

한강수계 고도정수처리 공정에서의 유기물과 맛·냄새의 제거특성

Removal Characteristics of Natural Organic Matter and Taste and Odor by Advanced Water Treatment Process around the Han River Water Supply System

임재림* · 이경혁 · 김성수 · 채선하

Jae-Lim Lim* · Kyung-Hyuk Lee · Seong-Su Kim · Seon-Ha Chae

한국수자원공사 수자원연구원 상하수도연구소

(2006년 9월 14일 논문 접수; 2007년 2월 12일 최종 수정논문 채택)

Abstract

The water treatment plants in Seoul Metropolitan Area, which are under Korea Water Resources Corporation(KOWACO)'s management, take water from Paldang Reservoir in Han River System for drinking water supply. There are taste and odor (T&O) problems in the finished water because the conventional treatment processes do not effectively remove the T&O compounds. As part of countermeasures for taste and odor control, KOWACO is planning to introduce advanced water treatment process such as ozone and GAC in near future. This study evaluated the removal characteristics of T&O and dissolved organic matter (DOM) to find design and operation parameters of advanced water treatment processes in a pilot-scale treatment plant. The GAC adsorption capacity for DOC in the two GAC system (GAC and O₃-GAC) at an EBCT of 14min was mostly exhausted after 9months. The differency of the removal efficiency of DOC between O₃-GAC and GAC increased with increasing operation time because the bioactivity in O₃-GAC process was enhanced by post-ozone process. Removal by conventional treatment was unable to reach the target TON(threshold odor number) of 3 but GAC systems at an EBCT(empty bed contact time) of 14 min were able to archive the target with few exception. During the high T&O episodes, PAC as a pretreatment together with GAC could be useful option for T&O control. However, substantial TON removal continued for more than two year (> 90,000 bed volumes). At the spiking of less concentration 26 to 61 ng/L in the influent of GAC systems, GAC absorber and O₃-GAC processes could meet the treatment target. The better spike control after 12 and 19 months of operation compared to that after 7 months of operation is a strong indication of biological control. The results presented in this study had shown that O₃-GAC process was found to be more effective for T&O control than GAC process. And the main removal mechanism in GAC systems were adsorption capacity and biodegradation.

Key words: Natural organic matter, Taste and odor, GAC, Ozonation

주제어: 천연유기물, 맛·냄새, 입상활성탄, 오존처리

*Corresponding author Tel: +82-42-870-7523, Fax: +82-42-870-7549, E-mail: jllim@kwater.or.kr (Lim, J.L.)

1. 서 론

수도권지역의 팔당호를 수원으로 하고 있는 정수장들은 연중 10~20일 정도의 맛·냄새로 인한 민원이 발생되고 있어 수돗물 불신의 주요요인으로 작용하고 있다. 정상적인 냄새감각을 가지고 있는 일반적인 사람이 순수에서 느낄 수 있는 Geosmin의 농도는 45°C에서 대략 2~10ng/L이다(Mcquair et al., 1981; Simpson et al., 1991). 다른 많은 연구에서 각기 다른 다양한 취기농도범위를 제시하고 있지만, 많은 소비자들은 그보다 더 낮은 농도에서도 취기를 느낄 수 있기 때문에 공급된 물에 대한 불만족을 가져오게 된다.

일본(후생노동성 건강국 수도과)의 경우 맛·냄새 물질을 수도법상으로는 무미, 무취로 규제하고 있는 쾌적수질항목 13개 중에서 Geosmin과 2-MIB의 맛·냄새 기준을 분말활성탄 처리의 경우 20ng/L, 입상활성탄 처리의 경우 10ng/L로 제시하고, 한계냄새강도(TON; Threshold Odor Number)는 3 이하로 정하여 관리하고 있었다. 그러나 2003년 5월 30일 개정되어 2004년 4월부터 시행된 수도법상 Geosmin과 2-MIB의 농도로서 10ng/L로 규제에 포함시켜 2007년 3월 31일까지는 유예기간을 두어 20ng/L로 규제하고, 그 이후에는 10ng/L로 규제할 계획이다. 한국수자원공사의 경우 강화된 자체 수질목표를 설정하여 모든 정수장에 대하여 2005년까지 90% 이하가 무미와 3TON 이하, 2006년까지 100%가 무미와 3TON 이하를 달성하도록 되어 있다.

