

오존과 과산화수소를 이용한 이취미 물질 산화 제거

이화자 · 손희종[†] · 노재순 · 이상원 · 지기원 · 유평종 · 강임석*

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소 · *부경대학교 환경공학과

(2006년 8월 16일 접수, 2006년 12월 19일 채택)

Removal of Odorous Compounds Using Ozone and Hydrogen Peroxide

Hwa-Ja Lee · Hee-Jong Son[†] · Jae-Soon Roh · Sang-Won Lee · Ki-Won Ji · Pyung-Jong Yu · Lim-Seog Kang*

Water Quality Research Institute, Waterworks Headquarter, Busan

*Department of Environmental Engineering, Pukyong National University

ABSTRACT : In this study, five different odor causing compounds in the Nakdong river and rapid sand filtered waters were treated by oxidation from O₃/H₂O₂ process. In addition, the change in BDOC formation by the O₃/H₂O₂ process was also investigated for considering this advanced oxidation process as a pre-treatment 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 20 mg/L of O₃ alone for the sand filtered water. And in general, the removal efficiency of geosmin in raw water was 12~27% lower than the one in sand filtered water. In 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 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 pre-treatment to the BAC treatment process.

Key Words : Odorous Compounds, Geosmin, O₃/H₂O₂, Ozone(O₃), Oxidation

요약 : 오존/과산화수소 공정을 이용한 급속 모래여과 처리수 중의 geosmin 제거에서 오존만 20 mg/L 투입한 경우보다 오존 5 mg/L 와 과산화수소 0.2 mg/L를 투입하여 처리한 경우가 더 높은 제거율을 보였으며, 오존/과산화수소 공정에 의해 원수 중에 함유된 geosmin의 경우는 급속 모래여과 처리수보다 12~27% 정도 낮은 제거율을 나타내었다. 급속 모래여과 처리수 중에 함유된 geosmin과 IPMP에 대해 오존 투입농도별로 투입된 과산화수소와 오존의 비(H₂O₂/O₃)에 따른 제거율을 살펴본 결과, 오존농도가 1 mg/L 이하의 경우에는 H₂O₂/O₃ 비가 적정 비율 이상으로 높아지면 geosmin과 IPMP 제거율이 감소하였으며, 적정 H₂O₂/O₃ 비는 실제 정수장에서 사용하고 있는 후오존 투입농도인 1~2 mg/L에서 geosmin의 경우 0.5~1, IPMP의 경우 0.2~1로 나타났으며, 원수 중에 함유된 geosmin 제거를 위한 적정 H₂O₂/O₃ 비는 오존 투입농도 1~2 mg/L 범위에서 1~3 정도로 광범위하게 나타났다. 급속 모래여과 처리수에 함유된 이취미 물질 5종에 대한 오존(0.5, 1.0, 2.0 mg/L) 투입농도별 잔존율을 살펴본 결과, IPMP의 제거율이 60% 이상으로 가장 높게 나타났으며, 오존/과산화수소 공정이 오존 단독공정 보다 제거율이 전반적으로 높게 나타났다. 오존/과산화수소 공정을 이용한 BDOC 생성능을 오존 투입농도 0.5~2 mg/L에서 과산화수소 투입농도별로 조사한 실험에서 오존/과산화수소 공정이 오존 단독공정보다 추가적으로 0.9 정도의 BDOC/DOC 비가 상승하여 0.34까지 증가하였다.

주제어 : 이취미 물질, 지오스민, 오존/과산화수소, 오존, 산화

1. 서론

수돗물 중에 존재하는 이취미 물질은 인체에 직접적인 위해성을 나타내지는 않으나 수돗물에 대한 불신을 초래하여 미국 등 선진국에서도 정수처리 공정에서 이취미 물질의 제거에 많은 투자와 관심을 기울이고 있다.^{1,2)} 하천수나 호수수

에는 다양한 이취미 물질들이 함유되어 있지만 민원 발생빈도와 수돗물 불신에 영향을 미치는 비중으로 보면 geosmin과 2-methylisoborneol(2-MIB)가 가장 대표적이라 할 수 있다. Geosmin과 2-MIB는 남조류나 방선균의 대사 산물로 수돗물에서 매우 낮은 농도로 검출된다.^{1,3,4)} 이들 물질의 역치농도(threshold concentration)는 개인별로 차이는 있으나 6~10 ng/L^{5,6)} 정도로 알려져 있어 수돗물에 매우 낮은 농도로 함유되어 있어도 민원을 유발한다. 이들 이취미 물질들은 응집, 침전 및 여과와 같은 재래(conventional) 정수처리공정에서는 제거능이 아주 낮은 것으로 보고되고 있다.^{1,7,8)}

[†] Corresponding author
E-mail: menuturk@hanmail.net
Tel: 055-323-4718

Fax: 055-323-4719

따라서 대체(alternative) 공정으로 다양한 유기물질에 대해 산화능이 큰 오존에 대해 많은 연구가 진행되었으며,^{9~12)} Lundgren 등은 DOC 농도가 9 mg/L인 시료수에 함유된 geosmin과 2-MIB를 7 mg/L의 오존투입으로 95% 제거하였다고 보고하였으며,¹³⁾ Bruce 등¹⁴⁾은 DOC 농도가 5 mg/L인 시료수에 함유된 geosmin과 2-MIB를 2.5 mg/L의 오존투입으로 88% 제거하였다고 보고하였다. 원수의 성상에 따라 오존처리에 의한 이들의 제거율에 많은 차이가 있는 것을 알 수 있으며, 오존공정을 이용해서는 이취미 물질을 역치농도 이하로 제거하기가 어렵다고 알려져 있다.¹⁵⁾

