

## 2-Methylisoborneol(2-MIB)제거를 위한 산화 및 흡착공정의 특성

최근 주·김 상 구·류 동 춘·신 판 세·손 인 식·오 광 중\*  
부산시 상수도 사업본부 수질연구소·부경대학교 토목공학과·부산대학교 환경공학과  
(2001년 2월 24일 접수; 2002년 1월 28일 채택)

## The Characteristics of Oxidation and Adsorption Processes for 2-Methylisoborneol(2-MIB) Removing

Keun-Joo Choi, Sang-Goo Kim, Dong-Choon Ryou, Pan-Se Shin, In-Sik Son and Kwang-Jung Oh

Water Quality Institute, Pusan Waterworks, Gimhae 621-813, Korea

\*Department of Civil Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

\*\*Department of Environmental Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Manuscript received 24 February, 2001; accepted 28 January, 2002)

One of the Musty and earthy smell compounds in raw water is generally attributed to 2-methylisoborneol (2-MIB). It is well known that activated carbon and oxidants such as O<sub>3</sub>, ClO<sub>2</sub> are effective ways to control 2-MIB. In isotherm equilibrium experiments, 2-MIB in distilled water was much more adsorbed to the activated carbon(A/C) than raw water containing dissolved organic carbon (DOC). The Freundlich constants(k) of distilled water and raw water were 3.36 and 0.049, and 1/n values were 0.80 and 0.42, respectively.

The 2-MIB residual rate were  $Y = e^{-0.55x} \sim e^{-0.54x}$  with Ozone(O<sub>3</sub>) dose by 5 minutes contact time at the 241 and 353 ng/L initial concentrations. The 2-MIB residual rate were  $Y = e^{-0.32x} \sim e^{-0.35x}$  with Chlorine dioxide(ClO<sub>2</sub>) dose by 15 minutes contact time at the 89 and 249 ng/L initial concentrations.

2-MIB was decreased from 1911 ng/L to 569ng/L by post-ozonation(70%removal efficiency) and removal efficiencies of 2-MIB by the following 4 kinds Granular Activated Carbon(GAC) process such as coal base, coconut base, wood base and zeolite+carbon base were 95.8, 89.5, 88.4, and 93.7% respectively.

Key words : 2-MIB, Freundlich Equation, Granular Activated Carbon, Oxidation by Ozone (O<sub>3</sub>) and Chlorine Dioxide(ClO<sub>2</sub>),

### 1. 서 론

환경오염이 심해질수록 인간이 받는 피해는 공해 물질의 독성으로 인한 직접적인 피해로부터 생활의 심미적 불쾌감까지 다양하게 영향받고 있다. 그 중 냄새를 내는 물질은 특히 source가 물 속에 있을 때 그 물을 음용함으로써 받는 영향은 인체내의 유해성의 유무를 떠나 냄새나는 물자체에 대한 우려로 단시간에 일반에게 불신을 일으킬 수 있다. 물속의 자연발생적인 취기물질은 주로 방선균 또는 조

류에 의해 발생하는 것으로 알려져 있으며,<sup>1)</sup> 최근 하천의 부영양화로 인한 남조류의 수화(Algae Bloom) 현상이 빈번히 발생하면서 이들 조류의 대사생성물에 의한 것으로 추정되는 취기사례도 빈번히 나타나고 있다.<sup>2)</sup> 대부분의 조류들이 곰팡이냄새, 풀냄새, 비린내 등 다양한 취기를 유발시키고 있지만 하천과 호수에서의 환경적인 조건인 수온과 특정조류종의 우점기간, 개체량에 따라 다양한 형태로 나타난다. 보통은 15~25℃의 온난한 계절인 초여름부터 초가을 사이, 부영양화가 진행된 수역에서 수화현상이 발생할 때이며, 특히 남조류 중에도 *Anabaena*, *Oscillatoria*, *Phormidium* 등이 우점할 때 흔히 곰팡이 냄새물질로 알려진 2-methylisoborneol

Corresponding Author : Keun-Joo Choi, Water Quality Institute, Pusan Waterworks, Gimhae 621-813, Korea  
Phone : +82-55-323-4718  
E-mail : ncimoon@hanmail.net