상수원수에 포함되어 있는 천연유기물질(Natural organic matter, NOM)은 정수처리 공정에서 산화 및 살균제로 사용되는 염소와 반응하여 소독부산물을 형성하는데, 생성된 소독부산물은 대부분 할로겐화 물질로써 인체에 유해한 것으로 알려져 있다. 이러한 소독부산물의 생성은 인체에 해로운 뿐만 아니라 관의 부식에도 관여하며 배·급수 계통에서 미생물의 재생장을 유발하여 수돗물의 2차 오염을 일으키는 주요 원인이 되고 있다(손희중 등, 2004; 노재순 등, 2002).

일반적으로 염소처리에 의해 생성되는 소독부산물은 트리할로메탄(trihalomethanes; THMs), 할로아

세트산(haloacetic acids; HAAs), 할로아세토니트릴(haloacetonitriles, HANs), 할로케톤(haloketons; HKs) 등이 있는데, 현재 국내 먹는 물 수질기준은 THMs은 100 μ g/L, 클로로포름은 80 μ g/L 이하가 되도록 하고 있으며 디클로로아세트산(dichloroacetic acid)과 트리클로로아세트산(trichloroacetic acid)의 합이 100 μ g/L 이하, 디클로로아세토니트릴(dichloroacetonitrile)은 90 μ g/L, 트리클로로아세토니트릴(trichloroacetonitrile)은 100 μ g/L 이하가 되도록 하고 있다. 이러한 소독부산물의 생성에 영향을 미치는 가장 중요한 인자들 중의 하나가 수중에 함유되어 있는 유기물의 농도와 특성이다(채선하 등, 2004).

그러나 상수원수에 유입되는 NOM은 표준정수처리공정에서 주로 혼화·응집 공정에서 제거되나 제거효율이 20~30%에 불과하기 때문에 여전히 소독부산물 생성문제를 앓고 있는 실정이다(White et al., 1997). 따라서 이러한 문제들을 해결하기 위하여 고도정수처리 공정 도입이 요구되고 있다.

현재 팔당호를 수원으로 하고 있는 수도권지역 정수장들의 경우 고도정수처리 시설이 도입되어 운영되고 있는 곳은 없으나 190천m³/일 규모의 반월정수장이 전오존, 분말활성탄, 입상활성탄 여과지 공정으로 개량을 하고 있으며, 350천m³/일 규모의 신규 일산정수장에 후오존, 입상활성탄 흡착공정의 고도정수처리공정이 도입되어 건설 중에 있다. 즉, 증가되고 있는 맛·냄새 문제를 해결하기 위해서 표준정수처리공정의 개선뿐만 아니라 고도정수처리공정 도입이 추진되고 있으며, 향후 수도권 전 정수장으로 고도정수처리공정 도입이 확대될 계획이다. 따라서 본 연구에서는 향후 수도권지역에 도입될 고도처리공정에서 유기물과 맛·냄새 제거 특성을 파악하여 고도정수처리 설계 및 운영인자 도출에 활용하고자 한다.

2. 실험방법 및 장치

2.1. 원수 특성

본 연구에 사용된 원수는 팔당3취수장에서 취수하여 수지정수장의 원수로 사용되고 있는 것으로서 2003년 4월부터 2005년 10월까지의 수온, pH, 알칼리도, 탁도는 다음 Table 1과 같다. 연구기간동안 수지정수장 원수의 평균 수온은 15.5°C로 여름철인 8

Table 1. Water quality characteristics of source water (April 2003~October 2005)

	Temp.(°C)	pH	Turbidity(NTU)	Alkalinity (mg/L as CaCO ₃)
Max.	27	9.4	193	66
Min.	3	6.3	2	9
Mean	15.5	7.9	14.2	37.9

월에 26°C로 가장 높았으며, 겨울철인 1월에 3°C로 가장 낮게 나타나 계절에 따른 수온변화가 뚜렷하였다. 평균 pH는 7.9(6.3~9.4)로서 수온이 낮은 1월부터 4월 사이에 높은 값을 나타내었으며, 알카리도는 평균 37.9mg/L으로서, 계절적으로 봄과 가을에 다소 높은 값을 나타내었다. 수지정수장의 평균 원수탁도는 14.2NTU이었고, 발생빈도별로는 4~6NTU 내의가 가장 많이 발생하였다. 여름철 우기에 일시적인 고탁도 유입시기를 제외하고는 원수탁도 50NTU 이하가 96%, 10NTU 이하가 77%로 나타났다.