최근에는 난분해성 물질에 대한 산화효율을 높이기 위해 고도 산화공정(advanced oxidation process: AOP)의 일환으로 오존/과산화수소(O₃/H₂O₂, peroxone process)를 병행하여 사용한다.^{16,17)} O₃/H₂O₂ 공정은 H₂O₂의 짝염기(conjugate base)인 HO₂가 오존을 분해하는 개시제(initiator)로 작용하여 수산화기(OH) 보다 빠르게 오존을 분해하여 오존 보다 월등한 산화력을 지닌 OH 라디칼을 생성¹⁸⁾하므로 오존 단독공정보다 많은 OH 라디칼을 생성시킬 수 있는 장점이 있으며, 생성된 OH 라디칼은 모든 유기물질들과 아주 빠른 시간 내에 비선택적으로 반응한다고 알려져 있다.¹⁹⁾ 따라서 최근의 연구에서는 O₃/H₂O₂ 공정을 이용한 난분해성 물질 산화 제거 및 생분해능 향상에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다.^{17,20,21)}

본 연구에서는 O₃/H₂O₂ 공정을 이용하여 O₃ 및 H₂O₂ 투입농도별 낙동강 원수와 급속 모래여과 처리수 중의 이취미 물질에 대한 산화능을 조사하였으며, 또한, O₃/H₂O₂ 공정을 이용한 생분해능 증가율도 함께 조사하여 O₃/H₂O₂ 공정에서 이취미 물질 유입시 오존의 산화효율을 높일 수 있는 방안과 함께 생물활성탄(biological activated carbon) 공정의 전처리 공정으로의 이용가능성을 함께 검토하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 오존/과산화수소 실험

실험에 사용된 오존/과산화수소 접촉조의 모식도를 Fig. 1에 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, 실험조건에 따라 과산화수소 용액의 농도를 조절하였다.

오존/과산화수소 접촉실험은 20분으로 고정하여 실험하였

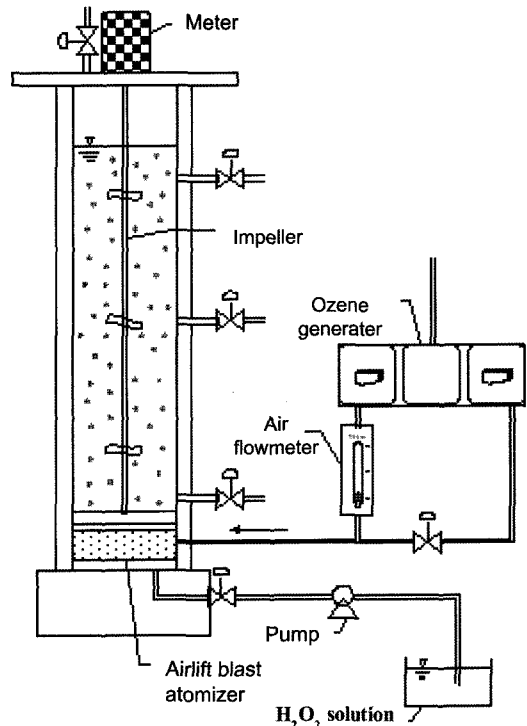


Fig. 1. Schematic diagram of O₃/H₂O₂ contactor.

으며, 오존은 0.1~10 mg/L 범위로 투입하였으며, 과산화수소의 경우는 급속 모래여과 처리수의 경우는 0.1~10 mg/L, 매리원수의 경우는 0.1~50 mg/L 범위로 투입하여 실험하였다. 시료 채수는 20분간 접촉이 끝난 후 시료 채수구를 통하여 1 L를 채수하여 이취미 물질 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 mL를 주입하여 과산화수소의 활성을 방지하였다.¹⁷⁾

2.2. 이취미 물질 및 시료수 조제

본 실험에 사용된 이취미 물질들은 geosmin(trans-1,10-dimethyl-trans-9-decalol), 2-MIB(2-methylisoborneol), IBMP(2-isobutyl-3-methoxy-pyrazine), IPMP(2-isopropyl-3-methoxy-pyrazine), TCA(2,4,6-trichloroanisole) 5종이며, 순도 99.9% 이상의 표준물질급 시약을 사용하였다. geosmin과 2-MIB는 일본 Waco社의 제품을 사용하였으며, IBMP, IPMP 및 TCA는 미국 Supelco社의 제품을 사용하였다.

시료수 조제는 낙동강 하류 매리지역의 원수와 매리원수를 정수처리하는 pilot-plant 급속모래여과 처리수에 각각의 이취미 물질을 500 ng/L의 농도로 희석하여 실험에 사용하였다. 매리원수의 경우는 침전 가능한 입자를 30분 정도 침전시켜 제거한 후 실험에 사용하였으며, 급속모래여과 처리수는 별도의 전처리 없이 실험에 사용하였다. Table 1에 실험에 사용한 시료수의 성상을 나타내었다.