(2-MIB)와 Geosmin이 많이 생성되는 것으로 밝혀져 있다.<sup>3)</sup> 또한 이들의 감지농도는 10~20 ng/L의 극히 저농도에서도 냄새를 느낄 수 있으며,<sup>4)</sup> 일반적인 정수처리 시설로서는 제거효과가 낮은 것으로 알려져 있다.<sup>5)</sup>

따라서 본 연구에서는 상수 원수 중에서 발생되는 이취원인 물질인 2-MIB를 대상으로 저농도 범위에서 정수공정별 2-MIB의 제거특성을 파악하여 최적공정을 선정하기 위하여 분말활성탄을 사용하여 흡착평형 실험을 수행하였으며, 오존 및 이산화염소와 같은 산화제를 이용하여 응집침전 전 산화제에 의한 2-MIB의 제거 거동을 평가하고, 또한 일시적으로 상수원수에 이취조류의 증가로 2-MIB 발생 시 고도정수처리인 오존 및 입상활성탄에서 2-MIB의 제거양상을 조사하기 위하여 후오존처리 및 활성탄의 원재료가 다르고 현재 3년 정도 사용하여 상당히 흡착과파가 진행된 4가지 활성탄에서 2-MIB의 흡착능력을 평가하기 위하여 하루 20톤/일을 처리 할 수 있는 모형정수실험장치를 통하여 48시간 동안 연속실험을 통하여 2-MIB 제거에 관한 연구를 수행하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1. 등온 흡착평형 실험

증류수와 원수중의 이취 미물질 흡착능을 비교하기 위해서 300 ml 플라스크에 2-MIB를 20, 40, 60, 80, 100 µg/L로 각각 조제한 시료를 200 ml씩 취하고 분말활성탄(Powder Activated Carbon, PAC)을 일정량 주입한 후 25°C, 140 rpm으로 평형에 도달할 충분한 시간인 24시간 동안 항온 진탕 후 여과지로 걸러서 아래 평행흡착식을 이용하여 평형흡착량을 구했다.

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{M} \quad (1)$$

여기서  $q_e$ 는 평형흡착량(µg/mg)이며,  $V$ 는 액량(L),  $C_0$ 는 초기농도(µg/L),  $C_e$ 는 평형농도(µg/L),  $M$ 은 흡착제량(mg)이다.

### 2.2. 전오존 접촉실험

오존반응조는 높이 6 m, 내경 0.14 m로 0.07 m<sup>3</sup>의 부피를 가지는 반응기에 하부 20 cm 지점에서 산기석을 이용한 오존주입구와, 상부 550 cm에 원수유입구를 가지는 counter current 형태로 2-MIB 회석 용액을 원수와 동시에 연속 주입하면서 일정 시간 경과 후 시료를 채수하였다. 전오존 주입물은 단계별로 1, 2, 3, 4 mg/L로 조절 접촉시켰으며, 시료 채수 후 잔류오존 농도의 영향을 없애기 위해 0.1 N

Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 시료에 주입하였다.

### 2.3. ClO<sub>2</sub> 접촉실험

ClO<sub>2</sub> 발생기는 Bello Zon사제 발생기용 chlorine dioxide generator로 HCl과 NaClO<sub>2</sub>를 반응시켜 ClO<sub>2</sub>를 발생시킨다. 원수와 2-MIB 시료를 유효용적 400 L조에 동시에 연속 주입하면서 이산화염소의 농도를 1, 2, 3, 5 mg/L로 변화시키면서 15 min 접촉할 수 있도록 조작했다.

### 2.4. 후오존 및 입상활성탄에 의한 제거실험

후오존처리는 접촉용량이 0.1 m<sup>3</sup>인 아크릴원에 12 분간 접촉하였으며 후오존 처리된 오존처리수를 석탄계, 야자계, 목탄계, 제올라이트-활성탄 결합체인 4종류의 입상활성탄조에 통과시켰다. 활성탄의 각각의 특성은 Table 1에 나타났다.