2.2. 실험장치

본 연구에 이용된 모형플랜트는 Fig. 1과 같이 50

m³/일 규모의 응집/침전/여과의 표준처리공정과 8.3 m³/일 규모의 입상활성탄 흡착공정(GAC) 및 13m³/일 규모의 후오존-입상활성탄 흡착공정(O₃-GAC)으로 구성되었다. Table 2에 나타낸바와 같이 입상활성탄 흡착공정의 공탑체류시간(Empty Bend Contact Time, EBCT)은 14분으로서 135m/일의 여과속도로 운전하였으며, 컬럼에는 CALGON사 역청탄계 원료의 F-400 활성탄을 충전하였다.

2003년 4월부터 2005년 10월까지 평상시 운전기간 중에는 정수장 여과수를 유입수로 하여 GAC 공정과 O₃-GAC 공정을 운전하였으며, 맛·냄새 물질인 Geosmin과 2-MIB 전공정 강제투여실험에서는 모형 플랜트 여과수를 유입수로 운전하였다.

후오존공정의 오존접촉조의 규격은 지름 300mm의 원형 SUS관으로 높이가 4800mm(유효높이 4200mm)이고 2003년 8월 말부터 체류시간 15분, 오존 주입농도는 1mg O₃/L로 운전하였다. 오존 전달 효율을 증가시키기 위해 2004년 3월에 기존의 산기관 주입방식에서 인젝터 방식으로 변경하여 주입하였으며, 배 오존은 각각의 접촉조 및 반응조의 상부에서 배출되도록 하여 오존파괴기로 이송하여 제거하도록 하였

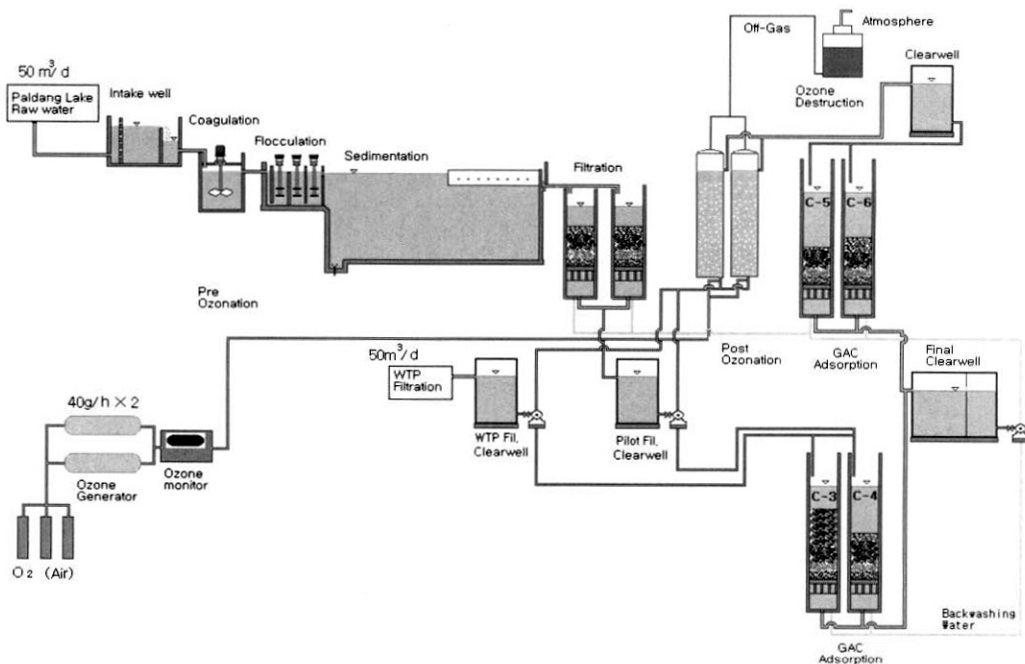


Fig. 1. Schematic diagram of advanced water treatment pilot plant.

Table 2. Operation conditions of GAC columns

Process	EBCT (min)	filtration velocity (m/d)	Flow rate (m ³ /d)	Depth (m)	Filter area (m ²)	Effective diameter (mm)	uniformity coefficient	GAC
GAC	14	135	8.31	131	0.0615	0.68	1.7	Calgon F400
O ₃ +GAC	14	135	12.98	66	0.0962	0.68	1.7	Calgon F400

다.

2.3. 분석방법

2.3.1. 맛·냄새 분석

맛·냄새물질의 정성분석을 위해 한계냄새강도 (TON: Threshold Odor Number)를 실시하였다. TON은 냄새를 감지할 수 없는 한계까지 냄새가 없는 물로 시료를 희석한 비율을 의미하며, 먹는물의 맛·냄새를 분석하는 관능법으로써 오래 전부터 표준 방법으로 사용되어왔다. 냄새가 없는 마개 있는 삼각 플라스크에 희석배율만큼의 시료를 넣고 냄새 없는 물로 200mL가 되도록 채운 후 60°C에서 10분 동안 가열 후 플라스크를 연속적으로 흔들면서, 마개를 제거하고 냄새를 맡는 방법이다(Standard Methods).

