아래와 같이 표시된다.

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n} \text{----- (2-6)}$$

여기서, q_e 는 평형흡착량 (mg/g), C_e 는 평형농도 (mg/L)이며, K 와 n 은 Freundlich 상수이다.

식 (2-6)의 양변에 대수를 취하면 식 (2-7)로 나타낼 수 있다.

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{----- (2-7)}$$

따라서, q_e 와 C_e 의 양대수 좌표상에서 직선관계가 성립하며, 이 직선의 기울기로부터 상수 n 을 결정하고, $C_e=1$ 일 때 K 값을 결정할 수 있다.

회분식 흡착평형에서 평형흡착량은 식 (2-8)로 표시된다.

$$q_e = \frac{V_L(C_0 - C_e)}{W} \quad \text{----- (2-8)}$$

여기서, q_e 는 평형흡착량 (mg/g), V_L 은 액량 (L), C_0 는 초기농도 (mg/L), C_e 는 평형농도 (mg/L), W 는 흡착제의 량 (g)이다.

② Langmuir 등온흡착식

고체표면의 정해진 흡착점에 피흡착질이 단분자층으로 흡착되고, 흡착분자끼리 서로 상호작용이 없다는 가정 하에 적용되며, K_L 와 q_m 의 2개의 변수를 갖는 식 (2-9)와 같다.

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad \text{----- (2-9)}$$

여기서, q_m 은 흡착제 단위질량당 흡착된 량이고, C_e 는 평형농도 (mg/l)이며, K_L 은 Langmuir 상수이다. 식 (2-9)를 재배열하면 식 (2-10)과 같다.

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_m} \right) + \left(\frac{1}{q_m} \right) C_e \quad \text{----- (2-10)}$$

여기서, C_e/q_e 대 C_e 에서 기울기와 절편으로부터 K_L 과 q_m 을 구할 수 있다. Langmuir 등온흡착식의 유도 시에 사용된 가정은 흡착제의 표면에 흡착될 수 있는 지점의 개수는 고정되어 있으며, 각 지점은 균일한 에너지를 가지고 있다는 것과 흡착은 가역적이다 라는 것이다.

③ Henry 등온흡착식

농도가 묽은 액상 흡착의 경우 Henry 등온흡착식에 의해 흡착량과 용액존체의 용질의 농도사이에 선형적인 관계가 성립하는 선형등온모델 식 (2-11)으로 표현된다.

$$q_e = K \cdot C_e \quad \text{----- (2-11)}$$

④ BET 등온흡착식

표면상 흡착에 있어서도 기상 분압이 높아지면 흡착상 위에서도 흡착이 일어나 이른바 다분자 흡착이 일어난다고 생각된다. 이 생각을 모델화한 것이 Brunauer, Emmett and Teller이고, 이들의 이름 첫 글자를 따서 BET라 명명하였다.

이 관계와 실측치와의 비교는 $p_r=p/p_s$ 라 두면 $p_r/q(1-p_r)$ 을 p_r 에 대해 plot해서 그 회귀직선의 경사와 절편에서 b 및 q_m 을 결정한다.

$$\frac{q}{q_m} = \frac{bp/p_s}{(1-p/p_s)(1-p/p_s+bp/p_s)} \quad \text{----- (2-12)}$$

q_m : 단분자 흡착량, p_s : 포화증기압

일반 상수원수와 같이 수중에 많은 종류의 유기물질들이 혼합되어 있는 경우에는 활성탄에 대한 흡착능의 범위가 광범위하다. 따라서 수중에 존재하는 화합물들의 상대적인 양에 의해 등온선(isotherm)의 형상이 결정된다. Fig. 2.9에 나타낸 것과 같이 잘 흡착되지 않는 물질(nonadsorbable), 중간 정도의 물질(moderately adsorbable) 및 굉장히 흡착이 용이한 물질(strongly adsorbable)들이 혼합되어 있는 시료의 등온흡착선이다. 단일 성분일 경우, 굉장히 흡착이 용이한 물질의 경우 소량의 활성탄으로도 많은 양이 흡착되기 때문에 상대적으로 큰 q_e 값을 나타낸다. 반대로 잘 흡착되지 않는 물질의 경우는 많은 양의 활성탄으로도 적은 양이 흡착되기 때문에 q_e 값은 작아지며, 낮은 C_e 값에서 수직형의 등온선을 나타낸다. 반대로 위의 물질들이 혼합되어 있을 경우는 위의 세 물질들 모두 초기 농도의 한 부분씩을 차지하고 있으며, 활성탄에 흡착된 물질들 중에서도 위의 세 물질들이 한 부분씩을 차지하기 때문에 Fig. 2.9와 같은 형상의 등온선이 나타난다.

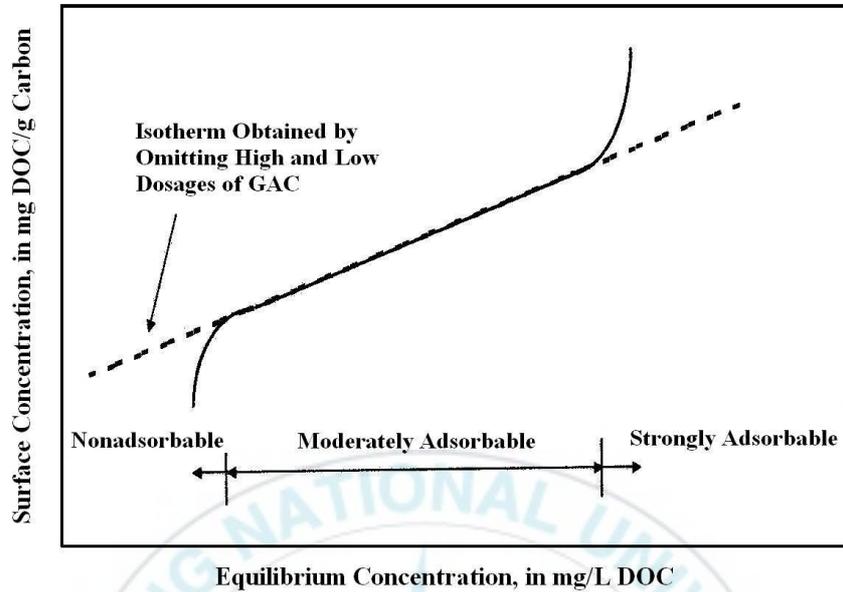


Fig. 2.9. Nonlinear isotherm for a heterogeneous mixture of organic compounds.

2.5.3.3 흡착에 영향을 미치는 인자

활성탄 흡착에 영향을 주는 주요 인자들로는 비표면적, 세공크기 분포(pore size distribution)와 표면의 화학적 성질(surface chemistry) 등이 있다. 흡착의 최대용량은 비표면적의 영향을 많이 받는다고 알려져 있으며 또한, 세공의 분포도 많은 영향을 미친다. 20 Å 이하의 미세세공은 활성탄 표면적의 분포 비율에 있어서 상대적으로 많은 부분을 차지하고 있으며, 작은 유기분자들에 대해 큰 흡착능을 가지고 있다 (Sontheimer et al., 1988). 중간세공과 거대세공의 경우는 큰 분자량을 가진 유기물들에 대해 흡착능을 가지는 세공으로 거대세공이 잘 발달된 활성탄의 경우 fulvic acid의 흡착능이 높다고 알려져 있다 (Lee et al., 1981).

Summers and Roberts (1988)는 humic acid의 흡착능을 이용 가능한 표면적으로 비교한 결과, 비슷한 표면적을 가진 활성탄에서 humic acid의 흡착능에 대해 많은 차이를 보였으며, 이는 활성탄 표면의 화학적 성질에서 기인한 결과로 활성탄 표면의 화학적 성질의 중요성을 보고하였다. 또한, 활성탄 표면의 과도한 산화(oxidation)는 phenol, nitrobenzene, benzene 등과 같은 유기물질에 대한 흡착능 저하를 유발한다.

염소, 오존, 이산화염소와 같은 산화제는 활성탄의 표면을 산화시켜서 산소 작용기들의 수를 증가시키고, 이로 인해 입상활성탄 표면에는 극성 작용기들이 생성되어 phenol과 같은 물질에 대한 활성탄 흡착능이 감소한다고 알려져 있다. 따라서, 활성탄 표면에서 작용기들의 산소화(oxygenation)는 간단한 구조를 가진 방향족 화합물들에 대한 친화도(affinity)를 감소시켜 흡착능의 저하를 가져온다 (Snoeyink and Summers, 1999). 피흡착제가 활성탄 표면보다 물과의 친화도가 더 크면 활성탄에 대한 흡착력은 감소한다. 수중에 존재하는 유기물 분자에 $-CH_2-$ 와 같은 소수성(hydrophobic) 작용기가 붙게 되면 분자량이 커지고, 물에 대한 용해도가 감소하여 활성탄에 대한 흡착능이 증가한다. 또한, 유기물질의 분자량이 커지면 수중에서의 확산속도가 느려지기 때문에 흡착에는 유리하다. 활성탄은 본질적으로 소수성 물질이므로 흡착질이 소수성일수록 흡착이 용이하다. 즉, 일반적으로 물에 대한 용해도가 작은 물질이 잘 흡착되는 경향이 있으며 용해도가 큰 물질은 물과 강하게 수소결합을 하여 물에 대한 친화력이 강하므로 그 만큼 흡착이 어려워진다. 또한 약전해질의 유기물은 이온화하고 있을 때보다도 작은 해리의 분자상태에 있을 때 일반적으로 흡착량이 크다.

물의 pH 또한 활성탄 흡착능에 많은 영향을 미친다. pH에 따라 수중의 유기물질들은 이온화되는 정도가 달라지기 때문에 물과의 친화력도 달라진다. Phenol은 pH 8 이하에서는 활성탄에 잘 흡착되지만, pH가 10 이상으로 증가하면 음이온화되어 활성탄에서 탈착된다. 수중에 존재하는 Ca^{2+} 와 같은 2가 양이온들은 수중의 유기물질들과 착화합물을 형성하여 활성탄의 흡착능을 증가시킨다고 알려져 있다.

또한, 일반 상수원수와 같은 다성분계에서 미량유해물질의 흡착은 수중에 존재하는 NOM이 흡착에 많은 영향을 미친다. 이 때 미량유해물질은 NOM과 흡착에 있어서 경쟁관계에 있으며, NOM은 미량유해물질이 흡착에 이용하는 활성탄의 흡착점을 먼저 점유하거나, 세공을 막아서 미량유해물질의 흡착을 방해한다고 알려져 있다 (Pelekani and Snoeyink, 1999). 따라서 활성탄 특성뿐 만 아니라 천연유기물질의 특성과 농도, 미량유해물질의 농도 등은 미량유해물질의 흡착 제거에 많은 영향을 미친다. 일반적으로 활성탄의 흡착을 저해하는 인자를 요약해 보면 다음과 같다.

① TOC(Total Organic Carbon)

다양한 성상의 오염물이 존재하는 경우 활성탄 공정을 통해서 제거하고자 하는 대상 이외에 오염물질에 포함될 수 있는 humic acid나 fulvic acid와 같은 total organic carbon 성분 또한 활성탄에 흡착된다. 하지만 이러한 유기 탄소 성분의

활성탄 흡착은 주요 제거 대상이 되는 오염물질의 흡착에 대한 효율을 저감시키는 결과를 유발하게 되므로 활성탄 공정에 유입되기 전에 별도의 전처리 과정이 고려되어야 한다.

② 철(Fe), 망간(Mn)

일반적으로 철과 망간은 여과를 방해하는 물질이다. 이 물질은 산화하여 활성탄 세공에 침전되어 활성탄 세공이 이러한 침전물에 막힘 현상으로 진행되고, 이것은 전체 활성탄 공정에서 pressure drop을 유발시키게 된다.

③ 탄산칼슘

탄산칼슘이 포함된 원수 역시 활성탄 내의 세공을 막을 수 있는데, 이것은 활성탄의 흡착효율을 저하시키며, 역세척의 빈도가 높아지는 단점이 있다.

④ 탁도와 응집제

탁도가 높은 원수가 적당한 전처리 없이 활성탄 공정 내에서 처리 된다면 파과(Breakthrough)가 빨리 발생한다. 탁도 유발 성분이 활성탄 표면을 둘러싸 흡착을 방해하는 역할을 하기 때문이다. 따라서 활성탄 공법에서는 전처리 공정이 필수적이라 할 것이다.

⑤ 미생물 성장

활성탄 흡착탑 내의 활성탄은 미생물이 성장하기 쉬운 적절한 환경이 형성되어 있으며, 이러한 미생물에 의해 clogging 현상이 유발되기 때문에 역세척에 어려움이 많을 수 있다. 그러나 미생물이 활성탄 내에 흡착된 TOC나 benzene과 같은 유기물질을 분해하기 때문에 긍정적 역할 또한 기대할 수 있다.

⑥ Desorption

가역반응의 특성을 갖는 활성탄 흡착은 오염물질의 흡착뿐만 아니라 탈착을 유발시킬 수도 있다. 이러한 탈착 현상은 주요 제거 오염물질에 비해 상대적으로 큰 흡착성의 물질이 들어올 경우나 일시적으로 낮은 농도의 원수가 유입되는 경우 활성탄 내에서 오염물질의 평형 특성에 의해 활성탄에 흡착된 유기물이 탈착되는 현상이 나타난다.

2.5.3.4 파과 곡선

하향류 고정상 입상활성탄 흡착탑에서의 흡착 특성을 Fig. 2.10에 나타내었다. Fig. 2.10 (a)에는 피흡착 물질의 농도 경사(concentration gradient)를 나타내었다. 피흡착물질은 운전초기에 흡착탑 상층부의 흡착대(mass transfer zone)에서 제거되기 시작하여 운전시간이 경과하여 상층부에 위치한 활성탄의 흡착능이 소진되면 흡착대는 활성탄층을 따라 하층부로 점점 이동한다. 흡착대가 점점 하층부로 이동하여 활성탄층 바닥에 도달하게 되면 활성탄의 흡착능은 모두 소진되며, 이것을 활성탄의 파과(breakthrough)라고 한다.

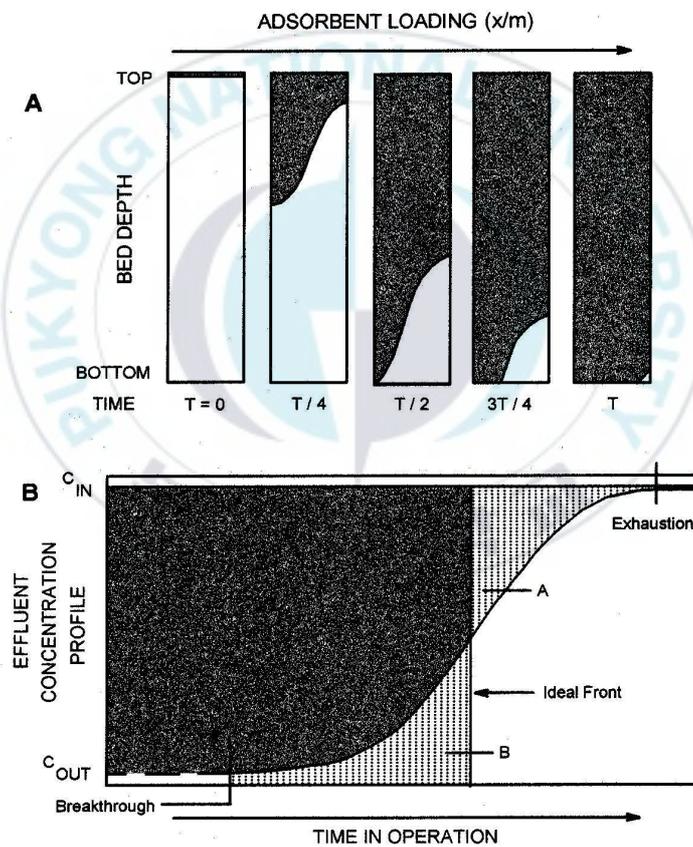


Fig. 2.10. Typical adsorption column performance.

활성탄 흡착탑에서 파과가 진행되면 피흡착 물질이 유출되는 농도는 점점 증가하게 되며(Fig. 2.10 (b)), 활성탄이 완전히 파과에 도달하면 유입되는 물질의 농도(C_{in})와 유출되는 물질의 농도(C_{out})는 같아지는 평형상태에 도달한다($C_{in}=C_{out}$). 유출되는 농도변화를 운전시간의 경과에 대하여 나타낸 그래프를 활성탄의 파과곡선(breakthrough curve)이라 하며, 이런 파과곡선들은 피흡착 물질의 종류에 따라 약간의 차이는 있으나 전형적인 S자 형상을 나타낸다. 파과곡선에서 급격한 경사를 보일수록 film transfer 및 internal diffusion 계수가 크다는 것을 의미하며 또는 Freundlich 등온흡착식에서 $1/n$ 이 작다는 것을 의미한다.

단일 물질이 아닌 혼합된 물질이 활성탄 흡착탑으로 유입될 경우는 흡착능이 상대적으로 높고 확산속도가 빠른 피흡착물질은 운전초기에 흡착탑 상부의 흡착대에서 제거되기 시작한다. 그리고 흡착능이 낮은 확산속도가 느린 피흡착물질은 운전초기에는 고정상의 깊은 지점에서 경쟁흡착 없이 제거되거나 상층부가 포화되면서 상층부 흡착대가 하부에 흡착되어 있는 흡착능이 보다 작은 물질들을 경쟁에 의해 치환 흡착하게 되어 물질에 따른 흡·탈착이 연속적으로 일어난다.

Fig. 2.11과 같이 활성탄의 파과곡선에서 오염물질의 제거율은 종축에 유입수 농도에 대한 유출수 농도비(C_e/C_0)로 나타내는 것이 일반적이다. 보통 TOC 중 일부는 흡착되지 않고 활성탄 칼럼을 통과하며, 따라서 파과곡선은 $C_e/C_0 > 0$ 에서 시작한다. 흡착 초기단계에서 입상활성탄 흡착조를 통과하는 분율은 일반적으로 5~20% 정도로 수중의 DOC 농도로는 0.05~0.5 mg/L로 주어진 접촉시간 안에 이들을 흡착하기에는 이런 물질들의 흡착속도가 너무 느리기 때문에 어렵다고 알려져 있다 (McGuire et al., 1989). 운전초기에는 미생물의 순치와 활성탄의 파과가 동시에 진행되며, bed volume의 증가에 따라 파과형태가 일정하게 유지된다. 이를 정체기간이라고 하고, 파과곡선의 수평부분을 정상상태(steady state)라고 한다. 정체상태에 도달할 때까지 처리된 수량을 입상활성탄의 흡착 용량으로 나타낼 수 있으며, 또한 정체기에서는 흡착이 완결되었다고 가정하며, 생물학적 유기물 분해작용이 지배적이다. 흡착이나 생물학적 활성에 의해 제거된 처리대상물질의 제거분율을 결정하기는 어려움이 있으며, DOC가 흡착과 생물학적 분해에 의해 제거되는 이론적 배경을 Fig. 2.11에서 알 수 있다. 입상활성탄의 초기단계에서는 흡착에 의한 유기물 제거가 대부분이지만, 입상활성탄의 순수 흡착능이 소모된 후에는 흡착에 의한 유기물 제거보다는 생물학적 분해가 지배적인 메카니즘이다.

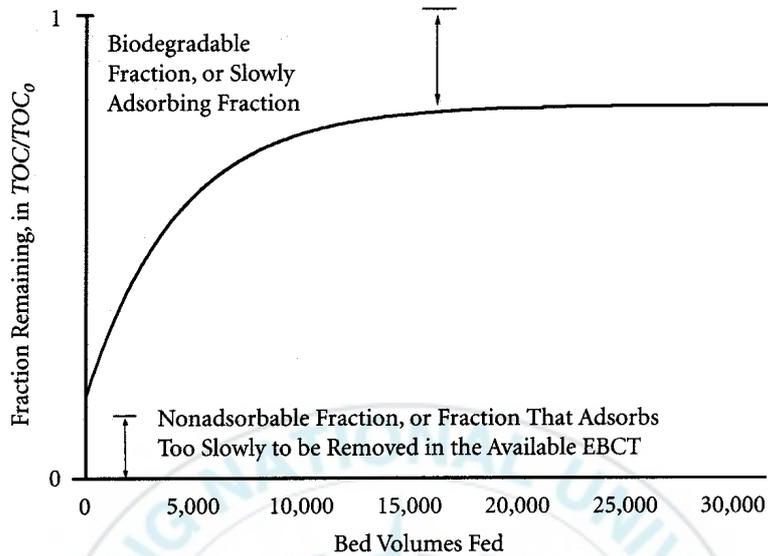


Fig. 2.11. Theoretical breakthrough curve for TOC removal by granular activated carbon.

처리대상 화합물의 제거에 있어 입상활성탄을 평가하기 위한 가장 일반적인 절차는 파과형태를 구하는 것으로 식 (2-13)은 실험 자료를 가장 잘 대표하는 파과형태이며, 이 식을 이용하여 best-fit를 구하였다.

$$\frac{C_e}{C_0} = a(1 - e^{-bx}) + c \quad \text{----- (2-13)}$$

이 식은 실험을 통해 얻은 최대값까지 상승한 파과곡선 자료를 대표한다. 독립 변수(x)는 사용된 bed volume의 수이며 종속변수(C_e/C_0)는 제거효율을 의미한다. 분석 초기에 지수함수 항(e^{-bx})은 대략 1이다. 따라서 C_e/C_0 는 c와 같으며 Fig. 2.11에서의 비흡착분율을 나타낸다. 파과곡선의 거의 끝에서(bed volume이 커질 때), 지수함수 항은 거의 0에 도달한다. 이 지점에서 이용된 bed volume의 증가에 대한 제거효율은 일정하며 (a + c)와 같다. 생분해 분율은 $1.0 \sim (a + c)$ 로 차이가 있다. 변수 b는 지수함수 증가 형태를 결정하는 최적 인자이다.

2.5.3.5 공탑체류시간

입상활성탄 흡착조의 설계에 있어서 가장 중요한 인자는 흔히 EBCT(Empty Bed Contact Time: 공탑체류시간)라 표현하는 접촉시간이다. 일반적으로 EBCT는 식 (2-14) 또는 식 (2-15)와 같이 나타낼 수 있다.

$$EBCT = \frac{V}{Q} \quad \text{-----} \quad (2-14)$$

$$EBCT = \frac{L_{Bed}}{Q/A} = \frac{L_{Bed}}{\text{approach velocity}} \quad \text{-----} \quad (2-15)$$

여기서, V = 접촉조에서의 입상활성탄 충전용적

Q = 접촉조로의 유량

L_{Bed} = 여층 깊이

A = 여층 단면적이다.

실제 접촉시간은 EBCT와 입자간의 공극율의 곱과 같고, 대체로 이 공극율은 약 0.4~0.5 정도이다. EBCT는 공정운전에 상당한 영향을 미친다. 입상활성탄 흡착조에서 허용 수질을 얻으려면 주어진 여건에서 입상활성탄 한계깊이(critical depth)와 그에 대응하는 최소 EBCT를 초과해야 한다. EBCT가 증가하면 접촉조에 충전된 활성탄의 수명(bed life)과 흡착 기간(service time)이 길어질 것이고, 활성탄 이용율(carbon usage rate)은 줄어들 것이다. 예를 들면, Fig. 2.12 (a)는 깊이에 대해 선형적으로 증가하지는 않지만 깊이가 증가함에 따라 칼럼의 운전기간이나 이용시간은 증가할 것이다. 이 곡선은 일반적으로 bed 깊이-이용시간 곡선(bed depth-service time curve)이라 부르며 그림에 나타나 있듯이 한계깊이를 결정하는데 이용한다. Fig. 2.12 (b)는 깊이나 EBCT가 증가함에 따라 과과상태에 도달할 때까지 소모된 칼럼 내 활성탄의 백분율이 증가함을 나타내고 있다. 소모속도가 증가함에 따라 활성탄 단위 질량당 흡착되는 유기물의 질량은 증가한다. 따라서 과과상태 이전까지의 bed volume은 최대로 증가할 것이다.

일정한 수리학적 부하율에서 EBCT나 bed 깊이의 증가는 연간 처리 비용에 영향을 미친다 (Wiesner et al., 1987). 접촉조 크기 또는 시스템의 규모가 커짐에 따라 고정비용은 증가하며, 활성탄 이용율(carbon usage rate)과 교체빈도(replacement frequency)가 감소함에 따라 유지관리비는 감소한다. 따라서 최적 깊이나 접촉시간을 구하는 것이 경제적인 운영조건을 만족할 것이다.

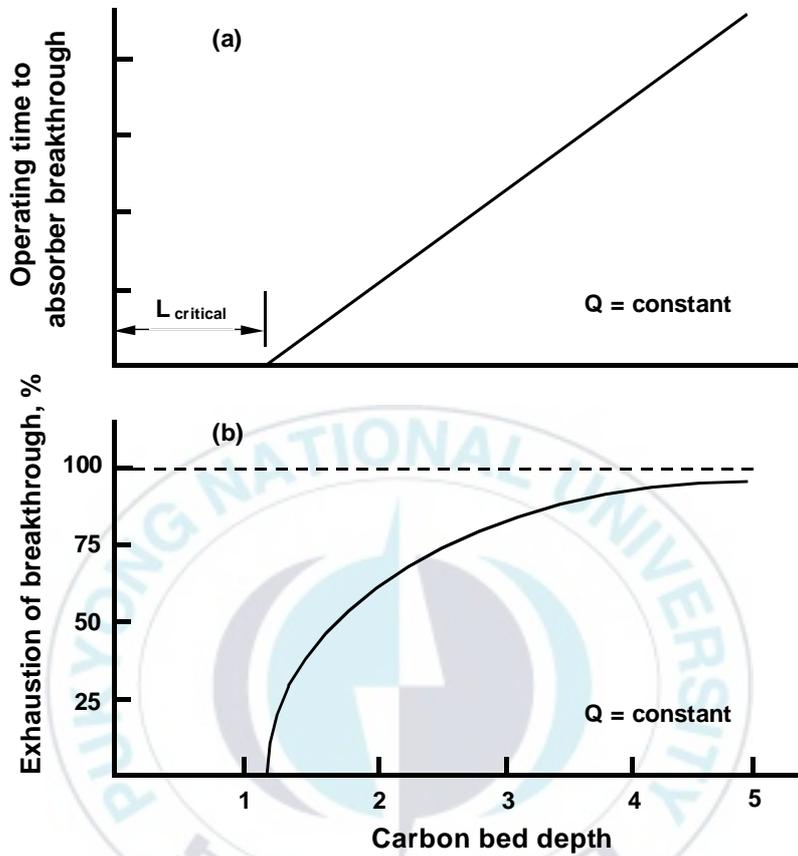


Fig. 2.12. Bed depth-service time and percent exhaustion at breakthrough versus depth.

수리학적 부하율을 결정할 때 EBCT 외에 다른 인자들도 고려되어야 한다. 종종 막 전달이 수용액으로부터의 많은 화합물 전달율에 대해 비교적 적은 영향을 미치기 때문에 경계층 두께가 대부분의 적용에 대해 큰 영향을 주지는 않지만 부하율이 증가함에 따라 수리학적 경계층의 두께는 감소한다. Cover and Pieroni (1969)는 동일한 EBCT와 다른 수리학적 부하율로 운전되는 흡착조에서 이용된 깊이가 한계깊이보다 깊지만 파과에 도달할 때까지의 bed volume 수 측면에서의 동일한 결과를 나타내었

다. 수리학적 부하율이 증가할수록 수두손실이 커지므로 에너지비도 고려해야 한다. 또한 입상활성탄이 용존성 유기물과 같은 물질을 제거하는데 이용된다면 탁도 제거에 대한 부하율의 영향도 고려해야 한다.



제 3 장 실험재료 및 방법

3.1 냄새 유발물질의 분석(SBSE/GC-MSD)

3.1.1 표준물질 및 희석수

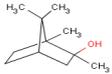
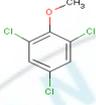
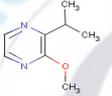
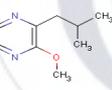
본 실험에 사용된 냄새 유발물질은 상수도와 관련된 주요 냄새 유발물질 5종으로 geosmin, 2-MIB(2-Methylisoborneol), TCA(2,4,6-Trichloroanisole), IBMP(2-Isobutyl-3-methoxypyrazine), IPMP(2-Isopropyl-3-methoxypyrazine)이며, 이 물질들은 방선균을 포함한 세균류와 남조류 및 일부 녹조류, 규조류의 대사산물 및 분해산물에 의해 유발되어지는 냄새 물질로서 흙냄새와 곰팡이 냄새를 유발한다. 이들 다섯가지 물질의 물성치를 Table 3.1에 나타내었다 (Kim, 1995). 냄새 유발물질의 분석을 위하여 2-MIB와 geosmin은 일본 Wako사의 순도 99%, 농도 0.1 mg/mL의 수질시험용 표준용액을 사용하였으며, TCA, IBMP, IPMP는 Supelco사의 순도 99.9%, 농도 0.1 mg/mL의 수질시험용 표준용액을 사용하였다.

실험에 사용된 희석수는 순수와 낙동강 하류 매리 지역의 원수, 그리고 이 원수를 300 m³/day 규모로 정수 처리 하는 pilot-plant의 후오존 처리수와 최종 처리수으로써 여기에 냄새 유발물질을 spiking하여 일정 농도로 희석한 다음 각각 사용하였다. Table 3.2에 실험에 사용된 시료수의 성상을 나타내었다.

3.1.2 전처리방법 및 분석조건

SBSE(MPS2, MultiPurpose Sampler, GERSTEL GmbH) 장치를 이용한 시료의 전처리 순서를 Fig. 3.1에 나타내었다. 이때 사용되어지는 교반막대(TwisterTM, Gerstel, Germany)는 glass에 50~300 μ l의 PDMS(polydimethylsiloxane)가 코팅되어, 예전의 7~100 μ l의 PDMS가 코팅된 교반막대에 비해 감도가 100~10000배 정도 증가된 교반막대를 사용하였다 (Fig 3.2). 시료의 전처리를 위하여 먼저 시료 10 mL를 SPME용 20 mL vial에 취한후 길이 10 mm, 두께 3.2 mm인 교반막대(Twister)를 넣어 1,200 rpm으로 90분 동안 회전시켜 목적성분을 추출하였다. 추출 후에 교반막대는 수분을 제거한 다음 열 탈착관에 넣어서 흡착되어 있던 목적성분을 열 탈착 시켰다. 탈착은 TDS-2 시스템 (Gerster GmbH)을 이용하여 280^oC에서 3분 동안 실시하였다. 탈착된 냄새 유발물질은 GC 도입부(injector)에 설치되어 있는 CIS4 PTV(Gerstel, Germany)에서 액체질소에 의해 -120^oC로 응축되어 있다가 일시에 GC-MSD로 주입되어 분석되도록 하였다. GC-MSD의 분석조건을 Table 3.3에 나타내었다.

Table 3.1 Characteristics of odorous compounds

Compound	CAS-No. (log P)	Structure	Formular	M.W.	Nomenclature	OTC (ng/L)	Smelling
Geosmin	19700-21-1		C ₁₂ H ₂₂ O	182.3	trans-1,10- dimethyl- trans-9-decanol	4	Earthy Musty
2-MIB	2371-42-8		C ₁₁ H ₂₀ O	168.3	2-methyliso borneol	9	Earthy Musty camphorous
TCA	87-40-1		C ₇ H ₅ Cl ₃ O	211.5	2,4,6-trichloro anisole	7	Musty
IPMP	25773-40-4		C ₈ H ₁₂ ON ₂	152.2	2-isopropyl- 3-methoxy pyrazine	2	Earthy Musty potato bin
IBMP	24683-00-9		C ₉ H ₁₄ ON ₂	166.2	2-isobutyl- 3-methoxy pyrazine	2	Earthy Musty bell pepper

※ OTC is the odor threshold concentration

Table 3.2 The characteristics of sample waters used in this study

Item	Raw Water	Post O ₃ Water	Tap Water
DOC (mg/L)	3.38	0.99	0.82
UV-254 (cm ⁻¹)	0.0702	0.012	0.009
Temp. (°C)	15	15	14
Turbidity (NTU)	9.8	0.11	0.09
Alkalinity (mg/L CaCO ₃)	61	-	47
pH (-)	8.2	7.1	7.0

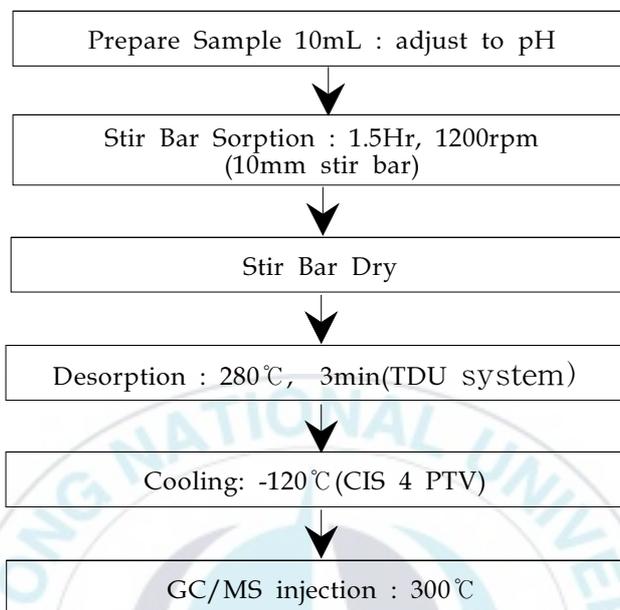


Fig. 3.1. The schematic diagram of SBSE method.

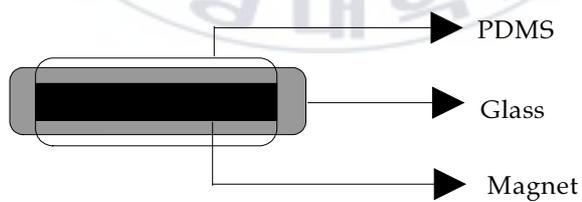


Fig. 3.2. Stir bar(Twister).

Table 3.3 Analysis conditions of GC-MSD

Item	Condition				
Column	HP-5MS(Cross-linked 5% phenylmethylsiloxane)				
Inlets	Solvent vent mode				
Carrier gas	He at 1.0ml/min				
Injection port temp	280°C				
Transfer line temp	300°C				
<i>Oven temp program</i>	initial temp (°C)	initial time (min)	rate (°C/min)	final temp (°C)	final time (min)
	50	1.57	20	100	0.0
			10	140	0.0
			5	160	0.0
Post run	300°C, 5min				
Run Time	17min				
<i>SIM mode</i> (Solvent delay : 5.0min)	Group	Start time(min)		Selected Ions, m/z	
	Group1.(IPMP)	5.0		(137, 152)	
	Group2.(IBMP,2-MIB)	7.0		(124, 151, 95, 108)	
	Group3.(TCA)	8.5		(195, 210)	
	Group4.(Geosmin)	10.0		(111,112,125)	

3.1.3 회수율, 검출한계, 정량한계

냄새 유발물질 5종의 회수율(recovery) 확인을 위하여 저농도에서는 5~50 ng/L 범위에서 20 ng/L 단위로 분석하여 검량선(calibration curve)을 작성하였으며, 고농도에서는 100~500 ng/L 범위에서 50~100 ng/L 단위로 분석하여 검량선을 작성하였다. 냄새 유발물질 이외의 다른 유기물 성분의 방해가 없는 순수에서의 회수율을 알아보기 위해 0.1 mg/mL의 표준용액을 syringe를 이용하여 순수에 spiking하여 50 ng/L와 250 ng/L로 희석한 다음 SBSE(Stir Bar Sorptive Extraction: 교반막대흡착추출법) 장치를 이용하여 전처리한 후 GC-MSD로 분석하였다. 이렇게 얻어진 분석 결과와, 교반막대가 들어가 있는 유리관(약 7cm 길이의 tube)에 같은 양의 표준물질을 spiking 한 뒤 동일한 방법으로 분석한 결과를 비교하여 순수에서의 냄새 유발물질 5종에 대한 회수율을 구하였다. 또한 다른 유기물 성분이 냄새 유발물질의 회수율에 미치는 영향을 알아보기 위해 동일한 방법으로 원수와 최종처리수에 각각의 표준물질을 동일한 농도로 spiking해서 분석한 결과와 유리관에 직접 같은 양의 표준물질을 spiking하여 분석한 결과를 비교하여 회수율을 구하였다. 이때 후오존수의 DOC는 0.9 mg/L였으며, 낙동강 원수의 DOC 농도는 3.2 mg/L였다.

검출한계(Limit of Detection: LOD)와 정량한계(Limit of Quantitation: LOQ)를 구하기 위하여 검량선 작성시의 최저농도(정량한계값 부근)의 표준액을 SBSE 장치로 전처리한 다음 GC-MSD에 주입하여 측정값을 구하였다. 각각의 냄새 유발물질에 대하여 7번씩 측정하여 구한 표준편차(s)를 이용하여 검출한계와 정량한계를 구하였는데, 검출한계는 표준편차의 3배수, 정량한계는 표준편차의 10배수를 적용하여 산출하였다(국립환경과학원, 2002).

3.1.4 재현성

SBSE/GC-MSD System의 재현성(Repeatability) 확인을 위하여 초순수와 후오존수에 냄새유발 표준물질 5종을 각각 spiking하여 50 ng/L와 250 ng/L로 희석한 다음 SBSE/GC-MSD System을 이용하여 7회씩 분석한 결과값을 이용하여 %RSD(상대표준편차백분율)를 구하였다. 시료수에 함유된 다른 유기물의 농도가 분석의 재현성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 시료수의 성상을 다르게 하여 각각 재현성을 구하였다.

3.2 냄새 유발물질의 제어

3.2.1 염소 산화

실험에 사용된 염소(Cl_2)는 시판되는 NaOCl (유효염소 6%, Junsei)를 적정량 희석하여 dosing solution으로 사용하였으며, 반응조는 2L용량의 사각형 Jar와 $2.54^W \times 7.6^L \text{cm}$ 크기의 paddle(two-blade)식 임펠러를 사용하였다. NaOCl 은 Cl_2 농도로 환산하여 각각 0, 0.5, 1.0, 1.5 mg/L까지 단계적으로 변화시키면서 주입하였으며, 염소와 시료수의 완전 혼합 상태를 유지해 주기 위하여 40rpm의 교반속도로 30분간 교반하였고 온도는 20°C 로 항온상태를 유지하였다. 실험에 사용한 시료수는 낙동강 하류 매리 지역의 원수를 사용하였다. 그리고 단순 stripping에 의한 냄새 유발물질의 제거율을 보기 위하여 초순수로 대조시료를 만들어 염소를 주입하지 않고 동일한 방법으로 실험을 실시하였다.

3.2.2 오존, 오존/과산화수소 산화

3.2.2.1 희석수

실험에 사용된 희석수는 낙동강 하류 매리지역의 원수와 낙동강 매리 원수를 $300 \text{ m}^3/\text{day}$ 규모로 정수처리하는 pilot-plant의 급속 모래여과 처리수에 냄새 유발물질 5종을 spiking하여 초기 농도가 500 ng/L 가 되도록 희석하여 사용하였다. 시료수로 급속 모래여과 처리수를 선정한 이유는 오존처리의 주목적(CT value, BOM 생성 등)이 대부분 후오존 처리공정에 초점이 맞추어져 있기 때문에 후오존 처리공정으로 유입되는 모래여과 처리수를 시료수로 선정하였다. 매리원수의 경우는 침전 가능한 입자를 30분 정도 침전시켜 제거한 후 실험에 사용하였으며, 급속 모래여과 처리수는 별도의 전처리 없이 실험에 사용하였다. Table 3.4에 실험에 사용한 시료수의 성상을 나타내었다.

Table 3.4 The characteristics of sample waters used in this study

Item		Raw Water	Sand Filtered Water
DOC	(mg/L)	3.20	1.55
UV-254	(cm ⁻¹)	0.0683	0.0191
Temp.	(°C)	21	20
Turbidity	(NTU)	10.2	0.2
Alkalinity	(mg/L CaCO ₃)	58	35
pH	(-)	7.6	7.2

3.2.2.2 오존 발생기 및 오존 접촉조

실험에 사용된 오존/과산화수소 접촉조의 모식도를 Fig. 3.3에 나타내었다. 접촉조는 10 L 용량의 아크릴 재질로 시료수를 채운 후 오존과 과산화수소수를 연속적으로 공급하는 semi-batch 식이다. 접촉조는 직경 10 cm, 높이 150 cm이며, 기·액 접촉반응의 효율을 높이기 위해 하부에 원형 diffuser를 설치하여 주입되는 오존을 효과적으로 산기시켰으며, 연결 tube는 부식 및 오존과의 반응을 고려하여 실리콘 tube를 사용하였다. 오존 발생장치는 OZAT[®] CFS-1A(Ozonia, Switzerland)를 이용하였으며, 오존 투입농도를 측정하기 위하여 오존 모니터(PCI Ozone & Control System Inc., U.S.A.)를 설치하였다. 접촉조로 유입되는 가스유량은 1 L/min으로 일정하게 주입하였으며, 과산화수소는 정량펌프를 이용하여 5 mL/min 유속으로 주입되도록 설치하였고, 실험 조건에 따라 과산화수소 용액의 농도를 조절하였다.