Table 1. 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

2.3. 분석방법

Polydimethylsiloxane(PDMS)이 코팅되어 있는 교반막대 (Twister™, Gerstel, Germany)에 이취미 물질을 흡착시켜 수 중에서 분리하는 교반막대 흡착추출법(stir bar sorptive extraction: SBSE)을 전처리 방법으로 사용하였으며,²²⁻²⁴⁾ 분석은 GC/MSD로 하였다. 이취미 물질 전처리는 시료수 10 mL를 20 mL vial에 취한 후 길이 10 mm, 두께 3.2 mm인 교반막대(Twister)를 투입하여 1,200 rpm으로 90분 동안 회전시키면서 시료수에 함유된 이취미 물질을 흡착 추출한 후 수분이 제거되고 이취미 물질이 흡착되어 있는 교반막대를 auto sampler가 부착되어 있는 TDS-2 system(Gerstel, Germany)을 이용하여 280°C까지 열을 가하여 5분 동안 이취미 물질을 탈착시켰다. 탈착된 이취미 물질은 GC 도입부(injector)에 설치되어 있는 CIS4 PTV(Gerstel, Germany)에서 액체질소에 의해 -120°C로 응축되어 있다가 일시에 GC/MSD로 주입되어 분석된다. GC/MSD의 분석조건을 Table 2에 나타내었다.

원수와 급속 모래여과 처리수의 UV-254와 DOC는 0.2 µm 멤브레인 여지(Sartorius, Germany)로 여과한 후 그 여액을 사용하여 UV-Vis spectrophotometer(UV-2401PC, Shimadzu, Japan)와 TOC analyzer(Sievers 820, Sievers, U.S.A.)로 분석하였으며, 탁도는 탁도계(2100AN, HACH, U.S.A.)를 이용하여 분석하였다.

BDOC는 300 mL BOD병에 0.2 µm 멤브레인 필터(Sartorius, Germany)로 여과한 시료수(초기 DOC) 200 mL를 주입, 낙동강 매리지역의 원수를 집중액으로 사용하였으며, 원수를 2 µm polycarbonate 필터(Millipore)로 여과한 여액(식중액)을 시료수 200 mL에 2 mL를 집중하였다.²⁵⁾ 배양은 20°C의 항온배양기에서 28일간 배양하였으며, 배양 21일 후부터 매일 배양액의 DOC 농도를 측정하여 BDOC는 초기 DOC와 배양기간 동안 측정되는 최소 DOC와의 차이로 하였다.²⁵⁾

Table 2. Analytical Conditions of the GC/MSD

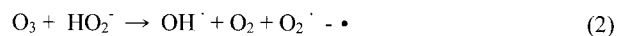
GC(6890N, Agilent, U.S.A.)	
- Column :	HP-5MS, 30 m(L)×0.25 mm(ID)×0.25 µm(film thickness)
- Oven Temp. :	Initial Temp. 50°C, Hold 1.6 min, 1st rate 20°C to 100°C, 2nd rate 10°C to 140°C, 3rd rate 5°C to 160°C
MSD(5973N, Agilent, U.S.A.)	
- SIM mode	
- Selected ion :	geosmin(111, 112, 125), 2-MIB(95, 108), IBMP(124, 151), IPMP(137, 152), TCA(195, 210)

3. 결과 및 고찰

3.1. 오존과 과산화수소 투입농도에 따른 이취미 물질 제거

오존과 과산화수소 투입농도에 따른 급속 모래여과 처리수 중의 이취미 물질 제거특성을 Fig. 2~3에 나타내었다. 우선 Fig. 2(a)와 (b)에 나타낸 오존과 과산화수소 투입농도에 따른 geosmin과 IPMP의 제거특성을 보면 오존처리만 한 실험에서 geosmin의 경우 오존 5 mg/L 투입시 47% 정도의 제거율을 나타내었으나 IPMP의 경우는 86%의 제거율을 나타내었고, 20 mg/L의 오존을 투입한 경우에는 geosmin과 IPMP의 제거율이 각각 82%와 100%를 나타내어 오존에 의한 산화능이 geosmin 보다는 IPMP가 크다는 것을 알 수 있었다. 또한, 오존과 과산화수소를 함께 투입한 경우에 과산화수소 투입농도가 증가할수록 geosmin과 IPMP 제거율도 함께 증가하는 것을 알 수 있으며, 오존 투입농도 5 mg/L에서 과산화수소 투입농도가 0.1, 0.5, 5 mg/L로 증가할수록 geosmin과 IPMP 제거율은 각각 68%, 97%, 100%와 88%, 98%, 100%로 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 geosmin의 경우 오존만 20 mg/L로 투입한 것 보다 높은 제거율을 나타내고 있다.

이와 같이 오존/과산화수소 공정이 오존 단독공정 보다 오존 투입농도를 줄임과 동시에 이취미 물질에 대한 산화능을 높일 수 있는 이유는 식 (1)과 (2)에 나타난 바와 같이 수 중에서 과산화수소와 오존이 반응하여 오존 보다 더욱 강력한 산화제인 OH 라디칼을 생성하기 때문이다.²⁶⁾



그래프 상으로는 나타내지는 않았으나 실험에 사용된 이취미 물질 5종 중 오존과 과산화수소 투입농도에 따라 IPMP와 IBMP가 유사한 제거경향을 나타내었으며, geosmin, 2-MIB 및 TCA가 서로 유사한 제거경향을 나타내었다. 이취미 물질에 따라서 오존과 생성된 OH 라디칼에 의해 산화율이 다르게 나타나는 이유는 실험에 사용된 이취미 물질들의 화학적인 구조 차이에서 기인된 것으로 판단되며, Ho 등의 연구²⁷⁾에서도 이취미 물질들의 오존 산화시 화학적인 구조, 즉 입체장애 효과(steric hindrance)에 따라 산화효율에 차이가 발생하였다고 보고하였다.