대표적인 맛·냄새 유발물질인 Geosmin과 2-MIB의 정량분석은 SPME(Solid Phase Micro-Extraction) 방법을 이용하였다. 이 방법은 Syringe 끝부분에 methylsilicone과 같이 흡착성이 강한 물질이 입혀진 fiber를 이용하여 분석하고자 하는 물질을 선택적으로 흡착시킨 후 GC의 Injector를 통하여 탈착시키는 시료 전처리 방식이다. 시료농축배수를 고려하여 시료량을 정한 후 표준액과 시료에 NaCl 포화용액을 25%가 되도록 넣고 시료를 fiber sampling stand에 장착하여 수중 또는 기상에 노출시킨 뒤 천천히 교반시킨 다음 GC-MS로 분석하였다(Zimmerman et al., 2002).

2.3.2. 유기물질 특성분석

용존유기물질(DOC)과 UV 흡광도 분석을 위해 시료를 0.45 μm Membrane 여과지로 여과한 후 DOC는 Persulfate-Ultraviolet Oxidation Method로 TOC analyzer(Phoenix 8000, Dohrmann)를 사용하여 분석하였다(Standard Methods). UV 흡광도는 1cm 길이의 석영셀을 사용하였고, 분석 전에 시료를 pH 2로 낮추어 254nm의 흡광도에서 측정하였다(Varian CARY

300). SUVA(specific ultraviolet absorbance)는 UV₂₅₄ 값을 DOC로 나눈 값으로서 직접 계산하였다.

소수성(HPO: Hydrophobic DOC), 반친수성(THP: Transphilic DOC), 친수성(HPI: Hydrophilic DOC)으로 분류되는 자연유기물질(NOM)의 특성은 pH 2 이하로 낮춘 시료를 XAD-8과 XAD-4 수지(Resin)를 통과시켜 각 수지에 흡착되는 혹은 수지를 통과된 시료의 DOC를 분석하여 결정하였다. HPO는 XAD-8 수지에, THP는 XAD-4 수지에 각각 흡착되며, HPI는 XAD-8과 XAD-4 수지에 흡착되지 않는 부분으로서 흡착된 HPO와 THP는 0.1N NaOH 용액으로 추출하여 분석하였다(Stevenson et al., 1994).

3. 결과 및 고찰

3.1. 배경 용존유기물질의 영향

3.1.1. 용존유기물질(DOC)의 제거 특성

주 처리대상물질인 맛·냄새물질을 제거함에 있어 각 처리공정에서 용존유기물질은 배경물질로 존재하여 처리효율을 감소시키고, 간접작용을 작용을 일으키며, 설계 및 운영인자 도출 등에 상당한 영향을 미치고 있다. 특히 입상활성탄 공정에서 용존유기물질은 활성탄의 재생 및 교체주기를 결정하는 핵심 영향 인자라 할 수 있다.

Table 3은 파일럿 플랜트 운영기간('03. 4~'05. 10) 동안 각각의 공정들에서 DOC 최대, 최소, 평균 값을 나타내고 있는 것으로서 팔당호 원수의 DOC는 1.2~3.0mg/L로 유입되었음을 알 수 있다. Fig. 2(a)는 운영기간 중 일별 DOC 값을 월별로 평균한 것을 보여주고 있는 것으로 원수의 DOC가 주기적으로 감소하였다 증가하는 경향을 보이고 있으나 계절적인 특성과는 연관이 없는 것으로 나타났다. 응집/침전/여과의 표준정수처리에서의 평균 DOC 제거율은 19~23%로서 원수변화에 거의 영향을 받지 않고 일정

Table 3. DOC variation in water treatment plant from April 2003 to October 2004

	Raw water	Sedimented water	Filtered water	Ozonated water	GAC effluent	O ₃ -GAC effluent
Max.(mg/L)	2.99	2.16	1.93	1.94	1.59	1.50
Min.(mg/L)	1.18	0.72	0.71	0.75	0.32	0.27
Ave.(mg/L)	1.73	1.41	1.33	1.30	1.01	0.89