Table 1. Specific surface and volume of the granular activated carbons

	Coal	Coconut	Wood	Zec-Coc
Surface(cm <sup>2</sup> /g)	1100	1230	1611	553
Volume(cm <sup>3</sup> /g)	0.64	0.53	1.21	0.35

### 2.5. 2-MIB 분석방법

실험에 사용된 2-MIB 표준액은 일본 화광순약공업(주)의 순도 99.6 %, 용량 20 mg 수질 실험용 시약을 사용하였으며, 분석장비는 GC/MSD 5890과 전처리 장치로 Purge & Trap(Tekmar 3000)을 사용해 scan mode로 체류시간(RT) 확인 후 SIM 방식으로 전환 정량분석했다. 저농도의 2-MIB를 효과적으로 분석하기 위하여 염색제로는 염화나트륨을 300 °C에서 2시간 구운 것을 황산 데시케이트에서 방냉 후 실험직전 시료에 100 ml당 20 g을 첨가하여 사용하였다. 분석조건은 Table 2과 같다.

Table 2. Conditions of GC/MSD for 2-MIB analysis

- Column : Cross-linked fused silica capillary column, Ultra-1 (50 m×0.2 mm id×0.33 µm)
- Initial temp. : 40 °C,
- Initial time : 1.00 min
- Step I : 40 °C → 220 °C(10 °C/min), 1 min retention
- Step II : 220 °C → 240 °C(3 °C/min), 1 min retention
- SIM mode ions group : 95, 110, 135, 150, 168, 84
- Trap : # 1(Tenax) , 25 ml sample size
- Purge time 11 min, Desorb time 6 min, Desorb temp. 225 °C

3. 결과 및 고찰

3.1. 등온 흡착평형

증류수와 원수 중의 이취미 물질 흡착능을 비교하기 위해 2-MIB의 농도를 각기 달리하면서 분말 활성탄에 흡착시킨 결과를 Fig. 1에 나타냈다. 이 직선으로부터 Freundlich상수 k, 1/n값은 아래 식(2)를 이용하여 구하였다.

$$q_e = k \cdot C_e^{1/n} \quad (2)$$

여기서 k, 1/n : Freundlich상수

증류수에 2-MIB를 희석하여 활성탄 흡착실험을 행한 경우 Freundlich상수 k는 3.36이고 1/n은 0.80으로 조사되었으며, 낙동강 원수에 2-MIB를 희석하여 활성탄 흡착실험을 행한 경우 Freundlich상수 k는 0.049이고 1/n은 0.42로 나타나 등온흡착실험에서 증류수에 2-MIB를 희석했을 때 흡착능이 원수에 희석한 경우에 비해 뛰어남을 알 수 있었다. 이

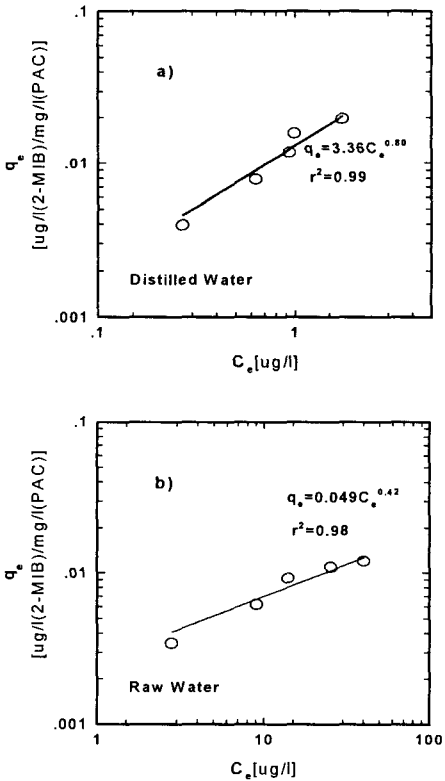


Fig. 1. Adsorption isotherm of 2-MIB on powder activated carbon(PAC) in distilled water(a) and Nakdong river water(b).