오존/과산화수소 접촉실험은 20분으로 고정하여 실시하였으며, 오존은 0.1~10 mg/L 농도 범위로 투입하였다. 과산화수소의 경우 시료수의 성상에 따른 DOC 농도를 고려하여 급속 모래여과 처리수는 0.1~10 mg/L, 매리원수는 0.1~50 mg/L 범위까지 투입하여 실험하였다. 시료 채수는 20분간 접촉이 끝난 후 시료 채수구를 통하여 1 L를 채수하여 냄새 유발물질 및 BDOC를 분석하였다. 분석 전에 시료수 중의 잔류오존과 과산화수소의 영향을 배제하기 위하여 Na₂S₂O₃(Junsei Chemical, Japan)를 20 mg/L 이하의 농도가 되도록 투입하였으며, 반응하지 않고 잔존하는 과산화수소의 영향을 배제하기 위하여 0.5% catalase(79% protein, Sigma-Aldrich, U.S.A.)를 시료 1 L에 0.5 mL 주입하여 과산화수소의 활성을 방지하였다 (Suh and Mohseni, 2004).

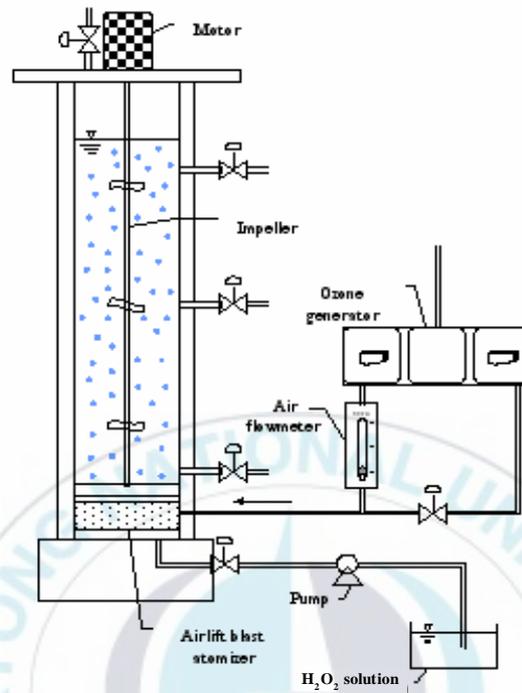


Fig. 3.3. Schematic diagram of O₃/H₂O₂ contactor.

3.2.3 분말활성탄 흡착

3.2.3.1 등온흡착실험

2-MIB, geosmin(WAKO, Japan), IPMP, IBMP, TCA(Sigma aldrich)는 0.1 mg/L의 stock solution을 제조한후 다시 500 ng/L로 희석하여 사용하였다. 이때 시료수에 냄새 유발물질외의 다양한 종류의 유기물이 함께 존재할 경우 분말활성탄 흡착 (Powdered Activated Carbon: PAC adsorption)에 미치는 영향을 알아보기 위하여 일반적으로 3종의 활성탄중 흡착능이 가장 우수한 것으로 나타난 석탄계 활성탄에 대해서는 시료수의 성상을 초순수, 후오존수, 원수로 각각 달리하면서 실험을 실시하였으며, 야자계와 목탄계 활성탄을 사용해서는 초순수에서 등온흡착실험을 실시하였다. 각 시료수의 성상을 Table 3.5에 나타내었다.

Table 3.5 The characteristics of sample waters used in this study

Item	Raw Water	Post O ₃ Water
DOC (mg/L)	3.20	0.96
UV-254 (cm ⁻¹)	0.0679	0.010
Temp. (°C)	21	21
Turbidity (NTU)	9.8	0.09
Alkalinity (mg/L CaCO ₃)	58	31
pH (-)	7.6	7.1

실험방법은 500 ng/L 농도의 냄새 유발물질을 각각 300 mL 삼각플라스크에 분취한 후 유리마개 및 para film을 사용하여 완전히 밀폐하고 20°C의 항온상태에서 shaker를 이용하여 100 rpm으로 진탕시키면서 반응시켰다. 이때 사용된 유리기구들은 오염을 막기 위하여 산세척 한 다음 초순수로 여러 번 행군 뒤 150°C의 온도에서 24 시간동안 건조시킨 후 사용하였다. 시료병들은 미생물에 의한 분해를 억제하기 위하여 알루미늄 호일로 감싸 빛을 차단시킨 후 사용하였으며 냄새 유발물질들의 자가분해에 의한 자연감소량을 보정해 주기 위하여 활성탄을 넣지 않은 공시료를 2개 준비하여 대조시료로 사용하였다.

PAC는 등온흡착실험을 위한 전처리 단계로 초순수를 이용하여 10회 이상 세척하고 드라이 오븐에서 48시간 이상 건조한 다음 slurry 상태의 stock solution(1000 mg/L)을 제조하여 사용하였다. 등온흡착실험은 2-MIB, geosmin, IBMP, IPMP, TCA의 흡착 등온선을 얻기 위하여 동일한 초기농도에서 활성탄의 양을 변화시키는 bottle point 등온법을 사용하였다. 본 실험에 사용된 PAC는 부산시 정수장에서 직접 사용되고 있는 석탄계(F-400), 목탄계(Samchully), 야자계(Pica) 재질의 활성탄을 사용하였다. 반응이 끝난후 잔존하는 활성탄에 의한 추가적인 흡착을 막기 위하여 0.45 μm membrane filter를 이용하여 여과한 후 수중에 존재하는 PAC를 제거해준 다음 냄새 유발물질의 분석을 실시하였다.

3.2.3.2 흡착동역학실험

흡착시간에 따른 냄새 유발물질의 제거 정도를 알아보기 위하여 냄새 유발물질 (2-MIB, geosmin, IBMP, IPMP) 표준용액을 초순수에 spiking하여 일정농도로 조제한 다음 300 mL 삼각 플라스크에 분취하였다. 여기에 PAC를 넣고 shaker를 이용하여 180 rpm으로 교반하면서 반응시간 경과에 따른 냄새 유발물질의 제거 정도를 분석하였다. 이때 PAC는 등온흡착실험에 사용된 것과 동일한 석탄계 재질의 활성탄을 사용하였다. 또한 PAC 투입비에 따른 제거 속도를 관찰하기 위하여, PAC 농도를 5, 10, 20 mg/L로 변경하면서 세번의 실험을 수행하였으며, 반응시간은 각각 0, 5, 15, 35, 65, 95분으로 하였다. 각 시간별로 얻어진 시료는, 등온흡착실험 때와 마찬가지로 수중에 존재하는 PAC를 제거하기 위하여 0.45 μ m membrane filter로 여과한 후 농도의 변화율을 측정하였다.

3.2.3.3 PAC 흡착시 염소와 응집제의 영향

분말활성탄을 이용한 냄새 유발물질의 흡착 제거시 염소(Cl_2)와 응집제(alum)가 분말활성탄의 흡착능에 어떤 영향을 미치는지 알아보기 위하여 분말활성탄과 병행하여 염소와 응집제를 각각 주입하여 냄새 유발물질의 제거 정도를 알아보았다. 이때 사용된 염소는 시판되는 NaOCl(유효염소 6%)를 적정량 희석하여 dosing solution으로 사용하였고, 무기응집제는 alum($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$)으로 0.25M stock solution을 제조한 다음 이를 다시 10 g/L의 dosing solution으로 만들어 실험에 사용하였다. 분말활성탄은 목탄계 재질로 그 특성을 Table 3.6에 나타내었다. 실험에 앞서 분말활성탄은 전처리 단계로 드라이 오븐에서 24시간 이상 건조 한후 초순수를 이용하여 slurry 상태의 stock solution (1 g/L)을 제조하여 사용하였다.

Table 3.6 The characteristics of PAC used in this study

Item	PAC
Iodine value (mg/g)	1,090
Moisture as packed (%)	4
Ash content (%)	1.7
Passing 200mesh (-)	96.8

PAC 및 PAC+alum을 이용한 냄새 유발물질의 흡착 실험에 사용된 반응조는 2 L 용량의 사각형 Jar와 2.54^W×7.6^Lcm 크기의 paddle(two-blade)식 임펠러를 사용하였고 PAC 농도는 각각 0, 5, 10, 15, 20, 25 mg/L까지 단계적으로 변화시켰다. 실험조건은 DOC 농도가 3.5mg/L 정도 되는 낙동강 원수를 4각 Jar에 분취한후 PAC를 먼저 주입하여 교반하고 여기에 alum을 주입한 후 100 rpm에서 1분간 급속혼화한 뒤 30분간 40 rpm으로 완속혼합을 실시하였다. 실제 정수장의 운전조건과 비슷하게 하기 위하여 실험은 개방된 상태에서 실시하였으며 대조시료를 만들어 약품을 주입하지 않고 동일한 조건으로 실험을 실시한 후 단순한 stripping에 의한 냄새 유발물질의 제거효과를 보정해 주므로써 순수한 흡착에 의한 제거정도를 분석하였다. 흡착을 위한 30분간의 완속혼합 후 시료를 채취하여 0.45 μ m membrane filter로 분말활성탄을 제거한 후 시료를 분석하였다.



3.2.4 입상활성탄 흡착

3.2.4.1 유입수

본 실험에 사용된 유입수는 300 m³의 매리원수를 처리하는 pilot-plant의 후오존 처리수를 사용하였다. 유입수는 후오존 처리 공정에서 1 mg O₃/mg DOC의 농도로 20분간 오존처리 한 다음, 저류조에서 20분 정도 정치시켜 수중의 잔류오존이 거의 제거되어진 다음 각각의 입상활성탄(Granular Activated Carbon: GAC) column에 유입되도록 하였다. 실험기간 동안의 평균적인 유입수 성상을 Table 3.7에 나타내었다. 이와 같이 부유물이 없고 DOC가 있는 회석수를 사용한 이유로는 스케일, 역세주기, 분석조건 등을 고려하여 정수장의 실제 운전상황과 좀더 가깝게 하고자 하였다.

Table 3.7 Water quality characteristics of sample used in this study

Item		Post O ₃ Water
DOC	(mg/L)	0.96~1.15
UV-254	(cm ⁻¹)	0.008~0.014
Temp.	(°C)	4.0~28.0
Turbidity	(NTU)	0.04~0.10
Alkalinity	(mg/L CaCO ₃)	30~33
pH	(-)	6.9~7.3

3.2.4.2 활성탄 및 활성탄 접촉조

본 실험에 사용한 입상활성탄은 석탄계(F400, Calgon), 야자계(SLS-100, Samchully), 목탄계(Picabiol, Pica) 신탄 및 천연 유기물질과 같은 유기물질에 대한 흡착능을 상실한 석탄계 3.1년, 5.9년 사용탄, 야자계 3.1년 사용탄, 목탄계 3.1년, 5.9년 사용탄을 사용하였으며, 사용탄들은 정수장에서 실제 사용한 탄을 채집하여 충분히 세척한 후 7일 이상 건조시킨 다음 직접 8~32 mesh로 체거름하여 실험에 사용하였다. 실험에 사용된 활성탄들의 물성치를 Table 3.8에 나타내었으며, 각각의 활성탄이 가지는 세공용적 분포를 Fig. 3.4에 나타내었다. 실험에 사용된 활성탄의 세공용적과 비표면적은 활성탄 세공용적 측정기(AUTOSORB-1 MP, Quantachrome, U.S.A.)로 측정하였으며, 그

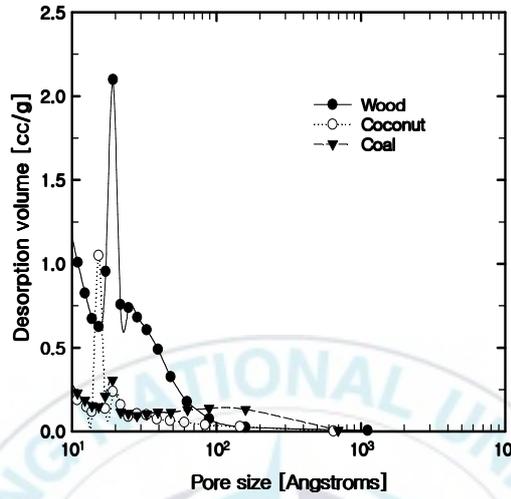
밖의 일반적인 물성치 실험은 KSI 규격(한국표준협회, 1998)과 수처리제 기준(환경부, 1999)에 준하여 분석하였다.

활성탄 종류별 비표면적과 세공용적을 비교해 보면 목탄계 재질의 활성탄인 Picabiol의 경우 비표면적이 1350 m²/g으로 가장 높았고, 석탄계 재질의 활성탄인 F-400이 1100 m²/g으로 가장 낮았으며, 세공용적의 경우는 Picabiol이 1.12 cc/g으로 가장 큰 세공용적을 가지는 것으로 나타났고, 야자계 재질의 활성탄인 SLS-100이 0.527 cc/g으로 가장 낮은 것으로 조사되었다. 활성탄 재질에 따라 신탄의 경우 목탄계인 Picabiol이 20 Å 이하의 미세세공(micro pore)이 가장 많은 것으로 나타났고, 석탄계인 F-400이 가장 적은 것으로 조사되었다.

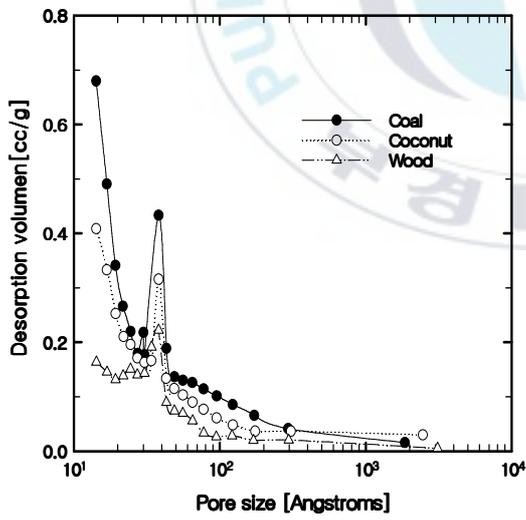
Table 3.8 The physical characteristics of virgin and spent activated carbons

Species	Case	Coal (F-400, Calgon)			Coconut (SLS-100, Samchully)		Wood (Picabiol, Pica)		
		virgin	3.1 yr	5.9 yr	virgin	3.1 yr	virgin	3.1 yr	5.9 yr
Bed volume used	(-)	0(0) ^a	89600 (3.1)	170000 (5.9)	0(0)	89600 (3.1)	0(0)	89600 (3.1)	170000 (5.9)
Apparent density	(g/L)	400	420	440	360	360	230	250	265
Specific surface area	(m ² /g)	1100	655	372	1260	524	1350	295	212
Total pore volume	(cm ³ /g)	0.639	0.412	0.349	0.527	0.328	1.12	0.191	0.131

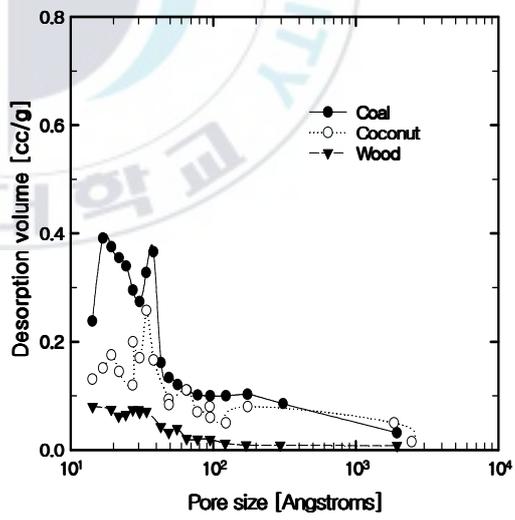
^aValues in parentheses indicate the operation year for which carbon was used



(a) Virgin activated carbon



(b) Spent activated carbon (3.1 yr)



(c) Spent activated carbon (5.9 yr)

Fig. 3.4. Distributions of desorption volume with pore size.

이에 반해 100~800 Å 사이의 중간세공(meso pore)의 분포를 비교하면 석탄계인 F-400이 가장 많은 것으로 나타났으며, 야자계인 SLS-100이 가장 적은 중간세공 용적을 가지는 것으로 나타났다. 목탄계 활성탄인 Picabiol은 미세기공(micro)외에도 벌집 모양의 macro pore도 함께 발달해 미생물의 서식에 유리한 활성탄으로 알려져 있다 (Snoeyink, 1990). 또한, 3.1년 및 5.9년 사용탄들의 세공용적 분포 경향은 신탄들과 비슷하였으나 50 Å 이상의 중간 세공대에서는 사용기간이 증가할수록 세공용적이 많이 저하된 것으로 나타났다.

본 실험에 사용된 활성탄 접촉조는 아크릴 재질로 내경 2.2 cm, 총 길이 30 cm, 층고 20 cm로 설계되어졌으며, 각각의 odorus compounds 희석액조에서 정량 펌프를 이용하여 분당 16 ml/min으로 8개의 투명아크릴 활성탄 흡착조로 균등 분배되도록 조절하였다. EBCT가 10min이 되도록 조절하였고 활성탄 흡착조 운전은 하향류식으로 하였다. 희석수로는 정수장의 실제 운전조건과 동일하게 후오존수에 냄새 유발 표준 물질을 이용하여 초기농도가 450~550 ng/L가 되게 조절하여 유입수로 사용하였다. Fig. 3.5에 활성탄 접촉조의 상세한 설계인자를 나타내었다.

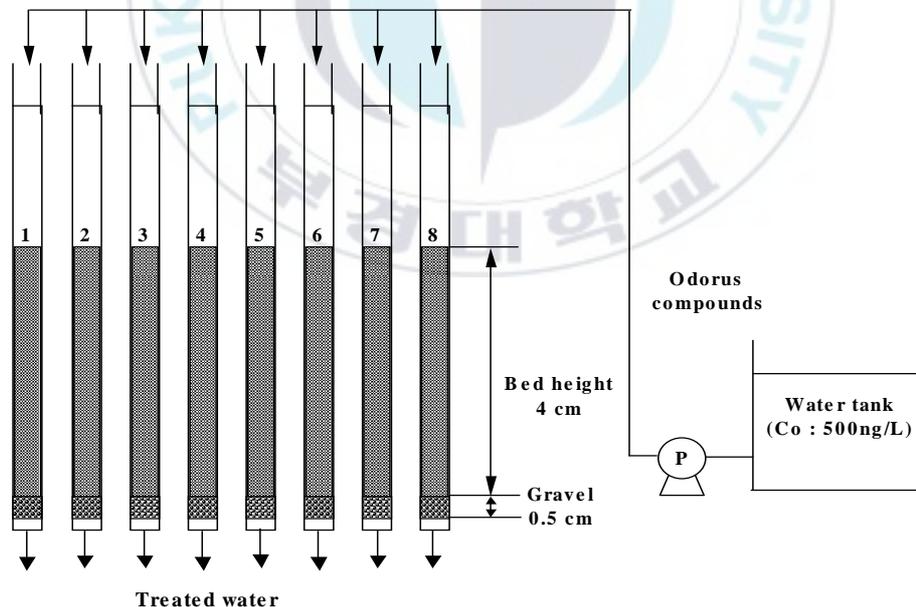


Fig. 3.5. Schematic diagram of continuous adsorption column.

3.3 수질 분석 방법

본 실험의 모든 분석은 Standard methods(AWWA, 1998)에 준하였으며, 분석에 사용되는 수질분석 항목 및 방법과 분석 기기는 Table 3.9과 같다.

Table 3.9 Analytical method and instruments

Item	Unit	Analytical Method and Instruments
pH	(-)	pH meter (METTLER DELTA 345)
Turbidity	(NTU)	Turbidimeter (HACH, 2100P)
TOC (DOC)	(mg/L)	TOC Analyzer, Sievers 820, Sievers
Odors	(ng/L)	SBSE (MPS 2, MultiPurpose Sample, GERSTEL GmbH) GC/MS (Agilent 5973N)

(1) DOC(Dissolved Organic Carbon)

수중에 존재하는 용존성 유기물질의 농도를 정량화하기 위해 용존성 유기탄소(DOC) 농도를 측정하였다. DOC는 0.2 μm 멤브레인 필터(Sartorius, Germany)로 시료를 여과한 후 TOC analyzer(Sievers 820, Sievers, U.S.A.)로 분석하였다. 분석 결과는 총 5회 분석한 데이터 중에서 최대값과 최소값을 제외한 나머지 3개의 결과를 평균하여 사용하였다.

(2) BDOC(Biodegradable Dissolved Organic Carbon)

수중에 존재하는 생물학적으로 분해가능한 용존유기탄소(BDOC)는 회분식 생물 반응기를 이용하여 총 BDOC($\text{BDOC}_{\text{total}}$), 비교적 빨리 생분해되어 생물여과 공정에서 제거가 가능한 것으로 알려진 $\text{BDOC}_{\text{rapid}}$ 및 느리게 생분해되어 생물여과 공정에서 제거되지 않고 관망으로 유출될 가능성이 있는 것으로 알려진 $\text{BDOC}_{\text{slow}}$ 로 나누어 실험하였다 (손 등, 2004).

회분식 생물 반응기는 300 mL BOD병을 사용하였으며, 실험 전에 세제로 여러 번 세척한 후, 질산으로 세정하여 3차 증류수로 3번 이상 헹군 다음, 회화로에서 550°C로

4시간 동안 열처리하여 잔존하는 유기물질을 모두 태운 후 실험에 사용하였다.

실험은 회분식 생물반응기에 0.2 μm 멤브레인 필터(Sartorius, Germany)로 여과한 시료수(초기 DOC) 200 mL를 주입하였으며, 시료수 중에 존재하는 유기탄소가 미생물의 대사에 제한인자로 작용되도록 하기 위해 시료 200 mL에 KH_2PO_4 8.5 mg/L, K_2HPO_4 21.75 mg/L, Na_2HPO_4 33.4 mg/L, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.25 mg/L, MgSO_4 22.5 mg/L, CaCl_2 27.5 mg/L의 농도가 되도록 농축된 무기영양염 용액을 주입하였으며 (Goel et al., 1995), 22.5°C에서 20분 이상 고순도 산소(99.999%)를 산기하여 수중의 용존산소 농도를 포화상태로 만든 후 미생물을 식종하였다.

식종액의 식종은 낙동강 매리지역의 원수를 식종액으로 사용하였다. 그리고 원수 중에 존재하는 큰 유기·무기물 입자 및 원생동물(protozoa)을 제거하기 위해 원수를 2 μm polycarbonate 필터(Millipore)로 여과하여 시료 100 mL 당 2 μm polycarbonate 필터(Millipore, U.S.A.)로 여과한 식종액 1 mL를 식종하였다. 또한, 오존 처리수의 경우는 수중에 존재하는 잔류오존을 제거하기 위해 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 를 20 mg/L 농도 이하로 주입하여 실험하였다 (Maclean et al., 1996).

회분식 생물반응기의 운전은 shaking incubator(HB201SF, 한백과학)내에서 22.5°C, 150 rpm으로 운전하였다. BDOC 농도 산정은 초기 DOC 농도를 TOC analyzre(Sievers 820, Sievers, U.S.A.)로 측정하여, 미생물을 접종한 후 배양기간 동안 배양 후의 잔존하는 DOC 농도를 초기 DOC 농도에서 뺀 값으로 하였다 (손 등, 2004).

총 BDOC($\text{BDOC}_{\text{total}}$) 농도는 초기 DOC 농도(DOC_0)에서 8일간 shaking하면서 생분해되고 남은 DOC 농도($\text{DOC}_{8\text{days}}$)를 뺀 값이며, 이를 식으로 나타내면 식 (3-1)와 같다.

$$\text{BDOC}_{\text{total}} = \text{BDOC}_{8\text{days}} = \text{DOC}_0 - \text{DOC}_{8\text{days}} \text{-----} \quad (3-1)$$

또한, $\text{BDOC}_{\text{rapid}}$ 농도는 초기 DOC 농도(DOC_0)에서 3일간 shaking하면서 생분해되고 남은 DOC ($\text{DOC}_{3\text{days}}$) 농도를 뺀 값이며, 이를 식으로 나타내면 식 (3-2)와 같고, $\text{BDOC}_{\text{slow}}$ 는 총 BDOC 농도($\text{BDOC}_{\text{total}}$)에서 $\text{BDOC}_{\text{rapid}}$ 농도를 뺀 값이며, 이를 식으로 나타내면 식 (3-3)과 같다.

$$\text{BDOC}_{\text{rapid}} = \text{BDOC}_{3\text{days}} = \text{DOC}_0 - \text{DOC}_{3\text{days}} \quad \text{----- (3-2)}$$

$$\text{BDOC}_{\text{slow}} = \text{BDOC}_{\text{total}} - \text{BDOC}_{\text{rapid}} = \text{DOC}_{3\text{days}} - \text{DOC}_{8\text{days}} \quad \text{----- (3-3)}$$

(2) UV_{254} (UV 254 nm absorbance, cm^{-1})

여러 유기탄소화합물들이 수중에서 lignin, tannin, humic 물질 등의 형태로 존재한다. 이러한 유기탄소화합물들은 200~400 nm의 근자외선 영역에서 최대 흡광도를 나타낸다. 이러한 사실은 방향족 화합물질(aromatic substances), 불포화지방족 화합물질(unsaturated aliphatic compounds), 포화지방족 화합물(saturated aliphatic compounds) 등 탄소 고리가 이중결합 이상의 결합을 하고 있는 물질들이 빛을 흡수하는 것에 근거한다. 이러한 이유 때문에 UV-254 nm가 UV 흡광도치를 결정하는데 유기물질의 변화상태를 간접적으로 측정하는데 많이 이용되고 있다. 시료는 Type A/E Glass Fiber Filter(Gelman Science)를 사용하여 여과한 후 1-cm 석영 cell을 사용하여 파장 254 nm에서 spectrophotometer를 사용하여 측정하였다.

(4) 탁도

HACH, 2100P 탁도계를 사용하여 0~4000 NTU의 표준용액으로 검량선을 작성하였고 2 차 표준액으로 확인 후 탁도를 측정하였다. 탁도는 cell 내의 기포생성에 주의하며 cell을 흔들어 준 이후 탁도를 측정하였다.

제 4 장 결과 및 고찰

4.1 냄새 유발물질의 분석(SBSE/GC-MSD)

4.1.1 Mass Spectra와 TIC

Fig. 4.1에 냄새 유발물질 5종의 mass spectra를 나타내었다. Scan mode상의 이 mass spectra를 바탕으로 abundance 값이 크면서 다른 물질들과 중복되지 않는 2~3개의 이온을 sim mode 상에서 정량이온 및 확인이온으로 선택함으로써 GC-MSD로 정량 분석시 감도를 높일 수 있도록 하였다. Fig. 4.2 (a)는 순수에 냄새 유발물질 5종을 spiking하여 각각 10 ng/L 및 50 ng/L 농도로 희석한 다음 SBSE/GC-MSD system을 이용하여 분석한 TIC(Total Ion Chromatogram)을 나타낸 것이다. 그 결과 50 ng/L 농도의 경우 base line이 매우 안정되어 분석하고자 하는 냄새 유발물질 모두 거의 방해받지 않고 아주 잘 분리되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 10 ng/L의 저 농도에서도 peak이 겹치거나 base line에 묻히지 않고 아주 잘 분리되어 나오는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 4.2 (b)에는 DOC 농도가 3.4 mg/L 정도 되는 원수에 냄새 유발물질을 spiking하여 30~50 ng/L 농도로 희석한 다음 SBSE/GC-MSD system을 이용하여 분석한 TIC를 나타내었다. 이렇게 matrix를 달리하여 분석한 이유는 background 물질이 존재하는 시료의 경우 냄새 유발물질의 분리능과 감도에 어느 정도 영향을 미치는지 알아보기 위해서이다. Fig. 4.2 (a)에 나타낸 순수에서의 분리능과 비교해 볼때 냄새 유발물질 이외의 다른 유기물질들의 영향으로, 얻고자 하는 peak외에 다른 peak들이 다소 검출되긴 하였으나 retention time의 흔들림 없이 양호하게 분리되는 것을 확인할 수 있었다.

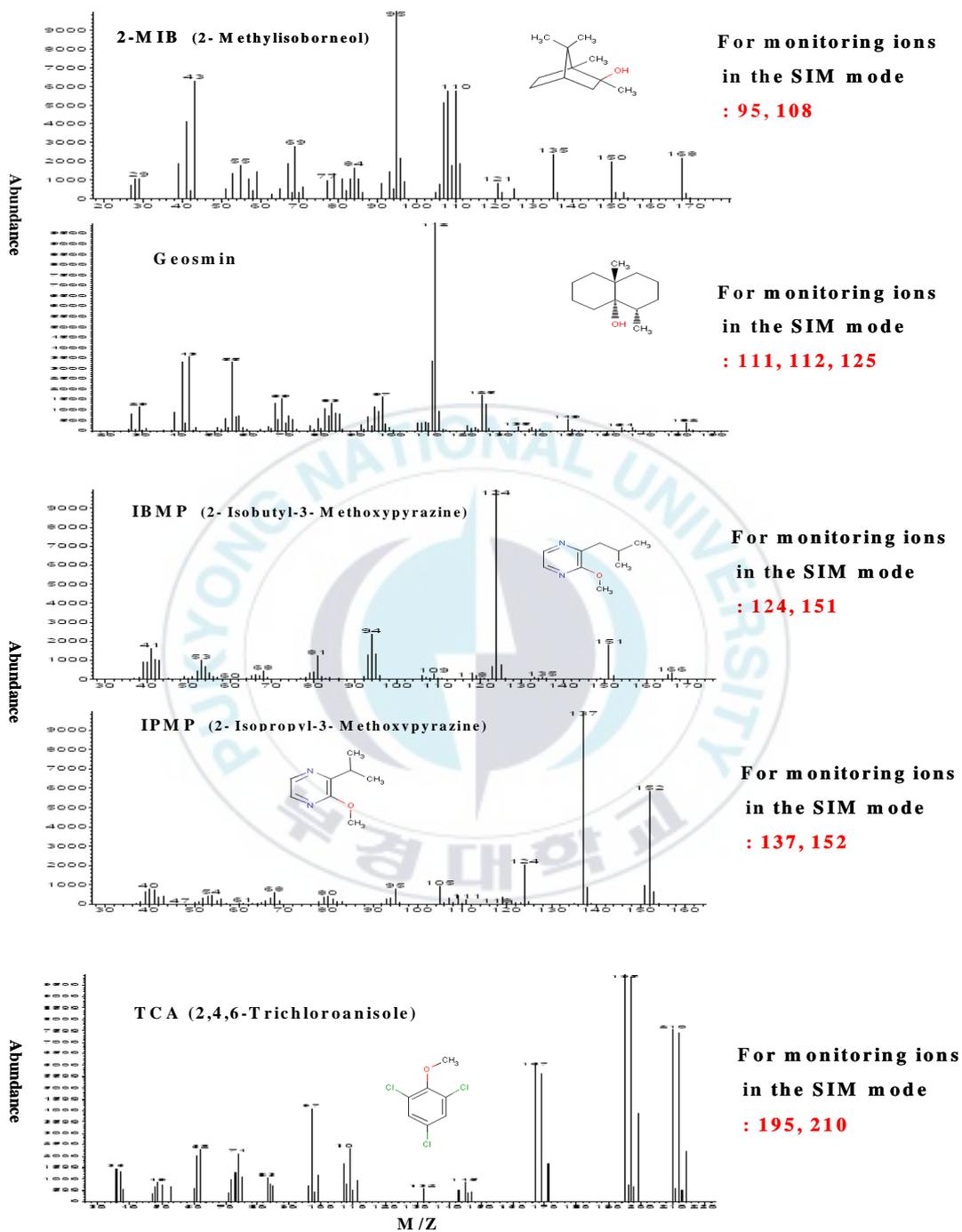


Fig. 4.1. Experimental mass spectra of target compounds.

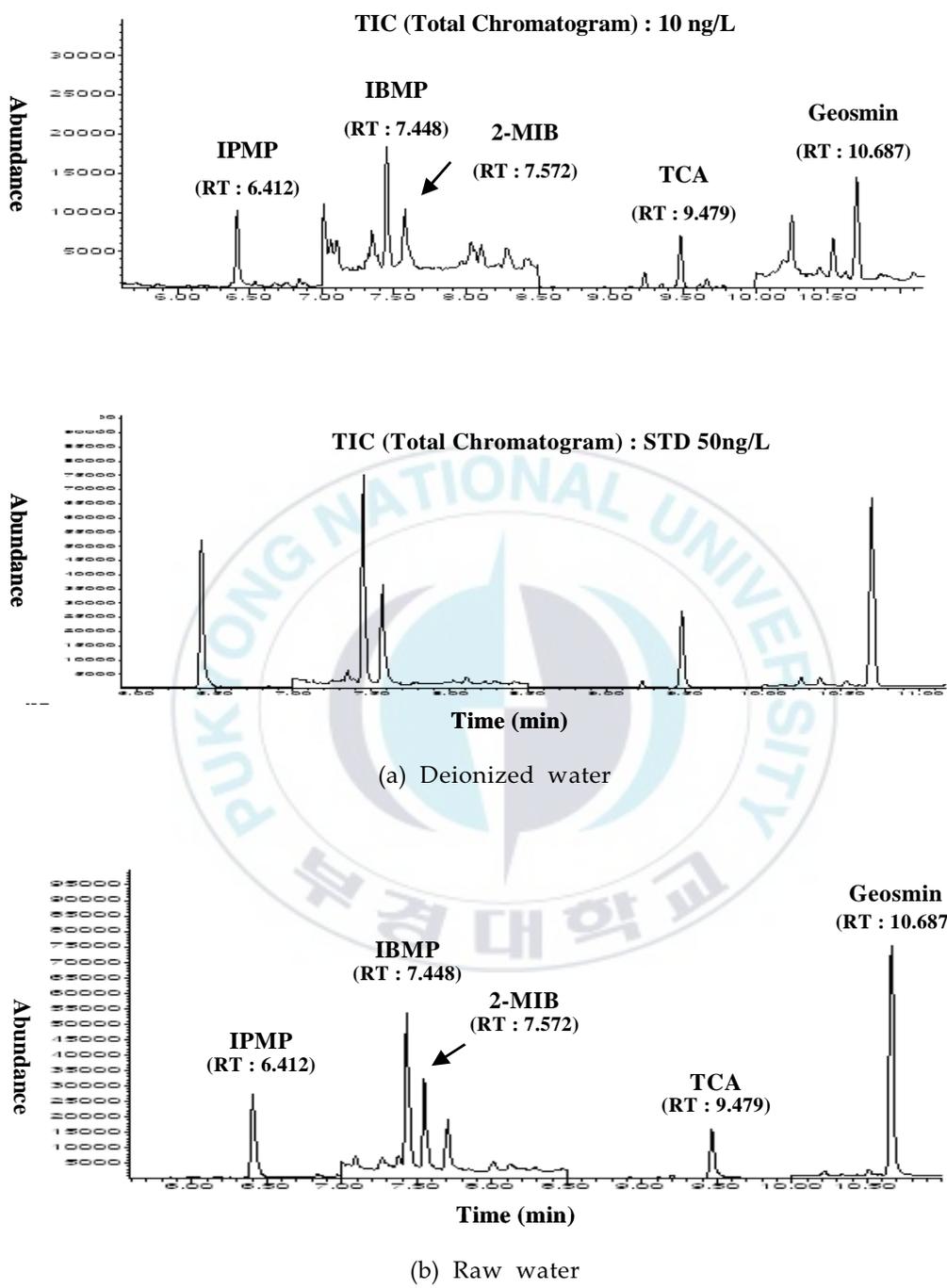
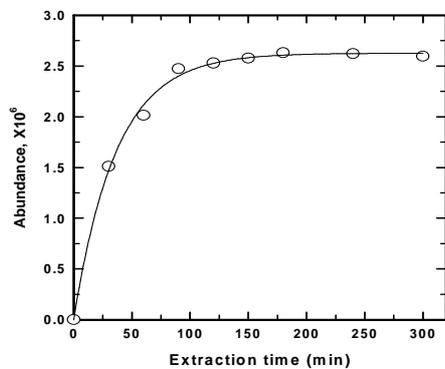


Fig. 4.2. TIC(Total Ion Chromatogram) of target compounds.

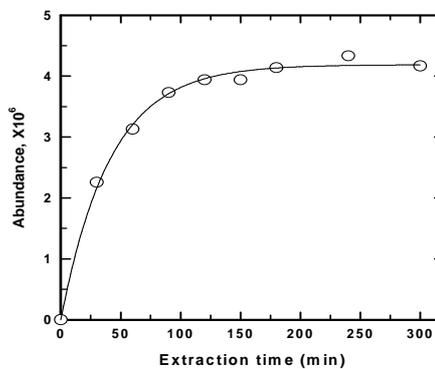
4.1.2 추출시간

SBSE 장치를 이용하여 냄새 유발물질을 전처리 할 경우 최적의 추출시간(extraction time)을 결정해 주기 위하여 냄새 유발물질 5종을 초순수에 spiking하여 250 ng/L로 희석한 다음 30분 단위로 300분까지 bar에 흡착시킨 뒤 GC-MSD로 분석하였다. 그 결과 90분 까지는 흡착이 빠르게 진행되다가 그 뒤로는 흡착이 느려지면서 거의 흡착율의 변화를 보이지 않았다. 따라서 본 연구에서는 최고의 흡착효율을 보이면서 추출시간을 최대한 줄일 수 있도록 하기 위하여 추출시간은 90분으로 결정하였다. (Fig. 4.3). Nobuo et al. (2001)은 본 연구와 동일한 전처리 장비를 이용하여 20 mL의 시료를 사용했을 때는 60분, 40 mL의 시료를 사용했을 경우는 120분을 최적의 추출시간으로 선택하여 냄새 유발물질 3종(geosmin, 2-MIB, TCA)을 분석하였다. 이와같이 취하는 시료의 양과 분석하고자 하는 물질에 따라서 추출시간은 달라질 수 있으므로 각각의 분석조건에 따라 최적의 추출 시간을 선정해 주어야 할 것으로 판단된다.

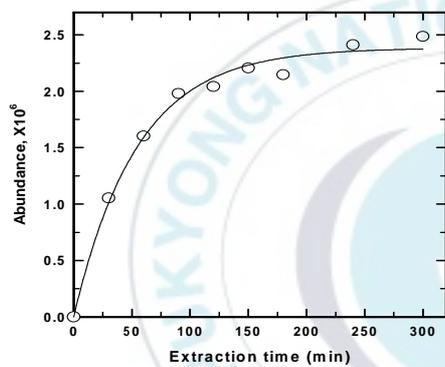




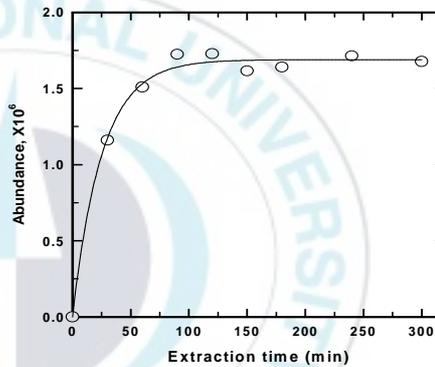
(a) IPMP



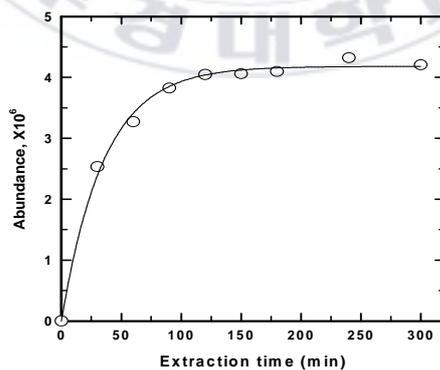
(b) IBMP



(c) 2-MIB



(d) TCA



(e) Geosmin

Fig. 4.3. Influence of extraction time.