2 mg/L 이하의 오존 투입농도에서의 과산화수소 투입농도에 따른 급속 모래여과 처리수 중의 geosmin과 IPMP 제거특성을 Fig. 3에 나타내었다. 오존만 투입한 경우를 보면 geosmin과 IPMP 각각 오존 0.1 mg/L 투입시 6%, 42.2% 정도의 제거율을 보였고, 2 mg/L의 오존 투입농도에서는 31%, 69% 정도의 제거율을 나타내었다. 그러나 과산화수소를 함께 투입한 실험의 경우, 과산화수소를 0.1 mg/L 투입한 실험에서는 오존 0.1 mg/L를 투입하였을 경우 26%와 47%

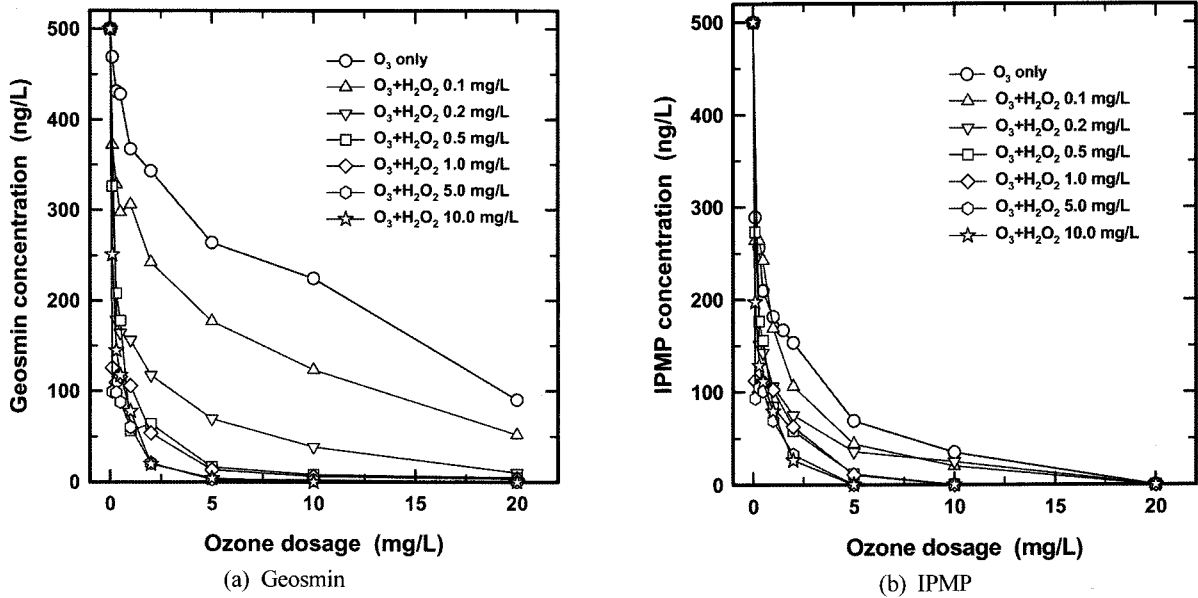


Fig. 2. Effect of O₃ and H₂O₂ concentration on the removal of geosmin and IPMP in the sand filtered water.

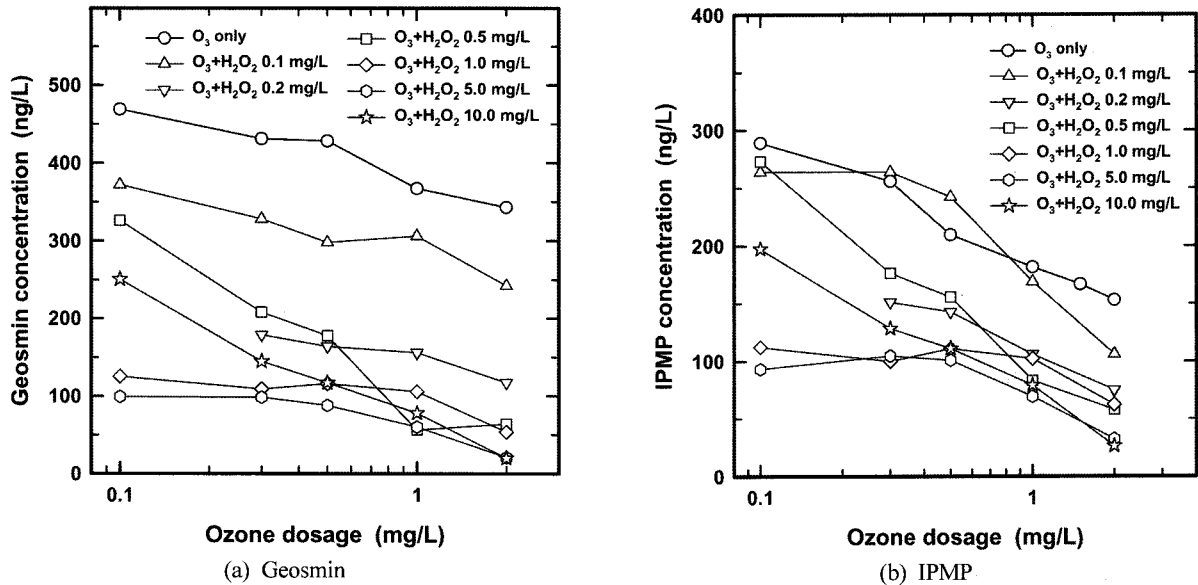


Fig. 3. Effect of low O₃ concentration and H₂O₂ concentration on the removal of geosmin and IPMP in the sand filtered water.