러한 이유는 증류수에 2-MIB를 희석하여 흡착실험

을 행하는 경우에는 활성탄이 2-MIB만 흡착제거하나, 낙동강 원수에 2-MIB를 희석한 경우에는 2-MIB와 동시에 활성탄에 흡착될수 있는 물질인 즉 DOC(용존성유기물)등이 포함되어 있어 흡착공간의 부족으로 인하여 2-MIB의 흡착능을 저하시키는 것으로 판단된다. 일반적으로 액상흡착은 Freundlich 흡착 등온식을 따르는 것으로 보고되고 있으며, 본 연구의 실험 결과에서도 흡착평형등온선이 Freundlich 흡착등온식에 잘 일치하는 경향을 나타내고 있음 알 수 있었다.

3.2. 전오존 및 이산화염소 접촉실험

원수 수질이 수온 28℃, pH 8.5~8.7, 알카리도 57~66 mg/L, UV-254 0.0599~0.0677 cm<sup>-1</sup>, 전탄산 농도 27~30 mg/L, DOC 3.2~3.7 mg/L 일 때 전오존 주입농도를 변화시키면서 2-MIB의 제거경향을 Fig. 2에 나타냈다. 이때 초기 2-MIB농도는 353 ng/L 및 241 ng/L으로 조제된 두가지 농도를 이용하였으며, 전오존 주입량을 1 mg/L으로 할 때 초기 2-MIB농도 353 ng/L 및 241 ng/L 모두 약 45%까지 제거가 가능하였으며 오존주입량을 2, 3, 4 mg/L으로 점차적으로 증가시키면 지속적인 2-MIB가 제거되는 효과는 있었으나 오존주입을 증가에 따른 2-MIB의 제거율은 감소하는 현상을 보였다. Fig. 3은 초기 2-MIB의 초기농도 비를 1.0으로 두고 오존 주입농도를 1 mg/L씩 증가시켜 4 mg/L 까지 주입할 때 주입농도에 따른 잔류율을 도시한 것으로 초기 2-MIB 농도에 관계없이 오존 주입 농도가 증가 될수록 잔류되는 2-MIB 잔류율은 지수적인 관계를 보였다.

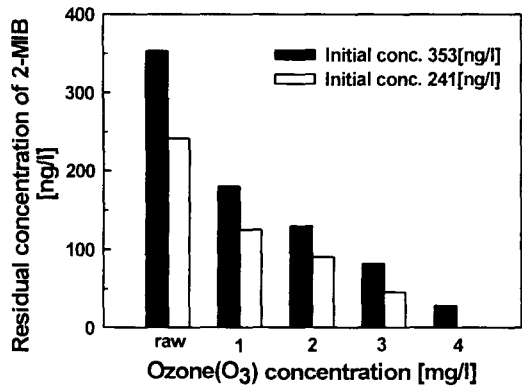


Fig. 2. Residual 2-MIB with ozone dose.

오존주입물 증가에 따른 2-MIB의 잔존율을 평가해 보면 초기 2-MIB 농도가 353 ng/L 일 때 잔류

율은  $Y = e^{-0.55}$  ( $r^2=0.97$ )로 나타났고, 241 ng/L일 때  $Y = e^{-0.54}$  ( $r^2=0.98$ )로 초기 2-MIB 농도에 관계없이 오존주입률에 따른 잔류 2-MIB의 제거율은 거의 비슷하게 나타났으며 상관관계도 비교적 높게 나타났다. (Y : 잔류농도/초기농도, X : 오존주입농도, r : 상관계수)

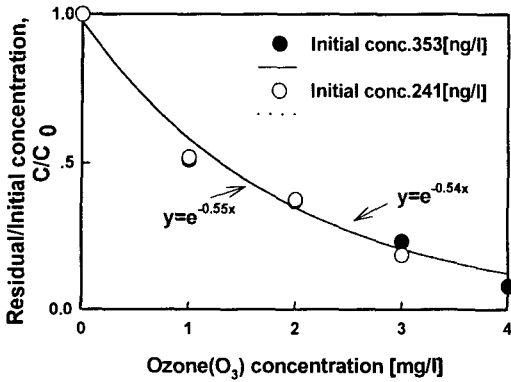


Fig. 3. Residual 2-MIB rate with ozone dose.