4.1.3 회수율

냄새 유발물질 5종의 회수율(recovery) 실험 결과를 Table 4.1에 나타내었다. 먼저 geosmin의 경우 초순수에서, 50 ng/L 농도의 회수율은 89.3%였으며, 250 ng/L 농도의 회수율은 93.1%였다. 그리고 IPMP의 경우는 농도별 회수율이 각각 83.9%, 87.8%였으며, IBMP는 87.5%, 96.6%, 2-MIB는 78.4%, 81.5%, TCA는 각각 94.5%, 97.7%로 나타났다. 이와 같이 저농도 보다는 고농도의 회수율이 다소 높았으며, 물질별로는 TCA의 회수율이 가장 높았고 2-MIB의 회수율이 상대적으로 낮게 나타났다. 물질별로 회수율이 다르게 나타난 이유는 각 물질이 가지는 고유한 화학적 특징이 다르기 때문으로, 보편적으로 극성이 큰 물질이 비극성이 큰 물질에 비해 회수율이 낮은 것으로 나타났다. 그러나 몸에 유해한 용매나 추출 효율을 높여주기 위하여 액·액 추출법 등에서 주로 사용하는 염(salt)을 따로 사용하지 않고도 냄새 유발물질 5종에 대해 전반적으로 80~97% 범위의 양호한 회수율을 얻을 수 있었다. Nobuo et al. (2001)은 본 연구와 동일한 방법으로 시료 40 mL를 이용하여 수돗물중의 2-MIB, geosmin, TCA의 회수율을 구하였는데, 그 결과 각각 102%, 104%, 101%의 회수율을 얻어 본 연구 결과 보다 다소 높았다. 이는 본 연구에서는 10 mL의 시료를 사용하는데 반해 4배 많은 40 mL의 시료를 사용하였기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 SBSE 전처리 장치를 이용할 경우 얻고자 하는 회수율에 따라 시료량을 달리하면서 물질별 목적 회수율을 충분히 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

Table 4.1 Recovery results for target compounds

Compounds	log P (octanol-water)	Recovery(%)					
		Deionized Water		Tap Water		Raw Water	
		50ng/L	250ng/L	50ng/L	250ng/L	50ng/L	250ng/L
IPMP	2.37	83.9	87.8	79.8	80.7	79.9	85.1
IBMP	2.86	87.5	96.6	79.4	89.3	75.9	92.1
2-MIB	3.31	78.4	81.5	72.0	85.1	74.3	80.6
TCA	4.11	94.5	97.7	86.6	98.9	80.5	95.0
Geosmin	3.57	89.3	93.1	84.0	91.9	84.8	94.5

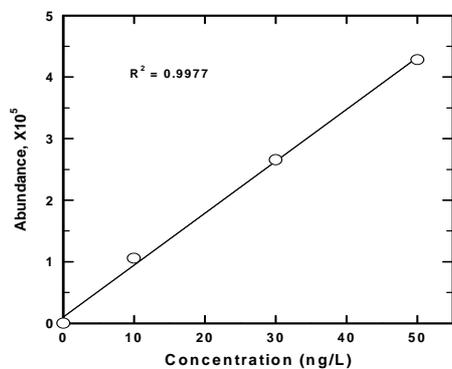
SPE/GC-MSD system을 사용하여 2-MIB와 geosmin의 회수율 실험을 실시한 최 등 (2000)의 연구 결과에서도 비슷한 경향을 나타내었는데, 150 ng/L 이하의 농도범위에서 geosmin의 회수율이 84~89%, 2-MIB는 73~83%로 나타나 저농도 보다는 고농도에서 회수율이 높았고, geosmin의 회수율이 2-MIB보다 높은 것으로 나타났다. 또한 배 등 (1999)은 CLSA/GC-FID system을 이용하여 2-MIB와 geosmin의 회수율 실험을 실시하였는데, 400 ng/L 농도의 평균 회수율이 geosmin 76.3%, 2-MIB 58.8%로 나타나 본 연구결과보다 20% 이상 낮게 나왔으나 물질별 제거 경향은 비슷하였다.

Bartels and Suffet (1987)은 CLSA와 SDE 전처리 장치를 이용하여 냄새 유발물질 3종의 회수율을 비교 실험하였다. 그 결과 CLSA/GC-FID system을 이용한 회수율은 초기농도 200 ng/L에서 TCA 88.7%, geosmin 69.1%, IPMP 73.2%로 나타났으며, 동일 조건에서 SDE/GC-FID system을 이용한 회수율은 TCA 59.0%, geosmin 53.5%, IPMP 47.4%, IBMP 42.4%, 2-MIB 46.0%로 나타나, SBSE/GC-MSD system을 이용하여 회수율 실험을 실시한 본 연구결과와 비교해 볼때 두 종류의 실험 결과 모두 15~40% 이상 낮은 회수율을 보였다.

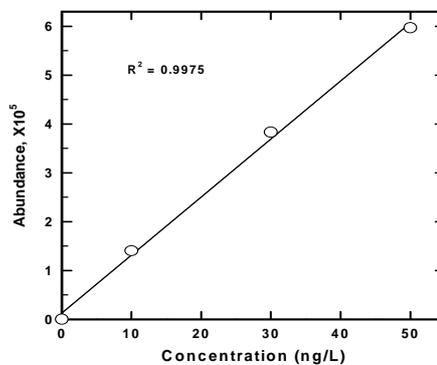
부산 D-정수장 최종처리수(DOC: 0.8 mg/L)에 냄새 유발물질 5종을 spiking하여 실시한 회수율 실험결과 초기농도 50 ng/L에서 회수율이 72.0%~86.6%였고, 250 ng/L의 회수율은 80.7%~98.9% 범위였다. 유입수(DOC: 3.4 mg/L)에서의 회수율은 50 ng/L 농도가 74.3%~84.8% 범위였고, 250 ng/L의 회수율은 80.6%~95.0%로 나타났다. 물질별로는 TCA의 회수율이 가장 높았고 2-MIB의 회수율이 가장 낮았으나 전체적으로 시료 matrix의 영향은 거의 없이 비슷한 수준의 회수율을 보였다.

4.1.4 검량선

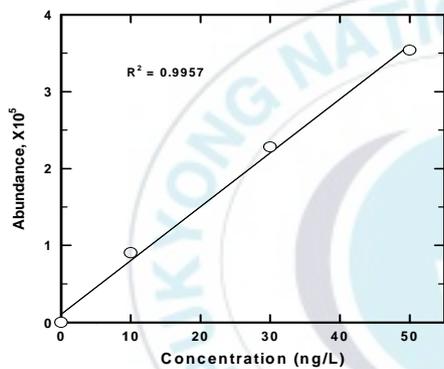
Fig. 4.4에는 냄새 유발물질 5종(2-MIB, geosmin, IPMP, IBMP, TCA)의 검량선(calibration curve) 작성 결과를 나타내었다. 5종의 냄새 유발물질 모두 50 ng/L이하의 저농도에서도 직진성을 나타내는 상관관계 계수인 r^2 값이 2-MIB 0.9957, geosmin 0.9957, IPMP 0.9977, IBMP 0.9975, TCA 0.9994로 각각 나타나 매우 높은 상관관계를 보였다. 이는 Nobuo et al. (2001)이 SBSE/GC-MSD system을 이용하여 수돗물 중의 2-MIB, geosmin, TCA를 분석할 때, 100 ng/L 이하의 농도에서 검량선 작성 결과 correlation coefficient(r^2) 값이 0.9987이상으로 나타난 결과와 유사하였다.



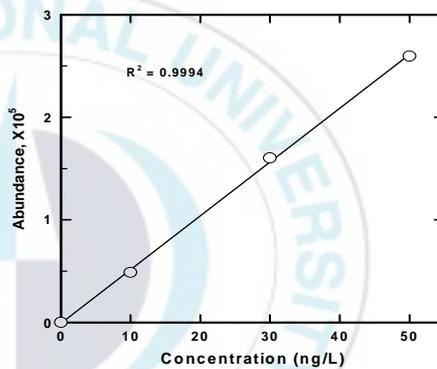
(a) IPMP



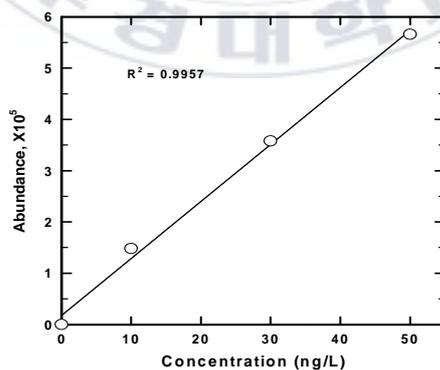
(b) IBMP



(c) 2-MIB



(d) TCA



(e) Geosmin

Fig. 4.4. The calibration curves for target compounds.

4.1.5 재현성, 검출한계, 정량한계

SBSE/GC-MSD system을 이용한 냄새 유발물질 분석시 재현성(repeatability) 확인을 위하여 초순수와 후오존수에 표준물질을 spiking하여 50 ng/L 및 250 ng/L로 희석한 다음 각각 7회씩 분석하여 각 물질에 대한 상대표준편차 백분율(R.S.D.(%): Relative Standard Deviation)을 구하였다. 물속에 존재하는 여러 종류의 유기물이 냄새 유발물질의 분석 재현성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 시료성상(정수장 후오존수와 순수)을 달리하여 각각 재현성을 비교하였으며. Table 4.2에 각 조건별 재현성 실험결과를 나타내었다. 50 ng/L 농도의 냄새 유발물질에 대해서 %RSD 값이 초순수에서는 2.0~4.0%, 후오존수에서는 2.0~5.0%로 나타났으며, 250 ng/L 농도에서 %RSD 값은 초순수가 2.5~4.7%, 후오존수가 2.7~6.3%로 나타났다. 이처럼 유기물이 존재하는 후오존수에서의 재현성이 다소 떨어진 이유는 초순수의 경우 냄새 유발물질 이외의 유기물질들이 거의 존재하지 않는 반면 후오존수의 경우 냄새 유발물질 이외의 다른 유기물질들이 재현성에 영향을 미치는 방해물질로 작용하기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 전반적으로 모든 조건에서 %RSD 값이 7% 이하로 나타나 높은 재현성을 보였다. 특히 geosmin의 경우는 유기물의 존재 유무 및 농도에 상관없이 %RSD 값이 2.3~2.7%로 나타나 재현성이 아주 높은 것으로 나타났다. Nobuo et al. (2001)도 SBSE/GC-MSD system을 이용하여 수돗물에서 냄새 유발물질 3종에 대한 재현성 실험을 실시하였는데 그 결과 %RSD 값이 2.0~3.5% 정도로 나타나 본 연구결과와 비슷하였다.

Table 4.2 Repeatability results for target compounds

Compounds	M.W.	Frag. Ions (<i>m/z</i>)	Rt (min)	Repeatability, RSD(%)			
				Deionized Water		Post O ₃ Water	
				50 ng/L	250 ng/L	50 ng/L	250 ng/L
IPMP	152	137,152	6.41	2.3	4.1	5.0	6.1
IBMP	166	124,151	7.44	2.1	2.7	3.8	4.1
2-MIB	168	95,108	7.57	2.9	4.2	4.8	6.3
TCA	212	195,210	9.48	4.0	2.5	4.1	3.3
Geosmin	182	112,111,125	10.69	2.3	2.5	2.5	2.7

냄새 유발물질의 검출한계(LOD)과 정량한계(LOQ)를 구하기 위하여 검량선 작성시의 최저농도(정량한계 부근, 5 ng/L) 표준액을 SBSE 장치로 전처리한 다음 GC-MSD에 주입하여 7회씩 측정하여 표준편차(s)를 구하였다. 각 물질별 검출한계는 표준편차의 3배수(3s) 그리고 정량한계는 표준편차의 10배수(10s)를 적용하여 각각 산정하였다(국립환경연구원, 2002). 그 결과 냄새 유발물질 5종의 평균 검출한계 값은 1~3 ng/L 그리고 정량한계 값은 4~10 ng/L로 나타났다. Parmentier et al. (1998)은 CLSA/GC-LRMS system을 이용하여 2-MIB와 geosmin의 검출한계를 3 ng/L까지 낮추었다고 보고하였다. 그러나 이때 사용된 시료량이 1L이고, 소요된 전처리 시간이 2시간 정도인데 반해, 본 연구에서는 10 mL 시료를 사용하여 비슷한 검출한계를 얻을 수 있었다. 또한 SBSE 전처리 장치는 50개 이상의 시료를 동시에 전처리 할 수 있기 때문에 시간적인 측면에서도 높은 절감 효과를 얻을 수 있었다.



4.1.6 추출후 분석까지 소요시간이 측정결과에 미치는 영향

SBSE 전처리 장치를 이용하여 분석할 때, 냄새 유발물질을 교반 막대에 흡착시킨 후 분석까지 소요되는 시간이 길어지는 경우, 교반 막대에 흡착된 물질들이 어느 기간까지 안정적인지 알아보았다. 실험 방법은 먼저 초순수에 냄새 유발물질을 spiking 하여 100 ng/L가 되게 희석한 다음, 각각 10 mL씩 vial에 분취하여 90분 동안 교반 막대에 흡착시킨 후 경과된 시간에 따라(1.0h, 5.0h, 24h, 30h, 48h) GC-MSD로 분석하여 결과 값을 비교하였다 (Fig. 4.5). 그 결과 교반 막대에 흡착시킨 뒤 48시간 뒤에도 흡착된 냄새 유발물질의 농도는 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 냄새 유발물질과 같이 휘발성이 있는 물질의 분석에 있어서는 시료 채취 후 분석까지 소요되는 시간이 분석결과에 많은 영향을 미치게 되므로 시료채취 후 즉시 분석을 해 주어야 한다. 따라서 즉각적인 분석이 어려운 경우에는 SBSE 장치를 이용하여 전처리 해 줌으로써 소요시간 경과에 따른 분석 오차를 최대한 줄일 수 있을 것으로 판단된다.

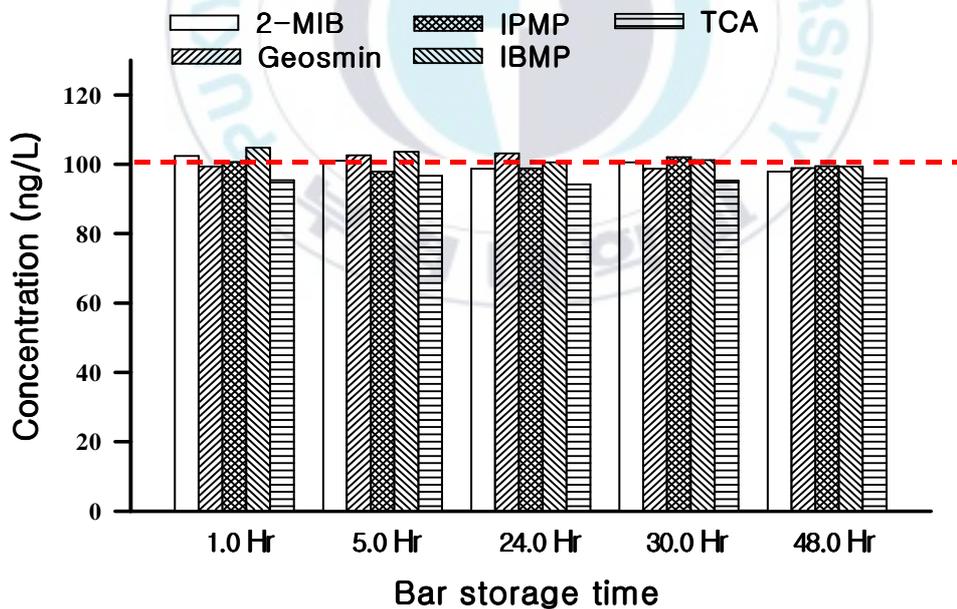


Fig. 4.5. The effect of bar storage time.

4.1.7 냄새 유발물질 분포조사

Table 4.3에 2005년 8월부터 12월까지 낙동강 수계 하류부 M지역 표층수의 조류 종별 개체수, 냄새 유발물질(2-MIB, geosmin)농도 및 chl-a의 농도를 나타내었다. 하절기인 8월의 경우 원수의 chl-a의 농도는 높게 나타났으나 흙냄새와 곰팡이 냄새를 유발하는 물질인 2-MIB, geosmin의 농도는 20 ng/L 이하로 나타났다.

Table 4.3 The variations of 2-MIB, geosmin and chl-a in the raw water from the lower Nakdong River

Date	Chl- <i>a</i> (mg/m ³)	2-MIB (ng/L)	Geosmin (ng/L)	Dominant Species · Cells(cell · mL ⁻¹)		
				1st	2nd	3rd
8/1	47.8	13.6	9.0	<i>Microcystis</i> 3600	<i>Melosira</i> 2520	<i>Anabaena</i> 150
8/4	22.7	8.0	4.2	<i>Microcystis</i> 1200	<i>Melosira</i> 350	<i>Synedra</i> 180
8/5	11.4	12.1	4.5	<i>Microcystis</i> 600	-	-
8/29	22.7	18.7	2.7	<i>Microcystis</i> 480	-	-
9/8	18.9	8.0	2.6	<i>Melosira</i> 140	<i>Actinastrum</i> 24	<i>Micractinium</i> 14
9/13	16.7	ND	2.2	<i>Melosira</i> 100	-	-
9/15	17.6	ND	2.4	<i>Melosira</i> 200	<i>Microcystis</i> 120	<i>Cyclotella</i> 33
9/20	38.4	ND	1.7	<i>Melosira</i> 910	<i>Synedra</i> 440	<i>Cyclotella</i> 280
10/5	57.9	ND	1.2	<i>Melosira</i> 2520	<i>Asterionella</i> 89	<i>Actinastrum</i> 86
10/20	13.5	ND	ND	<i>Melosira</i> 2600	-	-
11/4	19.5	ND	ND	<i>Melosira</i> 560	<i>Cyclotella</i> 42	<i>Asterionella</i> 21
11/15	19.2	ND	ND	<i>Melosira</i> 630	<i>Stephanodiscus</i> 560	<i>Cyclotella</i> 140
12/5	104.7	ND	ND	<i>Stephanodiscus</i> 7250	-	-
12/13	128.8	ND	ND	<i>Stephanodiscus</i> 14960	<i>Cyclotella</i> 280	<i>Fragillaria</i> 90

이는 이 시기의 우점종이 *microcystis*로 남조류 중에서도 2-MIB와 geosmin의 발생정도가 비교적 낮은 종이기 때문인 것으로 판단된다. 또한 남조류의 경우 조류 체내에 냄새 유발물질을 다량함유하고 있기 때문에 (JWWA, 1979), 세포가 파괴되면서 더 심하게 냄새를 발생시키게 되는데 본 연구에서는 조류의 세포파괴 없이 실험이 이루어진 관계로 chl-a의 농도와 조류 개체수에 비해서 냄새 유발물질의 농도는 그다지 높지 않은 것으로 나타났다. 그리고 10월부터 수온이 20℃ 이하로 떨어지면서 남조류인 *Microcystis*의 개체수는 점점 감소하였으나 우점종이 규조류인 *Melosira*와 *Stephanodiscus*로 변환되었으며, 수온이 낮아지고 수질이 나빠지면서 그 개체수는 급속히 증가하여 chl-a의 농도도 급격히 증가하였다. 그러나 흙냄새와 곰팡이 냄새를 유발하는 2-MIB와 geosmin의 경우 주로 남조류 그중에서도 *Anabaena sp.*, *Oscillatoria sp.*, 에서 발생하는 냄새인 관계로 높은 chl-a 농도에도 불구하고 거의 검출되지 않았다.

남조류가 geosmin이나 2-MIB를 생성하는 능력은 형질변이체(strain) 특성에 따라 변하는 것으로 알려져 있다. 현재까지 동일한 종임에도 불구하고 형질변이 특성에 따라 냄새유발 능력이 다르다는 연구결과가 수없이 보고되었지만 아직까지 그 원인은 정확히 규명되지 않았다. 다만 남조류 종의 형질변이 특성에 따라 냄새유발 능력에 차이가 있다는 사실은 그동안 개개 종들과 냄새에 관한 연구결과가 일치하지 않는다는 점을 설명해 주는 계기가 되고 있다 (Mallevale et al., 1987).

본 연구의 조사기간(8월~12월) 동안 chl-a, 2-MIB, geosmin의 농도와 조류개체수를 비교하여 Fig. 4.6에 나타내었다. Chl-a 농도와 조류 개체수는 상관성이 매우 높게 나타났으나, 조류 우점종이 *Microcystis*에서 *Melosira*와 *Stephanodiscus*로 변환되면서 8월을 제외하고는 냄새 유발물질(2-MIB, geosmin)의 농도와는 상관성이 없는 것으로 나타났다.

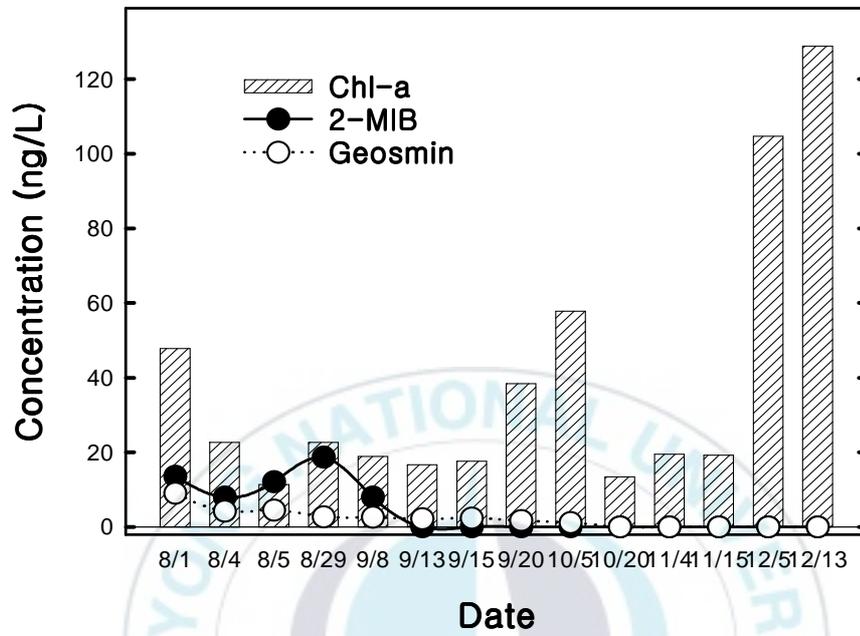


Fig. 4.6. The variations of 2-MIB, geosmin and chl-a in the raw water from the lower Nakdong River.

4.2 냄새 유발물질의 제어

수돗물 중에 존재하는 냄새 유발물질들은 인체에 직접적인 위해성을 나타내지는 않으나 수돗물 불신의 원인이 되고 있으므로 국내 뿐 아니라 미국 등 선진국에서도 정수처리 공정에서 냄새 유발물질 제거에 많은 투자와 관심을 기울이고 있다 (Suffet et al., 1995). 그러나 응집, 침전 및 여과와 같은 재래식(conventional) 정수처리 공정에서는 제거효과가 아주 낮은 것으로 알려져 있다 (Lalezary et al., 1986). 따라서 최근에는 난분해성 물질에 대한 산화효율을 높이기 위해 고도 산화공정(Advanced Oxidation Process: AOP)의 일환으로 오존/과산화수소(O_3/H_2O_2 : peroxone process)를 병행하여 사용하고 있다 (Suh and Mohseni, 2004). O_3/H_2O_2 공정은 H_2O_2 의 짝염기(conjugate base)인 HO_2^- 가 오존을 분해하는 개시제(initiator)로 작용하여 수산화기(OH \cdot) 보다 빠르게 오존을 분해하여, 오존 보다 월등한 산화력을 지닌 OH 라디칼을 생성 (Langlais and Brink, 1991)함으로써 오존 단독공정 보다 많은 OH 라디칼을 생성시킬 수 있다는 장점이 있으며, 생성된 OH 라디칼은 모든 유기물질들과 아주 빠른 시간 내에 비 선택적으로 반응한다고 알려져 있다 (Gulyas et al., 1995). 따라서 본 연구에서는 정수장 실제 공정에서 유기물 산화 및 병원성미생물 소독의 목적으로 가장 많이 사용되고 있는 염소(Cl_2), 오존(O_3)과 같은 기본적인 산화제뿐 아니라 오존/과산화수소(O_3/H_2O_2)를 함께 사용하여 주입농도별 냄새 유발물질의 산화 정도를 비교·평가하였다. 그리고 냄새 유발물질 처리를 위하여 가장 보편적으로 사용되고 있는 분말활성탄을 이용하여 물질별로 각각의 흡착능을 조사하고 이때 염소나 응집제가 활성탄과 함께 존재할 경우 활성탄의 흡착능에 어떠한 영향을 미치는지 알아보았다. 또한 재래식 정수처리 공정의 한계를 극복하기 위하여 최근 국내에서도 입상활성탄 공정이 많이 사용되고 있는데, 본 연구에서는 실제 부산시 정수장에서 사용하고 있는 세가지 종류의 활성탄 즉, 석탄계(F-400, Calgon), 야자계(SLS-100, Samchully), 목탄계(Picabiol, Pica) 재질의 활성탄을 이용하여 연속칼럼 흡착실험을 통한 활성탄 종류별 흡착·과과 특성을 비교, 평가 하였으며, 또한 활성탄을 수년간 사용하여 흡착능이 거의 소진된 3.1년 사용탄과 5.9년 사용탄을 이용하여 활성탄 사용연수별 흡착·과과 특성을 함께 비교, 평가하였다.

4.2.1. 산화

4.2.1.1 염소를 이용한 냄새 유발물질의 제어

낙동강 원수에 염소를 0.5~2.0 mg/L 범위까지 단계적으로 주입 하여 냄새 유발물질 5종의 염소산화(Cl_2 oxidation)에 의한 제어실험 결과를 Table 4.4와 Fig. 4.7에 나타내었다. Fig. 4.7에서와 같이 2 mg/L의 염소 주입 농도에서도 각각의 냄새 유발물질 제거효율이 20% 이하로 아주 낮게 나타났다. Table 4.4에 나타낸 30분 동안의 단순 stripping에 의한 각 물질별 제거율을 살펴보면 TCA의 경우는 stripping에 의해서도 50% 이상 제거되는 것으로 나타났으나, 나머지 4종은 stripping 의한 제거율이 9~13% 정도로 아주 낮게 나타났다. 이는 Table 2.16에 나타내었듯이 TCA의 헨리상수가 $2.8 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{atm}/\text{mole}$ 로서 geosmin, 2-MIB, IPMP, IBMP보다 약 7~10배 정도 높아 휘발성이 크며, 이에 따라 stripping에 의한 제거가 용이하기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 염소 주입 농도별 냄새 유발물질의 제거 실험에 있어서 단순 stripping에 의한 제거율 9~13% 정도를 감안하면, 순수한 염소 산화에 의한 제거효율은 10% 이하로 아주 낮은 것으로 조사되었다. 그러므로 냄새 유발물질의 제거를 위하여 고농도로 염소를 주입하는 것은 냄새 유발물질의 제거효과는 아주 낮은 반면 오히려 염소 소독부산물을 생성하거나 조류의 세포내 물질을 누출 시킬 수 있으므로 그 사용은 제한적으로 이루어져야 될 것으로 판단된다.

Table 4.4 Removal of odorous compounds with different Cl₂ dosage

Cl ₂ Dosage (mg/L)	Concentration (ng/L)				
	Geosmin	2-MIB	IPMP	IBMP	TCA
0	104.2	100.6	99.5	104.9	97.6
0.5	95.2	96.7	95.9	101.7	89.4
1.0	95.4	95.8	91.1	104.1	84.7
2.0	85.2	89.1	89.3	104.9	83.9
30min Stripping	90.1	94.7	86.6	95.3	29.0

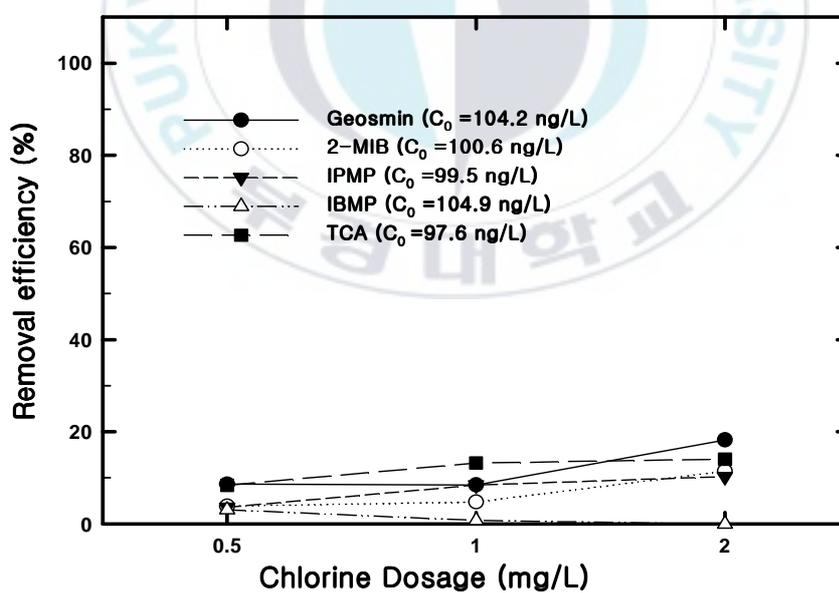
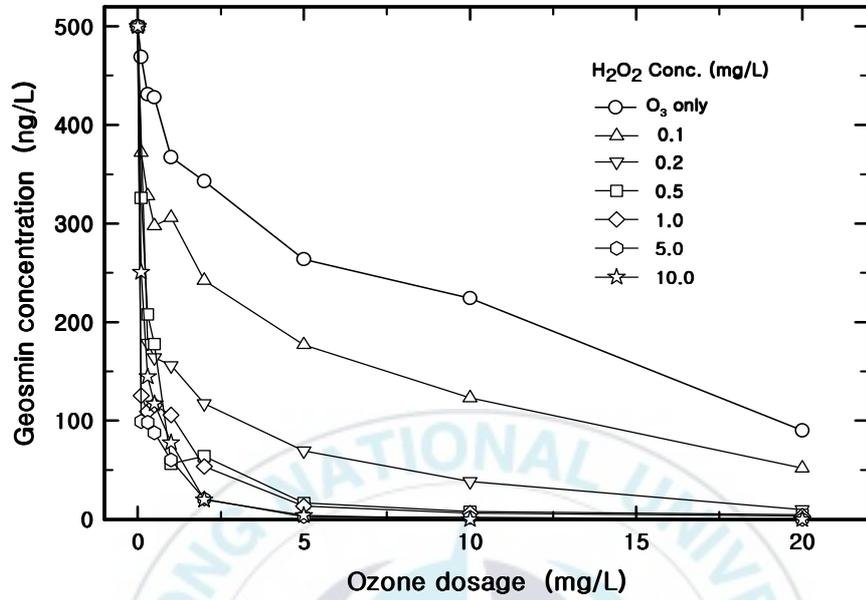


Fig. 4.7. Removal efficiency of odorous compounds with different Cl₂ dosage.

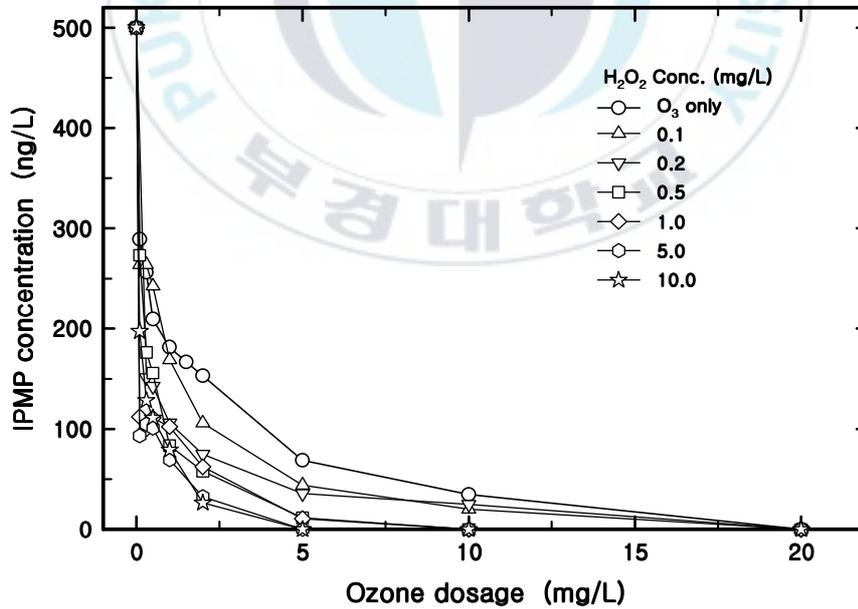
4.2.1.2 오존과 과산화수소를 이용한 냄새 유발물질의 제어

오존(O_3)과 과산화수소(H_2O_2) 주입농도에 따른 급속 모래여과 처리수 중의 냄새 유발물질 제거특성을 Fig. 4.8과 Fig. 4.9에 나타내었다. 우선 Fig. 4.8 (a)와 Fig. 4.8 (b)에 나타낸 오존과 과산화수소 주입농도에 따른 급속 모래여과 처리수 중의 geosmin과 IPMP의 제거특성을 보면, 초기 농도 500 ng/L에서 오존만 5 mg/L 투입한 경우 geosmin은 47%, IPMP는 86% 정도의 제거율을 나타내었다. 그리고 20 mg/L까지 오존을 주입한 경우 geosmin은 82%, IPMP는 100%의 제거율을 나타내었으며, geosmin보다는 IPMP의 산화능이 전반적으로 크게 나타났다. 또한, 오존과 과산화수소를 함께 주입한 경우에 과산화수소의 주입농도가 증가할수록 geosmin과 IPMP 제거율도 함께 증가하였는데, 오존 주입농도 5 mg/L에서 과산화수소 주입농도가 0.1, 0.5, 5 mg/L로 증가할수록 geosmin의 제거율은 각각 66%, 97%, 100%로 증가하였고, IPMP의 제거율도 88%, 98%, 100%로 증가하였다. 오존 5 mg/L와 과산화수소 0.5 mg/L를 함께 주입해 준 경우 오존 단독으로 20 mg/L 주입해 주었을 때보다 geosmin의 제거율은 오히려 높았고 IPMP의 경우는 비슷하였다.

이와 같이 오존/과산화수소 공정에서 오존 단독공정 보다 냄새 유발물질에 대한 산화능이 높게 나타나 적은 양의 오존 주입으로도 높은 제거효과를 얻을 수 있었는데 이는 수중에서 과산화수소와 오존이 반응하여 오존 보다 더욱 강력한 산화제인 OH 라디칼을 생성하기 때문이다. 냄새 유발물질에 따라서 오존과 생성된 OH 라디칼에 의한 산화율이 다르게 나타나는 이유는 실험에 사용된 냄새 유발물질들의 화학적인 구조 차이에서 기인된 것으로 판단되며, Ho (2004)등의 연구에서도 냄새 유발 물질들의 오존 산화시 화학적인 구조 차이에 따라 산화효율의 차이가 발생하였다고 보고하였다. Fig. 4.9에는 실제 부산시 정수장에서 평균적으로 투입하고 있는 오존 농도인 2 mg/L 이하의 오존 주입 농도에서 과산화수소 투입농도에 따른 급속 모래여과 처리수(초기농도: 500 ng/L) 중의 geosmin과 IPMP 제거특성을 나타내었다.

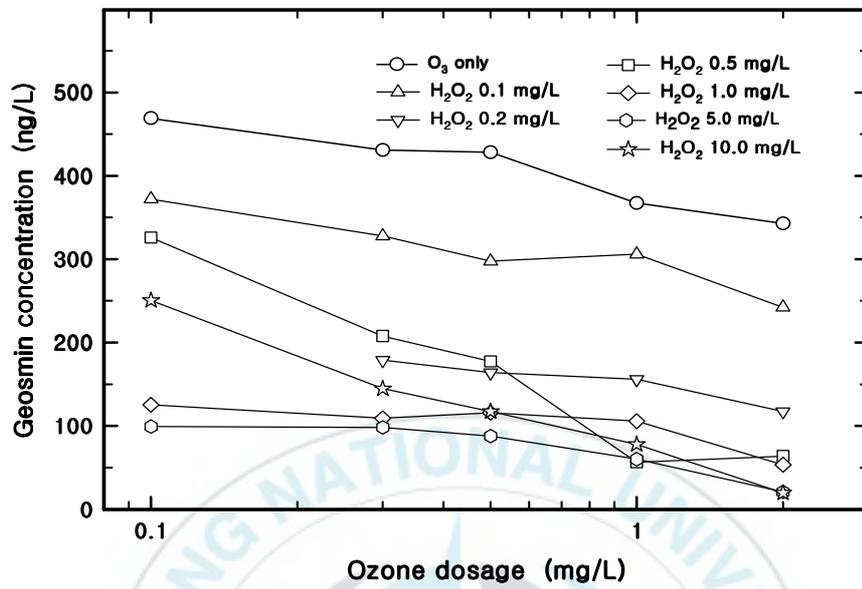


(a) Geosmin

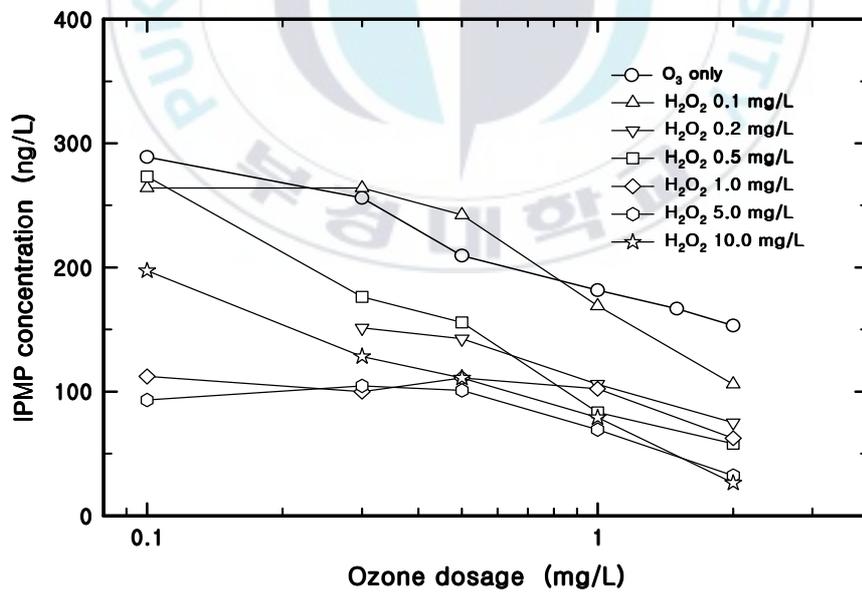


(b) IPMP

Fig. 4.8. Effect of O₃ and H₂O₂ concentration on the removal of geosmin and IPMP in the sand filtered water.



(a) Geosmin



(b) IPMP

Fig. 4.9. Effect of low O₃ and H₂O₂ concentration on the removal of geosmin and IPMP in the sand filtered water.

먼저 오존만 주입한 경우를 보면 geosmin과 IPMP 각각 오존 0.1 mg/L 주입시 6%와 42.2% 정도의 제거율을 보였고, 2 mg/L의 오존 주입농도에서는 31%와 69% 정도의 제거율을 나타내었다. 그러나 과산화수소 0.1 mg/L와 오존 0.1 mg/L를 함께 주입해준 경우 각각 26%와 47% 정도의 제거율을 보였고, 과산화수소 0.1 mg/L와 오존 2 mg/L를 함께 주입해 준 경우에는 52%와 79%의 제거율을 각각 나타내 오존 단독 공정에 비해 제거율이 월등히 증가하였다. 또한 2 mg/L의 오존주입 농도에서 과산화수소 주입농도가 1 mg/L, 5 mg/L로 증가할수록 geosmin의 제거율은 89%와 96%로 증가하였고, IPMP의 제거율은 88%와 94%로 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 일정한 오존 주입 농도에서 과산화수소의 주입량이 증가할수록 냄새 유발물질의 산화효율도 급격히 증가하였다. 그러나 과산화수소를 일정 농도 이상으로 주입해 주게 되면 제거율의 변화가 거의 없었다.

낙동강 수계 매리원수에 geosmin 표준용액을 spiking하여 초기 농도가 500 ng/L가 되게 희석한 다음 오존과 과산화수소 주입농도에 따른 geosmin의 제거특성 실험을 실시하고 그 결과를 Fig. 4.10에 나타내었다. 앞의 Fig. 4.8 (a)의 급속 모래여과 처리수중의 오존과 과산화수소 주입농도별 제거특성과 아주 유사한 경향을 보이고는 있으나 제거율은 많이 낮아진 것을 볼 수 있었다. 여과수의 경우 오존만 주입해 주었을때 오존 5 mg/L 투입시 47% 정도의 제거율을 나타내었으나, 원수 중에 함유된 geosmin은 35% 정도의 제거율을 나타내어 12% 정도 제거율이 낮아졌다. 그리고 20 mg/L의 오존을 주입한 경우 여과수와 원수에서의 제거율이 각각 82%와 55%로 나타나 27% 정도의 제거율 차이를 보였다. 또한 과산화수소와 오존을 함께 주입한 경우도 과산화수소의 주입농도가 증가할수록 제거율은 상승하지만 여과수의 경우보다 전체적으로 낮은 제거율을 보였다. 이것은 낙동강 원수와 급속 모래여과 처리수 중에 함유된 오존 소비물질(scavenger)들과 오존의 산화효율을 방해하는 물질들의 함량 차이에서 기인된 것으로서, 생성된 OH 라디칼과 오존이 냄새 유발물질 산화와 함께 오존 소비물질들의 산화에도 소모되었기 때문인 것으로 판단된다. Masten (1996)등은 수중의 탄산염(carbonate)과 중탄산염(bicarbonate) 같은 알칼리도 유발물질들이 OH 라디칼의 scavenger로 작용한다고 보고하였는데 본 실험에 사용된 급속 모래여과 처리수와 매리원수의 알칼리도 농도도 각각 35 mg/L와 58 mg/L로 많은 차이를 보였으며 DOC 농도 또한 매리원수가 3.2 mg/L, 급속 모래여과 처리수가 1.5 mg/L로 2배 이상의 차이가 났다. 따라서 이러한 이유로 급속 모래여과 처리수보다 원수에 함유된 냄새 유발물질의 처리 효율이 12~27% 정도 낮아진 것으로 판단된다.