정도의 제거율을 보였고, 2 mg/L의 오존 투입으로는 52%와 79%의 제거율을 나타내고 있다. 또한, 2 mg/L의 오존투입 농도에서 과산화수소 투입농도가 1, 5 mg/L로 증가할수록 geosmin 제거율이 89%와 96%, IPMP의 제거율이 88%와 94%로 증가하는 것으로 나타나고 있어 과산화수소 첨가에 따른 이취미 물질의 산화효율이 급격히 증가하는 것을 알 수 있다.

낙동강 매리원수에 geosmin을 spiking하여 오존과 과산화수소 투입농도에 따른 geosmin 제거특성을 조사한 것을 Fig. 4에 나타내었다. 앞의 Fig. 2(a)의 급속 모래여과 처리수에 spiking하여 오존과 과산화수소 투입농도별 제거특성과 아주 유사한 경향을 보이고는 있으나 제거율은 많이 낮아진 것

을 볼 수 있다. 여과수의 경우 오존만 투입한 경우, 오존 5 mg/L 투입시 47% 정도의 제거율을 나타내었으나, 원수 중에 함유된 geosmin은 35% 정도의 제거율을 나타내어 12% 정도 제거율이 낮아진 것을 볼 수 있다. 또한, 20 mg/L의 오존을 투입한 경우 여과수와 원수에서의 제거율이 각각 82%와 55%로 나타나 27% 정도의 제거율 차이를 보였다. 원수 중에 함유된 geosmin 제거를 위해 과산화수소와 오존을 함께 투입한 경우도 과산화수소의 투입농도가 증가할수록 제거율은 상승하지만 여과수의 경우보다 전체적으로 낮은 제거율을 보이고 있다. 이것은 낙동강 원수와 급속 모래여과 처리수 중에 함유된 오존 소비물질(scavenger)들과 오존의 산화효율을 저해하는 물질들의 함량 차이에서 기인된 것으로

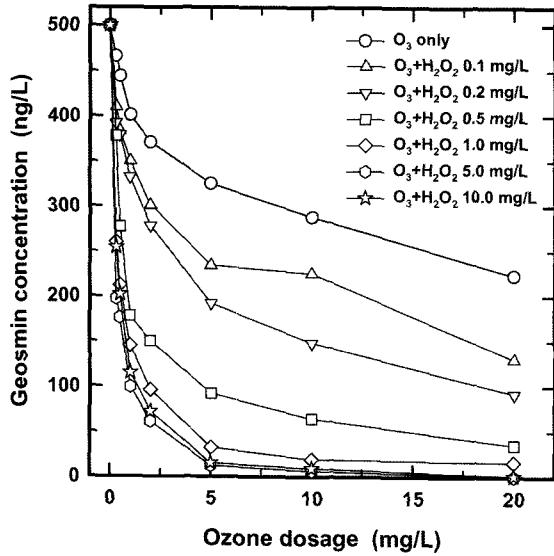
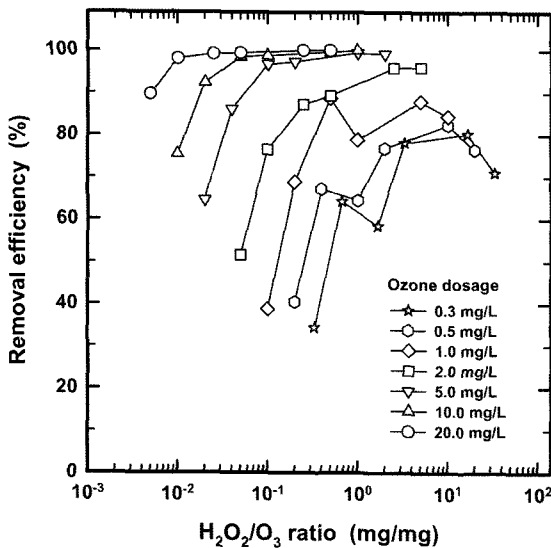


Fig. 4. Effect of O₃ and H₂O₂ concentration on the removal of geosmin in the raw water.

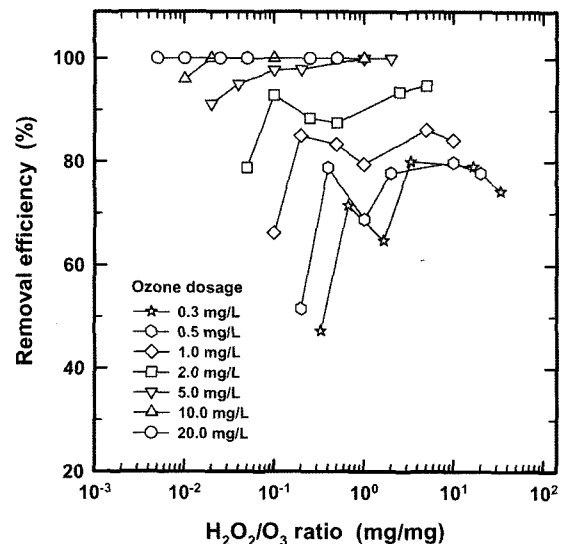
오존과 생성된 OH 라디칼이 이취미 물질 산화와 함께 오존 소비물질들의 산화에도 소비되기 때문에 판단된다. Masten 등²⁸⁾은 수중의 탄산염(carbonate)과 중탄산염(bicarbonate) 같은 알칼리도 유발물질들이 OH 라디칼의 scavenger로 작용한다고 보고하였다. 본 실험에 사용된 급속 모래여과 처리수와 매리원수의 경우 알칼리도 농도가 58과 35 mg/L로 많은 차이를 보인다.