초기 2-MIB 농도를 249 ng/L, 89 ng/L로 조제하여 이산화염소 주입농도를 변화시키면서 2-MIB의 제거경향을 Fig. 4에 도시하였다. 이산화염소 주입량이 1 mg/L일 때 2-MIB는 초기농도의 약 30% 정도 제거가 되었다, 30% 정도의 제거효율은 전철의 오존처리에 비해 15% 정도 낮은 처리효율을 나타냈으며 2, 3, 5 mg/L으로 점차적으로 이산화염소 주입량의 증가에 따라 2-MIB의 지속적인 제거가 가능하였다. 그러나 오존을 이용한 제거실험과 비교해 볼 때 이산화염소에 의한 2-MIB의 제거효율은 오존처리보다 낮은 것을 알 수 있었다.

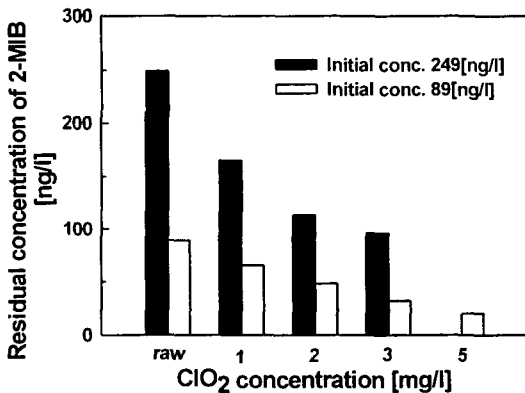


Fig. 4. Residual 2-MIB with ClO<sub>2</sub> dose.

Fig. 5는 이산화염소 주입률 증가에 따른 2-MIB의 잔류율을 도시한 것으로 초기 2-MIB 농도가 249 ng/L 일 때 이산화염소 주입량에 따른 2-MIB의 잔류율은  $Y = e^{-0.35}$  ( $r^2=0.94$ )로 나타났고, 89 ng/L일 때 2-MIB의 잔류율은  $Y = e^{-0.32}$  ( $r^2=0.98$ )로 이산화염소 주입률에 따른 2-MIB 잔류율도 초기 농도에 농도에 관계없이 비슷한 결과를 보였다.

초기농도 241ng/L일 때 오존처리와 초기농도 249ng/L 일 때 이산화염소 처리 결과를 비교하면 비슷한 2-MIB 초기농도에서 오존의 처리효율이 이산화염소 처리효율보다 높게 나타났다. 이는 오존이 이산화염소에 비해 산화력이 높기 때문인 것으로 판단된다.

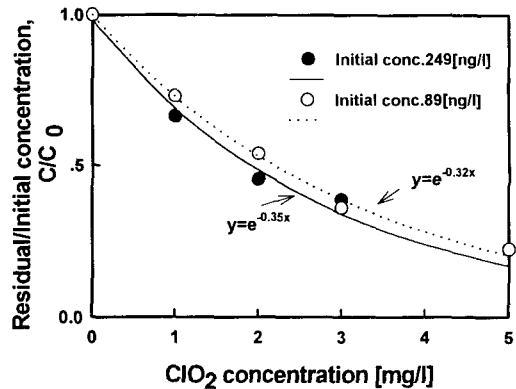


Fig. 5. Residual 2-MIB rate with ClO<sub>2</sub> dose.

### 3.3. 후오존 및 입상활성탄 접촉제거실험

후오존과 입상활성탄을 이용한 모형정수처리장치를 통한 2-MIB처리 효율을 조사한 결과를 Fig. 6과 Table 3에 나타냈다. 여과처리수에 정량펌프로 48시간동안 2-MIB를 연속적으로 주입하여 농도를 일정하게 조정하였으며 연속된 공정인 후오존처리와 입상활성탄처리에서 제거효율을 비교하였다.

후오존 처리는 오존주입농도 2.0 mg/L, 접촉시간 12분을 유지시켰으며, 입상활성탄은 약 3년 정도 운전된 상태로 용존유기탄소(DOC) 제거효율은 15~20% 정도로 활성탄의 흡착능은 이미 상당한 파과가 진행된 상태였고 입상활성탄 여과지내에서 제거되는 대부분의 유기물질은 생물학적인 처리에 의한 것으로 판단되는 시점이었다. 이때 입상활성탄의 운전조건은 공탐체류시간이 15 min, 여과속도가 12 m/h, 여층깊이는 2.5 m로 운전하였다.