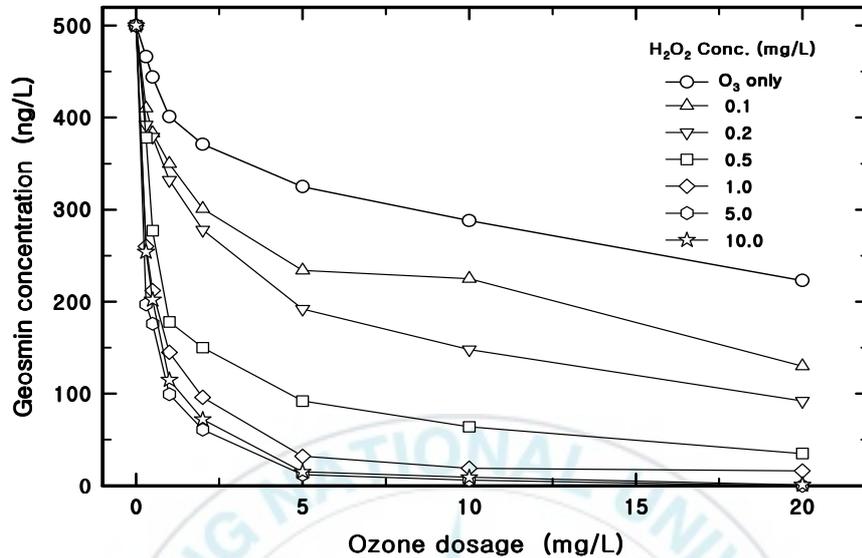
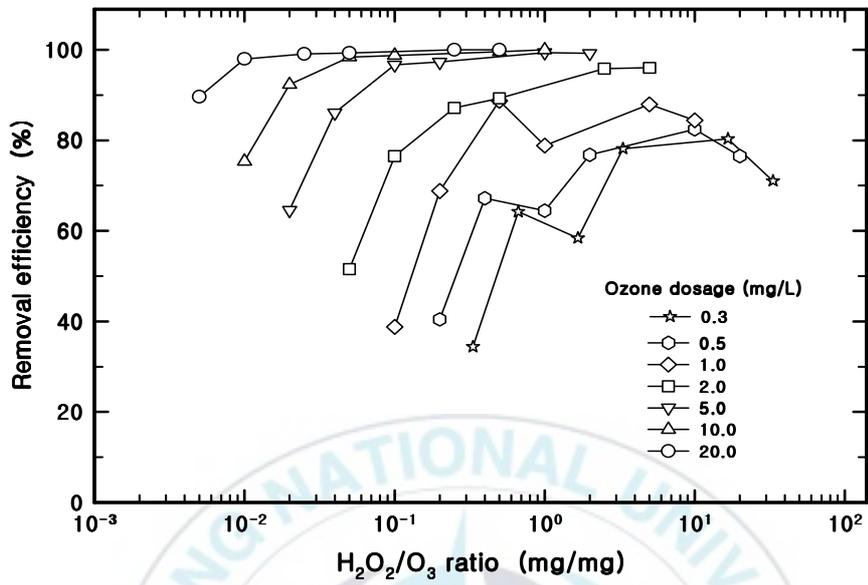
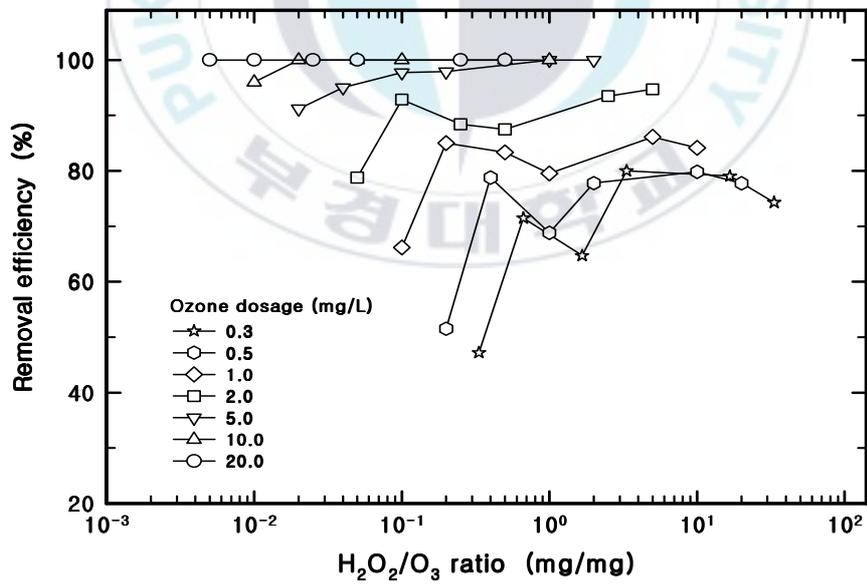


Fig. 4.10. Effect of O₃ and H₂O₂ concentration on the removal of geosmin in the raw water.

오존 대비 과산화수소 주입 비율(H₂O₂/O₃)에 따른 급속 모래여과 처리수 중의 geosmin과 IPMP에 대한 제거율 변화를 Fig. 4.11에 나타내었다. Geosmin과 IPMP 모두 고농도의 오존 주입 농도에서는 오존 대비 과산화수소의 주입 비율(H₂O₂/O₃)에 상관없이 제거율이 높게 나타났으나, 오존 주입 농도가 낮아지면서 H₂O₂/O₃ 비율이 적정수준 이상으로 높아지면서 geosmin과 IPMP의 제거율이 오히려 낮아지는 경향을 나타내었다. 즉 오존 주입농도가 1 mg/L 이하일 경우 오존대비 과산화수소 주입 비율(H₂O₂/O₃)이 1 이상이 되면 오히려 geosmin과 IPMP의 제거율이 감소하였다. 이러한 현상은 수중에서 반응하지 않고 잔존하는 과산화수소의 양이 주입된 오존 양에 비해 일정 비율 이상이 되면 오히려 냄새 유발물질들에 대한 산화능을 감소시키는 방해 물질로 작용하기 때문이다. Beltran (1994)등은 고농도의 과산화수소 주입은 생성된 OH 라디칼과 잔존하는 과산화수소가 반응하여 OH 라디칼을 소모시켜 오히려 산화 반응에 악영향을 미친다고 보고하였으며, Ledakowicz (1999)와 Gonera (2004)등도 OH 라디칼과 잔존하는 과산화수소와의 반응 메카니즘은 아직 정확하게 규명되지 않았지만 오존/과산화수소 공정에서 최적의 주입량 이상의 과산화수소 투입은 오히려 오염물질에 대한 산화능을 저하시킨다고 보고하고 있다 (Gogate and Pandit, 2004).



(a) Geosmin



(b) IPMP

Fig. 4.11. Variations of removal efficiency of geosmin and IPMP with different H_2O_2/O_3 ratio in the sand filtered water.

Fig. 4.11에 나타난 바와 같이 급속 모래여과 처리수 중에 함유된 냄새 유발 물질 제거를 위한 오존 대비 과산화수소의 적정 주입 비율(H_2O_2/O_3)은 실제 정수장에서 사용하고 있는 후오존 주입농도 1~2 mg/L를 고려할때 geosmin의 경우 0.5~1.0 IPMP의 경우 0.2~1.0 정도의 범위가 적정한 것으로 나타났다. Fig. 4.12에는 오존 대비 과산화수소의 주입 비율(H_2O_2/O_3)에 따른 원수중의 geosmin에 대한 제거율 변화를 나타내었다. Fig. 4.11의 급속모래여과 처리수중의 geosmin 제거와 전체적인 경향은 비슷하였으나 원수의 경우 모래 여과수에 비해 오존이나 OH 라디칼을 소비하는 다른 유기물질들이 더 많이 함유되어 있기 원수중이 geosmin제거를 위한 H_2O_2/O_3 의 적정 비율은 2~3배 증가 하였다. 따라서 Fig. 4.12에 나타난 바와 같이 원수 중에 함유된 geosmin 제거를 위한 적정 H_2O_2/O_3 비율은 오존 주입농도 1~2 mg/L 범위에서 1~3 정도로 광범위하게 나타났다.

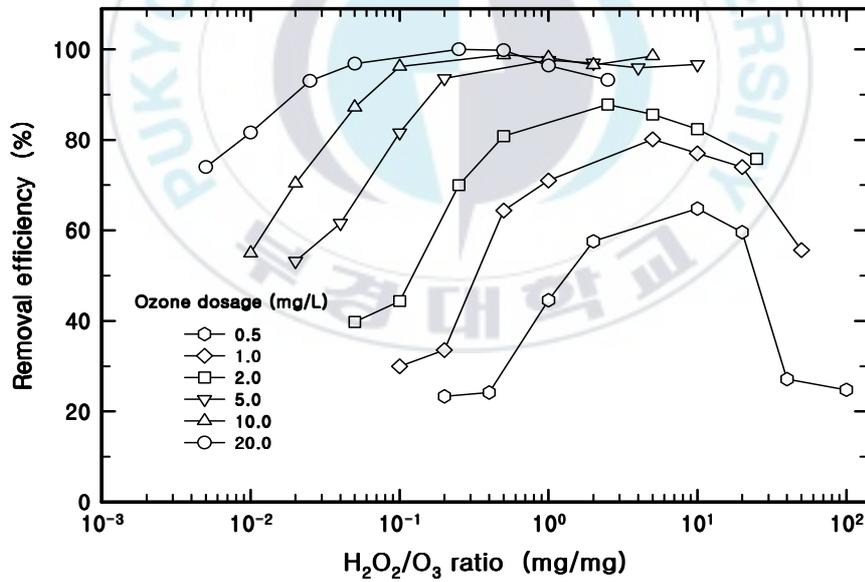


Fig. 4.12. Variations of removal efficiency of geosmin with different H_2O_2/O_3 ratio in the raw water.

이와같이 실험에 사용된 시료수의 성상에 따라 냄새 유발물질 제거를 위한 오존 대비 과산화수소의 적정 주입 비율이 다르게 나타났는데, Suh and Mohseni (2004)의 연구와 Adam (1994)등의 연구에서는 오존/과산화수소(O_3/H_2O_2) 공정에서 1,4-dioxane 제거를 위한 최적의 H_2O_2/O_3 비율이 각각 0.4~0.45와 1.0으로 보고하고 있으며, Kim (2006)등의 연구에서는 1~2 mg/L의 오존 주입으로 1,4-dioxane 제거를 위한 최적의 오존 대비 과산화수소의 주입 비율이 0.5~1.7 범위라고 보고하고 있어 1,4-dioxane의 경우에도 실험에 사용된 원수의 성상에 따라 최적의 H_2O_2/O_3 비율에 많은 차이를 보이는 것으로 나타났다.

급속 모래여과 처리수 중에 함유된 2-MIB, IBMP, TCA의 오존과 과산화수소 주입 농도별 제거경향을 Fig. 4.13에 나타내었다. Fig. 4.8에 나타낸 geosmin이나 IPMP와 마찬가지로 과산화수소의 주입농도가 증가할수록 2-MIB, IBMP, TCA의 제거율이 급격히 증가하였으나 과산화수소를 일정농도 이상으로 주입하게 되면 냄새 유발물질들의 제거율 변화는 큰 차이를 보이지 않았다. IBMP의 경우 오존 주입농도 0.5~2.0 mg/L에서 제거율이 43%~60%로 나타나 IPMP와 제거율이 비슷하였으며, 동일 조건에서 2-MIB와 TCA의 제거율은 14%~43% 정도로 나타나 geosmin과 비슷한 제거율을 보였다. 그리고 오존과 과산화수소를 함께 주입한 경우 오존과 과산화수소 주입농도에 비례하여 냄새 유발물질에 대한 제거율도 함께 증가하였으나, 과산화수소 주입농도가 0.5~1.0 mg/L 이상으로 높아지면서 제거율이 더 이상 높아지지 않고 거의 일정한 수준을 유지하였다. 상수원수에서 가장 빈번히 발생하는 것으로 알려진 geosmin과 2-MIB에 대하여 정수장의 실제 오존 주입 농도 범위인 0.5, 1.0, 2.0 mg/L의 농도에서 과산화수소 주입농도별 제거경향을 살펴보면 오존 단독공정의 경우 0.5~2.0 mg/L의 오존 주입으로 여과수중의 geosmin과 2-MIB의 제거율이 각각 16%~31%, 27%~36% 정도로 나타났으나, 오존/과산화수소(O_3/H_2O_2) 병행 공정의 경우에는 과산화수소의 주입 농도가 증가할수록 오존 단독공정에 비해 전체적으로 제거율이 현저히 높아졌다. 그러나 scavenging에 의해 과산화수소 주입 농도를 0.5~1.0 mg/L 이상으로 증가시켰을 경우에는 제거율이 더 이상 크게 높아지지 않고 일정 수준을 유지하였다.

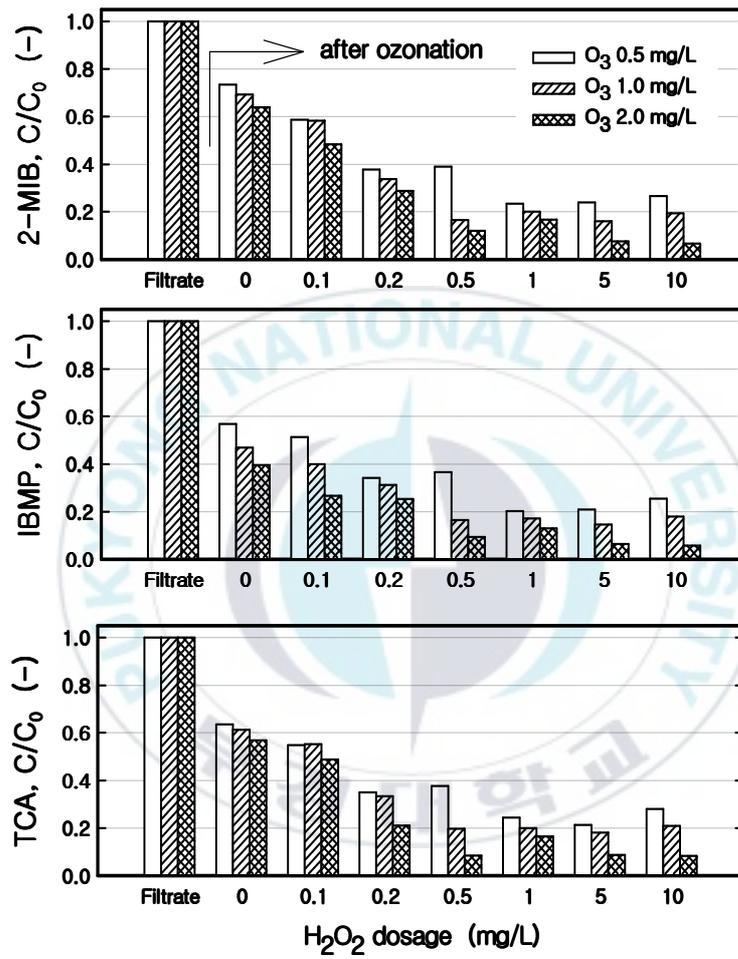


Fig. 4.13. Effect of O_3 concentration on the removal of 2-MIB, IBMP, and TCA with different H_2O_2 concentration in the sand filtered water.

오존처리에 의하여 수중의 천연유기물질중 생물분해가 어려운 유기물질(refractory organic matter: ROM)이 생물분해가 가능한 유기물질(biodegradable organic matter: BOM)로 전화되는 것은 여러 연구자들에 의해 보고되었다 (Van der Kooij et al., 1982; Werner and Hambsch, 1986; Servais et al., 1987). 이러한 오존처리 공정은 생물활성탄(GAC) 공정의 전처리 공정으로 사용되어 입상활성탄의 운영기간을 증가시키게 된다. 따라서 본 연구에서는 오존과 과산화수소를 함께 사용하였을 때 생물활성탄 공정의 전처리 공정으로서의 가능성을 평가하기 위하여 과산화수소 투입농도별 BDOC 생성능을 조사하였다 (Fig. 4.14). 급속 모래여과 처리수에 함유된 BDOC의 농도는 0.13 mg/L로 DOC 농도 1.55 mg/L의 8% 정도로 나타났다. Fig. 4.14에서 볼 수 있듯이 오존처리를 한 경우 BDOC/DOC 비율이 0.1~0.25로 오존처리 전 급속 모래여과 처리수의 0.08 보다 증가하였다. 또한, 오존과 과산화수소를 함께 주입한 경우는 오존만 주입한 경우 보다 추가적으로 BDOC/DOC 비율이 0.9 정도 증가하여 0.34까지 상승하였다. 이는 급속 모래여과 처리수 중에 함유되어 DOC를 구성하는 물질들중 오존에 의해서는 그 구조가 변형되지 않는 난분해성(non-biodegradable) 물질들이 오존/과산화수소 공정에서 생성된 OH 라디칼에 의해 탄소 연결고리의 파괴로 인한 친수성화와 저분자화 같은 구조적 변형이 일어나 생분해 가능한(biodegradable) 물질로 전환된 것으로 판단된다.

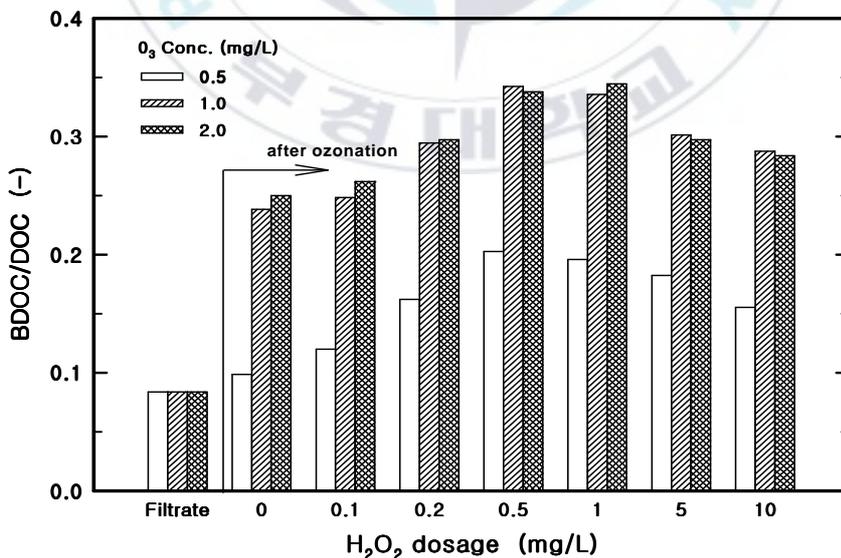


Fig. 4.14. Effect of O₃ concentration on the formation of BDOC with different H₂O₂ concentration in the sand filtered water.

4.2.1.3 오존과 과산화수소를 이용한 *geosmin*과 2-MIB의 산화 동력학 평가

낙동강 원수와 급속 모래여과 처리수중의 오존과 과산화수소의 접촉시간별 *geosmin* 제거경향을 Fig. 4.15에 나타내었다. 이때의 DOC 농도는 각각 원수 3.2 mg/L, 모래 여과수 1.5 mg/L 였으며, 냄새 유발물질은 각각의 시료수에 표준물질을 spiking하여 500 ng/L가 되게 희석하여 사용하였다. 급속 모래여과 처리수 중에 함유된 *geosmin*에 대해 오존 단독으로 처리한 경우를 Fig. 4.15 (a)에, 오존과 과산화수소 5 mg/L를 함께 처리한 경우를 Fig. 4.15 (b)에 나타내었다. Fig. 4.15 (a)와 (b)에서 볼 수 있듯이 오존 단독공정에 비하여 오존과 과산화수소 5 mg/L를 함께 처리한 경우 *geosmin* 제거율이 월등히 증가하였다. 오존 단독으로 5 mg/L를 주입한 후 5분, 10분, 15분 및 20분동안 반응시킨 결과 *geosmin* 제거율이 26%, 37%, 45% 및 47%로 나타났으나, 오존과 과산화수소를 함께 주입한 경우에는 제거율이 64%, 82%, 92% 및 99%로 나타나 오존 단독공정에 비하여 평균 제거효율이 2배 이상 높게 나타났다. 그리고 오존 단독으로 2 mg/L 주입하고 20분 동안 반응시킨 후의 *geosmin* 제거율과 오존 2 mg/L와 과산화수소 5 mg/L를 함께 주입한 후 2분 동안 반응시킨 후의 *geosmin* 제거효율이 30% 정도로 거의 유사하게 나타났다. 따라서 오존/과산화수소(O_3/H_2O_2) AOP 공정을 이용할 경우 오존 단독 공정에 비해 냄새 유발물질의 제거가 월등하게 빨리 진행되는 것으로 조사되었다. Fig. 4.15 (c)에 오존과 과산화수소 5 mg/L를 함께 주입하였을 때 오존 주입농도에 따른 원수의 *geosmin* 제거경향을 나타내었다. Fig. 4.15 (b)의 여과수중의 *geosmin* 제거경향과 비교해 볼 때 오존과 과산화수소의 주입 비가 동일하더라도 DOC 농도가 2배 이상 높은 원수에서의 제거율이 평균 2.5배 정도 낮게 나타났다. 이는 오존과 과산화수소가 냄새 유발물질외의 다른 오존 소비물질들의 산화에도 소비되었기 때문인 것으로 판단된다 (Masten, 1996). 오존과 과산화수소의 주입농도를 5 mg/L로 일정하게 유지하였을 때 반응시간별 *geosmin*의 제거율을 살펴보면, 접촉시간 5분, 10분, 15분 및 20분에서 여과수의 제거율은 64%, 82%, 92% 및 99%로 나타난 반면 원수의 제거율은 25%, 30%, 33% 및 35%로 나타나 수중에 함유된 유기물질이나 무기물질의 함량에 따라 산화효율에 많은 차이를 보이는 것으로 나타났다. 오존 2 mg/L와 과산화수소 5 mg/L를 함께 사용하여 급속 모래여과 처리수에 함유된 *geosmin*을 50% 제거하기 위해서는 3분 정도만 반응시켜 주면 되지만, 동일한 조건으로 원수중에 함유된 *geosmin*을 50% 제거하기 위해서는 8분정도가 소요되는 것으로 나타나 3배정도 많은 시간이 소요되는 것으로 조사되었다.

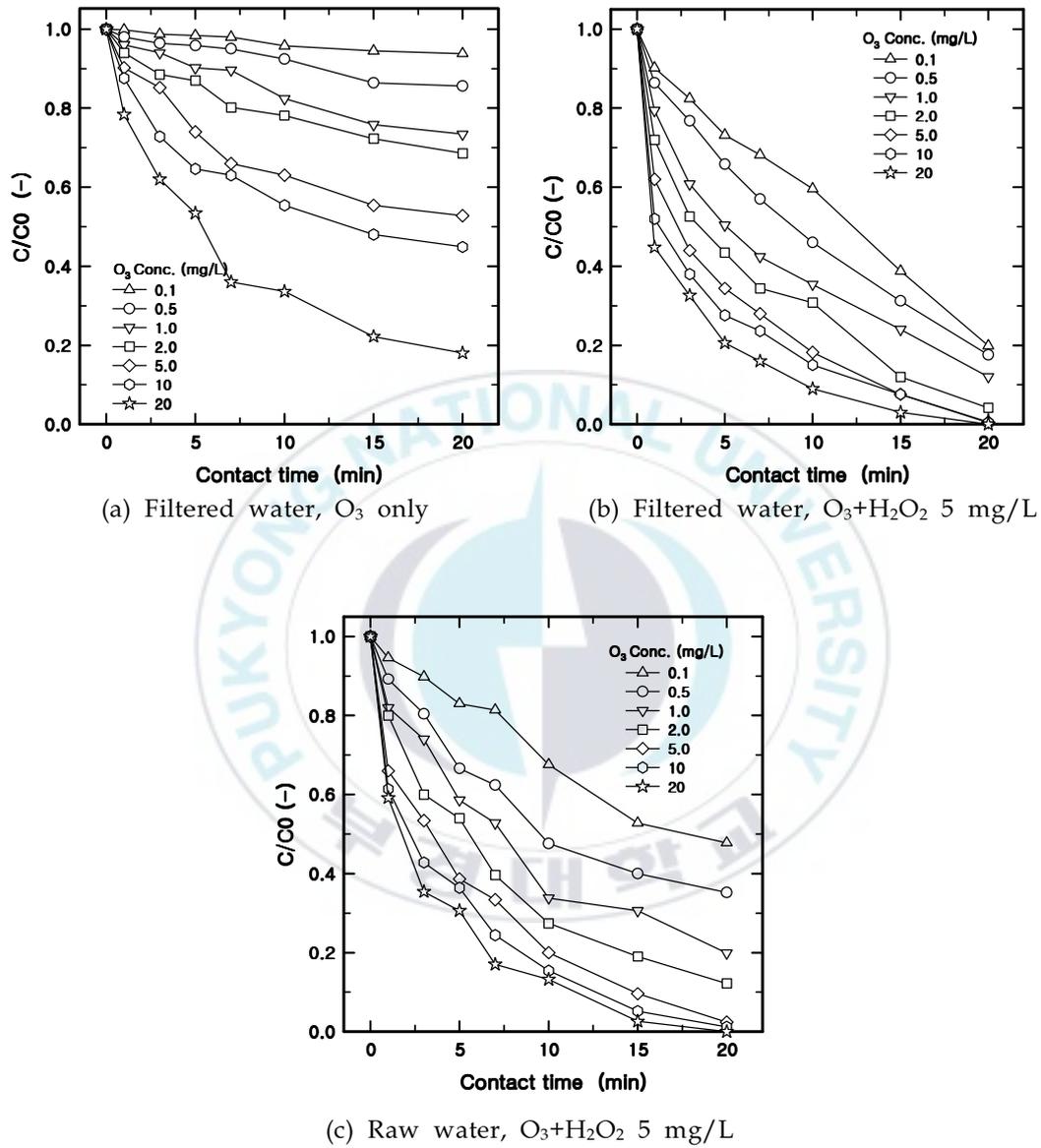


Fig. 4.15. Effect of O_3 and H_2O_2 concentration on the removal of geosmin in the sand filtered water and raw water.

Fig. 4.16에 오존과 과산화수소의 주입농도별 급속 모래여과 처리수중의 2-MIB 제거 경향을 접촉시간별로 나타내었다. 급속 모래여과 처리수 중에 함유된 2-MIB에 대해 오존 단독으로 처리한 경우를 Fig. 4.16 (a)에, 오존과 과산화수소 5 mg/L를 함께 처리한 경우를 Fig. 4.16 (b)에 나타내었다. Fig. 4.15 (a)와 (b)에서 살펴본 geosmin의 경우와 같이 오존 단독공정에 비하여 오존과 과산화수소 5 mg/L를 함께 처리한 경우 2-MIB 제거율이 월등히 증가하였다. 오존 단독으로 5 mg/L를 투입한 후 5분, 10분, 15분 및 20분 동안 반응시킨 결과 2-MIB 제거율이 26%, 39%, 44% 및 50%로 나타났으나, 오존과 과산화수소 5 mg/L를 함께 주입한 경우에는 제거율이 66%, 82%, 97% 및 99%로 나타나 오존 단독공정에 비하여 제거효율이 2배 이상 높게 나타났다.

또한, Fig. 4.15와 Fig. 4.16에 나타낸 오존과 과산화수소 주입농도에 따른 여과수 중의 geosmin과 2-MIB의 제거특성을 살펴보면 2-MIB 보다 geosmin이 오존 및 오존/과산화수소 공정에서 제거가 용이한 것으로 나타났다. 이처럼 오존 및 오존/과산화수소 공정에서 2-MIB와 geosmin의 산화 제거율이 다르게 나타나는 이유는 이들 물질들의 화학적인 구조 차이에서 기인된 것으로, Ho (2004) 등의 연구에서도 geosmin과 2-MIB의 오존 산화시 이들 물질들의 화학적인 구조 차이에 따라 산화효율에 차이가 발생하였으며 이를 입체 장애효과(steric hindrance)라고 보고하였다.

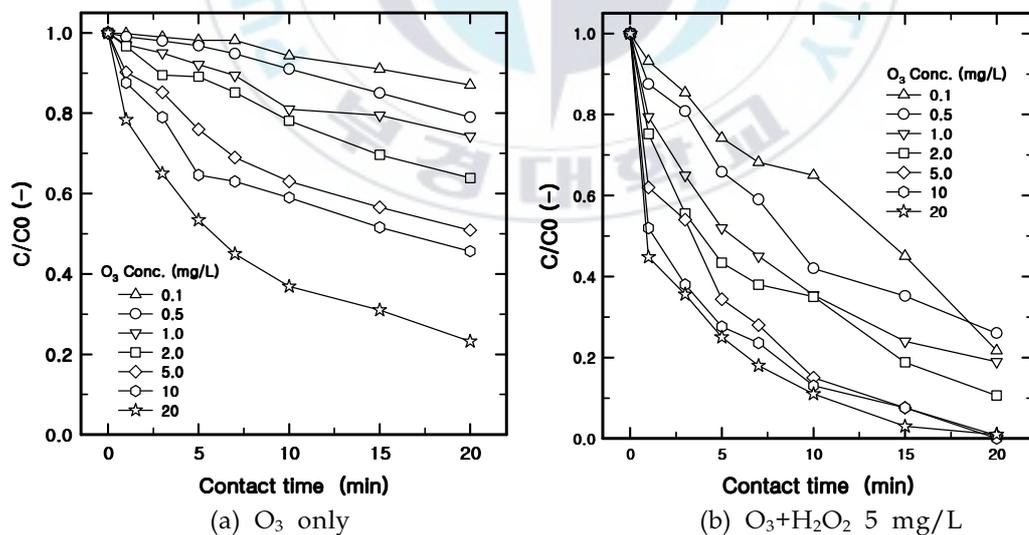


Fig. 4.16. Effect of O₃ and H₂O₂ concentration on the removal of 2-MIB in the sand filtered water.

Glaze (1990) 등의 연구보고에 의하면 Fig. 4.17과 같은 속도 모델식에서 $\ln(C/C_0)$ vs. time이 직선식으로 나타날 경우 Pseudo-first order rate로 표현 가능하다고 하였다. 따라서 본 연구의 실험결과에서 구한 제거효율을 이용하여 각 반응에서의 반응 속도상수를 식 (4-1)로 구하였다.

$$C/C_0 = \exp(-k \cdot t) \quad \text{-----} \quad (4-1)$$

여기서 절편값은 C(반응시간 후 농도)와 C_0 (초기농도)가 같을 때($C=C_0$)의 값이므로 1이며, k 는 속도상수, t 는 반응시간이다. 식 (4-1)을 이용하여 여러 실험조건에서 나온 결과를 회귀분석하여 속도상수 k 를 구하였다.

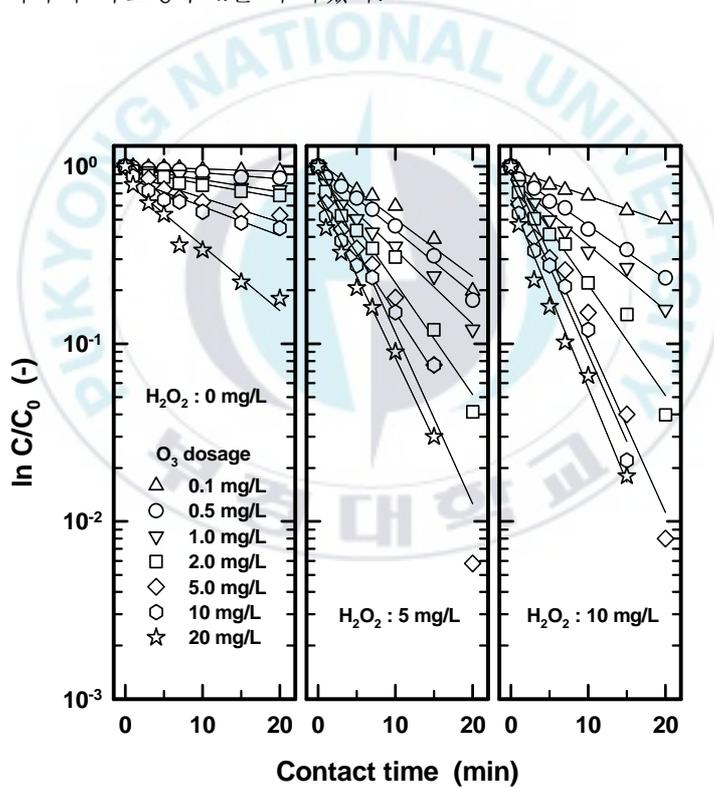


Fig. 4.17. Pseudo-first order reaction plot of geosmin for various O_3 and H_2O_2 dosage in the sand filtered water.

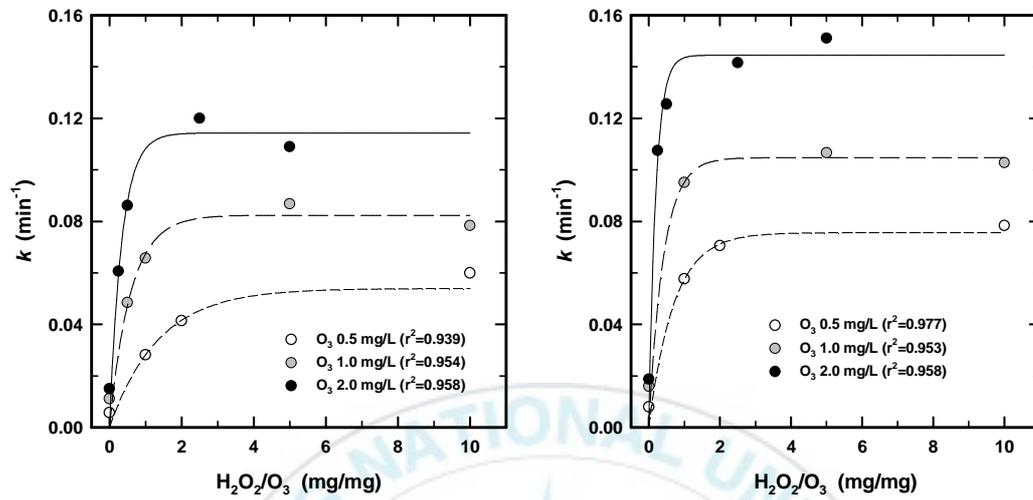
식 (4-1)을 이용하여 원수와 여과수에 함유된 geosmin과 여과수에 함유된 2-MIB에 대해 오존 주입농도 0.5~2.0 mg/L 범위에서 오존 대비 과산화수소 주입 비율 (H_2O_2/O_3)에 따른 각각의 반응 속도상수 k 를 Fig. 4.18에 나타내었다. 이때의 geosmin과 2-MIB의 초기 농도는 500 ng/L 였다. Fig. 4.18 (a)~(c)에서 볼 수 있듯이 오존 주입량이 증가할수록, 그리고 오존 대비 과산화수소의 주입 비율이 증가할수록 반응 속도상수 k 가 급격히 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 오존대비 과산화수소의 주입 비율이 적정 수준 이상으로 높아지면서 반응 속도상수 k 는 더 이상 증가하지 않는 것으로 나타났다. 따라서 오존 주입농도 0.5~2.0 mg/L 범위에서 오존 대비 과산화수소 주입 비율의 한계점은 1~2 사이인 것으로 나타났다.

Fig. 4.19에 오존 주입 농도가 0.5, 1.0, 2.0 mg/L일 때 급속 모래 여과 처리수와 원수에서의 H_2O_2/O_3 비율에 따른 geosmin과 2-MIB에 대한 반응 속도상수 변화를 나타내었다. 오존의 주입농도가 높을수록 반응 속도 상수 k 값이 높게 나타나, 오존 주입 농도가 1.0 mg/L 일때의 k 값이 오존 주입 농도 0.5 mg/L 일때 보다 평균 1.5배 정도 높은 것으로 나타났다. 이와 같이 오존 대비 과산화수소의 주입 비율 2 이하의 범위에서는 H_2O_2/O_3 의 비율이 증가할수록 반응속도 상수도 증가하였으며, 급속 모래 여과 처리수에서 보다는 오존과 OH 라디칼 소비물질이 많이 존재하는 원수에서의 반응속도 상수가 더 낮은 것으로 나타났다.

Table 4.5에는 아래 식 (4-2)를 이용하여 각각의 반응조건에 따른 geosmin의 50% 제거시점인 반감기 $t_{1/2}$ 를 나타내었다.

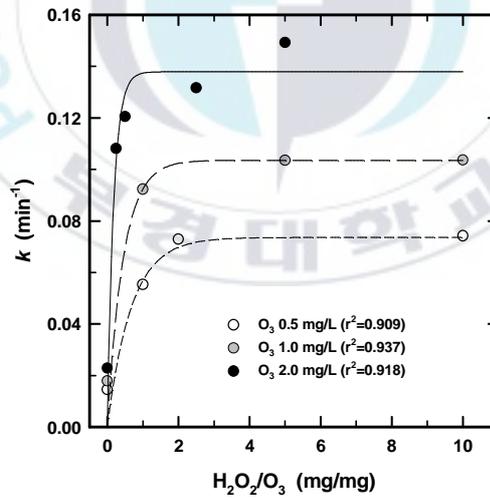
$$t_{1/2} = 0.693 / k \quad \text{-----} \quad (4-2)$$

Table 4.5에서와 같이 오존 과 과산화수소의 주입 농도가 증가할수록 반감기도 짧아졌으며 원수(DOC: 3.2 mg/L) 보다는 DOC, 알칼리도 같은 오존 소비물질들의 농도가 낮은 여과수(DOC: 1.5 mg/L)에서 반감기가 더 짧은 것으로 나타났다. 그러나 Fig. 4.18 과 Fig. 4.19에서 설명하였듯이 주입된 오존 농도에 비해서 과산화수소의 농도가 적정 수준 이상으로 높아지면서 geosmin의 반감기 또한 다소 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 오존/과산화수소(O_3/H_2O_2) 공정을 실제 정수공정에 적용할 경우 적절한 오존대비 과산화수소의 주입 비율(H_2O_2/O_3)을 결정해 주는 것이 공정 운영에 있어서 중요한 기술적 요인이 될 것으로 판단된다.



(a) Geosmin in raw water

(b) Geosmin in sand filtered water



(c) 2-MIB in sand filtered water

Fig. 4.18. Effect of H_2O_2/O_3 ratio and O_3 dosage on different samples.

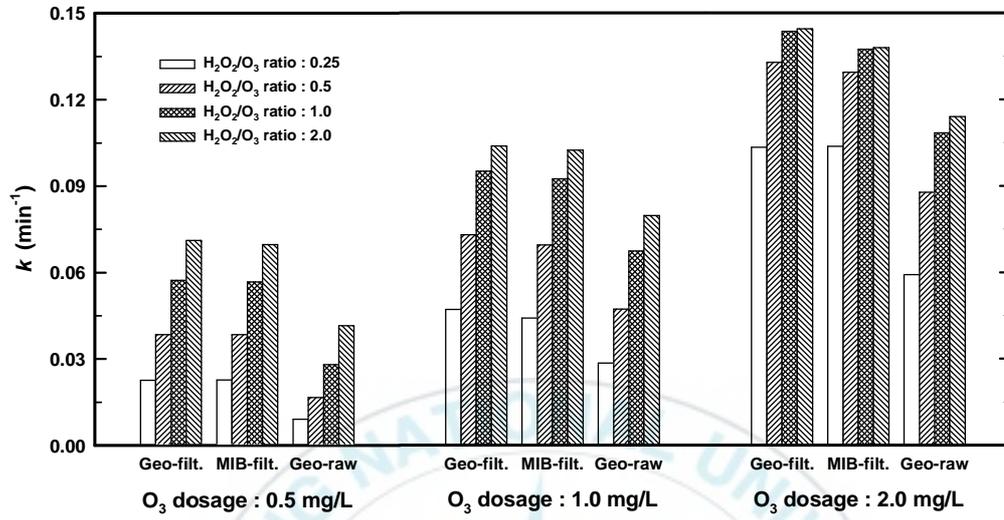


Fig. 4.19. Velocity coefficient k of geosmin and 2-MIB with different $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ ratio and O_3 dosage on different samples.