급속 모래여과 처리수 중에 함유된 geosmin과 IPMP에 대해 오존 투입농도별로 투입된 과산화수소와 오존의 비(H₂O₂/O₃)에 따른 제거율 변화를 Fig. 5에 나타내었다. Geosmin과 IPMP 모두 고농도의 오존 투입농도에서는 H₂O₂/O₃ 비가 낮아도 제거율이 높게 나타나고 있으며, 오존 투입농도가 낮아지면서 H₂O₂/O₃ 비가 높아질수록 geosmin과 IPMP의 제

거율이 증가하는 것을 볼 수 있다. 하지만 투입된 오존농도가 1 mg/L 이하의 경우에는 H₂O₂/O₃ 비가 적정 비율 이상으로 높아지면 geosmin과 IPMP 제거율이 오히려 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 수중에서 반응하지 않고 잔존하는 과산화수소의 양이 투입된 오존 양에 비해 일정 비율 이상이 되면 오히려 이취미 물질들에 대한 산화능을 감소시키는 방해물질로 작용하고 있음을 의미한다. Beltran 등²⁹⁾은 고농도의 과산화수소 투입은 생성된 OH 라디칼과 잔존하는 과산화수소가 반응하여 OH 라디칼을 소모시켜 오히려 산화반응에 악영향을 미친다고 보고하였으며, Ledakowicz와 Gonera는 오존/과산화수소 공정에서 최적의 과산화수소 투입량 이상의 과산화수소 투입은 오염물질에 대한 산화능을 저하시킨다고 보고하고 있으며,³⁰⁾ OH 라디칼과 잔존하는 과산화수소와의 반응 메카니즘은 아직 정확하게 규명되지 않았다.³¹⁾ Suh와 Mohseni¹⁷⁾의 연구와 Adam 등의 연구³²⁾에서는 오존/과산화수소 공정에서 1,4-dioxane 제거를 위한 최적의 H₂O₂/O₃ 비가 각각 0.4~0.45와 1.0으로 보고하고 있으며, Kim 등의 연구³³⁾에서는 1~2 mg/L의 오존 투입으로 1,4-dioxane 제거를 위한 최적의 과산화수소와 오존의 비가 0.5~1.7 범위라고 보고하고 있어 1,4-dioxane의 경우에도 실험에 사용된 원수의 성상에 따라 최적의 H₂O₂/O₃ 비에 많은 차이를 나타내는 것을 알 수 있다. Fig. 5에 나타나 바와 같이 급속 모래여과 처리수 중에 함유된 이취미 물질 제거를 위한 적정 H₂O₂/O₃ 비는 실제 정수장에서 사용하고 있는 후오존 투입농도 1~2 mg/L를 고려한다면 geosmin의 경우 0.5~1, IPMP의 경우 0.2~1 정도의 범위로 볼 수 있다. 또한, Fig. 6에 나타난 바와 같이 원수 중에 함유된 geosmin 제거를 위한 적정 H₂O₂/O₃ 비는 오존 투입농도 1~2 mg/L 범위에서 1~3 정도로 광범위하게 나타나고 있다. 따라서 실험에 사용된 원수의 성상에 따라 적정 과산화수소와 오존의 비는 많은 차이를 나타낼 수 있다.



(a) Geosmin



(b) IPMP

Fig. 5. Variations of removal efficiency of geosmin and IPMP with different H₂O₂/O₃ ratios in the sand filtered water.

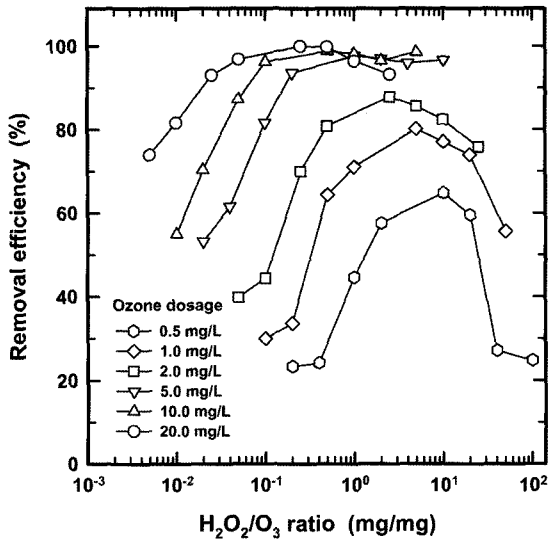


Fig. 6. Variations of removal efficiency of geosmin with different H₂O₂/O₃ ratios in the raw water.