후오존 처리전 2-MIB 농도는 평균 1911 ng/L으로 조정하였으며, 시료 채수 시점은 운전 개시 후 3시간, 24시간 48시간 후로 후오존 2 mg/L 처리 후

2-MIB는 581, 554, 572 ng/L로 평균 569 ng/L로 약 66 % 정도 제거되었다. 이는 후오존 2 mg/L 처리 시 앞서 언급된 오존에 의한 처리효율과 비교해 보면 전·후오존 처리에 관계없이 오존주입농도에 비례하여 일정한 2-MIB의 제거효율이 나타남을 알 수 있었다.

후오존 처리 후 각각의 생물활성탄공정(오존+입상활성탄)에 충전된 활성탄 종류별 평균 제거율은 석탄계, 야자계, 목탄계, 입상복합분자체에서 각각 95.8 %, 89.5 %, 88.4 %, 93.7 %로 나타났다. 석탄을 원료로 한 활성탄에서 제거효율이 가장 높았고 목탄계 활성탄에서 제거효율이 상대적으로 가장 낮게 나타났으나 전반적으로 주입농도의 85% 이상이 제거되어 입상활성탄에 의한 2-MIB의 제거효과가 높았다. 이때 활성탄에 의한 DOC 제거효율은 15~20% 정도로 낮아 현시점이 흡착보다 생물학적 제어 기능이 지배적이라고 판단되어지나 2-MIB의 제거효율은 85% 이상으로 나타나는 것은 일시적인 2-MIB 출현시 2-MIB의 분자량 분포가 수중에 있는 DOC의 분자량 분포와는 달라 입상활성탄 중에 흡착 할 수 있는 여력의 공극 혹은 세공내의 자리 재배치와 농도구배에 의한 일시적인 2-MIB를 흡착 제거 하는 것으로 판단된다.

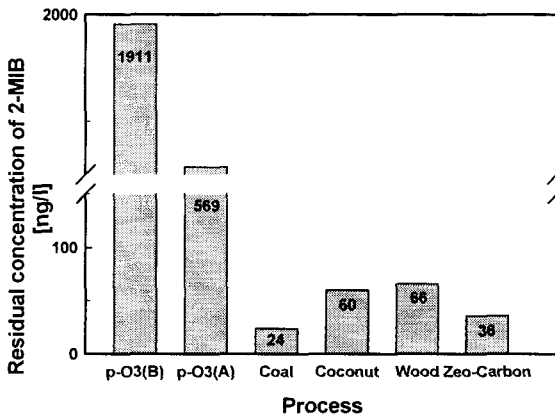


Fig. 6. Residual 2-MIB with biological activated carbon (post ozone and granular activated carbon).

Table 3. Removal percent of 2-MIB for the processes

Process Item	Post Ozonation		Coal	Coconut	Wood	Zeo-Coc.
	Before	After				
2-MIB (ng/L)	1911	569 (70.2%)	24 (95.8%)	60 (89.5 %)	66 (88.4%)	36 (93.7%)

이러한 흡착기능에 직간접적으로 영향을 주는 것은 활성탄의 세공 및 비표면적이다. Fig. 7은 활성탄 종류별 세공크기 분포를 도시한 것으로 2-MIB가 일시적으로 원수에 노출되었을 때 흡착기능에 영향을 끼칠 수 있는 세공분포를 알아보았다.

석탄계와 입상복합분자체가 목탄계와 야자계보다 비표면적은 적지만 세공분포에 있어 Meso pore(20~500Å)의 분포비가 큰 것으로 나타나 있다. 이러한 Meso pore가 중고분자 물질에 대한 초기흡착 특성을 증대시키는 것으로 판단되며, 야자계의 경우 Micro pore가 상대적으로 많이 발달되어 2-MIB에 대한 초기 흡착능이 떨어진다고 판단되고 목탄계는 Micro pore와 Macro pore(500Å 이상)가 발달되어 기공 내에서 흡탈착이 용이하여 비표면적과 세공용적이 상대적으로 가장 큰 값을 보여도 흡착공정의 여재로서는 잘 맞지 않는 것으로 판단되었다.