Table 4.5 A half life of geosmin with different O₃ and H₂O₂ dosage

(a) Sand Filtered Water (Unit: min)

O ₃ Dosage (mg/L)	H ₂ O ₂ Dosage (mg/L)				
	0	0.5	1.0	5.0	10.0
0.1	200.46	30.28	12.66	10.99	19.53
0.5	86.84	12.02	9.82	8.84	9.46
1.0	43.31	6.83	7.28	6.50	6.74
2.0	36.86	6.44	5.52	4.89	4.58
5.0	19.48	4.40	3.97	3.56	3.07
10	15.63	3.52	3.16	2.89	2.52
20	6.39	2.55	2.28	1.98	1.39

(b) Raw Water

O ₃ Dosage (mg/L)	H ₂ O ₂ Dosage (mg/L)				
	0	0.5	1.0	5.0	10.0
0.1	462.93	68.68	27.23	18.10	48.13
0.5	120.54	24.55	16.73	11.56	14.44
1.0	62.15	14.29	10.53	7.98	8.84
2.0	45.99	11.42	8.04	5.78	6.36
5.0	32.19	7.70	5.05	4.23	3.84
10	24.26	5.74	4.46	3.35	3.25
20	16.55	3.98	3.55	2.61	2.50

4.2.2 분말활성탄 흡착

4.2.2.1 등온 흡착 실험

상수원수중 대표적인 냄새 유발물질 5종(geosmin, 2-MIB, IBMP, IPMP, TCA)에 대한 분말활성탄 흡착(PAC adsorption) 특성을 평가하기 위하여 등온흡착 실험을 실시하였다. 등온흡착실험은 회분식으로 실시하였으며 각각의 냄새 유발물질별로 활성탄에 흡착된 흡착량과 평형상태에서 용액 중에 남아있는 물질의 농도를 측정하여 각 물질별 흡착능과 흡착경향을 평가하였다. 등온흡착 실험 결과에 대한 평가는 상수원·정수의 유기물질 흡착 특성 평가에 가장 보편적으로 사용되고 있는 Freundlich 등온흡착식을 사용하였다. Fig. 4.20~4.29에 Freundlich 등온 흡착식을 이용한 각각의 냄새 유발물질에 대한 활성탄 종류별 흡착특성을 나타내었고 각 물질에 대한 경험상수 k 와 $1/n$ 값을 Table 4.6에 나타내었다. Freundlich 등온 흡착식의 동력학적 상수들에 대한 일반적인 기준에 따르면, k 값이 커지면 단위 활성탄의 무게당 흡착능(capacity of the adsorbent)이 커지고, $1/n$ 값에 따라 흡착력(strength of adsorption)이 결정되는데, $1/n$ 에 대해서는 여러 가지 견해가 있으나 $1/n$ 의 값이 커지면 흡착강도는 줄어들게 되고 (Letterman, 1999), 일반적으로 0.1~0.5 사이 일 때 효과적이라고 알려져 있다 (Tien and Huang, 1987). Freundlich 상수중 흡착능력을 나타내는 k 값의 경우 geosmin은 석탄계 활성탄인 F-400에서 197.07로 나타나 가장 높게 나타났으며, 다음이 야자계인 SLS-100이 134.5, 목탄계인 Picabiol은 127.42로 나타나 geosmin의 제거에 있어서 활성탄 종류별 흡착능은 석탄계 활성탄이 가장 높은 것으로 나타났다. 또한 2-MIB, IBMP, IPMP, TCA의 활성탄 종류별 흡착 특성을 살펴보면 geosmin과 마찬가지로 석탄계의 흡착능이 가장 우수한 것으로 나타났으며 다음이 야자계, 목탄계 순으로 나타나 목탄계 활성탄 보다는 야자계나 석탄계 활성탄에서의 냄새 유발물질 흡착이 용이한 것으로 나타났다. 이는 석탄계를 원료로 하는 활성탄의 경우에는 5Å~200Å까지의 미세세공 및 중간세공이 폭넓게 분포되어 있고 그 성능이 균일하므로 다른 재질의 활성탄에 비해 흡착능이 우수하다는 김 (2000)등의 연구결과와 유사하였다. 냄새 유발물질별 활성탄의 흡착경향을 나타내는 $1/n$ 값은 geosmin과 IBMP, IPMP의 경우 세 종류의 활성탄에서 모두 0.2~0.5범위로 나타나 활성탄 흡착에 의한 제거가 용이한 것으로 조사 되었으며 (Suffet and Eable, 1995), 2-MIB와 TCA의 경우는 5종의 냄새 유발물질 중에 k 값의 범위가 상대적으로 낮아 흡착효율이 다소 떨어지는 것으로 나타났고 $1/n$ 값도 0.4~1.0 범위로 다소 높게 나타났다. 활성탄 종류별 5종의 냄새 유발물질 흡착능은 석탄계 활성탄의 경우 IBMP > geosmin > IPMP > TCA > 2-MIB

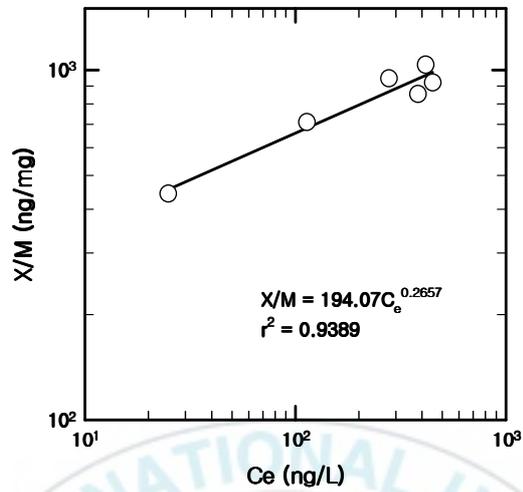
순이었으며, 목탄계 활성탄은 IBMP > IPMP > geosmin > TCA > 2-MIB, 야자계 활성탄은 geosmin > IBMP > IPMP > TCA > 2-MIB 순으로 나타났다.

시료중에 함유된 다른 유기물들이 냄새 유발물질의 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위하여 냄새 유발물질에 대한 흡착이 가장 용이한 것으로 나타난 석탄계 활성탄을 이용하여 후오존 처리수와 원수에서의 흡착특성을 평가하였다. 그 결과 DOC의 농도가 높은 원수(DOC: 3.2 mg/L)에서는 흡착상수 k 값이 순수에서보다 1.7~3.4배 정도 낮게 나타났으며, 후오존수(DOC: 1.0 mg/L)에서의 흡착상수 k 값은 1.2~2.6배 정도 낮게 나타나 유기물의 농도가 높을수록 이러한 유기물과 냄새 유발물질과의 경쟁적인 흡착으로 인하여 흡착 제거율이 감소하는 것으로 나타났다 (Shala and Lilezary, 1986).

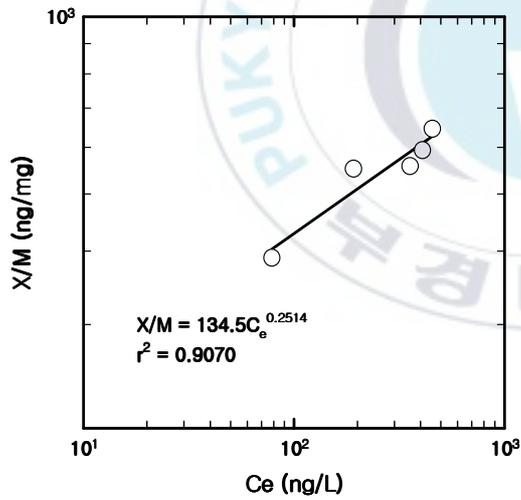


Table 4.6 Freundlich constant k and $1/n$ of odorous compounds for various PACs
 [Unit of K: (ng/g)/(ng/L)^{1/n}]

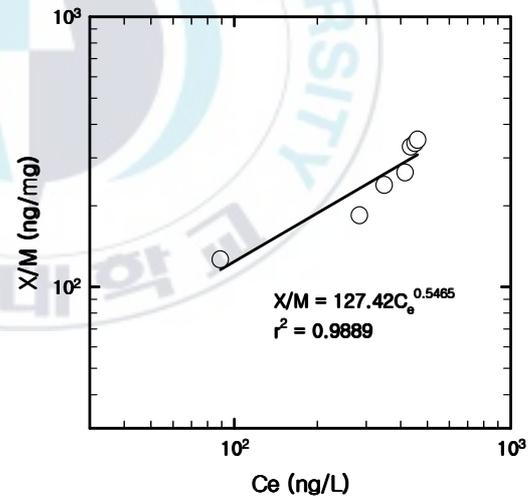
	Item		Coal	Coconut	Wood
geosmin	deionized	1/n	0.2657	0.2514	0.5465
	water	K	194.07	134.5	127.42
	post O ₃	1/n	0.2523	-	-
	water	K	115.05	-	-
	raw water	1/n	0.3307	-	-
		K	71.184	-	-
2-MIB	deionized	1/n	0.3475	0.3740	1.0781
	water	K	111.56	76.59	66.15
	post O ₃	1/n	0.4632	-	-
	water	K	46.81	-	-
	raw water	1/n	0.5099	-	-
		K	35.72	-	-
IBMP	deionized	1/n	0.1095	0.1893	0.9370
	water	K	327.17	203.94	105.14
	post O ₃	1/n	0.3174	-	-
	water	K	126.3	-	-
	raw water	1/n	0.3451	-	-
		K	96.6	-	-
IPMP	deionized	1/n	0.2774	0.2114	0.8115
	water	K	163.7	159.83	68.746
	post O ₃	1/n	0.2824	-	-
	water	K	135.0	-	-
	raw water	1/n	0.3457	-	-
		K	71.9	-	-
TCA	deionized	1/n	0.6375	0.5670	0.5677
	water	K	60.213	41.041	43.529
	post O ₃	1/n	0.8555	-	-
	water	K	49.2	-	-
	raw water	1/n	0.8783	-	-
		K	36.8	-	-



(a) Coal

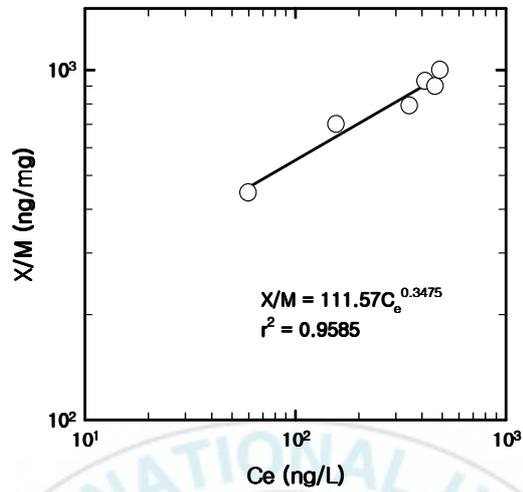


(b) Coconut

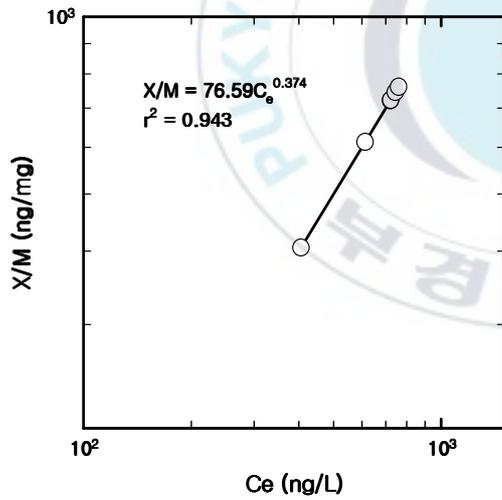


(c) Wood

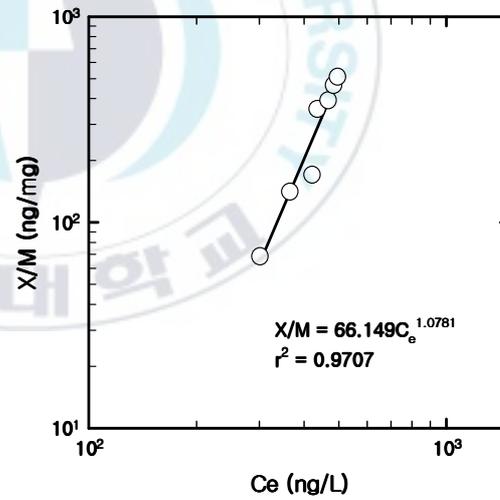
Fig. 4.20. Adsorption isotherms for geosmin.



(a) Coal



(b) Coconut



(c) Wood

Fig. 4.21. Adsorption isotherms for 2-MIB.

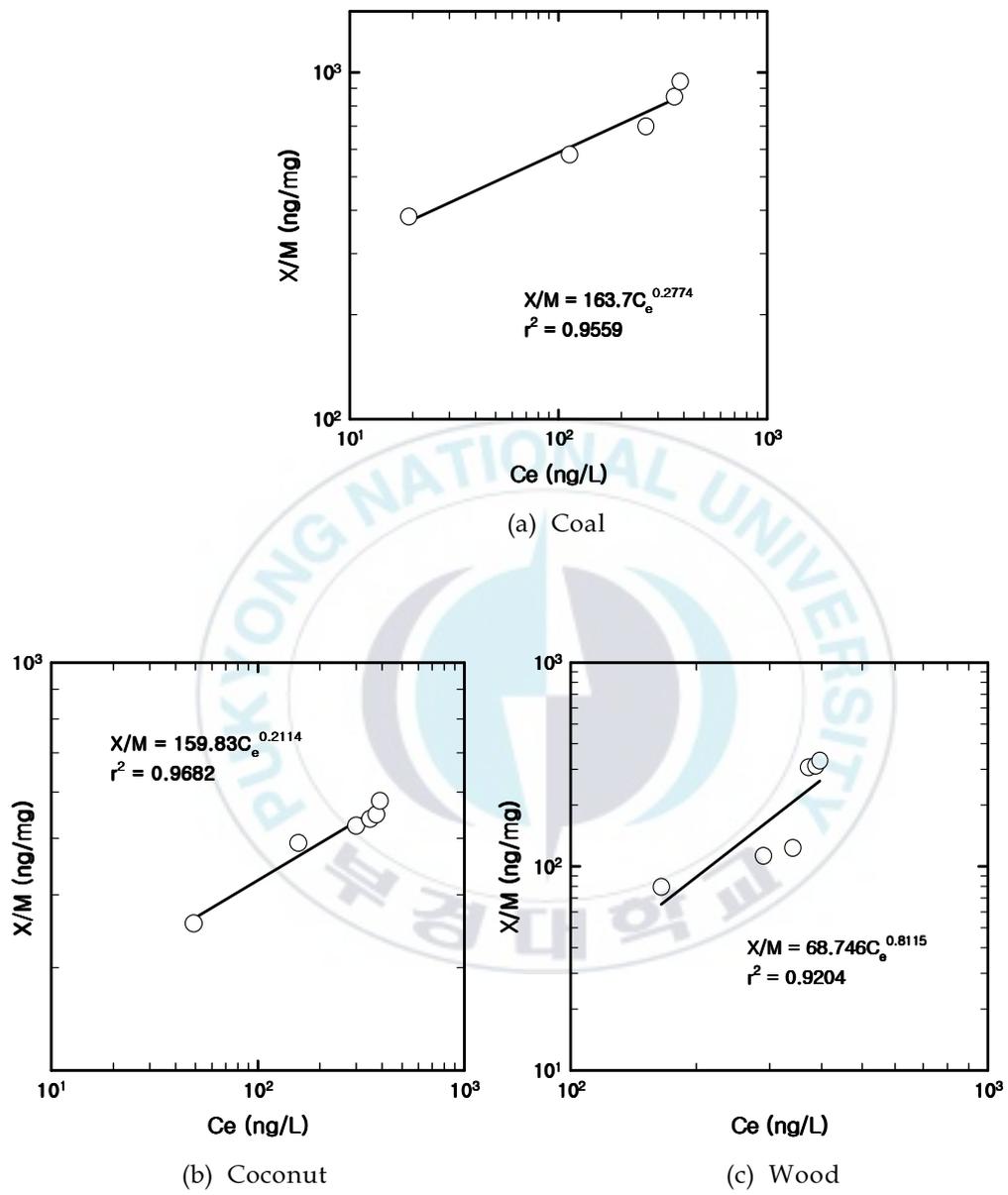
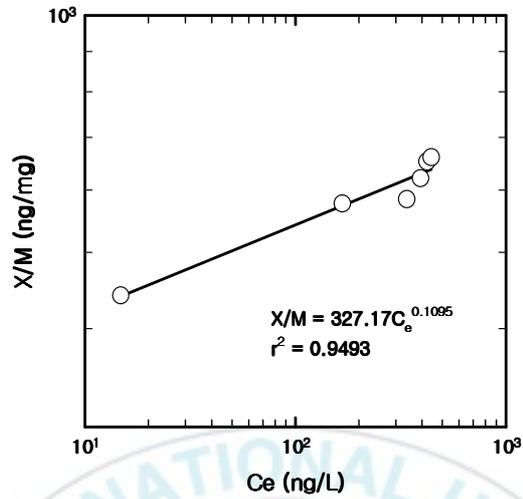
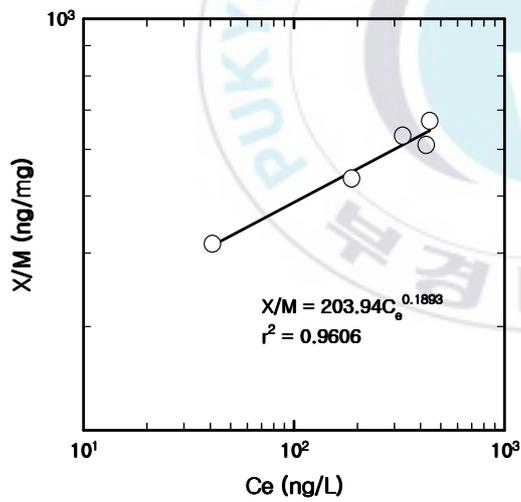


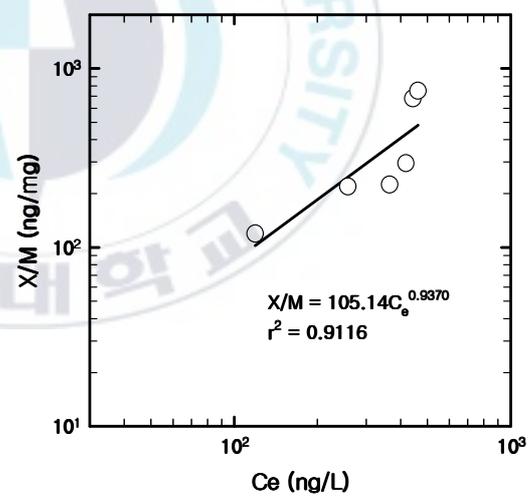
Fig. 4.22. Adsorption isotherms for IPMP.



(a) Coal

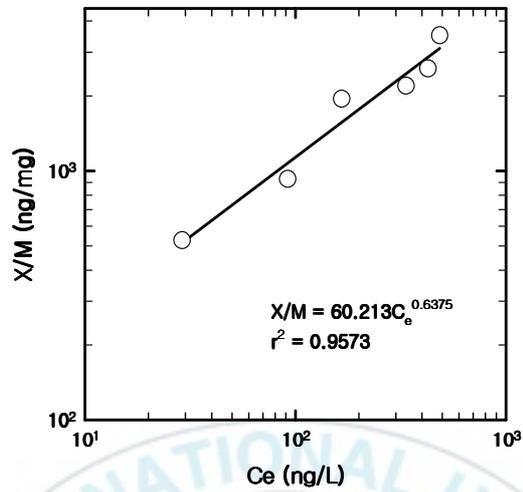


(b) Coconut

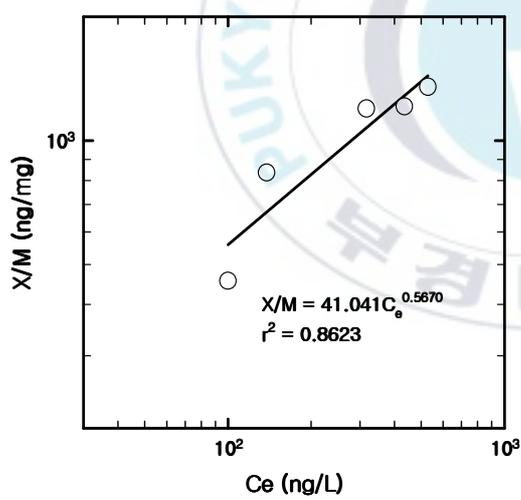


(c) Wood

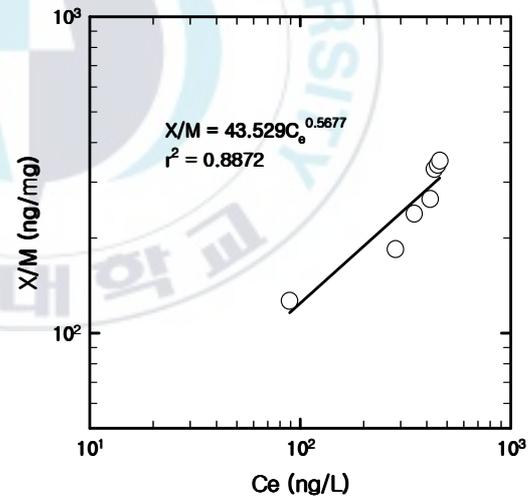
Fig. 4.23. Adsorption isotherms for IBMP.



(a) Coal



(b) Coconut



(c) Wood

Fig. 4.24. Adsorption isotherms for TCA.

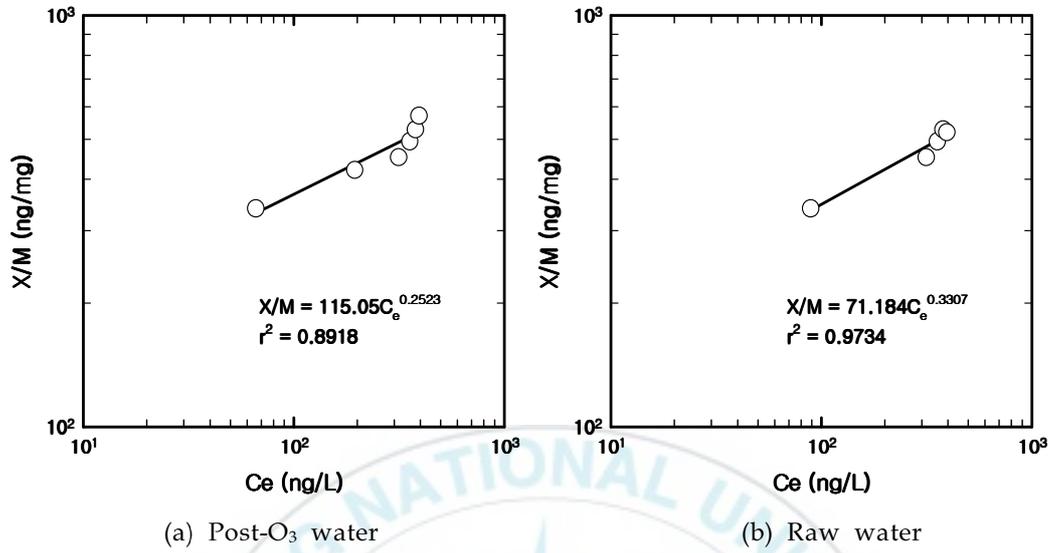


Fig. 4.25 Adsorption isotherms for geosmin in post-O₃ water and raw water.

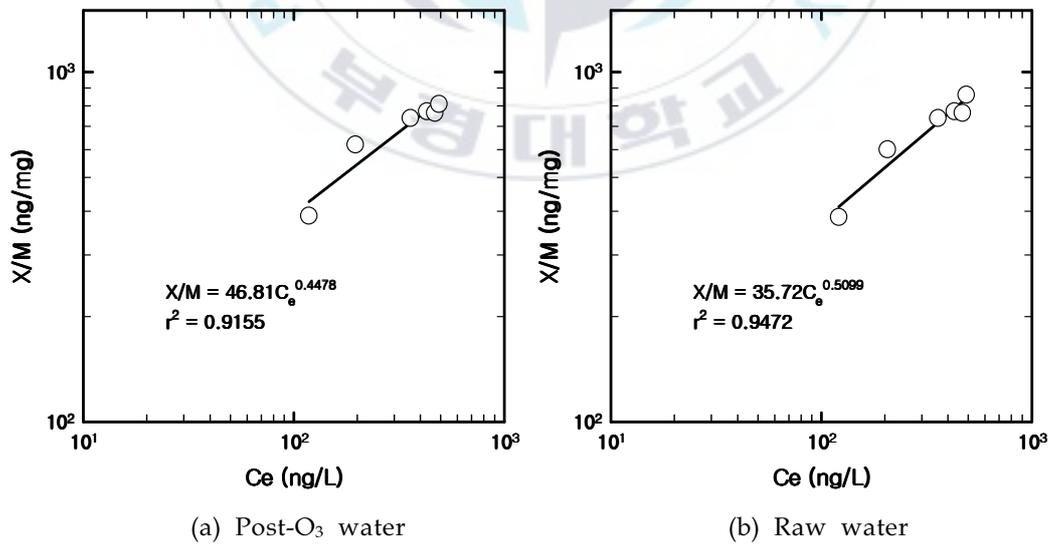


Fig. 4.26. Adsorption isotherms for 2-MIB in post-O₃ water and raw water.

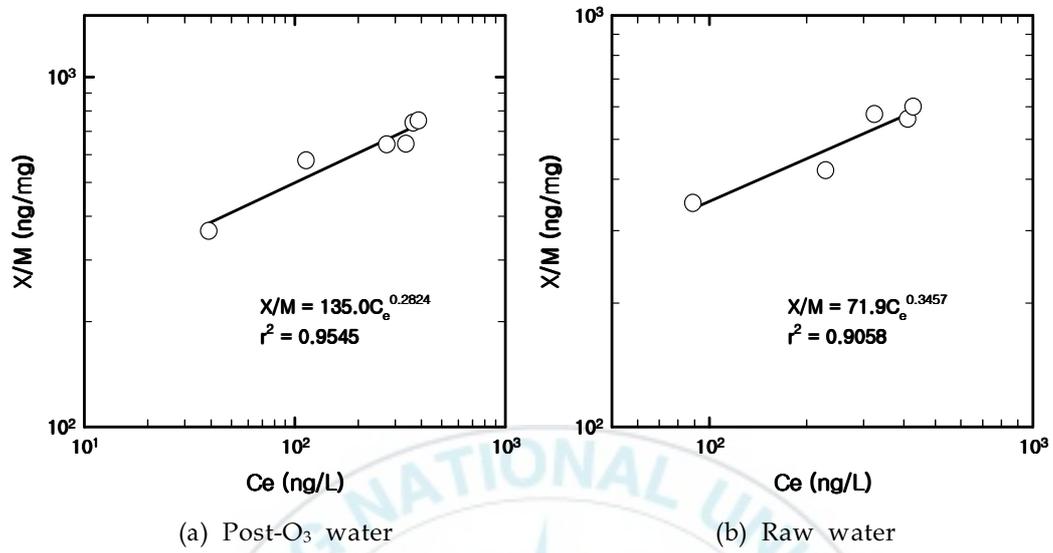


Fig. 4.27. Adsorption isotherms for IPMP in post-O₃ water and raw water.

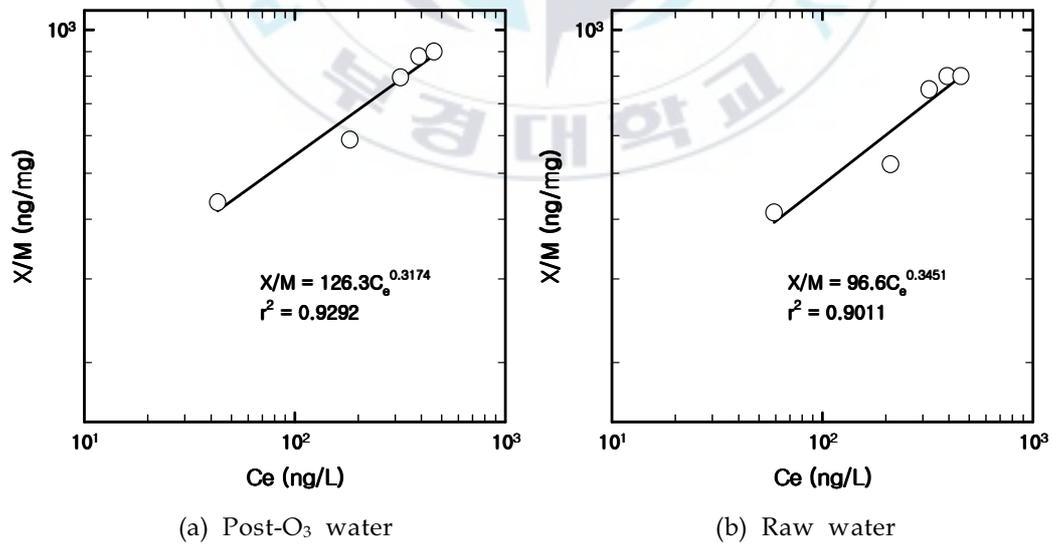


Fig. 4.28. Adsorption isotherms for IBMP in post-O₃ water and raw water.

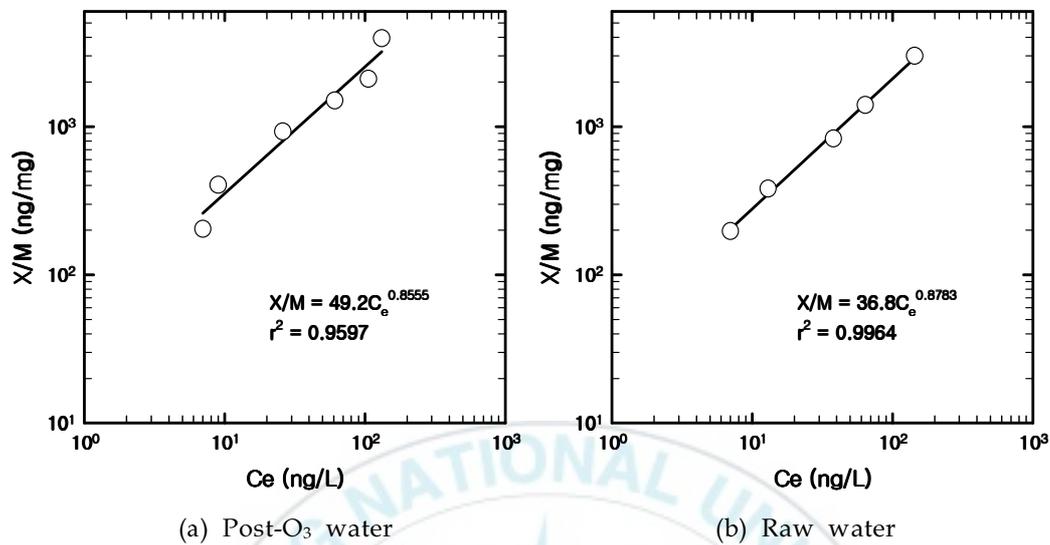


Fig. 4.29. Adsorption isotherms for TCA in post-O₃ water and raw water.

4.2.2.2 흡착동역학실험

등온흡착실험 결과 흡착능이 가장 우수한 것으로 나타난 석탄계의 분말활성탄을 이용하여 냄새 유발물질별로 접촉시간에 따른 흡착속도를 알아보기 위하여 흡착동역학 실험(kinetics)을 수행하였다.

Fig. 4.30에 냄새 유발물질 4종의 흡착동역학 실험 결과를 나타내었다. 실험방법은 먼저 낙동강 하류부에서 채수한 상수원수에 4종의 냄새 유발물질을 spiking 하여, 각 물질의 초기농도가 geosmin 892.5 ng/L, 2-MIB 771.5 ng/L, IPMP 742.3 ng/L, IBMP 849.2 ng/L가 되도록 희석하였다. 그리고 분말활성탄의 투입량은 각각 5, 10, 20 mg/L로 하였고, 20°C 항온 조건에서 120분의 흡착 실험을 실시한 후, 분말활성탄에 의한 냄새 유발물질의 흡착특성을 비교 평가 하였다. Fig. 4.30에 나타난 결과와 같이 적은 양의 활성탄 투입과 짧은 접촉시간에서도 냄새 유발물질이 효과적으로 제거되어 짐을 알 수 있었다. 또한 30분 이내의 짧은 접촉시간에서 냄새 유발물질의 흡착이 거의 다 이루어졌으며 30분 이후부터는 흡착반응이 더 이상 진행되지 않았다. 따라서 석탄계의 분말활성탄을 이용한 냄새 유발물질의 흡착 제거에 있어서 20~30분 정도의 흡착시간 만으로도 효과적으로 제거가 이루어 질것으로 판단된다.

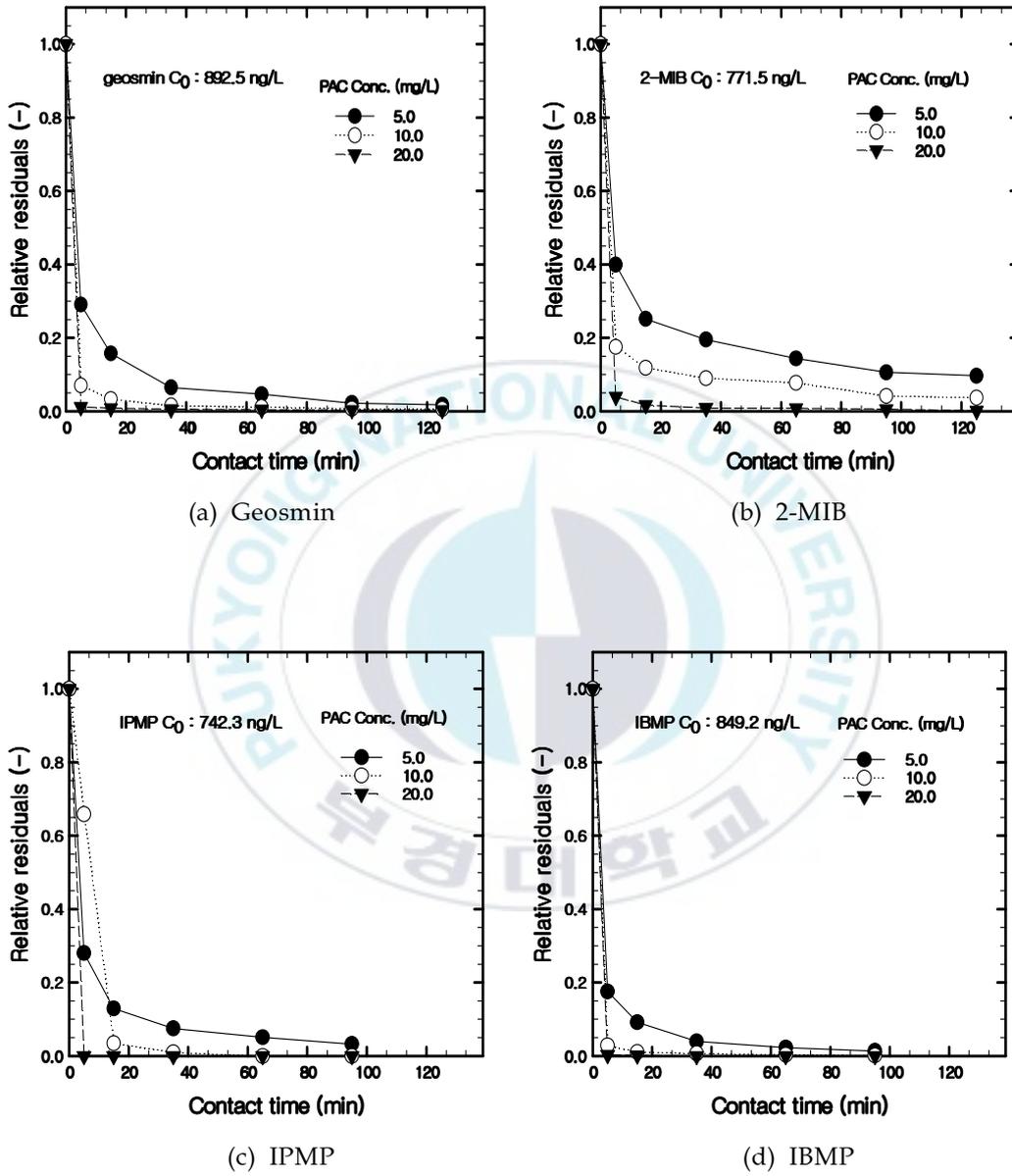


Fig. 4.30. Batch kinetic test for the adsorption of odorous compounds under various PAC dosages.

4.2.2.3 PAC를 이용한 냄새 유발물질의 제어

Fig. 4.31과 Table 4.7에 분말활성탄(Powdered Activated Carbon: PAC)을 이용한 2-MIB의 제거실험 결과를 나타내었다. 또한 정수장의 실제 공정에서 PAC 투입 시 동시에 존재하는 응집제와 염소의 영향을 알아보기 위하여 PAC 단독으로 투입해 주었을 때와 alum 40 mg/L(최적 탁도 제거 시의 alum 투입량)를 함께 투입해 주었을 때 PAC의 흡착능을 비교 평가 하였으며, 또한 3 mg/L의 염소(Cl₂)를 분말활성탄과 함께 투입 했을 때 PAC의 흡착능에 어떤 영향을 미치는지 비교해 보았다. 먼저 PAC 단독으로 5 mg/L 투입시 2-MIB가 약 28% 정도 제거되었으며, 25 mg/L까지 투입해 주어야 100% 제거되는 것으로 나타났다. 이때 PAC 투입농도 10 mg/L 이하에서는 응집제인 alum과 염소를 함께 사용하였을 때와 PAC 단독으로 사용하였을 때 2-MIB의 제거율에 별로 영향을 미치지 않았으나 그 이상으로 투입해 주게 되면 2-MIB의 제거효율이 15~30% 정도 감소하는 것으로 나타났다. 이는 PAC 투입 시 alum이 PAC의 표면에 흡착되거나 PAC의 비표면적을 감소시켜 PAC의 흡착능을 저하시키고 또한 식 (4-3)과 같이 수중에 잔류한 염소는 PAC와 접촉하여 PAC 표면을 부분적으로 산화(CO*) 시킴으로써 PAC의 흡착능이 감소되었기 때문인 것으로 판단된다. Lalezary et al. (1988) 등의 연구에서도 전염소 처리 시 투입된 chlorine과 monochloramine등이 2-MIB와 geosmin의 PAC 흡착에 영향을 주는 것으로 나타났으며, chlorine보다는 monochloramine이 더 큰 영향을 주는 것으로 나타났다.



여기서 ; C* = 활성탄표면
 CO* = 활성탄의 표면산화물

그리고 10 mg/L 이하의 PAC 투입량에서는 alum과 염소에 의한 흡착의 장애가 적게 나타났는데 이는 alum과 염소가 PAC 자체에는 흡착능의 감소 원인이 되지만, PAC에 의한 2-MIB의 간섭물질로 작용하는 DOC 물질은 alum에 의하여 부분 응집 제거 되거나 염소에 의하여 부분 산화되어 PAC의 2-MIB 흡착능에 유리하게 작용하였기 때문인 것으로 판단된다.

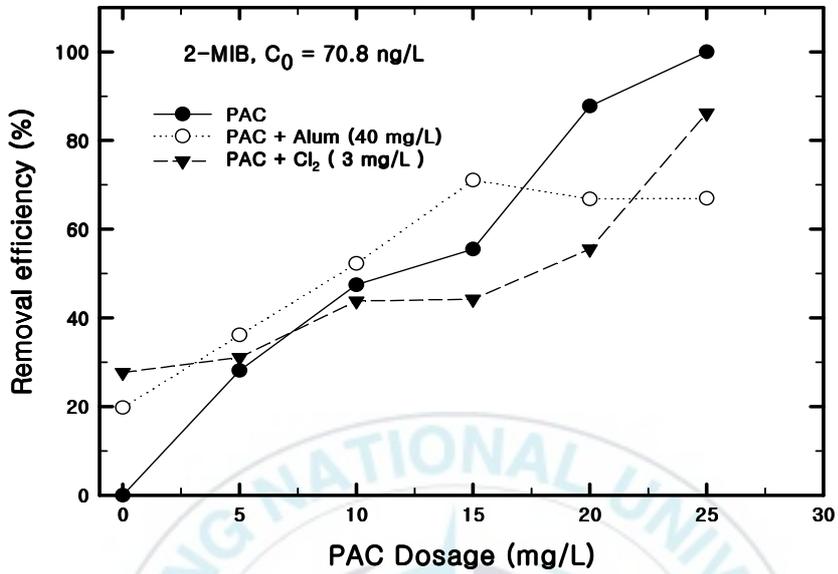


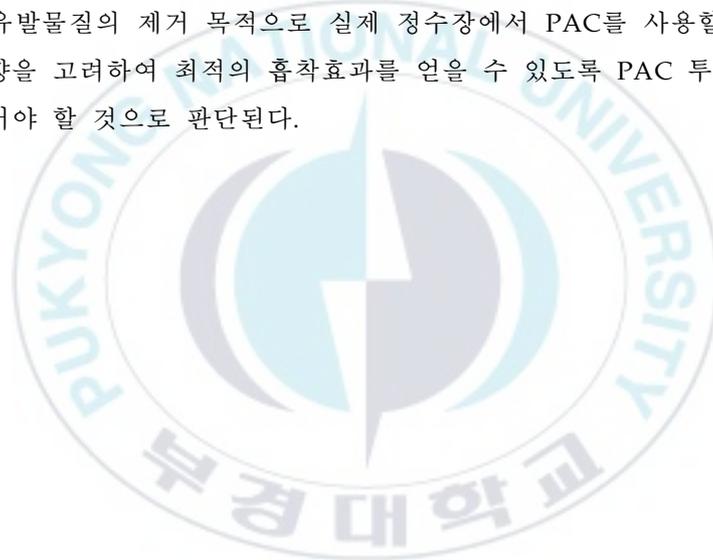
Fig. 4.31. Removal efficiency of 2-MIB with different PAC dosage.