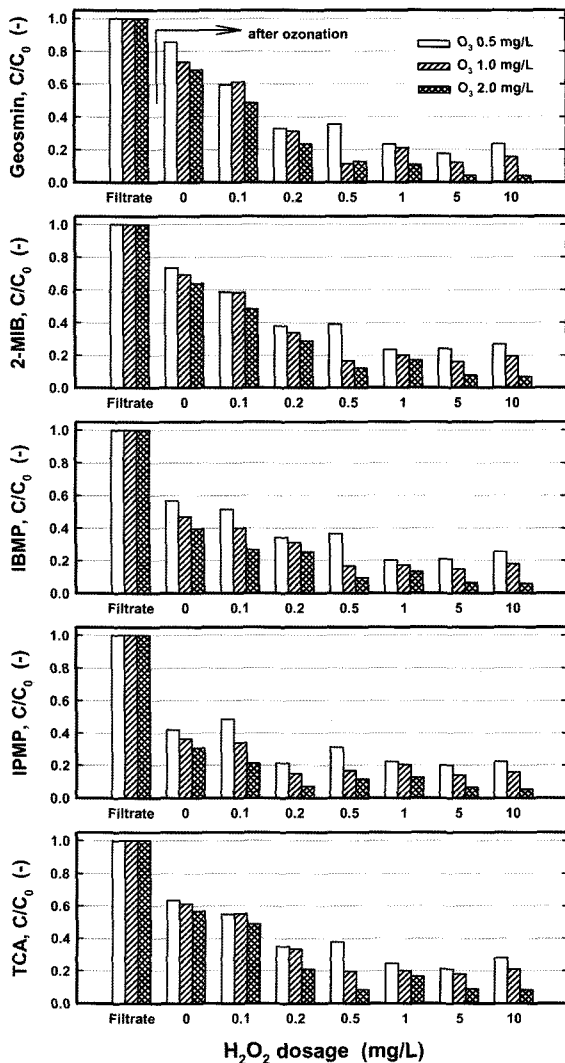


Fig. 7. Effect of O₃ concentration on the removal of geosmin, 2-MIB, IBMP, IPMP and TCA with different H₂O₂ concentration in the sand filtered water.

급속 모래여과 처리수에 함유된 이취미 물질 5종에 대하여 0.5, 1.0 및 2.0 mg/L의 오존 투입농도에서 과산화수소 투입농도별 이취미 물질 잔존율을 Fig. 7에 나타내었다. 전체적으로 이취미 물질 5종의 오존과 과산화수소 투입에 따른 제거경향은 거의 유사하게 나타나고 있다.

오존처리만 한 실험결과에서는 IBMP와 IPMP의 경우는 오존 투입농도 0.5~2.0 mg/L에서 제거율이 각각 43~60%와 58~69%를 나타내어 나머지 3종의 오존에 의한 산화 제거율 14~43% 보다 높게 나타나고 있다.

또한, 오존과 과산화수소를 함께 투입한 경우에는 오존처리만 한 경우 보다 이취미 물질에 대한 제거율이 과산화수소 투입농도에 비례하여 증가하였으며, 과산화수소 투입농도 0.5~1 mg/L 이상에서는 제거율의 큰 상승효과는 나타나지 않았다.

오존/과산화수소 공정을 정수처리 공정 중 생물활성탄 공정의 전처리 공정으로서의 가능성을 평가하기 위하여 생물활성탄 공정의 효율 상승을 위해 필수적인 BDOC 생성능을 오존 투입농도 0.5~2 mg/L에서 과산화수소 투입농도별로 조사한 것을 Fig. 8에 나타내었다. 급속 모래여과 처리수에 함유된 BDOC의 농도는 0.13 mg/L로 DOC 농도 1.55 mg/L의 8% 정도로 나타났다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이 오존처리만 한 경우 BDOC/DOC가 0.1~0.25로 오존처리 전인 급속 모래여과 처리수의 0.08 보다 증가함을 알 수 있다. 또한, 오존과 과산화수소를 함께 투입한 경우는 오존만 투입한 경우 보다 추가적으로 0.09 정도의 BDOC/DOC 비가 상승하여 0.34까지 증가하였다. 이는 급속 모래여과 처리수 중에 함유되어 DOC를 구성하는 물질들 중 오존에 의해서는 그 구조가 변형되지 않는 난분해성(refractory) 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.

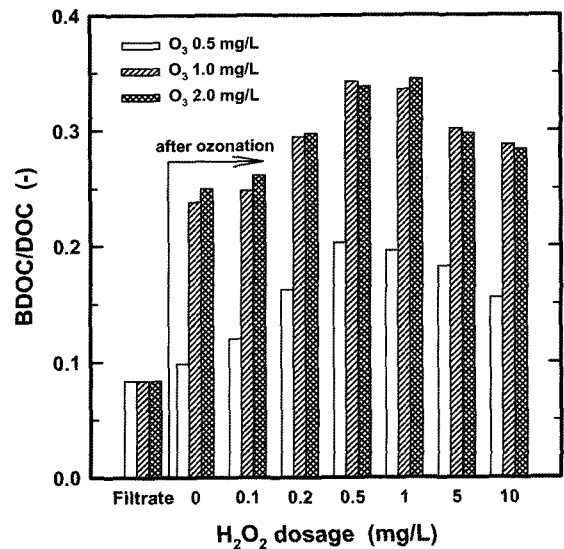


Fig. 8. Effect of O₃ concentration on the formation of BDOC with different H₂O₂ concentration in the sand filtered water.

4. 결론

오존과 과산화수소를 이용하여 수중의 이취미 물질 제거효율을 비교 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 오존과 과산화수소를 함께 사용한 경우, 오존 단독공정보다 높은 산화율을 나타내었으며, 급속 모래여과 처리수 중의 geosmin 제거에서 오존만 20 mg/L 투입한 경우보다 오존 5 mg/L와 과산화수소 0.2 mg/L를 투입하여 처리한 경우가 더 높은 제거율을 보였다.

2) 원수 중에 함유된 이취미 물질의 경우 급속 모래여과 처리수에 함유된 이취미 물질보다 오존 및 오존/과산화수소 공정에 의해 제거율이 낮았으며, geosmin의 경우 12~27% 정도 낮은 제거율을 나타내었다.