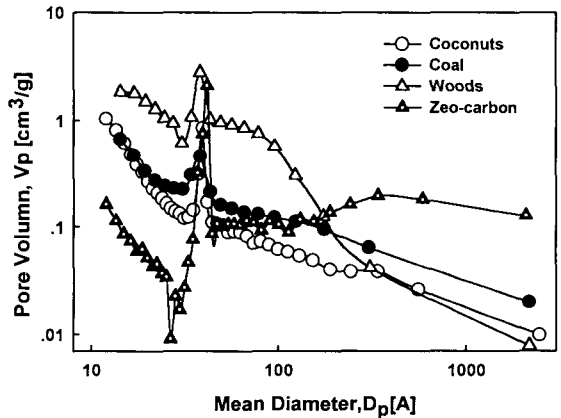


Fig. 7. Pore size distribution with activated carbon material.

### 5. 결론

물 속에서 취기를 내는 주요 냄새물질 중 하나인 2-MIB를 제거하기 위하여 오존, 이산화염소를 이용한 산화제거실험과 분말활성탄 및 입상활성탄을 통한 흡착 제거실험 결과는 아래와 같다.

1) 2-MIB의 초기 농도를 20~100 µg/L로 조정 후 야자계 분말활성탄을 사용하여 2-MIB의 등온흡착 평형실험을 수행한 결과 증류수와 원수 각각의 Freundlich상수 k값은 3.36, 0.049이고 1/n값은 0.80, 0.42로 나타났다.

2) 원수 중 2-MIB 초기값을 241과 353 ng/L로 했을 때 오존에 의한 산화력은 O<sub>3</sub> 농도 1, 2, 3, 4 mg/L에서(접촉시간 5 min) 각각 49 %, 63 %, 79 %, 87 %의 제거율을 보였고 ClO<sub>2</sub>의 경우 초기농도

가 89, 249 ng/L일 때 1, 2, 3, 5 mg/L 에서(접촉시간 15 min) 31 %, 51 %, 62 %, 78 %의 제거로 오존에 의한 산화가 이산화염소에 비하여 높았다.

3) 2-MIB 1911 ng/L 유입수가 후오존 처리에 의해 569 ng/L로 저하되었으며 후오존 처리수를 입상 활성탄에 주입한 결과 석탄계, 야자계, 목탄계, 입상 복합분자체에서 각각의 제거율은 95.8%, 89.5%, 88.4%, 93.7%로 나타났다.

### 참 고 문 헌

- 1) Pollak, F. and R. G. Berger, 1996, Geosmin and related volatiles in bioreactor-cultured *Streptomyces citreus* CBS 109.60", American Society for Microbiology, 13(6), 1295-1304
- 2) 青山 幹, 山田 直樹, 山田 益生, 1985, カビ臭物質の定量に関する研究, 用水と廢水, 18-21
- 3) Langlais, B., D. A. Reckhow, and D. R. Brink, 1991, Ozone in water treatment application and engineering, AWWAKF Cooperative Report, Lewis Publisher, Chelsea, Mich., 190-213.
- 4) 岡田光正, 1995, 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
- 5) 西川 光春, 岡山 治一, 1988, カビ臭物質に對する粉末活性炭吸着能, 第39回全國水道研究發表, 167 pp.
- 6) 古川義朗, 1995, ヘッドスペース・固相抽出法による水中の2-methylisoborneolとgeosminの定量, 水道協會雜誌, 64(12), 28-37
- 7) AWWA, 1995, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th Edition.
- 8) 宗宮功, 津野洋, 山口 直喜, 田中 捻, 1988, オゾン處理によるカビ臭物質の除去特性に関する研究, 第39回全國水道研究發表, 158pp.
- 9) 김영석, 1995, 수도물에서 Geosmin과 2-MIB의 처리에 관한 연구, 고려대 박사학위논문
- 10) 김한성, 1994, 활성탄 흡착에 의한 취기유발물질 제거에 관한 연구, 대한상하수도학회지