Table 4.7 Removal of 2-MIB with different PAC dosage

(Unit: ng/L)

Item	PAC Dosage (mg/L)					
	0	5	10	15	20	25
PAC	70.8	50.9	37.2	31.5	8.7	N.D
PAC+ alum(40 mg/L)	56.8	45.2	33.8	20.5	23.5	23.4
PAC+ Cl_2 (3 mg/L)	51.2	48.8	39.8	39.5	31.5	9.8

Fig. 4.32과 Table 4.8에 PAC에 의한 geosmin의 흡착 실험결과를 나타내었다. Geosmin의 경우 PAC 단독으로 20 mg/L 이상 투입해 주었을때 95% 이상의 높은 제거율을 보였고 5 mg/L의 PAC 투입 농도에서도 45% 이상 제거되는 것으로 나타나 2-MIB보다 PAC에 의한 흡착능이 용이한 것으로 나타났다. 그러나 alum 및 염소와 동시 투입 시에는 2-MIB와 마찬가지로 PAC의 흡착능 저하가 나타났으며, alum이 염소보다 PAC의 흡착능을 더 저하시키는 것으로 나타났다. 국내의 경우 PAC 투입은 대체로 급속 교반조에서 이루어지고 있는데, 급속 교반조에는 응집제와 알칼리제 그리고 전염소 또는 전오존 등의 수처리제로 인해 PAC에 의한 냄새 유발물질 제거효율에 큰 영향을 줄 뿐 아니라 접촉시간이 짧아 PAC의 흡착 효율을 극대화 시키기 어렵고 수처리제 자체의 효능도 크게 저하시킨다는 우려를 낳고 있다 (Stuart et al., 1989). 따라서 냄새 유발물질의 제거 목적으로 실제 정수장에서 PAC를 사용할 경우 응집제와 염소의 영향을 고려하여 최적의 흡착효과를 얻을 수 있도록 PAC 투입지점을 신중히 선택해 주어야 할 것으로 판단된다.



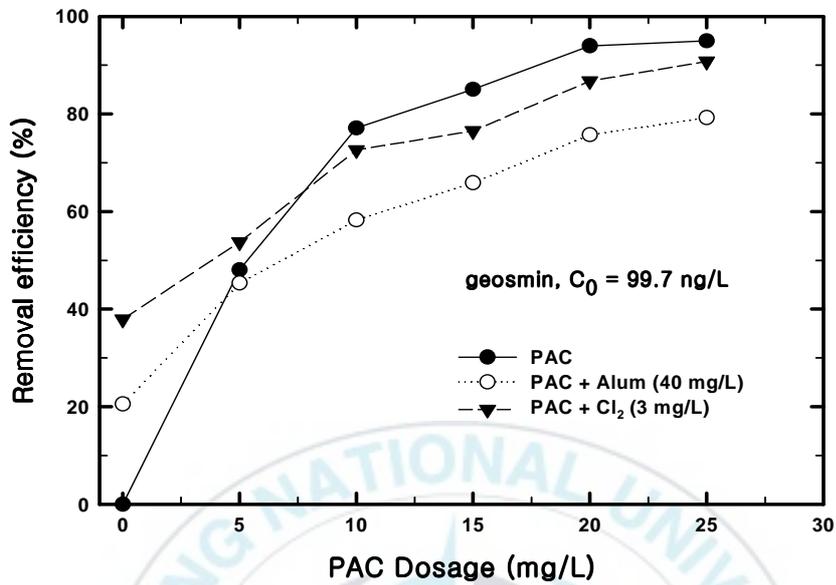


Fig. 4.32. The removal efficiency of geosmin with different PAC dosage.

Table 4.8 Removal of geosmin with different PAC dosage

(Unit: ng/L)

Item	PAC Dosage (mg/L)					
	0	5	10	15	20	25
PAC	99.7	51.8	22.8	14.9	6.0	5.0
PAC+ alum(40 mg/L)	79.2	54.5	41.6	34.0	24.2	20.7
PAC+ Cl_2 (3 mg/L)	61.9	46.1	27.3	23.4	13.2	9.2

4.2.3 입상활성탄 흡착

4.2.3.1 활성탄 재질별 사용연한에 따른 *geosmin* 파과특성

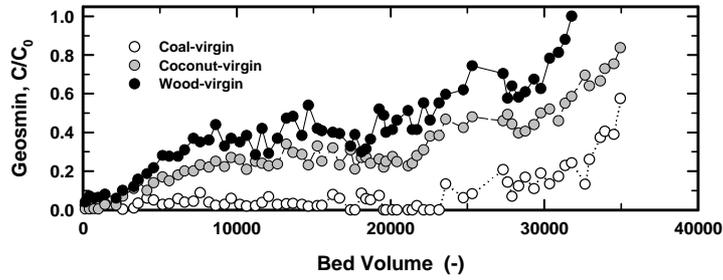
연속칼럼 흡착실험을 통한 입상활성탄(Granular Activated Carbon: GAC) 재질별, 즉 석탄계(F-400, Calgon), 야자계(SLS-100, Samchully) 및 목탄계(Picabiol, Pica) 신탄 및 3.1년 사용탄, 5.9년 사용탄에 대한 *geosmin*의 흡착·파과특성을 Fig. 4.33 (a)~(d)에 나타내었다. Fig. 4.33 (a)에 나타낸 활성탄 재질별 신탄들의 *geosmin*에 대한 파과곡선을 보면 목탄계 재질의 경우는 운전 시작 213일 후인 31,352 BV(Bed Volume: BV)에서 활성탄 column 유입수와 유출수의 *geosmin*의 농도가 동일하게 나타나 100% 파과에 도달하였으나, 동일한 bed volume에서 야자계 활성탄은 58%, 석탄계 활성탄은 25% 정도만 파과된 것으로 나타났다. 또한 운전기간이 끝난 35,400 BV에서도 야자계 활성탄은 82%, 석탄계 활성탄은 58% 정도만이 파과되어 야자계나 목탄계에 비해 석탄계 활성탄의 흡착능이 월등히 높게 나타났으며, 다음이 야자계, 목탄계 순으로 나타났다. 야자계와 석탄계 재질의 활성탄 신탄에서 *geosmin*이 100% 파과에 도달하는 bed volume과 운전기간은, 35,400 BV까지의 유입농도와 유출농도를 이용하여 식(2-2)에 나타낸 Freundlich 등온흡착식을 이용하여 X/M 와 C_e 를 구하고, 이를 회귀분석하여 k 와 $1/n$ 을 구한 후 이를 이용하여 최종적으로 100% 파과에 도달하는 bed volume을 시뮬레이션하여 도출하였다. 이렇게 하여 예측된 석탄계 신탄과 야자계 신탄의 100% 파과 도달 운전일수 및 bed volume은 석탄계는 운전 시작 456일 후인 65,512 BV로 예측되었으며, 야자계는 운전 시작 411일 후인 591,62 BV로 예측되었다. 이와같이 목탄계 재질의 활성탄인 Picabiol에서 *geosmin*의 파과(breakthrough)가 가장 빨리 진행되는 것으로 나타났으며, 다음이 야자계인 SLS-100, 석탄계인 F-400 순으로 나타났다. 이러한 이유는 수중의 유기물질이 가지는 전하(charge)와 활성탄 세공에서의 표면전하가 밀접한 관련이 있는 것으로 Bjelopavlic et al. (1999)은 보고하고 있다. Bjelopavlic et al. (1999)은 목탄계 활성탄의 경우 수중의 pH가 4 부근에서는 표면전하가 0 부근으로 나타나지만 수중의 pH가 증가할수록 활성탄이 가지는 음전하는 더욱 커진다고 보고하고 있으며, 야자계나 석탄계 활성탄의 경우는 수중의 pH가 산성에서는 양전하를 가지며, pH가 증가할수록 표면전하의 감소폭이 목탄계 활성탄 보다는 작아 pH 7 부근에서는 표면전하가 0 부근으로 조사되었다고 보고하였다. 따라서, 냄

새 유발물질과 같은 수중의 유기물질들은 중성부근의 pH에서는 음전하를 가지고 있어 목탄계 재질의 활성탄에서는 활성탄 표면전하와 수중 유기물질과의 반발력으로 인하여 흡착능이 매우 낮게 나타나는 것으로 조사되었다. 목탄계 활성탄에서의 이러한 결과는 활성탄 제조시에 세공을 만드는 활성화(activation) 단계의 차이 때문인 것으로 판단되는데 야자계나 석탄계 활성탄의 경우는 보통 증기(steam)로 활성화시키지만 Pica와 같은 목탄계 활성탄의 경우는 화학약품에 의한 활성화 단계를 거치는 것으로 알려져 있다. 따라서 이런 차이에 의해서 활성탄 세공에서의 표면전하에 많은 차이가 발생한 것으로 판단된다. 또한, 활성탄 표면전하가 거의 유사한 야자계와 석탄계 활성탄에서의 경우 석탄계 활성탄(F-400)이 각종 유기물질의 흡착에 유리한 중간세공이 야자계 활성탄 보다 발달한 관계로(Fig. 3.4) geosmin의 흡착 제거 또한 매우 효과적인 것으로 평가되었다.

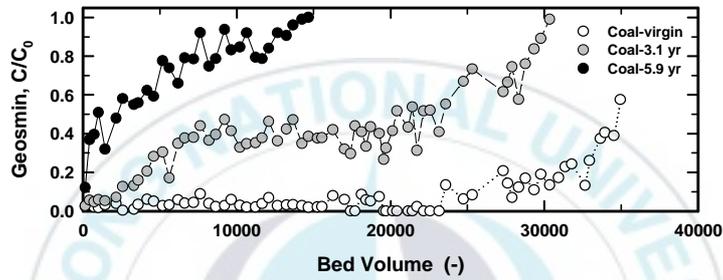
Fig. 4.33 (b)에 나타난 석탄계 활성탄의 사용연수별 geosmin에 대한 파과곡선을 보면 5.9년 사용탄이 100% 파과에 도달한 14,669 BV에서 3.1년 사용탄은 45% 정도 파과되었으며, 신탄의 경우는 14,669 BV에서도 유입수 농도의 평균 98% 이상이 제거되는 것으로 나타나 활성탄의 사용연수가 증가할수록 활성탄의 흡착능은 급격히 감소하였다. 그러나 3.1년 사용탄과 5.9년 사용탄처럼 이미 고농도의 여러 가지 유기물질에 의한 흡착이 이루어져 흡착능이 거의 소진된 활성탄이라 할지라도 냄새 유발물질과 같은 미량의 유기물질이 유입될 경우 일정기간 동안은 흡착이 이루어지는 것으로 조사되었는데, 이는 활성탄 세척 및 건조과정에 의해 흡착되어 있던 오염물질들이 탈착되면서 소진된 흡착능이 어느정도 회복되었을 뿐만 아니라, 또한 일반적으로 ppm 단위의 고농도 물질의 흡착에 의해 이미 파과가 이루어 졌더라도, 유입되는 아주 낮은 농도의 다른 유기물질에 대해서는 사용탄들도 짧은 기간 흡착능을 가지기 때문인 것으로 판단된다. 이는 미량의 내분비계 장애물질을 이용한 사용탄의 흡착능 평가를 실시한 최 등 (2004)의 연구결과와도 일치하였다. 따라서 냄새 유발물질이 사용기간이 경과된 입상활성탄 공정에 유입될 경우 흡착능이 완전히 소진되기 전에 분말활성탄이나 오존 공정과 같은 전단계 공정을 강화하거나 입상활성탄을 교체하는 등 최소 감지농도 이하로 냄새 유발물질을 처리하기 위한 적절한 방안이 마련되어야 할 것이다. Fig. 4.33 (c)에 나타난 야자계 활성탄 사용연수별 geosmin에 대한 파과곡선을 보면

3.1년 사용탄은 운전시작 154일 후인 22,148 BV에 100% 파괴에 도달하였으나 신탄은 약 35% 정도 파괴에 도달하였으며, Fig. 4.33 (d)에 나타난 목단계 활성탄의 사용연수 별 geosmin에 대한 파괴곡선을 보면 신탄의 경우 100% 파괴되는 운전기간 및 bed volume은 213일과 31,352 BV였으나, 3.1년 사용탄은 157일과 22,580 BV, 5.9년 사용탄은 116일과 16,683 BV로 나타났다. 따라서 Knappe et al. (1999)의 연구 결과에서와 같이 활성탄의 사용연수가 증가할수록 흡착능이 급격히 저하되어, 신탄에 비해 3.1년 사용탄은 1.4~2.7배, 5.9년 사용탄은 1.8~4.5배정도 활성탄의 파괴가 빨리 진행되는 것으로 나타났다.

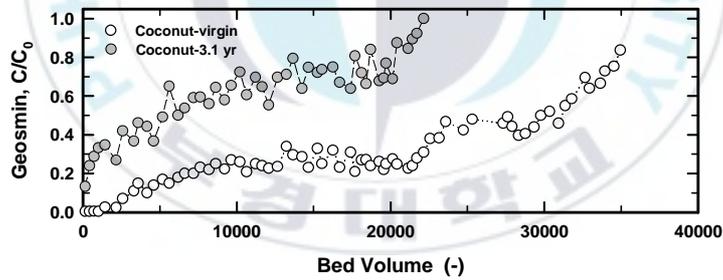




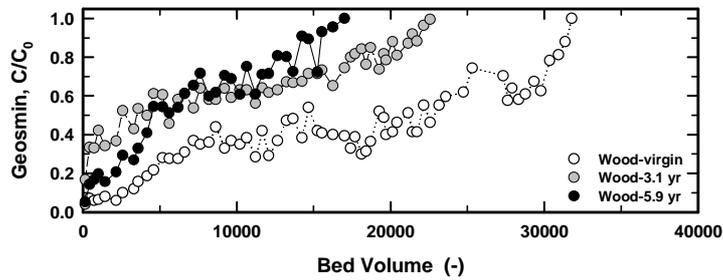
(a) Virgin activated carbons



(b) Coal based activated carbons



(c) Coconut based activated carbons



(d) Wood based activated carbons

Fig. 4.33. Geosmin breakthrough curves for various GACs.

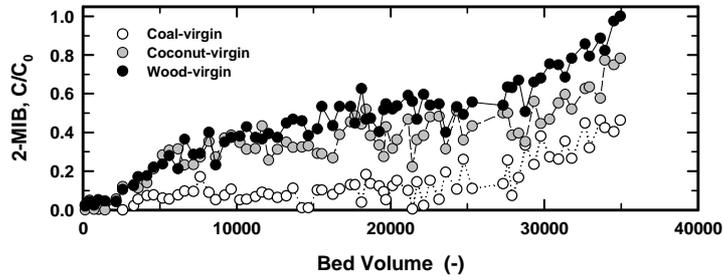
4.2.3.2 활성탄 재질별 사용연한에 따른 2-MIB 파괴특성

연속컬럼 흡착실험을 통한 활성탄 재질별(석탄계, 야자계, 목탄계) 신탄 및 사용탄들에 대한 2-MIB의 흡착·파괴특성을 Fig. 4.34 (a)~(d)에 나타내었다. Fig. 4.34 (a)에 나타낸 신탄들의 2-MIB에 대한 파괴곡선을 보면 목탄계 재질의 활성탄은 운전 시작 238일 후인, 34,229 BV에 100% 파괴에 도달하는 것으로 나타났으나, 동일한 bed volume에서 야자계 활성탄은 80%, 석탄계 활성탄은 45% 정도만이 파괴에 도달한 것으로 나타났다. 이와 같이 야자계와 석탄계 신탄의 경우는 운전기간이 끝난 35,400 BV에서도 100% 파괴에 도달하지 않아 geosmin과 동일한 방법으로 파괴일수 및 파괴 bed volume을 예측하였다. 그 결과 석탄계 신탄의 경우는 운전시작 544일 후인 78,188 BV, 야자계 신탄의 경우는 345일 후인 49,537 BV에 100% 파괴에 도달할 것으로 예측되었다. 따라서 전반적으로 유기물 흡착에 유리한 중간세공이 잘 발달한 석탄계 활성탄의 흡착능이 목탄계나 야자계 활성탄에 비해 우수한 것으로 나타났다.

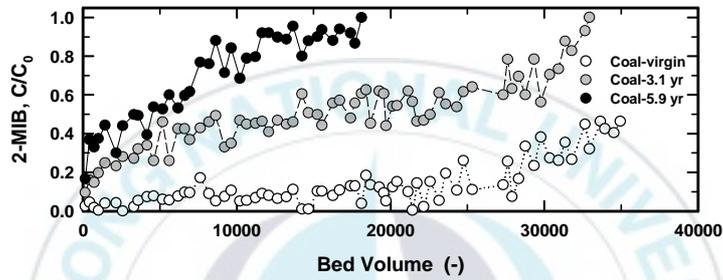
Fig. 4.34 (b)에 나타낸 석탄계 활성탄 사용연수별 2-MIB에 대한 파괴곡선을 보면 5.9년 사용탄이 100% 파괴에 도달한 18,121 BV에서 3.1년 사용탄은 62%, 신탄은 10% 정도만이 파괴되는 것으로 나타나 사용탄들에 비해 신탄의 흡착능이 월등히 높은 것으로 나타났다. Fig. 4.34 (c)에 나타낸 야자계 활성탄 사용연수별 2-MIB에 대한 파괴곡선을 보면 3.1년 사용탄은 운전시작 175일 후인 25,169 BV에 100% 파괴에 도달하였으나, 동일한 bed volume에서 신탄은 약 40% 정도만 파괴되는 것으로 나타났다. Fig. 4.34 (d)에 나타낸 목탄계 활성탄 사용연수별 2-MIB에 대한 파괴곡선을 보면 신탄의 경우 100% 파괴되는 운전기간 및 bed volume은 238일과 34,229 BV로 나타났으나, 3.1년 사용탄은 171일과 24,593 BV, 5.9년 사용탄은 128일과 18,409 BV로 나타났다. 따라서 입상활성탄이 100% 파괴되는 시점을 기준으로 흡착능을 비교해 본다면, 신탄에 비해 3.1년 사용탄은 1.4~2.4배, 5.9년 사용탄은 1.9~4.3배 정도 흡착능이 낮아지는 것으로 조사되어 Knappe et al. (1999)의 연구와 유사한 결과를 나타내었다. 이와 같이 석탄계 활성탄의 경우 다른 재질의 활성탄에 비해 특히 신탄 일때의 흡착능이 월등히 높은 것으로 나타났으며, 사용기간이 경과할수록 활성탄 재질별 흡착능의 차이는 줄어들어 가는 것으로 나타났다. 즉, 신탄의 경우는 석탄계인 F-400의 흡착능이 야자계인 SLS-100나 목탄계인 Picabiol에 비해서 1.6~2.3배 정도 높게 나타났으나, 3.1년 사용탄

의 경우는 1.3배 정도 높게 나타났고, 5.9년 사용탄의 경우는 활성탄 재질에 상관없이 흡착능이 거의 비슷한 것으로 나타났다. 따라서 활성탄을 장기간 사용하기 보다는 교체 시점을 잘 선택하여 적절한 시기에 교체해 주어야 더 큰 흡착효과를 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

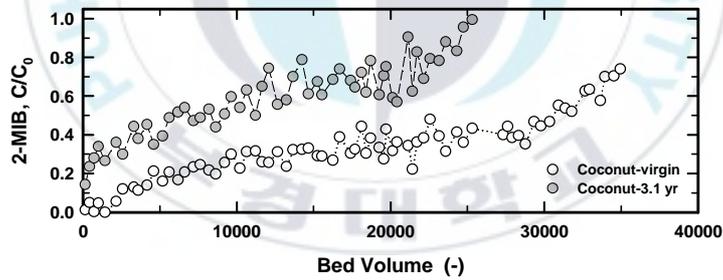




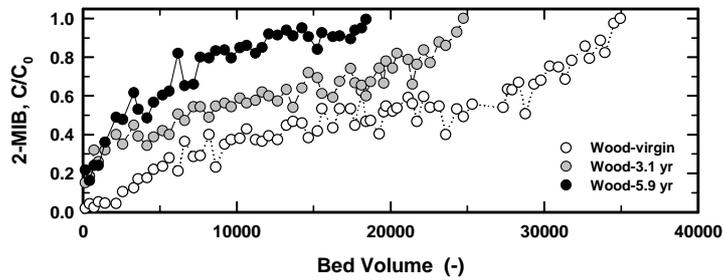
(a) Virgin activated carbons



(b) Coal based activated carbons



(c) Coconut based activated carbons



(d) Wood based activated carbons

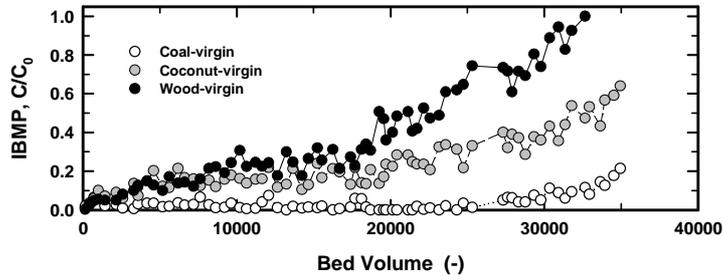
Fig. 4.34. 2-MIB breakthrough curves for various GACs.

4.2.3.3 활성탄 재질별 사용연한에 따른 IBMP 파과특성

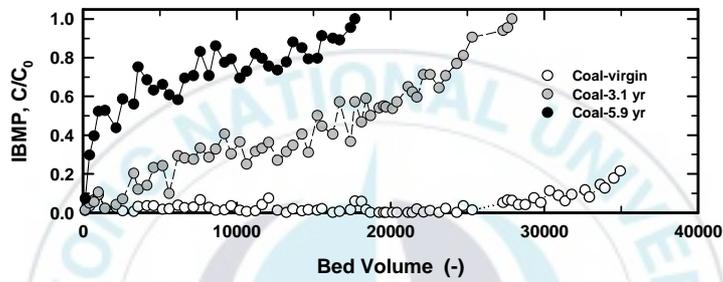
연속컬럼 흡착실험을 통한 활성탄 재질별(석탄계, 야자계, 목탄계) 신탄 및 사용탄들에 대한 IBMP의 흡착·파과특성을 Fig. 4.35 (a)~(d)에 나타내었다. Fig. 4.35 (a)에 나타낸 활성탄 재질별 신탄들의 IBMP에 대한 파과곡선을 보면 목탄계 재질의 경우는 운전 시작 242일 후인 32,646 BV에 100% 파과에 도달하는 것으로 나타났으나, 동일한 bed volume에서 야자계 활성탄은 52%, 석탄계 활성탄은 15% 정도만이 파과되는 것으로 나타났다. 또한 야자계와 석탄계 재질의 활성탄의 경우 운전이 끝난 35,400 BV에서도 100% 파과에 도달하지 않아 geosmin과 동일한 방법으로 100% 파과도달 운전일수 및 bed volume을 예측하였다. 그 결과 석탄계 신탄의 경우는 349일과 50,227 BV, 야자계 신탄의 경우는 331일과 47,573 BV에 100% 파과될 것으로 예측되었다. 따라서 100% 파과시점을 기준으로 활성탄 재질별 흡착능을 비교해 보면 목탄계에 비해 야자계나 석탄계 활성탄의 흡착능이 1.4~1.5배 정도 높은 것으로 나타났다.

Fig. 4.35 (b)에 나타낸 석탄계 활성탄 사용연수별 IBMP에 대한 파과곡선을 보면 5.9년 사용탄이 100% 파과에 도달한 17,689 BV에서 3.1년 사용탄은 50% 정도 파과에 도달하였고, 동일한 bed volume에서 신탄은 유입된 IBMP 농도의 98% 이상이 제거되는 것으로 나타났다.

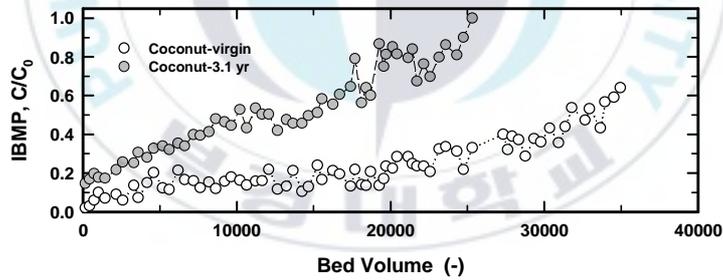
Fig. 4.35 (c)에 나타낸 야자계 활성탄 사용연수별 IBMP에 대한 파과곡선을 보면 3.1년 사용탄은 운전시작 175일 후인 25,312 BV에 100% 파과에 도달하였으나, 동일한 bed volume에서 신탄은 약 35% 정도만이 파과에 도달하였다. 또한 Fig. 4.33 (d)에 나타낸 목탄계 활성탄 사용연수별 IBMP에 대한 파과곡선을 보면 100% 파과시점이 신탄은 운전시작 242일 후인 32,646 BV, 3.1년 사용탄은 147일 후인 21,141 BV, 5.9년 사용탄은 95일 후인 13,663 BV으로 나타났다. 따라서 IBMP도 geosmin이나 2-MIB와 마찬가지로 사용기간이 경과할수록 활성탄의 흡착능은 현저히 낮아지는 것으로 조사되었으며, 유기물 흡착에 유리한 중간세공이 많이 발달한 석탄계 활성탄의 흡착능이 야자계나 목탄계에 비해 우수한 것으로 나타났다.



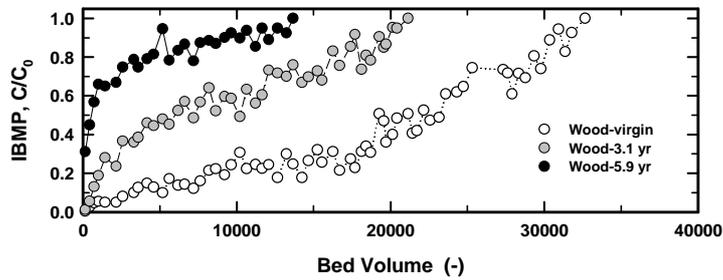
(a) Virgin activated carbons



(b) Coal based activated carbons



(c) Coconut based activated carbons



(d) Wood based activated carbons

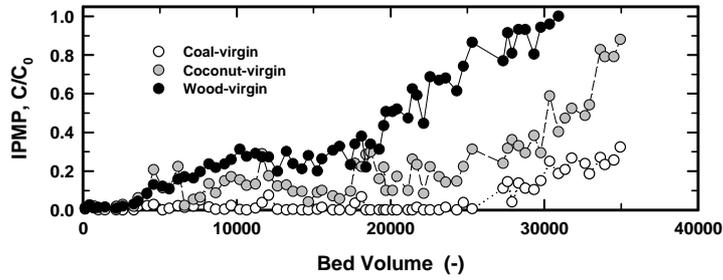
Fig. 4.35. IBMP breakthrough curves for various GACs.

4.2.3.4 활성탄 재질별 사용연한에 따른 IPMP 파과특성

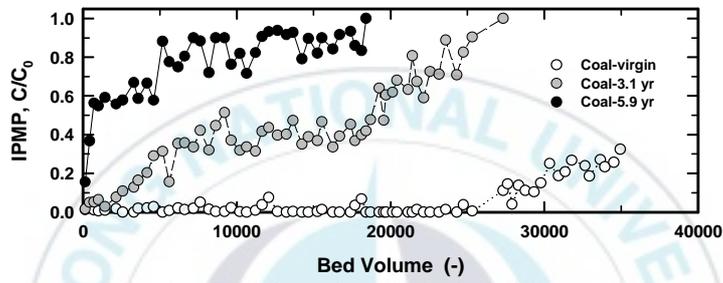
연속컬럼 흡착실험을 통한 활성탄 재질별(석탄계, 야자계, 목탄계) 신탄 및 사용탄들에 대한 IPMP의 흡착·파과특성을 Fig. 4.36 (a)~(d)에 나타내었다. Fig. 4.36 (a)에 나타낸 활성탄 재질별 신탄들의 IPMP에 대한 파과곡선을 보면 목탄계 재질의 경우는 운전 시작 242일 후인 32,646 BV에 100% 파과에 도달하는 것으로 나타났으나, 동일한 bed volume에서 야자계 활성탄은 50%, 석탄계 활성탄은 20% 정도만이 파과되는 것으로 나타났다. 또한 야자계와 석탄계 재질의 활성탄은 신탄의 경우 운전이 끝난 35,400 BV에서도 100% 파과에 도달하지 않아 geosmin과 동일한 방법으로 100% 파과 도달 운전일수 및 bed volume을 예측하였다. 그 결과 석탄계 활성탄은 393일과 56,569 BV로 예측되었으며, 야자계 활성탄은 383일과 55,053 BV로 예측되어 100% 파과 도달 시점을 기준으로 활성탄 재질별 흡착능을 비교해 볼때 목탄계에 비해 야자계나 석탄계의 흡착능이 1.8~1.9배 정도 높은 것으로 조사되었다.

Fig. 4.36 (b)에 나타낸 석탄계 활성탄 사용연수별 IPMP에 대한 파과곡선을 보면 5.9년 사용탄이 100% 파과에 도달한 18,406 BV에서 3.1년 사용탄은 50% 정도 파과에 도달하였고, 신탄의 경우는 파과가 거의 진행되지 않은 것으로 나타나 활성탄의 사용연수가 증가할수록 흡착능은 현저히 감소하였다.

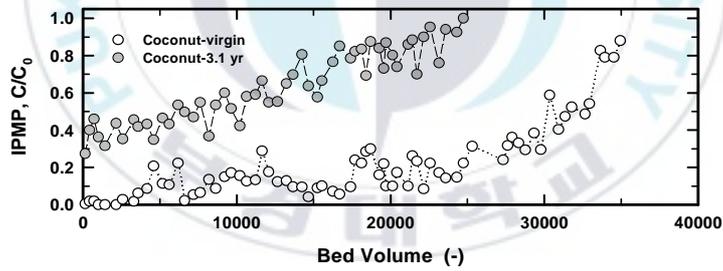
Fig. 4.36 (c)에 나타낸 야자계 활성탄 사용연수별 IPMP에 대한 파과곡선을 보면 3.1년 사용탄은 운전시작 171일 후인 24,593 BV에 100% 파과되는 것으로 나타났으나, 신탄는 약 25% 정도만이 파과 되었으며, Fig. 4.36 (d)에 나타낸 목탄계 활성탄 사용연수별 IPMP에 대한 파과곡선을 보면 신탄의 경우 100% 파과되는 운전기간 및 bed volume이 210일과 30,202 BV로 나타났으나, 3.1년 사용탄은 128일과 18,409 BV, 5.9년 사용탄은 84일과 12,081 BV로 나타나 사용연수가 증가할수록 흡착능이 급격히 저하되었다. 따라서 IPMP의 경우도 전반적인 흡착능이 석탄계가 가장 높았으며, 다음이 야자계, 목탄계 순으로 나타났으며, 특히 다른 재질에 비해 석탄계 활성탄의 초기 흡착능이 월등히 높았으며, 사용기간이 경과할수록 흡착능의 차이는 줄어드는 것으로 조사되었다.



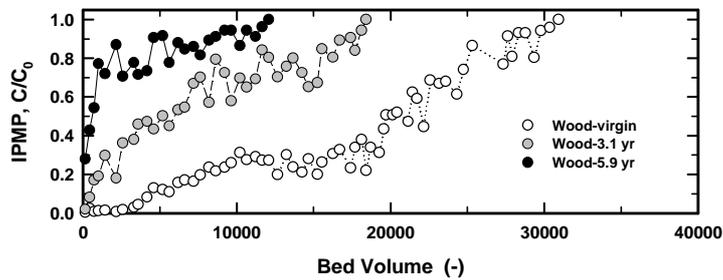
(a) Virgin activated carbons



(b) Coal based activated carbons



(c) Coconut based activated carbons



(d) Wood based activated carbons

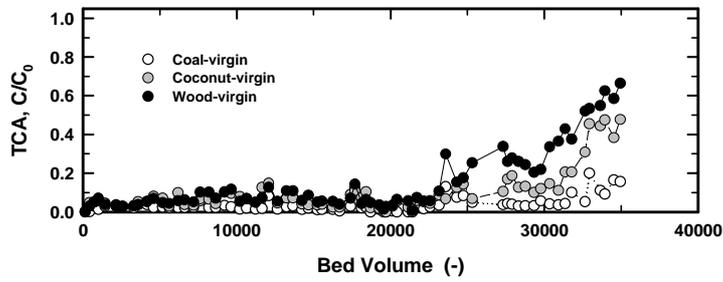
Fig. 4.36. IPMP breakthrough curves for various GACs.

4.23.5 활성탄 재질별 사용연한에 따른 TCA 파과특성

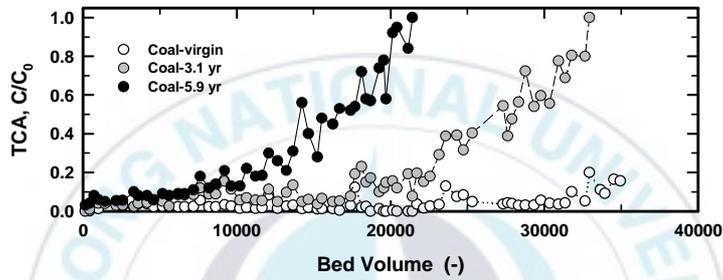
연속컬럼 흡착실험을 통한 활성탄 재질별(석탄계, 야자계, 목탄계) 신탄 및 사용탄들에 대한 TCA의 흡착·파과특성을 Fig. 4.37 (a)~(d)에 나타내었다. Fig. 4.37 (a)에 나타난 활성탄 재질별 신탄들의 TCA에 대한 파과곡선을 보면 운전기간이 끝난 35,400 BV에서도 3종의 활성탄 모두 100% 파과에 도달하지 않았으며, 석탄계 활성탄 18%, 야자계 활성탄은 50%, 목탄계 활성탄은 68% 정도 파과되는 것으로 나타나, TCA가 100% 파과되는 운전일수 및 bed volume을 geosmin과 동일한 방법으로 예측하였다. 그 결과 석탄계 활성탄은 운전시작 622일 후인 89,365 BV에 100% 파과되는 것으로 예측되었으며, 야자계는 323일 후인 46,441 BV, 목탄계는 268일 후인 38,452 BV에 각각 10% 파과되는 것으로 예측되었다.

Fig. 4.37 (b)에 나타난 석탄계 활성탄 사용연수별 TCA에 대한 파과곡선을 보면 5.9년 사용탄이 100% 파과에 도달한 21,429 BV에서 3.1년 사용탄은 20% 정도 파과에 도달하였으며, 신탄의 경우는 파과가 거의 진행되지 않은 것으로 나타나 활성탄의 사용연수가 증가할수록 활성탄의 흡착능은 급격히 감소하였다.

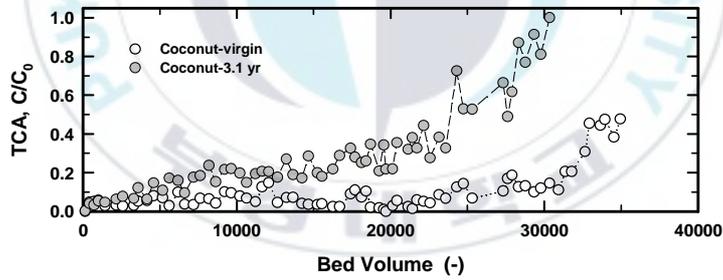
Fig. 4.37 (c)에 나타난 야자계 활성탄 사용연수별 TCA에 대한 파과곡선을 보면 3.1년 사용탄은 운전시작 210일 후인 30,202 BV에 100% 파과되는 것으로 나타났으나, 동일한 bed volume에서 신탄는 약 18% 정도만이 파과에 도달하였으며, Fig. 4.37 (d)에 나타난 목탄계 활성탄 사용연수별 TCA에 대한 파과곡선을 보면 5.9년 사용탄이 100% 파과에 도달한 17,402 BV에서 3.1년 사용탄은 45%, 신탄는 5% 정도만이 파과 되는 것으로 나타났다. 따라서 100% 파과시점을 기준으로 각 조건별 흡착능을 비교해 보면 신탄의 경우 석탄계 활성탄의 흡착능이 야자계나 목탄계에 비해 2~3배 우수한 것으로 나타났으며, 활성탄의 사용기간이 3.1년, 5.9년 경과할수록 신탄에 비해 2~4배 정도 활성탄의 파과가 빨리 진행되는 것으로 조사되었다.



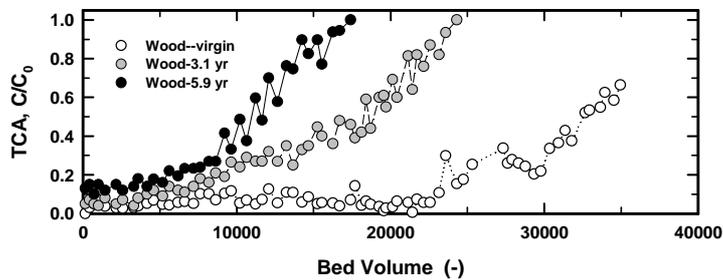
(a) Virgin activated carbons



(b) Coal based activated carbons



(c) Coconut based activated carbons



(d) Wood based activated carbons

Fig. 4.37 TCA breakthrough curves for various GACs.

4.2.3.6 연속칼럼 흡착실험을 통한 냄새 유발물질 흡착능 평가

Table 4.9에 활성탄 종류 및 사용연수별 10%와 50% 파과 도달 시점의 bed volume 을 나타내었다. 냄새 유발물질의 경우 일반적으로 최소 감지 농도가 2~9 ng/L 범위로 아주 낮은 것으로 알려져 있다 (Table 3.1). 따라서 본 연구에서는 유입 농도의 90%가 제거되고 10% 정도만이 유출되는 시점인 10% 파과 도달 시점을 기준으로 각 조건별 흡착능을 비교하였다. 또한 오존이나 분말활성탄과 같은 전단계 공정에서의 제거 정도를 감안하여 50% 파과시점의 흡착능도 함께 비교하였다.

Table 4.9 Bed volumes for various GACs at 10% and 50% breakthrough

Item	Coal(F-400)			Coconut (SLS-100)	Wood (Picabiol)	
	New	3.1 yr	5.9 yr	New	New	
Geosmin	10% BV _{breakthrough}	22,000	1,500	140	7,100	4,100
	50% BV _{breakthrough}	35,000	19,000	2,200	33,000	27,000
2-MIB	10% BV _{breakthrough}	16,000	140	I.R.E.: 50%	2,500	2,500
	50% BV _{breakthrough}	34,000	17,000	2,200	31,000	23,000
IBMP	10% BV _{breakthrough}	28,000	3,300	I.R.E.: 85%	4,600	5,600
	50% BV _{breakthrough}	30% BV _{breakthrough} : 35,400	18,000	2,000	30,000	25,000
IPMP	10% BV _{breakthrough}	25,000	2,100	I.R.E.: 85%	7,600	5,600
	50% BV _{breakthrough}	40% BV _{breakthrough} : 35,400	18,000	1,000	31,000	24,000
TCA	10% BV _{breakthrough}	32,000	13,000	7,000	23,000	22,000
	50% BV _{breakthrough}	25% BV _{breakthrough} : 35,400	25,000	15,000	35,000	32,000

* I.R.E.: Initial Removal Efficiency

먼저 신탄의 경우 석탄계 활성탄은 각각의 냄새 유발물질별로 16,000 BV~32,000 BV에 10% 초과되는 것으로 나타났으나, 야자계 활성탄은 2,500 BV~23,000 BV, 목탄계 활성탄은 2,500 BV~22,000 BV에 10% 초과되는 것으로 나타났다. 따라서 활성탄 종류별 흡착능을 10% 초과시점에서 비교해 본다면 석탄계 활성탄의 흡착능이 야자계나 목탄계에 비해 2~6배 정도 높은 것으로 조사되었. 활성탄 종류별 50% 초과시점은 석탄계 활성탄의 경우 geosmin과 2-MIB는 35,000~34,000 BV에 50% 초과되는 것으로 나타났으나, IBMP, IPMP, TCA의 경우에는 총 운전기간이 끝난 35,400 BV에서도 25%~40% 정도만이 초과되는 것으로 나타났다. 그리고 야자계 활성탄의 50% 초과시점은 30,000 BV~35,000 BV, 목탄계 활성탄은 23,000 BV~32,000 BV로 나타나, 50% 초과시점을 기준으로 geosmin과 2-MIB에 대한 활성탄 종류별 흡착능을 비교해 보면 석탄계 활성탄이 야자계나 목탄계에 비해 1.1~1.5배 정도 높은 것으로 조사되었다. 그러므로 석탄계 활성탄의 경우 특히 초기 흡착능이 다른 재질에 비해 우수하였으며, 운전기간이 경과할수록 활성탄 종류별 흡착능의 차이는 줄어드는 것으로 조사되었다.