3) 급속 모래여과 처리수 중에 함유된 geosmin과 IPMP에 대해 오존 투입농도별로 투입된 과산화수소와 오존의 비(H_2O_2/O_3)에 따른 제거율을 살펴본 결과, 고농도의 오존 투입농도에서는 H_2O_2/O_3 비가 낮아도 제거율이 높게 나타나고 있으며, 오존 투입농도가 낮아지면서 H_2O_2/O_3 비가 높아질수록 geosmin과 IPMP의 제거율이 증가하였다. 하지만 투입된 오존농도가 1 mg/L 이하의 경우에는 H_2O_2/O_3 비가 적정 비율 이상으로 높아지면 geosmin과 IPMP 제거율이 감소하였다.

4) 급속 모래여과 처리수 중에 함유된 이취미 물질 제거를 위한 적정 H_2O_2/O_3 비는 실제 정수장에서 사용하고 있는 후 오존 투입농도 1~2 mg/L에서 평가하여 본 결과, geosmin의 경우 0.5~1, IPMP의 경우 0.2~1, 원수 중에 함유된 geosmin 제거를 위한 적정 H_2O_2/O_3 비는 오존 투입농도 1~2 mg/L 범위에서 1~3 정도로 광범위하게 나타났다.

5) 급속 모래여과 처리수에 함유된 이취미 물질 5종에 대하여 0.5, 1.0 및 2.0 mg/L의 오존 투입농도에서 과산화수소 투입농도별 이취미 물질의 잔존율을 살펴본 결과, 오존처리만 한 경우는 IBMP와 IPMP의 제거율은 각각 43~60%와 58~69%를 나타내어 나머지 3종의 오존에 의한 산화 제거율 14~43% 보다 높게 나타났으며, 오존/과산화수소 공정에서는 오존 단독공정보다 제거율이 높게 나타났고, 과산화수소 투입농도 0.5~1 mg/L 이상에서는 제거율의 큰 상승은 없었다.

6) 오존/과산화수소 공정을 이용한 BDOC 생성능을 오존 투입농도 0.5~2 mg/L에서 과산화수소 투입농도별로 조사한 실험에서 오존/과산화수소 공정이 오존 단독공정보다 추가적으로 0.9 정도의 BDOC/DOC 비가 상승하여 0.34까지 증가하였다.

참고 문헌

1. Suffet, I. H., Mallevalle, J., and Kawczynski, E., *Advances in Taste-and-Order Treatment and Control*, AWWARF, Denver, Colorado(1995).

2. Suffet, I. H., Corado, A., Chou, D., McGuire, M. J., and Butterworth, S., "AWWA taste and odor survey," *J. AWWA*, **88**, 168~180(1996).
3. Gerber, N. N. and LeChavalier, H. A., "Geosmin, an earthy-smelling substance isolated from actinomycetes," *Appl. Microbiol.*, **13**, 935(1965).
4. 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. Exam.*, **19**, 106(1970).
5. 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).
6. Rashash, D. M. C., Dietrich, A. M., and Hoehn, R. C., "FPA of selected odorous compounds," *J. AWWA*, **89**, 131~141(1997).
7. 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).
8. Wnorowski, A. U., "Tastes and odors in the aquatic environment: a review," *Water SA*, **18**(3), 203~214(1992).
9. 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).
10. Glaze, W. H., Schep, R., Chauncey, W., Ruth, E. C., Zarnoch, J. J., Marco Aieta, E., Tate, C. H., and McGuire, M. J., "Evaluating oxidants for the removal of model taste and odor compounds from a municipal water supply," *J. AWWA*, **82**(5), 79~84(1990).
11. Hattori, K., "Water-treatment systems and technology for the removal of odor compounds," *Water Sci. Technol.*, **20**, 237~244(1988).
12. Koch, B., Gramith, J. T., Dale, M. S., and Ferguson, D. W., "Control of 2-methylisoborneol and geosmin by ozone and peroxone-a pilot study," *Water Sci. Technol.*, **25**, 291~298(1992).
13. Lundgren, B. V., Grimvall, A., and Savénhed, R., "Formation and removal of off-flavor compounds during ozonation and filtration through biologically-active sand filters," *Water Sci. Technol.*, **20**, 245~253(1988).
14. 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).
15. Atasi, K. Z., Chen, T., Huddleston, J. I., Young, C. C., and Suffet, I. H., "Factor screening for ozonating the

- taste and odor causing compounds in source water at Detroit, USA," *Water Sci. Technol.*, **40**(6), 115~122(1999).
16. Balçoğlu Akmeşmet, I. and Ötkeç, M., "Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes," *Chemosphere*, **50**, 85~95(2003).
 17. 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).
 18. 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).
 19. Gulyas, H., von Bismarck, R., Hemmerling, L., "Treatment of industrial wastewaters with ozone/hydrogen peroxide," *Water Sci. Technol.*, **32**(7), 127~134(1995).
 20. 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).
 21. 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).
 22. 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).
 23. 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).
 24. 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).
 25. 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).
 26. Staehelin, J. and Hoigne, J., "Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide," *Environ. Sci. Technol.*, **16**(3), 676~681(1982).
 27. 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).
 28. Masten, S. J., Galbraith, M. J., and Davies, S. H., "Oxidation of trichlorobenzene using advanced oxidation processes," *Ozone Sci. Eng.*, **18**, 535~548(1996).
 29. 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).
 30. Ledakowicz, S. and Gonera, M., "Optimization of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater," *Water Res.*, **33**, 2511(1999).
 31. 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).
 32. 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).
 33. 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).