세 종류의 활성탄 중 흡착능이 가장 우수한 것으로 조사된 석탄계 활성탄의 사용연수별 흡착능을 비교해 보면 신탄의 경우는 16,000 BV~32,000 BV에 10% 초과되는 것으로 나타났으며, 3.1년 사용탄은 140 BV~13,000 BV에 10% 초과에 도달하였고, 5.9년 사용탄은 TCA만 7,000 BV에서 10% 초과되는 것으로 나타났고, 나머지 4종의 냄새 유발물질들은 흡착 초기에도 50%~85% 정도밖에 제거되지 않는 것으로 나타났다. 50% 초과시점도 신탄은 35,000 BV 이상에서 50% 초과 되었으나, 3.1년 사용탄은 17,000 BV~25,000 BV, 5.9년 사용탄은 1,000 BV~15,000 BV에 50% 초과되는 것으로 나타났다. 따라서 어느 정도 사용기간이 경과한 입상활성탄 공정에서는 냄새 유발물질을 최소 감지 농도 이하로 처리 하기가 어려울 것으로 조사되었으며, 이 경우에는 GAC 공정에 유입되기 전에 분말활성탄이나 오존처리와 같은 전단계 공정이 적절히 병행되어야 효과적인 냄새 유발물질의 처리가 이루어질 것으로 판단된다.

냄새 유발물질 5종에 대한 활성탄 재질별 및 사용연수별로 활성탄의 흡착용량(adsorption capacity)을 평가하기 위하여 Snoeyink (1990)의 연구에서 사용한 활성탄 사용율(carbon usage rate: CUR)과 활성탄 수명.bed life: Y)에 관한 식(4-5), 식(4-6)을 사용하였다.

$$X/M = k \cdot C_e^{1/n} \text{ ----- (4-4)}$$

X = the amount of solute adsorbed (μg)

M = the weight of adsorbent (g)

C_e = the solute equilibrium concentration ($\mu\text{g/L}$)

k, 1/n = constants characteristic of the system

$$CUR(\text{g/day}) = \frac{(C_0 - C_1)F}{(q_e)_0} \text{ ----- (4-5)}$$

C_e = equilibrium concentration ($\mu\text{g/L}$)

C_0 = influent concentration ($\mu\text{g/L}$)

C_1 = desired effluent concentration ($\mu\text{g/L}$)

F = volumetric flowrate of contaminated liquid treated(L/day)

$(q_e)_0$ = amount adsorbed per unit mass of carbon at C_0

$$N(\text{day}) = (V) \cdot \rho_{GAC} \frac{(q_e)_0}{(C_0 - C_1)F} = \frac{(V) \cdot \rho_{GAC}}{CUR} \text{ ----- (4-6)}$$

V : volume of adsorber (L)

ρ_{GAC} : apparent density (g/L)

식 (4-6)은 $C_e=C_0$ 를 가정할 때 구해지며, $(q_e)_0$ 를 구하기 위해서 식 (4-4)에서 구한 각각의 냄새 유발물질 및 활성탄 종류별 연속컬럼 흡착에서의 k와 1/n을 적용한다. 일반적으로 평형 흡착실험은 분말활성탄(powder activated carbon, PAC)을 이용하여 batch 식으로 수행하는 것으로 물과의 접촉면적과 흡착시간 등의 흡착조건이 크게 바뀐 상태이고, 또한 모든 활성탄이 평형상태를 이루지 않는 실제 정수장에서 그 값의 적용은 큰 차이가 있을 수 있다. 따라서 본 연구에서는 식 (4-5)를 연속컬럼에서의 파라미터를 적용하기 위하여 식 (4-7)과 같이 바꿀 수 있다 (최 등, 2004).

$$CUR(g/day) = \frac{\rho_{GAC} \cdot F}{BV_{breakthrough}} \quad (4-7)$$

F = volumetric flowrate of contaminated liquid treated(L/day)

BV_{breakthrough} : bed volumes to breakthrough [-]

CUR을 구하기 위해 식(4-5), (4-7) 모두 사용이 가능하며, (q_e)₀ 또는 BV_{breakthrough}을 구하기 위해 연속컬럼 흡착실험에서 파과가 일어난 활성탄의 경우는 파과 직전까지의 결과를 사용하여 k와 1/n을 도출하였고, CUR과 bed life는 파과시점의 bed volume을 이용하여 식 (4-7)에서 도출하였다. 또한, 파과가 일어나지 않은 활성탄의 경우는 실험 시점까지의 결과를 식 (4-5)에 적용하여 k와 1/n을 구하여 파과시점의 bed volume을 도출하였고, 이를 식 (4-7)에 적용시켜 CUR과 bed life를 구하였다. 이렇게 도출된 k, 1/n, CUR 및 bed life와 같은 흡착특성을 파악할 수 있는 지표들을 Table 4.10~4.14에 나타내었다.

활성탄 g당 냄새 유발물질 5종에 대한 최대 흡착량(max. adsorption)과 100% 파과에 도달하는 bed volume(BV_{breakthrough}) 및 활성탄 수명(bed life)의 경우는 석탄계 재질의 활성탄이 가장 우수하게 나타났으며, 다음으로 야자계 및 목탄계 순으로 조사되어 냄새 유발물질과 같은 미량유기물질의 흡착제거에는 석탄계 재질의 활성탄이 가장 우수한 것으로 나타났다. 목탄계 재질의 활성탄의 경우는 실험에 사용된 활성탄들 중에서 세공용적과 비표면적이 가장 높은 것으로 나타났으나 실제로 냄새 유발물질과 같은 미량 유기물질의 흡착능은 가장 낮게 조사되었는데, 이는 목탄계 재질인 Pica에서 활성탄의 표면전하의 영향으로 수중 유기물질과 활성탄 표면과의 반발력으로 인하여 흡착능이 낮게 나타나는 것으로 판단되어진다 (Bjelopavlic et al., 1999). 따라서 활성탄 사용율(CUR)도 석탄계 활성탄에 비해 야자계나 목탄계 활성탄의 CUR값이 평균적으로 1.0~2.0배 정도 높은 것으로 나타났다. 그러므로 동일한 농도의 냄새 유발물질 제거를 위해서 야자계나 목탄계 활성탄을 사용할 경우 석탄계에 비해 1.0~2.0배 정도 더 많은 양의 활성탄이 소요될 것으로 판단되며, 냄새 유발물질의 제거를 위해서는 야자계나 목탄계보다는 석탄계가 더 효율적인 것으로 조사되었다. 또한 3.1년 사용탄의 경우는 신탄에 비해 CUR 값이 1.5~2.5배 높았고, 5.9년 사용탄의 경우는 2.0~5.0배 정도 높게 나타나 운전초기에는 어느 정도의 흡착능을 보이긴 하였으나 시간이 경과될수록 흡착능이 현저히 낮아지는 것으로 나타났다. Fig. 4.33~Fig. 4.34에 나타난 냄새

유발물질별 신탄과 사용탄들의 파괴경향을 보면 신탄의 경우는 운전초기부터 계속적으로 아주 서서히 증가하는 경향을 보이다가 파괴시점에서 급격한 증가를 보인 반면 사용탄들은 유기물들을 흡착할 만한 공간이 충분히 존재하지 않는 관계로 운전초기부터 파괴시점까지 점진적으로 증가하는 경향을 보였으며 (Weber, 2004), Table 4.10~Table 4.14에서와 같이 흡착상수 k 값도 신탄이 사용탄들에 비해 1.5~2.5배 정도 높은 것으로 나타나 신탄들의 흡착능이 사용탄들에 비해 우수한 것으로 나타났다 (Knappe et al., 1999).

Table 4.10 Adsorption capacity data of geosmin in continuous column adsorption test

Used Year	Coal			Coconut		Wood		
	0	3.1	5.9	0	3.1	0	3.1	5.9
Max. adsorption(X/M) ($\mu\text{g/g}$)	85.4*	25.0	6.2	70.3*	14.3	46.1	20.8	18.3
BV _{breakthrough} (-)	65512*	30345	14669	59162*	22148	31352	22580	16683
Bed life(Y) (day)	456*	206	102	411*	154	213	157	116
CUR (g/day)	1.72*	4.00	8.47	1.72*	4.59	2.12	3.13	4.57
k [$(\mu\text{g/g})(\text{L}/\mu\text{g})^{1/n}$]	132.2	88.8	20.0	98.0	78.2	89.8	64.8	41.0
1/n (-)	0.6302	1.1567	1.8005	0.8189	2.1349	1.1834	2.1500	1.3714

* Predicted value

Table 4.11 Adsorption capacity data of 2-MIB in continuous column adsorption test

		Coal			Coconut		Wood		
Used Year		0	3.1	5.9	0	3.1	0	3.1	5.9
Max. adsorption(X/M) ($\mu\text{g/g}$)		112.8*	21.4	7.8	54.4*	15.6	43.1	23.9	11.7
BV _{breakthrough}	(-)	78188*	32216	18121	49537*	25169	34229	24593	18409
Bed life(Y)	(day)	544*	228	126	345*	175	238	171	128
CUR	(g/day)	1.44*	3.62	6.85	2.05*	4.04	1.90	2.87	4.14
k	$[(\mu\text{g/g})(\text{L}/\mu\text{g})^{1/n}]$	107.6	63.9	34.8	85.9	45.1	87.1	53.7	22.3
1/n	(-)	0.879	1.4847	1.9782	0.9600	1.4008	0.9763	1.6323	1.522

* Predicted value

Table 4.12 Adsorption capacity data of IBMP in continuous column adsorption test

		Coal			Coconut		Wood		
Used Year		0	3.1	5.9	0	3.1	0	3.1	5.9
Max. adsorption(X/M) ($\mu\text{g/g}$)		68.5*	21.4	7.2	59.1*	18.6	46.7	20.5	6.1
BV _{breakthrough}	(-)	50227*	27900	17689	47572*	25312	32646	21141	13663
Bed life(Y)	(day)	349*	193	123	331*	175	242	147	95
CUR	(g/day)	2.25*	4.27	7.02	2.13*	4.04	1.87	3.33	5.58
k	$[(\mu\text{g/g})(\text{L}/\mu\text{g})^{1/n}]$	185.2	138.9	70.7	152.2	122.8	97.5	48.4	33.1
1/n	(-)	0.3146	1.0246	1.6868	0.6411	1.8361	0.4795	1.1038	2.7404

* Predicted value

Table 4.13 Adsorption capacity data of IPMP in continuous column adsorption test

		Coal			Coconut		Wood		
Used Year		0	3.1	5.9	0	3.1	0	3.1	5.9
Max. adsorption(X/M) ($\mu\text{g/g}$)		65.0*	19.7	5.5	63.3*	13.3	42.8	16.9	4.9
BV _{breakthrough}	(-)	56569*	27182	18406	55053*	24593	30302	18409	12081
Bed life(Y)	(day)	393*	189	128	383*	171	210	128	84
CUR	(g/day)	2.00*	4.36	6.74	1.84*	4.13	2.15	3.83	6.30
k	$[(\mu\text{g/g})(\text{L}/\mu\text{g})^{1/n}]$	116.7	58.4	21.3	100.2	49.7	90.3	40.9	19.0
1/n	(-)	0.2368	1.0236	2.0177	0.6617	1.6844	0.6819	1.1208	2.1157

* Predicted value

Table 4.14 Adsorption capacity data of TCA in continuous column adsorption test

		Coal			Coconut		Wood		
Used Year		0	3.1	5.9	0	3.1	0	3.1	5.9
Max. adsorption(X/M) ($\mu\text{g/g}$)		105.8*	30.4	17.1	58.1*	27.9	64.2*	32.0	19.0
BV _{breakthrough}	(-)	89365*	32791	21429	46441*	30202	32452*	24162	17402
Bed life(Y)	(day)	622*	228	149	323*	210	226*	168	121
CUR	(g/day)	1.26*	3.62	5.80	2.19*	3.36	2.00*	2.92	4.38
k	$[(\mu\text{g/g})(\text{L}/\mu\text{g})^{1/n}]$	139.8	90.4	74.9	81.0	76.6	83.3	80.4	51.6
1/n	(-)	0.5698	0.6753	0.9692	0.4797	0.9692	0.8557	0.7916	0.8925

* Predicted value

제 5 장 결 론

상수계통에서 문제가 되고 있는 대표적인 냄새 유발물질 5종에 대하여 SBSE/GC-MSD system을 이용하여 분석을 실시하고, 이러한 정확한 분석법을 바탕으로 염소, 오존, 오존/과산화수소 산화, 분말 및 입상 활성탄 흡착등을 이용하여 냄새 유발물질별 제거효율을 비교 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

냄새 유발물질의 분석(SBSE/GC-MSD)

1. SBSE 장치를 이용하여 시료를 전처리 할 경우 인체에 유해한 용매나 염(salt)의 사용없이 50개 이상의 시료를 동시에 효과적으로 처리 할 수 있었다.
2. 30분~180분까지 추출시간(extraction time)을 달리하여 30분 단위로 분석한 결과 최적의 추출효율을 나타내는 가장 짧은 추출시간은 90분으로 결정되었다.
3. 냄새 유발물질 5종의 검량선 작성결과 50 ng/L 이하의 저농도에서 직진성을 나타내는 상관관계 계수인 r^2 값이 2-MIB 0.9957, geosmin 0.9994, IPMP 0.9977, IBMP 0.9975, TCA 0.9957로 매우 높게 나타났다.
4. 10mm 교반막대를 이용하여 90분 동안 추출하여 분석한 결과, 냄새 유발물질 5종의 검출한계는 평균 1~3 ng/L, 정량한계는 4~10 ng/L로 나타났다.
5. 250 ng/L 농도의 냄새 유발물질 5종에 대하여 회수율 실험을 실시한 결과 초순수에서의 회수율은 81.5~96.6%로 나타났으며, 원수(DOC: 3.2 mg/L)에서의 회수율도 80.6~95.0%로 매우 높게 나타났다.
6. 초순수와 후오존수에 각각의 냄새 유발물질을 spiking하여 50 ng/L로 희석한 다음 재현성 확인 실험을 실시한 결과, 상대표준편차 백분율(%RSD)이 초순수에서 2.1~4.0%, 후오존수에서 2.5~5.0%로 나타났으며, 250 ng/L에 대해서는 초순수 2.5~4.2%, 후오존수 2.7~6.3%로 나타나 전반적으로 높은 재현성을 보였다.

7. 교반막대에 냄새 유발물질을 흡착시킨 뒤 분석까지 소요되는 시간에 따른 분석오차를 확인한 결과 48시간까지 분석결과에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

염소, 오존 및 오존/과산화수소 산화를 이용한 냄새 유발물질의 제어

1. 염소산화에 의한 제어실험 결과 2 mg/L까지의 염소 주입농도에서 5종의 냄새 유발물질 모두 10% 이하의 낮은 제거율을 나타내었다.
2. 오존과 과산화수소를 함께 사용한 경우, 오존 단독공정 보다 높은 산화율을 나타내었으며, 급속 모래여과 처리수 중의 geosmin 제거에서 오존만 15 mg/L 주입한 경우 보다 오존 5 mg/L와 과산화수소 0.2 mg/L를 함께 주입하여 처리한 경우 더 높은 제거율을 나타내었다.
3. 원수 중에 함유된 냄새 유발물질의 경우, 다른 유기물의 영향으로 급속 모래여과 처리수에 함유된 냄새 유발물질 보다 오존 및 오존/과산화수소 공정에 의한 제거율이 낮게 나타나, geosmin의 경우 12~27% 정도 낮은 제거율을 보였다.
4. 급속 모래여과 처리수 중에 함유된 geosmin과 IPMP에 대해 오존 대비 과산화수소의 주입 비율(H_2O_2/O_3)에 따른 제거율을 살펴본 결과, 고농도의 오존 주입 농도에서는 H_2O_2/O_3 비율이 낮아도 제거율이 높게 나타났으나, 오존 주입농도가 낮아지면서 H_2O_2/O_3 비율이 적정수준 이상으로 높아지면 오히려 geosmin과 IPMP의 제거율이 감소하였다.
5. 급속 모래여과 처리수 중에 함유된 냄새 유발물질 제거를 위한 오존 대비 과산화수소의 적정 주입 비율(H_2O_2/O_3)은 실제 정수장에서 사용하고 있는 후오존 주입농도인 1~2 mg/L 범위에서 geosmin은 0.5~1.0, IPMP는 0.2~1.0으로 나타났으며, 원수 중에 함유된 geosmin 제거를 위한 적정 H_2O_2/O_3 비율은 1.0~3.0 정도로 조사되었다.

6. 급속 모래여과 처리수에 함유된 냄새 유발물질 5종에 대하여 0.5~2.0 mg/L 범위의 오존 주입 농도에서 과산화수소 주입농도별 냄새 유발물질의 제거율을 살펴본 결과, 과산화수소의 주입 농도가 증가할수록 제거율도 증가하였으나, 과산화수소 주입농도가 0.5~1.0 mg/L 이상으로 증가하면서 부터는 제거율이 큰 변화를 보이지 않았다.
7. 오존 주입 농도 0.5~2.0 mg/L 범위에서 오존/과산화수소 공정을 이용한 BDOC 생성능을 조사한 결과 오존/과산화수소 공정에서 BDOC/DOC 비율이 오존 단독 공정 보다 추가적으로 0.9 정도 상승하여 0.34까지 증가하였다.

분말 및 입상활성탄 흡착을 이용한 냄새 유발물질의 제어

1. 분말활성탄을 이용한 등온흡착실험 결과 야자계나 목탄계에 비해 석탄계 활성탄의 흡착능이 1.3~1.5배 정도 높은 것으로 나타났으며, 물질별로는 IBMP와 geosmin의 흡착능이 높았고 상대적으로 2-MIB의 흡착능이 낮게 나타났다.
2. 분말활성탄을 이용한 등온흡착실험 결과 유기물 방해가 없는 순수에서의 흡착능이 후오존수(DOC: 1.0 mg/L)에 비해서 1.7배 그리고 원수(DOC: 3.2 mg/L)에 비해서 2.7배 정도 높은 것으로 조사되었다.
3. 분말활성탄 단독으로 5 mg/L 주입시 2-MIB와 geosmin이 각각 27%, 48% 제거되었고, 20 mg/L 주입시 각각 84%, 94% 제거되었다.
4. 분말활성탄을 이용한 2-MIB와 geosmin의 흡착시 응집제인 alum과 염소의 영향에 대한 실험결과, 분말활성탄 10 mg/L이하의 투입량에서는 응집제와 alum의 간섭영향이 적었으나 그 이상에서는 분말활성탄의 흡착능이 10~20% 저하되는 것으로 나타났다.
5. 입상활성탄을 이용한 연속칼럼 흡착 실험결과 10% 과과도달 시점을 기준으로 할때 석탄계 활성탄의 흡착능이 야자계나 목탄계에 비해 2~7배 정도 우수한 것으로 나타났으며, 사용기간이 경과할수록 흡착능의 차이는 감소하는 것으로 조사되었다.

6. 석탄계 활성탄 신탄의 경우 10% 파과도달 bed volume이 16,000 BV~32,000 BV로 나타났으나, 3.1년 사용탄은 140 BV~13,000 BV로 나타났고, 5.9년 사용탄은 흡착 초기에도 50~85% 정도밖에 제거되지 않는 것으로 나타났다.
7. 석탄계에 비해 야자계나 목탄계 활성탄의 활성탄 사용율(CUR)이 1.5배 정도 높게 나타나, 동일한 농도의 냄새 유발물질이 유입되었을 경우 효과적인 처리를 위해서는 야자계나 목탄계 활성탄의 소요량이 석탄계에 비해 1.5배 정도 많을 것으로 조사되었다.
8. 신탄에 비해 활성탄 사용율(CUR)이, 3.1년 사용탄은 1.5~2.5배, 5.9년 사용탄은 2.0~5.0배 정도 높은 것으로 나타나 사용기간이 경과할수록 냄새 유발물질에 대한 흡착효율이 현저히 낮아지는 것으로 조사되었다.



참 고 문 헌

- Abbt-Braun, G., Frimmel, F. H. and Schulten, H. R., Structural investigations of aquatic humic substances by pyrolysis-field ionization mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Water Res.*, 23(12), 1579-1591, (1989).
- Adamson, A. W., *Physical Chemistry of Surfaces*, 4th Ed., John Wiley & Sons, New York, (1982).
- Adam, C. D., Scanlan, P. A. and Secrist, N. D., Oxidation and biodegradability enhancement of 1,4-dioxane using hydrogen peroxide and ozone, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1812~1818(1994).
- Agbekodo, K. M., Huck, P. M., Andrews, S. A. and Peidzsus, S., Influence of treated pulp mill effluent characteristics on DBP formation in downstream during water treatment plants, *Proceedings of Natural Organic Matters Conference*, France, 42-1-42-5, (1996).
- Ahmad, R. and Amirtharajah, A., Detachment of biological and non-biological particles from biological filters during backwashing, In *Proceedings of AWWA Annual Conference*, Denver, Colorado, AWWA, (1995).
- Ahmad, R., Amirtharajah, A., Al-Shawwa and Huck, P. M., Optimum backwashing strategies for biological filters. In *Proceedings of AWWA WQTC*, Denver, Colorado, AWWA, (1994).
- Aiken, G. and Leenheer, J. A., Isolation and chemical characterization of dissolved and colloidal organic matter. *Chemistry and Ecology*, 8, 135-151, (1993).
- Allgeier, S. A., Simmers, R. S. and Jacangelo, J. G., Determination of the BDOC of natural and treated waters using a scaled batch reactor, *Proceedings of 1996 AWWA WQTC*, Boston. (1996).
- Amirtharajah, A. and O'Melia, C. R., Coagulation process: destabilization, mixing, and flocculation. In *Water Quality and Treatment*, 4th edition, McGraw-Hill, New York, (1990).
- Amon, R. M. W. and Benner, R., Bacterial utilization of different size classes of

- dissolved organic matter, *Limnol. Oceanography*, 41, 41, (1996).
- Amy, G. L. Using NOM characterization for the evaluation of treatment. *Proceedings of Workshop on NOM in Drinking Water*, Chamonix, France (1993).
- Amy, G. L., Debroux, J., Sinha, S., Brandhuber, P. and Cho, J., Occurrence of disinfection by-products precursors in source water and DBPs in finished waters, *Proceedings of the Fourth International Workshop on Drinking Water Quality Management and Treatment Technology*, 59-70, (1986).
- Amy, G. L., Kuo, C. J. and Sierka, R. A., Ozonation of humic substances: effects on molecular weight distribution of organic carbon and trihalomethane formation potential, *Ozone Sci. Eng.*, 10(1), 39-54, (1988).
- Amy, G. L., Sierka, R. A., Bedessem, J., Price, D. and Tan, L., Molecular size distributions of dissolved organic matter. *Jour. AWWA*, 84(6), 67-75, (1992).
- Amy, G. L., Tan, L. and Davis, M. K., The effects of ozonation and activated carbon adsorption on trihalomethane speciation. *Wat. Res.*, 25(2), 191, (1991).
- Allgeier, S. A., Simmers, R. S. and Jacangelo, J. G., Determination of the BDOC of natural and treated waters using a scaled batch reactor, *Proceedings of 1996 AWWA WQTC*, Boston. (1996).
- Amirtharajah, A. and O'Melia, C. R., Coagulation process: destabilization, mixing, and flocculation. In *Water Quality and Treatment*, 4th edition, McGraw-Hill, New York, (1990).
- Amon, R. M. W. and Benner, R., Bacterial utilization of different size classes of dissolved organic matter, *Limnol. Oceanography*, 41, 41, (1996).
- Amy, G. L. Using NOM characterization for the evaluation of treatment. *Proceedings of Workshop on NOM in Drinking Water*, Chamonix, France (1993).
- Amy, G. L., Debroux, J., Sinha, S., Brandhuber, P. and Cho, J., Occurrence of disinfection by-products precursors in source water and DBPs in finished waters, *Proceedings of the Fourth International Workshop on Drinking Water Quality Management and Treatment Technology*, 59-70, (1986).
- Amy, G. L., Kuo, C. J. and Sierka, R. A., Ozonation of humic substances: effects

- on molecular weight distribution of organic carbon and trihalomethane formation potential, *Ozone Sci. Eng.*, 10(1), 39-54, (1988).
- Amy, G. L., Sierka, R. A., Bedessem, J., Price, D. and Tan, L., Molecular size distributions of dissolved organic matter. *Jour. AWWA*, 84(6), 67-75, (1992).
- Amy, G. L., Tan, L. and Davis, M. K., The effects of ozonation and activated carbon adsorption on trihalomethane speciation. *Wat. Res.*, 25(2), 191, (1991).
- Adamson, A. W., *Physical Chemistry of Surfaces*, 4th Ed., John Wiley & Sons, New York, (1982).
- Anselme, C. et al., Correlation Between Sensory Analyses and Chromatographic Profiles: Comparison of two Extraction Methods, Proc, AWWA WQTC, Houston, Texas, (1985a).
- Andrews, G. F. and Tien, C., The interaction of bacterial growth, adsorption and filtration in carbon columns treating liquid waste, *J. AIChE*, 71, 164~175, (1974).
- Anselme, C. et al., Can Polyethylene Pipes Impart Odors in Drinking Water? *Envir. Technol. Letters*, 6:477, (1985b).
- APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Waste-water, 19th ed, (1995).
- APHA, AWWA and WPCF., Standard methods for the examination of water and wastewater, 17th ed, (1990).
- Ashitani, K., Hishida, Y. and Fujiwara, K., Behavior of musty odorous compounds during the process of water treatment, *Wat Sci & Tech.*, 20(8/9)261-267, (1988).
- AWWARF., Bartels., J.H.M., Taste and odor in drinking water supplies-phase I & II. AWWA. Mar, 77(3):34, (1987).
- AWWARF., GAC filter adsorbers, AWWA, Denver, CO, 2:26, (1987).
- Barnett, R. H. research on control of taste and Odor producing Algae in surface reservoirs. Proc. AWWAWQTC, Denver, Colo (1984).

- Bailey, P. S., *Ozonation in Organic Chemistry*. Academic Press. Inc., New York, (1978).
- Balcıoğlu Akmeht, I. and Ötker, M., Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes, *Chemosphere*, **50**, 85~95(2003).
- Barnett, R. H., Research on control of taste and odor producing algae in surface reservoirs, Proc, AWWA WQTC, Denver, Co, (1984).
- Bartels, J. H. M., Brady, B. and Suffet, I. H., (Eds.) Taste and odor in drinking water supplies : combined final report-years 1 and 2 (1984-86), submitted to AWWA Research Foundation, Denver, Colorado (1986).
- Bartoshuk, L. M. NaCl Thresholds in man : thresholds for Water Taste or NaCl Taste Four. *Compar. & Physiol. Psych.*, **87**:2:310.(1974).
- Baus, C., Sona, M. and Brauch, H. J., Ozonation and combined ozone/H₂O₂, UV/ozone and UV/H₂O₂, for treatment of fuel oxygenates MTBE, ETBE, TAME and DIPE from water, *Proceedings of 4th IWA Oxidation Technology Conference for Water and Wastewater Treatment*, 15~17 May, Goslar, Germany, (2006).
- Bean, E.L. Taste and Odor control at Philadelphia. AWWA, **49**:2:205.(1979).
- Bechard, M.J. and Rayburn, W.R., Volatile Organic Surfides from Freshwater Algae. *Jour. Phycol.*, **15**:379, (1979).
- Beltran, F. J., Gonzalez, M., Rivas, F. J. and Martin, M., Oxidation of mecoprop in water with ozone and ozone combined with hydrogen peroxide, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 125(1994).
- Benanou, D., Acobas, F., Roubin, M. R., David, F. and Sandra, P., Analysis of off-flavors in the aquatic environment by stir bar sorptive extraction-thermal desorption-capillary GC/MS olfactometry, *Anal. Bioanal. Chem.*, **376**, 69~77(2003).
- Benjits, T., Vercammen, J., Dams, R., Lambert, W. and Sandra, P., "Stir bar sorptive extraction-thermal desorption-capillary gas chromatography-mass spectrometry applied to the analysis of polychlorinated biphenyls in human sperm, *J.*

Chromatography B, 755, 137~142(2001).

Berglind, L. et al. *Oscillatoria brevis*(Kutz) Gom. and some other especially odouriferous benthic cyanophytes in norwegian inland Waters. *Wtr. Sci. Technol.*,15:6/7:241.(1983).

Berchielli, S., Burrini, D., Dei, R., Donato, R., Galassi, L. and Peruzzi, P., Presence of biofilm in a waterworks distribution system and drinking water quality, In *IWA International Specialised Conference on Biofilm Monitoring*, Porto, Portugal, (2002).

Betterton, E. A., Erel, Y. and Hoffmann, M. R., Aldehyde-bisulfite adducts: prediction of some of their thermodynamic and kinetic properties. *Environ. Sci. & Tech.*, 22(1), 92, (1988).

Bieber, T. I. and Trehy, M. L., Dihaloacetonitriles in chlorinated natural waters, In *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, Vol. 4, Ann Arbor, Mich., Ann Arbor Science Publisher, (1983).

Bjelopavlic, M., Newcombe, G. and Hayes, R., Adsorption of NOM onto activated carbon: effect of surface charge, ion strength and pore volume distribution. *Jour. Colloid and Interface Science*, 210, 271-280, (1999).

Black, C. A., Taste and odor control utilizing granular activated carbon in the plains region of the American water work system, *American water works service company, Inc*, (1976).

Bouwer, E. J. and Crowe, P. B., Biological processes in drinking water treatment, *Jour. AWWA*, 80(9), 82, (1988).

Bouwer, E. J., Hozalski, R. M. and Goel, S., *Removal of Natural Organic Matter in Biofilters*, AWWARF and AWWA, Denver, (1995).

Bretter, E., Etude sur les Actinomycetes, causes d'un certain gout et d'odeur dans les installations centrales d'approvisionnement en eau. *La Tribune du Cebedeau*, 338:1:11, (1972).

Broenlee, B. G., A simple extractin procedure for moderately volatile taste and oder compounds such as Geosmin and 2-MIB method and applications, *Water*

- Science & Technology, 20:8~9, (1988).
- Bruce, D., Westerhoff, P. and Brawley-Chesworth, A., Removal of MIB and geosmin in surface water treatment plants in Arizona, *J. Water Supply: AQUA*, 51, 183~197(2002).
- Bruchet, A. Application de la technique de pyrolyse-CG-SM a letude des matieres organiques non volatiles des eaux naturelles ou en cours de traitement. These soutenue le 22 Novembre1985 a Poitiers, France.(1985).
- Burger, J.W. and Thomas, S., Taste and Odors in the Delaware River, *Jour. AWWA*, 26:1:120, (1934).
- Burlingame, G. A. and Dann R. M., A case of geosmin in Philadelphia's water, *J. AWWA*, Mar, 78(3):56, (1986).
- Burttschell, R.H. et al., Chlorine Derivatives of Phenol Causing Taste and Odor, *Jour. AWWA*, 51:2:205, (1959).
- Buttery, R.G. and Ling, L.C., Earthy Aroma of Potatoes, *Jour. Agric. Food Chem.*, 21:745, (1973).
- Cairncross, S.E. and Sjostrom., L.B. Flavor Profile-A New Approach to Flavor Problems, *Food. Technol.*, 4:8:308, (1950).
- Carlson, K. H. and Amy, G. L., The relative importance of HLR and EBCT in biofiltration, *Proceedings of AWWA WQTC*, New Orleans, (1995).
- Caul, J.F., The Profile Method of Flavor Analysis, In *Advances in Food Research*, Vol. VII. Academic Press, Inc., New York, (1956).
- Cavalli et al., Comparison of static Headspace, Headspace Solid Phase Microextraction, Headspace Sorptive Extraction, and Direct Thermal Desorption Technique on Chemical Composition of French Olive Oils, *J. Agric. Food Chem*, (2003).
- Chang, C. N., Ma, Y. S., Fang, G. C. and Zing, F. F., Characterization and isolation of natural organic matter from a eutrophic reservoir, *Water Supply:*

- Research & Technology-Aqua*, 49(5), 269-280, (2000b).
- Chang, C. Y., Hsieh, U. H., Lin, Y. M., Hu, P. Y., Liu, C. C., Wang, K. H., The organic precursors affecting the formation of disinfection by-products with chlorine dioxide. *Chemosphere*, 44, 1153-1158, (2001).
- Chang, C. Y., Hsieh, U. H., Lin, Y. M., Hu, P. Y., Liu, C. C., Wang, K. H., The effect of the molecular mass of the organic matter in raw water on the formation of disinfection by-products. *Water Supply: Research & Technology-Aqua*, 50(1), 39-45, (2001).
- Chang, E. E., Chiang, P. C., Ko, Y. W. and Lan, W. H., Characteristics of organic precursors and their relationship with disinfection by-products. *Chemosphere*, 44, 1231-1236, (2001).
- Chang, H. T. and Rittmann, B. E., Mathematical modeling of biofilm on activated carbon, *Environ. Sci. & Technol.*, 21(3), 273, (1987).
- Cherry, A. K., Use of potassium permanganate in water treatments, *J. AWWA*, 54:419, (1962).
- Chippis, M. J., Bauer, M. J. and Bayley, R. G., Achieving enhanced filter backwashing with combined air scour and sub-fluidizing water at pilot and operational scale. *Filtration and Separation*, 1, 55, (1995).
- Christman, R.F. and Gjessing, E.T. Aquatic and Terrestrial hymic materials. Ann arbor science publishers, Inc., Ann Arbor, Mich.(1983).
- Chudyk, W.A. et al. Acticated Carbon Versus Resin Adsorption of 2-MIB and Chloroform. *Jour. AWWA*, 71:9:529-538. (1979).
- Cipparone, L. A., Diehl, A. C. and Speitel, G. E., Ozonation and BDOC removal: effect on water quality. *Jour. AWWA*. 89(2), 84-97, (1997).
- Collins, R.P. and Kalnins, K., Volatile Constituents Produced by the Alga *Synura petersenii*. II, Alcohols, Esters, and Acids, *Intl. Jour. of Air & Wtr. Poll.*, 9:501, (1965a).
- Collins, R.P. and Kalnins, K., Volatile Constituents of *Synura petersenii*, I, The Carbonyl Fraction, *Lloydia*, 28:48, (1965b).

- Collins, R.P. and Kalnins, K., Carbonyl Carbonyl Compounds Produced by *Cryptomonas ovata var. palustris*, *Jour. protozoo.*, 13:435, (1966).
- Collins, R.P., Characterization of Taste and Odors in Water Supplies. USEPA, Ofce. Res. & Monitor., Wtr. Poll. Ctrl. Res. Series, Project 16 040-DGM-07/71, Washington, D.C. (1971).
- Constantine, T. A., Advanced water teratment for color and organics removal, *Jour. AWWA*, June, (1982).
- Cover, A. E. and Pieroni, L. J., *Evaluation of the Literature on the Use of Granular Activated Carbon for Tertiaty Waste Treatmint*, U.S. Department of the Interior, FWPCA, Report No. TWRC-11, (1969).
- Cowman, G. A. and Singer, P. C., Effect of bromide ion on haloacetic acid speciation resulting from chlorination and chloramination of aquatic humic substances, *Environ. Sci. & Tech.*, 30(1), 16, (1996).
- Craig, S. L., Pirbazari, M., S., Tanaka, T. and Mcguire, M. J., Optimizing the Removal og Geosmin and 2-MIB by powdered Activated Carbon, *J. Am. Wat. Wks. Ass.*, 80, 73-76 (1988).
- Cross, T., Aquatic Actinomycetes: A Critical Survey of the Occurrence, Growth, and Role of Actinomycetes in Aquatic Habitats, *Jour. Appl. Bact.*, 50:397, (1981).
- Daniel, F. B., DeAngelo, A. B., Stober, J. A., Olson, G. R. and Page, N. P., Hepatocarcinogenicity of chloral hydrate, 2-chloroacetaldehyde and dichloroacetic acid in the B6C3F1 mouse. *Fund. Appl. Tox.*, 19, 159-168, (1992).
- Day, G., Beckett, R., Hart, B. and McKelvie, I., Characterization of natural organic matter from four victorian freshwater system. *Aust. J. Mar. Freshwater Res.*, 42, 675-687, (1991)
- De Jonge, R. J. and Van Andel, J. G., Biodegradation of Powdered Activated Carbon(PAC) Loaded with Aromatic Compounds, *Wat. Res.*, Vol. 30, 875-878 (1996).
- Demond , A. H. Leaching of tetrachloroethylene from Vinyl-Lined pipe. *envir. enrg.*, 111:1.(1985).

- Derouane, E. G., *Guidelines for Mastering the Properties of Molecular sieve*, Plenum Press, New York, (1990).
- DeWaters, J. E. and DiGiano, F. A., The influence of ozonated natural organic matter on the biodegradation of a micropollutant in a GAC bed, *Jour. AWWA*, 82(8), 69, (1990).
- Dice, J. C. The Challenge to the AWWA Taste and Odor Control Committee. Proc. AWWA WQTC, Atlanta, Ga. (1975).
- Dickson, K. L. Actinomycetes and Water Quality. *Jour. AWWA*, 60:4:379.(1968).
- Diez et al., Optimisation of stir bar sorptive extraction for the analysis of volatile phenols in wines, *Journal of chromatography A*, (2004).
- Edwald, J. K. and Van Benschoten, J. E., Aluminium coagulation of natural organic matter. In *Proceedings of Fourth International Gothenburg Symposium on Chemical Treatment*, Madrid, Spain, (1990).
- Edward, J. B., Goel, S. and Hozalski, R. M., *Removal of Natural Organic Matter in Biofilters*. AWWARF and AWWA, (1995).
- Elhadi, S. L. N., Huck, P. M. and Slawson, R. M., Impact of biomass concentration on the removal of earthy/musty odors from drinking water by biological filters. AWWA, WQTC Conference, (2004).
- Elhadi, S. L. N., Huck, P. M. and Slawson, R. M., Removal of earthy/musty odour compounds by biological filtration: temperature and media effects, In *Proceedings of AWWA WQTC*, Philadelphia, Pennsylvania, (2003).
- Ellis, J. and Korth, W., Removal of Geosmin and Methylisoborneol from Water by Adsorption on Ultrastable Zeolite-Y, *Wat. Res.*, Vol. 27, 535-537 (1993).
- Ferguson, D. W., McGuire, M. J., Koch, B., Wolfe, R. L. and Aieta, E. M., "Comparing peroxone and ozone for controlling taste and odor compounds, disinfection by-products, and microorganisms," *J. AWWA.*, 82(4), 181~191(1990).

- Fleischacker, S. J. and Randtke, S. J., Formation of organic chlorine in public water supplies. *Jour. AWWA*, 75(3), 132, (1983).
- Frias, J., Ribas, F. and Lucena, F., A method for the measurement of biodegradable organic carbon in water., *Wat. Res.*, 26, 255, (1992).
- 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).
- Galapate, R. P., Baes, A. U. and Okada, M., transformation of dissolved organic matter during ozonation: effects on trihalomethane formation potential. *Wat. Res.*, 35(9), 2201-2206, (2001).
- Gang, D., Clevenger, T. E. and Banerji, S. K., Relationship of chlorine decay and THMs formation to NOM size. *Jour. Hazardous Materials*, 96(1), 1-12, (2003).
- Gerber, N. N. and Lechevalier, H. A., Geosmin, an Earthy-smelling substance isolated from actinomycetes, *Applied and Environmental Microbiology*, Nov, 15(6):115, (1965).
- Gerber, N. N. Sesquiterpenoids from Actinomycetes: Cadin-4-ene-1-ol . *Phytochemistry*, 10:185(1971)
- Gerber, N. N. Sesquiterpenoids from Actinomycetes. *Phytochemistry*, 11:385.(1972)
- Gerber, N. N. Volatile substances from actinomycetes: Their Role in the Odor Pollution of Water. *C.R.C. Critical Reviews in Microbiol.*, 7:191(1979).
- Gerber, N. N. Volatile substances from actinomycetes: Their Role in the Odor Pollution of Water. *Wtr. Sci Technol.*, 15:6/7:115.(1983).
- Godefroot, M., A new method for the quantitative analysis of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls, *J. Resolution Chromato. & Chromatog. Communication.* 5 :75, (1982).
- Giger, W. and Schaffner, C. Groundwater pollution by volatile organic chemicals. *studies in envir. sci.*, Vol.17.(1981).

- Goel, S., Hozalski, R. M. and Bouwer, E. J., Biodegradation of NOM: effect of NOM source and ozone dose, *Jour. AWWA*, 87(1), 90-105, (1995).
- Gogate, P. R. and Pandit, A. B., A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid method, *Adv. Env. Res.*, 8, 553~597(2004).
- Goldman, C. R. and Horne, A. J. Limnology. McGraw-Hill, Inc., New York.(1983).
- Goodfellow, M. and Williams, S.T., Ecology of Actinomycetes, *Ann. Rev. Microbiol.*, 37:189, (1983).
- Gorb, K., Grob Jr. K. and Grob, G., Organic substances in potable water and in its precursor III. The CLSP compared with rapid liquid extraction, *Journal of chromatography*, (1975).
- Goslan, E. H., Fearing, D. A., Banks, J., Wilson, D., Hills, P., Campbell, A. T. and Parsons, S. A., Seasonal variations in the disinfection by-product precursor profile of a reservoir water, *Water Supply: Research & Technology-Aqua*, 51(8), 475-482, (2002).
- Gulyas, H., von Bismarck, R., Hemmerling, L., Treatment of industrial wastewaters with ozone/hydrogen peroxide, *Water Sci. Technol.*, 32(7), 127~134(1995).
- Haas, C. N.; Meyer, M. A.; and Paller, M. S. microbial alterations in water distribution systems and their relationship to physical-chemical characteristics. *Jour. AWWA*, 75:9:475.(1983).
- Hand, D. W., Crittenden, J. C. and Thacker, W. E., User-oriented solutions to the homogeneous surface diffusion model for adsorption process design calculations: part 1 batch reactor solutions, *54th Annual Conference of the Water Pollution Control Federation*, Detroit, Michigan, (1982).
- Hacker, P. A., Paszko-Kolva, C., Stewart, M. H., Wolfe, R. L. and Means, E. G., Production and removal of assimilable organic carbon under pilot-plant conditions through the use of ozone and peroxone, *Ozone Sci. Eng.*, 16(3), 197-212, (1994).
- Hansen, R. E. the problem: musty water. the culprit: Actinomycetes. *Wtr. Works*

- and Wastes enrg., No. 1. (1964).
- Harward, C. and Croll, B., AOC control in the treatment of eutrophic surface waters using ozone and GAC, *Proceedings of 11th Ozone World Congress, Ozone in Water and Wastewater Treatments*, Stanford, International Ozone Association, (1993).
- Hattori, K., Water-treatment systems and technology for the removal of odor compounds, *Water Sci. Technol.*, **20**, 237~244(1988).
- Henley, D. E.; Glaze, W.H.; and Silvey, J.K.G. Isolation and identification of an odor compound produced by a selected aquatic actinomycete. *envir. Sci. technol.*, 3:268.(1969).
- Hensen, R. E., Granular carbon filters for taste and odor removal, *Jour. AWWA*, Mar, (1972).
- Higgins, M.L. and Silvey, J.K.G., Slide Culture Observations of Two Freshwater Actinomycetes, *Trans. Amer. Microscopical Soc.*, 85:390, (1966).
- Ho, L., Croue, J. P. and Newcombe, G., The effect of water quality and NOM character on the ozonation of MIB and geosmin, *Water Sci. Technol.*, **49**(9), 249~255(2004).
- Hoigné, J. and Bader, H., Ozonation of water selectivity and rate of oxidation of solutes. *Proceedings of 3rd IOA Congress*, Paris, France, (1977a).
- Hoigné, J. and Bader, H., Rate constants for reactions of ozone with organic pollutants and ammonia in water. *IOA Symp.*, Toronto, Cannada, (1977b).
- Hoigné, J. and Bader, H., Ozone initiated oxidations of solutes in wastewater: a reaction kinetic approach. *plg. Water Sci. Technol.*, **10**, 657, (1978a).
- Hrubeck, J. and de Kruijk, H. A. M., Treatment methods for the removal of off-flavors from heavily polluted river water in the Netherlands a review, *Wat. Sci. & Tech.*, **15**(6/7), 301-311, (1983).
- Huck, P. M., Measurement of biodegradable organic matter and bacterial growth potential in drinking water, *Jour. AWWA*, **82**(7), 78-86, (1990).

- Huck, P. M., Fedorak, P. M. and Anderson, W. B., Formation and removal of assimilable organic carbon during biological treatment, *Jour. AWWA*, 83(12), 69~80, (1991).
- Huibregtse, K.R. and Moser, J.H., Hand book for Sampling and Sample Preservation of Water and Wastewater, EPA-600/4-76-049, Envir. Monitoring & Support Lab., Cincinnati, Ohio, (1976).
- Hwang, C. J., Scimanti, M. J. and Krasner, S. W., Contribution by NOM fractions to formation in a low humic water, *National Meeting-American Chemical Society, Division of Environmental Chemistry*, 39(1), 224-226, (1999).
- Hwang, C.J. et al., Determination of Subnanogram per Liter Levels of Earthy-Musty Odorants in Water by the Salted Closed-Loop Stripping Method, *Envir. Sci & Technol.*, 18:535, (1986).
- Izaguirre, G., Hwang, G. J. and Krasner, S. W., Investigations into the source of 2-MIB in lake Perris, California. Proc. *AWWA WQTC*, Norfolk, Va, (1983).
- Ishida, Y. Physiological studies on evolution of Dimethylsulfide from unicellular marine Algae. *New. Coll. Agric. Kyoto Unic.*, 94:47.(1968).
- Jacangelo, J. G., Patania, N. L., Reagan, K. M., Aieta, E. M., Krasner, S. K. and McGuire, M. J., Ozonation: assessing its role in the formation and control of disinfection by-products. *Jour. AWWA.*, 81(8), 74-84, (1989).
- Jacangelo, J. G., DeMarco, J., Owen, D. M. and Randtke, S. J., Selected processes for removing NOM: an overview. *Jour. AWWA.*, 87(1), 64, (1995).
- James, M. Montgomery., Water treatment principles and design. John Wiley & Sons, New York, (1985).
- Jenkins, D. and Medsker, L. L., Thomas, J. F., Odorous compounds in natural waters: some sulfur compounds associated with Blue-Green Algae, *Envir, Sci, Technol*, 1:731, (1967).
- Jullinek, G., Wissenschaftliche Grundlagen der Sensorischen Geruchs-und Geschmacks analyse, III, *Gordian*, 68:4:185, (1968).

- Juttner, F. and wurster, K., Einfach Anordnung zur Adsorption von Geruchstoffen aus Algen an Tenax GC und deren Uberfuhung in Chromatographie-System, *Jour. Chromatog.*, 175:178, (1979).
- Juttner, F., Volatile Odorous Excretion Products of Algae and Their Occurrence in the Natural Aquatic Environment, *Wtr. Scii. Technol.*, 15:6/7:247, (1983).
- Izaguirre, G., Hwang, C.J. and Krasner, S.W., Investigations into the Source of 2-Methylisoborneol in Lake Perris, California, Proc. AWWA WQTC, Norfolk, Va, (1983).
- Kaplan, L. A., Bott, T. L. and Reasoner, D. J., *Measurement of Biodegradable Organic Matter With Biofilm Reactors*, AWWARF, Denver (1996).
- Kavanaugh, M. C. and Trussell, R. R., Design of aeration rowers to strip volatile contaminants from drinking water, J. AWWA, Dec, (1980).
- Kemmy, F. A., Fry, J. C. and Breach, R. A., Development and operational implementation of a modified and simplified method for determination of assimilable organic carbon in drinking water. *Water Sci. Technol.*, 21, 155, (1989).
- Kikuchi, T. et al., Odorous Components of the Diatom, *Synedra rumpens* Kutz, Isolated from the Water in Lake Biwa, Identification of n-Hexanal, *Yakugaku Zasshi*, 92:12:1567 (In Japanese), (1972b).
- Kikuchi, T. et al., Metabolites of a Diatom, *Synedra rumpens* Kutz, Isolated from the Water in Lake Biwa. Identification of Odorous Compounds, n-Hexanal and n-Heeptanal, and Analysis of Fatty Acids, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 44:4:945, (1974).
- Kim, D. Y., Rhim, J. A., Yoon, J. H. and Lee, S. B., Characteristics of micropollutants by ozonation and treatment of BDOC in the Nakdong river, *Water Supply*, 14(2), 285-295, (1996).
- Kim, S. G., Choi, K. J., Lee, H. J., Ji, K. W., Yu, P. J. and Lee, Y. D., Comparison of oxidations for 1,4-dioxane removal, *Proceedings of 4th IWA Oxidation Technology Conference for Water and Wastewater Treatment*, 15~17 May, Goslar, Germany, (2006).

- Komulainen, H., Kosma, V. M., Vaitinen, S. L., Vartianinen, T., Lotjonen, S., Tuominen, R. K. and Toumisto, J., Carcinogenicity of drinking water mutagen 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone in the rat. *Jour. Nat. Can. Inst.*, 89(12), 848-856, (1997).
- Korshin, G. V., Benjamin, M. M. and Sletten, R. S., Adsorption of natural organic matter(NOM) on iron oxide: effect of NOM composition and formation of organo-halide compounds during chlorination. *Wat. Res.*, 31, 1643-1650, (1997).
- Korshin, G. V., Wu, W. W., Benjamin, M. M. and Hemingway, O., Correlations between differential absorbance and the formation of individual DBPs. *Wat. Res.*, 36(13), 3273-3282, (2002).
- Krasner, S. W., Barrett, S. E., Dale, M. S., and Hwang, C J., Free chlorine versus monochloramine in controlling off-tastes and odors in drinking water, Proc. AWWA Ann. Conf., Denver, Colorado, (1986).
- Krasner, S. W. and McGuire Michael J., Taste and Odors:the flavor profile method, J. AWWA, Mar, 77(3):34, (1985).
- Krasner, S.W. and Means, E.G. III., Returning Recently Covered Reservoirs to Service: Health and Aesthetic Considerations, *Jour. AWWA*, 78:3:94, (1986).
- Krasner, S.W.; Hwang, C.J.; and McGuire, M.J., Development of a Closed-Loop Stripping Technique for the Analysis of Taste and Odor-Causing Substances in Drinking Water, In *Advanced in the Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water*, Vol. 2, edited by L.H. Keith, Ann Arbor Science Publishers, Inc, Ann Arbor, Mich, (1981).
- Krasner, S. W., Scimenti, M. J. and Coffey, B. M., Testing biologically active filters for removing aldehydes formed during ozonation, *Jour. AWWA*, 85(5), 62, (1993).
- Lalezary, S., Massound Pirbazari and Michael, J. McGuire., Oxidation of five earth-musty taste and odor compound, *J. AWWA*, 78:3, (1986).
- Lalezary, S., Pirbazari, M., McGuire, M. J. and Krasner, S. W., Air stripping of taste and odor compounds from water, *Jour. AWWA*, 76(3), 83-91, (1984).

- Lalezary, S., Pirbazari, M. and McGuire, M. J., Evaluating activated carbons for removing low concentrations of taste-producing and odor-producing organics, *J. AWWA.*, 78(11), 76~82(1986).
- Lalezary, S., Air stripping of taste and odor compounds from water, *J. AWWA*, 76:3, (1984).
- Langlais, B., Reckhow, D. A. and Brink, D. R., *Ozone in Water Treatment: Application and Engineering*, 2nd ed., Lewis Publisher, Michigan, pp. 13~23(1991).
- LeChevallier, M. W., Becker, W. C., Schorr, P. and Lee, R. G., Evaluating the performance of biologically active rapid sand filters, *Jour. AWWA*, 84(4), 136, (1992).
- Ledakowicz, S. and Gonera, M., Optimization of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater, *Water Res.*, 33, 2511(1999).
- Lee, M. C., Snoeyink, V. L. and Crittenden, J. C., Activated carbon adsorption of humic substances. *Jour. AWWA*, 73(8), 440, (1981).
- Lee, S. H., O'Connor, J. T. and Banerli, S. K., Biologically mediated corrosion and its effect on water quality in distribution systems, *Jour. AWWA*, 72, 636, (1980).
- Lee, K. J., Kim, B. H., Hong, J. E., Pyo, H. S., Park, S. J. and Lee, D. W., A study on the distribution of chlorination by-products in treated water in Korea. *Wat. Res.*, 35(12),2861-2872, (2001).
- Leenheer, J. A., Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. *Envi. Sci. & Tech.*, 15(5), 578-587, (1981).
- Leenheer, J. A., Fractionation techniques for aquatic humic substances. In *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water*. Edited by G. Aiken. New York: Wiley-Interscience, (1985).
- Leisinger, T., Cook, A. M., Hütter, R. and Nüesch, J., *Microbial Degradation of Xenobiotics and Recalcitrant Compounds*. Academic Press., New York, (1981).

- Levy, R. W., Hart, F. L., and Cheetham, R. D., Occurrences and public health significance of invertebrates in drinking water systems. *Jour. AWWA*, 78(9), 105, (1986).
- Liang, L. and Singer, P. C., Factors influencing the formation and relative distribution of haloacetic acids and trihalomethanes under controlled chlorination conditions, *Proceedings of AWWA WQTC*, Nashville, TN., AWWA, (2001).
- Lin, S.D., Sources of Tastes and Odors in Water. Parts 1 and 2, *Wtr. & Sewage Works*, June: 101-104(part 1) and July:64-67(part 2), (1976).
- Lin, S. and Evans, R. L., Relationships Between Odor and Commonly Measured Water Quality Characteristics in Surface Water Supplies, Ill, State Wtr. Surv. Rept., No. 100, (1981).
- Longbottom, J.E. and Lichtenberg, J.J. eds., *Methods for Organic Chemical Analysis of Municipal and Industrial Wastewater*, EPA-600/4-82-057, Envir. Monitoring & Support Lab., Cincinnati, Ohio, (1982).
- Lundgren, B. V., Grimvall, A. and Savenhed, R., Formation and removal of off-flavor compounds during ozonation and filtration through biologically-active sand filters, *Water Sci. Technol.*, 20, 245~253(1988).
- Maclean, R. G., Prévost, M., Coallier, J., Duchesne, D. and Mailly, J., Thiosulfate interference in the biodegradable dissolved organic carbon assay, *Wat. Res.*, 30(8), 1858-1864, (1996).
- MacKenthun, K.M. and Keup, L.E., Biological Problems Encountered in Water Supplies. *Jour. AWWA*, 62:8:520, (1970).
- Malcolm, R. L., and MacCarthy, P., Quantitative evaluation of XAD-8 and XAD-4 resins used in tandem for removing organic solutes from water, *Envir. Intl.*, 18, 597-607, (1992).
- Malley, J. P., Edzwald, J. K. and Ram, N. M., Preoxidant effects on organic halide formation and granular activated carbon adsorption of organic halide precursors. In *Proceedings of AWWA Annual Conference*, Denver, Colorado, AWWA, (1986).

- Mallevalle J. and Suffet I.H., Identification and Treatment of Taste and odors in drinking Water, Jour. AWWA research fundation, (1995).
- Mallevalle, J., Anselme, C. and Maloney, S.W., Identification of Taste and Odor Compounds in the Drinking Waters of France, Proc. AWWA. WQTC, Denver, Colo, (1984).
- Martin, B., *La Matière Organique Naturelle Dissoute des Eaux de Surface: Fractionnement, Caractérisation et Réactivité*, Doctorat de l'Université de Poitiers, France, (1995).
- Martin, B., Croue, J. P., Lefebvre, E. and Legube, B., Distribution and characterization of dissolved organic matter of surface waters, *Wat. Res.*, 31(3), 541-553, (1997).
- Masten, S. J., Galbraith, M. J. and Davies, S. H., Oxidation of trichlorobenzene using advanced oxidation processes, *Ozone Sci. Eng.*, 18, 535~548(1996).
- Masschelein, W. J., *Ozonization Manual for Water and Wastewater Treatment*. John Wiley & Sons, 57-62, (1982).
- McGuire, M. J. and Suffet, I. H., Aqueous chlorine/activated carbon interactions, *Jour. EED(ASCE)*, 110(3), 629-645, (1984).
- McGuire, M. J., Davis, M. K., Liang, S., Tate, C. H., Aieta, E. M., Wallace, I. E., Wilkes, D. R., Crittenden, J. and Vaith, K., *Optimization and Economic Evaluation of Granular Activated Carbon for Organic Removal*, Denver, Colorado, AWWARF and AWWA, (1989).
- Meng, A. K. and Suffet, I. H., A procedure for correlation of chemical and sensory data in drinking water samples by principal component factor analysis, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 337~345(1997).
- Miltner, R. J. and Summers, R. S. and Wang, J. Z., Biofiltration performance: part 2, effect of backwashing. *Jour. AWWA*, 87(12), 64. (1995).
- Muliski, V.A., The Flavor Profile Panel, *Food in Canada*, (1968).
- Muller, H., Juttner, F. and deHaar, U., Schadstoffe im Wasser, Band III:

- Algenburtige Schadstoffe, (1982).
- Nalewajko, C., Lee, K., and Fay, P., Significance of Algal Extracellular Products to Bacteria in Lakes and in Cultures, *Microbial Ecol.*, 6:199, (1980).
- Nayar, S. C. and Sylvester, N. D., Control of phenol in biological reactors by addition of powdered activated carbon, *Wat. Res.*, 13, 201, (1979),
- Nickerson, G.B. and Likens, S.T., Gas Chromatography Evidence for the Occurrence of Hop Oil Components in Beer, *Jour. Chromatog.*, 21:1, (1966).
- Nobuo Ochiai et al., Determination of trace amounts of off-flavor compounds in drinking water by stir bar sorptive extraction and thermal desorption GC-MS. *The Royal Society of Chemistry*, 126, 1652-1657, (2001).
- Oliver, B. G. and Thurman, E. M., Influence of aquatic humic substance properties on trihalomethane potential, In *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, Vol. 4, Ann Arbor, Mich., Ann Arbor Publishers Inc., (1983).
- Owen, D. M., Amy, G. and Chowdhury, Z. K., *Characterization of Natural Organic Matter and Its Relationship to Treatability*, Denver, Colo., AWWARF and AWWA, (1993).
- Park, J., Takizawa, S., Katayama, H. and Ohgaki, S., Biofilter pretreatment for the control of microfiltration membrane fouling, *Water Science & Technology: Water Supply*, 2(2), 193-199, (2002).
- Parmer, C. M., Algae in water supplies. US Public Health Science Pub, US Dept, HEW, Publ, Health, Serv, 657, (1962).
- Parmentier, F. P., Vince Y. T., Steve W. D., Steve W. D. Jenkins., David T. W., Kim-Phuong Ngo and Don Robinson., The determination of geosmin and 2-methylisoborneol in water using isotope dilution high resolution mass spectrometry. *Wat. Res.* Vol. 32, No. 2, pp. 287-294, (1998).
- Persson, P.E. and Sivonen, K. Notes on Muddy Odour. V. Actinonycetes as Contributors to Muddy Odour in Water Aqua Fennica, 9:57.(1979).
- Persson, P.E. and Juttner, F., Threshold Odour Concentrations of Odorous Algal

- Meta-bolotes Occurring in Lake Water, *Aqua Fennica*, 13:3, (1983).
- Parson, T. R., Maita, Y. and Lalli, C. M., *A Manual of Chemical and Biological Methods for Seawater Analysis*, Pergamon, New York, (1984).
- Pelekani, C. and Snoeyink, V. L., Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size. *Wat. Res.*, 30(5), 1209-1219, (1999).
- Peters, C. J., Young, R. J. and Perry, R., Factors influencing the formation of haloforms in the chlorination of humic materials. *Environ. Sci. & Technol.*, 14(11), 1381-1395, (1979).
- Prévost, J., Coallier, J., Mailly, R. D. and Duchesne, D., Comparison of biodegradable organic carbon(BOC) techniques for process control, *Water Supply: Research & Technology-Aqua*, 41(3), 141-150, (1992).
- Prévost, M., Niquette, P., Maclean, R. G., Thibault, D., Lafrance, P. and Desjardins, R., Removal of various biodegradable organic compounds by first and second stage filtration, In *Proceedings of 12th Ozone World Congress*, Zurich, Switzerland, International Ozone Association, (1995).
- Plummer, J. D. and Edzwald, J. K., Effects of ozone on algae as precursors of trihalomethane and acetic acid production. *Environ. Sci. & Technol.*, 35(18), 3661-3668, (2001).
- Pirbazari, M., Ravinder. V., Badriyha, B. N., Craig, S. and McGuire, M. J., GAC adsorber design protocol for the removal of off-flavors, *Wat. Res.*, 27, 1153-1166, (1993).
- Price, M. L., *Ozone and Biological Treatment for DBP Control and Biological Stability*, AWWARF and AWWA, Denver, (1994).
- Pollak, F. and R. G. Berger., Geosmin and related volatiles in bioreactor-cultured *Streptomyces citreus* CBS 109.60'', American Society for Microbiology, 13(6), 1295-1304, (1996).
- Rashash, D. M. C., Dietrich, A. M. and Hoehn, R. C., FPA of selected odorous compounds, *J. AWWA.*, 89, 131~141(1997).

- Richard, J. J. and Junk G. A., Steam distillation, Solvent extraction, and ion exchange for determining polar organics in shale process waters, *Anal. Chem*, Aug, (1984).
- Ridgway, H. F. and Olsan, B. H., Scanning electron microscope evidence for bacterial colonization of drinking water distribution system, *Appl. Environ. Microbiol.*, 41, 274-287, (1981).
- Rittmann, B. E. and Huck, P. M., Biological treatment of public water supplies, *Critical Reviews in Environmental Control*, 19(2), 119-184, (1989).
- Rittmann, B. E., Transformation of organic micropollutants by biological processes, In Quality and Treatment of Drinking Water, *In The Handbook of Environmental Chemistry*, Edited by Hrubec, J., Vol. 5B, (1995a).
- Rittmann, B. E., Fundamentals and application of biofilm processes in drinking water treatment, In Quality and Treatment of Drinking Water, *In The Handbook of Environmental Chemistry*, Edited by Hrubec, J., Vol. 5B, (1995b).
- Rook, J. J., Formation of haloform during chlorination of natural water, *Water Treatm. Exam.*, 23, 234-243, (1974).
- Rook, J. J., Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters, *Environ. Sci. & Technol.*, 11(5), 478-482, (1977).
- Rosen, A. A., Mashni, C. I. and Safferman, R. S., Recent developments in the chemistry of odor in water: the cause of earthy/musty odor, *Water Treat. Examin.*, 19, 106(1970).
- Sandra, P., Tienport, B., Vercammen, J., Tredoux, A., Sandra, T. and David, F., Stir bar sorptive extraction applied to the determination of dicarboximide fungicides in wine, *J. Chromatography A*, 928, 117~126(2001).
- Servais, P., Billen, G., and Hascoët, M. C., Determination of the biodegradable fraction of dissolved organic matter in waters, *Water Res.*, 21, 445~450(1987).
- Servais, P., Billen, G., Ventresque, C. and Bablon, G. P., Microbial activity in GAC filter at the Choisy-le-Roi treatment plant, *Jour. AWWA*, 83(2), 62-69, (1991).

- Servais, P., Billen, G., Bouillot, P. and Benezet, M., A pilot study of biological GAC filtration in drinking water treatment. *Water Supply: Research & Technology-Aqua*, 41(3), 163, (1992a).
- Siddiqui, M. S., Amy, G. L. and Murphy, B. D., Ozone enhanced removal of natural organic matter from drinking water sources, *Wat. Res.*, 31(12), 3098-3106, (1997).
- Silvey, J.K.G., Relation of Irrigation Rnoff of Tastes and Odors, *Jour. AWWA*, 45:11:1179, (1953b).
- Silvey, J.K.G., The Taste and Odor Producing Aquatic Actinomycetes, *Critical Rev. in Envir, Contr.*, 3:233, (1975).
- Slater, G. P. and Block, V. C., Volatile compounds of the cyanophyceae-A review. *Wtr. Sci. Technol*, 15:6/7:181, (1983)
- Sontheimer, H., Applying oxidation and adsorption techniques: a summary of progress, *Jour. AWWA*, 71(11), 612, (1979a).
- Sontheimer, H., Design criteria and process schemes for GAC filters, *Jour. AWWA*, 71(11), 618, (1979b).
- Snoeyink, V. L. and Summers, R. S., Adsorption of organic compounds, In *Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies*, 5th Ed., Edited by Letterman, R. D., McGraw-Hill Inc., New York, pp. 13.1-13.83, (1999).
- Sontheimer, H., Experiences with riverbank filtration along the Rhine River, *Jour. AWWA*, 72(7), 386, (1980).
- Sontheimer, H., Crittenden, J. C. and Summers, R. S., *Activated Carbon for Water Treatment*, 2nd Ed., DVGW-Forschungstelle am Engler-Bunte-Institut der Universitat Karlsruhe, Karlsruhe, Germany, (1988).
- Sontheimer, H. and Hubele, C., The use of ozone and granular activated carbon in drinking water treatment, In *Treatment of Drinking Water for Organic Contaminants*, Edited by Huck, P. M. and Toft, P., Pergamon, New York, (1987).
- Stanier, R.Y. and Van Niel, C.B., The Concept of a Bacterium, *Arch. Mikrobiol.*,

- 42:17, (1962).
- Stewart, M. H., Wolfe, R. L. and Means, E. G., Assessment of bacteriological activity in carbon treatment of drinking water, *Appl. Environ. Microbiol.*, 56,3822-3829, (1990).
- Suffet, I. H., Anselme, C. and Mallevalle, J., Removal of tastes and odors by ozonation, Proc., Seminar on Ozonation and Water Treatment, *AWWA*, Ann, Conf., Denver, Colorado, (1986).
- Suffet, I. H., Mallevalle, J. and Kawczynski, E., Advances in Taste-and-Ordor Treatment and Control, *AWWARF*, Denver, Colorado, (1995).
- Suffet, I. H., Corado, A., Chou, D., McGuire, M. J. and Butterworth, S., "AWWA taste and odor survey," *J. AWWA.*, **88**, 168~180(1996).
- Suffet, I. H. and Oliver Wable., Advances in Taste-and-Ordor Treatment and Control, *Jour. AWWARF*, (1995).
- Suh, J. H. and Mohseni, M., A study on the relationship between biodegradability enhancement and oxidation of 1,4-dioxane using ozone and hydrogen peroxide, *Water Res*, **38**, 2596~2604(2004).
- Summers, R. S. and Roberts, P. V., Activated carbon adsorption of humic substances: II. size exclusion and electrostatic interactions. *J. Colloid Interface Sci.*, 122(2), 382-397, (1988).
- Swift R. S., Fractionation of soil humic substances, In *Humic Substances, in Soil, Sediment, and Water*, Edited by Aiken G. R., McKnight D. M., Wershaw R. L., MacCarthy P.(Eds.), John Wiley & Sons, Inc., 387-408, (1985).
- Swinnerton, J. W. and Linnerbom, V.J., Determination of C₁ to C₄ Hydrocarbons in Sea Water by Gas Chromatography, *Jour. Gas Chromatog.*, 5:570, (1967).
- Symons, J. M., Krasner, S. W., Simms, L. A. and Scilimenti, M. J., Measurement of THM and precursor concentrations revisited: the effect of bromide ion. *Jour. AWWA*, 85(1), 51, (1993).Tanaka, A. and Fuchigami, K., Biodegradation of a Musty Odor Compounds 2-Methyl-isoborneol and Geosmin, *Wat. Res.*, Vol. 30,

- 759-761 (1996).
- Tabachek and Yurkowiski, M. Isolation and Identification of Blue-Green Algae Producing Muddy Odor Metabolites, Geosmin and 2-Methylisoborneol, in Saline Lakes in Manitoba. *four. Fish. Res. Board Can.*, 33:25 (1976).
- Thurman, E. M. and Malcolm, R. L., Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environ. Sci. & Technol.*, 15(4): 463-466, (1981).
- Thurman, E. M. and Malcolm, R. L., Structural study of humic substances: new approaches and methods. In *Aquatic and Terrestrial Humic Materials*. Edited by R. F. Christman and E. T. Gjessing. Ann Arbor, Mich., Ann Arbor Science, (1983).
- Thurman, E. M., *Organic Geochemistry of Natural Waters*. Durdrecht, Netherlands, Nijhoff/Junk Publishers, (1985).
- Thurman, E. M., Wershaw, R. L., Malcolm, R. L. and Pinckney, D. J., Molecular size of aquatic humic substances. *Org. Geochem.*, 4, 27-35, (1982).
- Urfer, D., Huck, P. M., Booth, S. D. J. and Coffey, B. M., Biological filtration for BOM and particle removal: a critical review. *Jour. AWWA*, 89(12), 83, (1997).
- US EPA, *National Exposure Research Laboratory, Office of Research Development*, Method 552.2, Cincinnati, Ohio, (1995).
- Vahala, R., Moramarco, V., Niemi, R., Rintala, J. and Laukkanen, R., The effects of nutrients on NOM removal in BAC filtration, *Acta hydrochim. hydrobiol.* 26(3), 196~199, (1998).
- Van der Kooij, D. and Hijnen, W.A.M., Substrate utilization by an oxalate-consuming *Spirillum* species in relation to its growth in ozonated water. *Applied Envir. Microbiol.*, 47, 551, (1984).
- Van der Kooij, D., Hijnen, W. A. M. and Kruithof, J. C., The effects of ozonation, biological filtration and distribution on the concentration of easily assimilable organic carbon(AOC) in drinking water, *Ozone Sci. Eng.*, 11(3), 297-311, (1989).
- Van der Kooij, D., Visser, A. and Hijnen, W. A. M., Determining the concentration of easily assimilable organic carbon in drinking water, *Jour. AWWA*, 74(10), 540-545, (1982).

- Volk, C., Renner, P., Paillard, H. and Joret, J. C., Effects of ozone on the production of biodegradable dissolved organic carbon(BDOC) during water treatment, *Ozone Sci. Eng.*, 15(5), 389-404, (1993).
- Wajon, J. E., Alexander, R., Kagi, R. I. and Kavanaugh, B., Dimethyl trisulphide and objectionable odours in portable water, *Chemosphere*, 14(1), 85-89, (1985).
- Walker G. M. and Weatherley, L. R., Bacterial regeneration in biological activated carbon systems, *Trans IChemE*, 76, 177-182, (1998).
- Wang, F., Smith, D. W. and Gamal El-Din, M., Aged raw landfill leachate: membrane fractionation, O₃ only and O₃/H₂O₂ oxidation, and molecular size distribution analysis, *Water Res*, 40, 463~474(2006).
- Wang, J. Z., Summers, R. S. and Miltner, R. J., Biofiltration performance: part 1, relationship to biomass, *Jour. AWWA.*, 87(12), 55, (1995).
- Wang, J. Z. and Summers, R. S., Biodegradation behavior of ozonated natural organic matter in sand filters, *Rev. Sci. Eau.*, 1, 3. (1996).
- Weber, W. J. Jr., Preloading of GAC by natural organic matter in potable water treatment system: Mechanism, effects and design considerations, *Jour. SRT-Aqua*, 53(7), 469~482, (2004).
- Weete, J.D. et al. Chemical, Biological and Environmental Factors Responsible for the earthy Odor in the auburn city water supply. auburn Univ. Agric. exp. sta. bull., 490:1(1977).
- Werner, P., *Mikrobiologische Untersuchungen der Aktivkohlefilter zur Trinkwasserbereitung*, Publication No. 19, Department of Water Chemistry, Engler-Bunte Institute, University of Karlsruhe, Karlsruhe, Germany, (1982)
- Werner, P. and Hambsch, B., Investigations on the growth of bacteria in drinking water, *Water Supply*, 4(3), 227-232, (1986).
- Wershaw, R. L. and Pinckney, D. J., Association and dissociation of a humic acid fraction as a function of pH. *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, 750-D: 217-218, (1971).
- Westerhoff, P., Debroux, J., Aiken, G. and Amy, G., Ozone-induced changes in natural organic matter(NOM) structure. *Ozone Sci. Eng.*, 21, 551-570, (1999).

- Wiesner, M. R., Rook J. J. and Fiessinger, F., Optimizing the placement of GAC filtration units. *Jour. AWWA*, 79(12), 39, (1987).
- Wilson, A. L., Determination of fulvic acids in water. *Jour. Appl. Chem.*, 9(10), 501-510, (1959).
- Wiesner, M. R., Rook J. J. and Fiessinger, F., Optimizing the placement of GAC filtration units. *Jour. AWWA*, 79(12), 39, (1987).
- Wnorowski, A. U., Tastes and odors in the aquatic environment: a review, *Water SA.*, 18(3), 203~214(1992).
- Wood, S., A new method for the quantitative analysis of organochlorin pesticides and polychlorinated biphenyls, *J. Resolution Chromato. & Chromatog. Communication*, 7:75, (1933).
- Wood, S., Williams, S.T. and White, W.R., Microbes as a Source of Earthy Flavours in Potable Water-A Review, *Intl. Biodeterioration Bull.*, 19:3/4:83, (1983).
- Wood, S. et al., Factors Influencing Geosmin Production by a Streptomycete and Their Relevance to the Occurrence of Earthy Taints in Reservoir, *Wtr. Sci. Technol.*, 15:6/7:191, (1983).
- Wylie, P. L., Comparing headspace with Purge and Trap for analysis of volatile priority pollutants, *Jour. AWWA*. Aug, (1988).
- Xu, X., Zou, H. and Zhang, J., Formation of strong mutagen [3-chloro-4-(dichloro-methy)-5-hydroxy-2(5H)-furanone] MX by chlorination of fractions of lake water, *Wat. Res.*, 31(15), 1021-1026, (1997).
- Xu, X., Mariano, T. M., Laskin, J. D. and Weisel, C. P., Percutaneous adsorption of trihalomethanes, haloacetic acids and haloketones. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 184, 19-26, (2002).
- Yagi, M., Kajino, M., Matsuo, V., Ashitani, K., Kita. and Nakamura, T., Odor problems in Lake Biwa, *Wat. Sci & Tech.*, 15(6/7), 311-320, (1983).
- Yagi, M., Odor problems in lake Biwa, *Water Science & Technology*, 15:6~7, (1983).

- Zhang, S. and Huck, P. M., Biological water treatment: a kinetic modeling approach. *Wat. Res.*, 30(5), 1195, (1996).
- Zhou, H. and Xie, Y., Using BAC for HAA removal-part 1: batch study. *Jour. AWWA*, 94(4), 194~200, (2002).
- Zumstein, J. and Buffle, J., Circulation of pedogenic and aquagenic organic matter in an eutrophic lake. *Wat. Res.*, 23(2). 229, (1989).
- 北川 陸夫, 活性炭 水數 管理, 初版, 第54卷, 日刊工業新聞社 (1978).
- 青山 幹, 山田 直樹, 山田 益生, カビ臭物質の定量に關する研究, 用水と廢水, 18-21, (1985).
- 岡田光正, 異臭味物質の除去と共存物質の影響, 水道協會雜誌, 64(10), 18-27, (1995)
- 김영석, 수돗물에서 Geosmin과 2-MIB 처리에 관한 연구, 고려대학교 대학원 박사학위 논문, (1995).
- 류성호, 김성현, Pilot plant를 이용한 요도카와 강 원수중의 미량유기물 제거를 위한 고도정수처리 실험, 대한상하수도학회지, 1:71, (1992).
- 명복태, 심상준, 박대원, 응집공정에서 분말활성탄 첨가에 따른 자연유기물질의 제거, 대한환경공학회지, 23(2), 319~327(2001).
- 배병욱, 김영일, 상수원수의 조류 이취미 분석을 위한 새로운 실용적인 측정법의 평가, 대한환경공학회지, 23(12), 2045~2055, (2001).
- 배병욱, 김영일, 김현영, 김계남, CLSA(closed-loop stripping apparatus)와 GC/MS를 이용한 상수원수 내 이취미 물질의 분석, 한국물환경학회지, 15(4), 479~487, (1999).
- 신항식, 전항배, 상수에서 조류 및 조류 부산물질 제거 방안. '98 국제 환경문제 심포지움. 86, (1998).
- 울산시상수도사업본부, 상수원수의 이취미물질과 조류에 의한 독소물질의 검사 및 분석법 조사, 3~4, (1998).
- 이수식, 상수도 고도정수처리 동향 및 전망, 울산건설기술연구회 정기세미나, 3,

(1990).

이인선, 상수원 조류에 의한 이취미발생, 첨단환경기술, 8:8-11, (1998).

최윤정, 안성훈, 김원재, 오현제, 오존/AOP 및 활성탄 조합정수공정에서의 맛·냄새 물질 제거 특성. 한국물환경학회,대한상하수도학회,한국수도협회 공동출판 학술발표회 논문집, 269-272, (2000).

최근주, 김상구, 권기원,지용대, 김승현, 김창원, 흡착특성이 다른 내분비계 장애물질 3종, amitrol, nonylphenol, bisphenol-A의 GACs에서의 흡착 특성, 한국물환경학회지, 20(3), 256-264, (2004).

최은재, 김영웅, 박승조, 활성탄종에 따른 이취미 물질 흡착, 대한환경공학회, 20(12), 1717~1725, (1998).

한국건설기술연구원, 상수 수질 향상을 위한 효과적인 조류제거에 관한 연구, 2, (1989).

한국표준협회, KS 활성탄 시험방법, KS M 1802, (1998).

환경부, 수돗물에서의 미량유해물질 분석법 연구 및 함유실태 조사 (10차), 15, (1998).

환경부, 수처리제의 기준과 규격 및 표시기준, 환경부 고시 제1999-173호, (1999).

감사의 글

힘들지만 가슴 벅찬 한해를 보낸 것 같습니다. 물론, 아직도 많이 부족하지만 나름 대로는 열심히 살고 있노라고 얘기할 수 있게끔 늘 옆에서 도와주시고 격려와 응원을 아끼지 않으셨던 많은 분들께 이 지면을 빌어 감사의 마음 전합니다.

먼저 석,박사 과정 6년 동안 늘 용기를 북돋아 주시고 격려로 지도해 주신 강임석 교수님께 고개 숙여 감사드립니다. 그리고 바쁘신 중에도 논문 심사를 위하여 검토와 조언을 아끼지 않으신 이병현 교수님, 김일규 교수님, 류동준 박사님, 한승우 박사님께 진심으로 감사드립니다. 또한 옆에 계신 것 만으로도 큰 힘이 되어 주셨던 박청길 교수님, 이석모 교수님, 이제근 교수님, 여석준 교수님, 김상단 교수님께도 감사드립니다.

학위과정을 잘 마칠 수 있도록 관심과 배려를 아끼지 않으셨던 부산광역시 수질연구소 유평중 소장님, 지기원 과장님, 김정일 계장님 감사드립니다. 아울러 늘 믿음으로 격려해 주셨던 부산시 상수도사업본부 지용대 과장님께도 진심으로 감사드립니다. 학위과정과 업무를 병행하면서 힘들 때 마다 버팀목이 되어주었던 수계관리실의 이상원 실장님, 황영도 선생님, 조영만 선생님, 유상원 선생님, 최동훈 박사님께 감사한 마음 전합니다. 실험을 시작할 수 있도록 장치의 설치에서부터 관리까지 세심하게 신경써 주신 공정개발실 노재순 실장님, 학위과정 선배로써 자신의 일처럼 도움을 주었던 손희중 박사님께 고마운 마음 전합니다. 이외에 고마운 동료분들이 너무나 많습니다. 그분들의 이름을 하나하나 되새기지 못함을 죄송스럽게 생각하며 깊은 감사 드립니다. 아울러 1년 이상 알 수 없는 냄새로 고통받게 한 점 정말 죄송스럽게 생각하며, 그래도 무사히 졸업할 수 있도록 웃음으로 참아주신 수질연구소 동료님들 정말 감사드립니다. 특히 냄새의 온상이었던 공정개발실에서 따뜻한 동료애로 잘 참아 주셨던 배석문 선생님, 김상구 박사님, 최근주 박사님께 머리 숙여 감사드립니다.

소중한 실험실 식구들.... 함께한 시간이 긴 만큼 친구같은 정철우 박사님, 황보봉형 선생님, 함께 애써 주셨던 배상대 박사님, 늘 젊은 오빠 정세영 선배님, 올해 아빠 된 이철우 박사, 순수 청년 민수, 늦은 밤까지 못난 선배를 위해 기꺼이 함께 해준 든든한 형욱이, 몸짱 상훈이, 자상한 광현이, 몬난이 상희.... 너무 감사합니다. 그리고 BETEC의 여장부 김정숙 박사님과 애교덩어리 수현이 에게도 고마운 마음 전합니다.

마지막으로, 생각만으로도 가슴 따뜻해지는 나의 가족들... 논문 쓴다고 집안일을 거의 돌보지 못했던 나였건만 인상한번 쓰지않고 학위 받으면 현수막 걸어주겠다고 고무장갑 낀 손을 흔들어 주던 내 남편.....그리고 우리 아이들... 이제 어엿한 숙녀가 되어 힘들 때 마다 항상 엄마 편이 되어주는 착한 보경이, 이쁘고 똑똑한 수경이, 개구쟁이 왕자님 용국이에게 고마움과 미안함을 함께 전합니다. 그리고 부모님, 당신 몸 하나도 귀찮으실 철순의 나이에도 “요놈들 아니면 웃을 일 없다” 하시며 기꺼이 굽은 허리를 손주 녀석들에게 내어 주시는 사랑하고 존경하는 어머니, 아버지께 이 논문을 바칩니다.