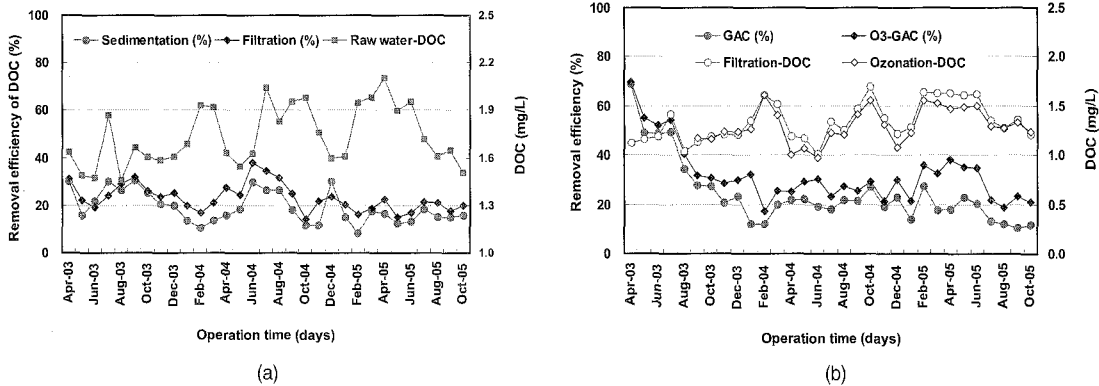


Fig. 2. Removal efficiency of DOC and DOC variation through the pilot plant over the operation period (April 2003–October 2005).

한 처리효율을 나타내는 것으로 나타났으며, 여과과정에서의 유기물 제거효율은 약 5%에 불과하였다.

오존공정은 다른 공정은 달리 2003년 8월말부터 운전하여 현재에 이르고 있으며, 2004년 3월말에 산기식을 인젝터 방식으로 변경하였다. 오존처리수의 평균 DOC 농도는 1.30mg/L이나(Table 3), 오존공정에 의한 DOC 감소율이 매우 미미하여 여과수 대비 평균 제거율이 약 4%에 불과하였다(Fig. 2(b)). 특히, 오존주입방식이 산기식에서 인젝터 방식으로 바뀌기 전인 2004년 3월까지의 DOC 감소율이 1% 미만이었으며, 인젝터 방식으로 운전되기 시작하여 2005년 10월말까지 평균 DOC 농도는 1.31mg/L이고, 유입농도 대비 평균 제거율은 약 6%였다. 따라서 오존주입률 1mg/L에서 DOC 제거율은 10% 내외로 매우 낮음을 알 수 있었으며, 이러한 결과는 오존처리에 의해 용존유기물질이 완전히 산화되어 이산화탄소와 물로 무기화되기 어렵기 때문에 중간물질로 전환된 유기물질들을 처리하기 위한 활성탄과 같은 후속공정이 반드시 필요함을 시사하고 있다(이만호 등, 2001)

Fig. 2(b)는 EBCT 14분으로 운전된 입상활성탄공정들을 2005년 10월까지 31개월(BV 98,500) 동안 운영한 결과들을 보여주고 있다. 동일 EBCT에서 GAC

와 O₃-GAC공정은 거의 유사한 처리경향을 나타내고 있으며, 특히 파파가 일어나기 전까지의 DOC 제거율이 두 입상활성탄공정에서 거의 유사하였다. 즉, DOC 제거율이 운영시간이 지남에 따라 서서히 감소하다가 '03년 12월부터는 거의 일정한 제거율을 나타냈으며, '03년 12월부터 '05년 10월까지 GAC 시스템의 평균 제거율은 GAC 24.6%, O₃-GAC 33.1%로서 운전 9개월 이후의 GAC 시스템의 주요 제거기작은 생물학적 분해임을 알 수 있었다.

Table 4는 입상활성탄공정 운영구간별 DOC 제거율을 보여주고 있는 것으로서 EBCT 14분에서 O₃-GAC공정과 GAC 단독공정을 비교해볼 때 운영기간이 경과할수록 제거효율의 차이가 커짐을 알 수 있다. 즉, 초기 흡착이 주요 제거기작으로 작용한 1단계에서는 제거효율이 차이가 5.5%에 불과하나 파파가 일어나 주로 생물학적 기작에 의해 DOC가 제거되는 3단계에서는 효율차이가 12.2%까지 증가하여 오존처리가 생물학적 제거능 향상에 기여(Kim et al., 1997; Yavich et al., 2004)한다는 사실을 확인 할 수 있다.

아울러 GAC와 O₃-GAC공정들의 운전초기 유출수의 평균 DOC 농도는 각각 0.33mg/L와 0.31mg/L로 유입농도 대비 69.7~73.8%의 제거율을 나타냈다.

Table 4. Removal efficiency of DOC in two GAC systems according to operation time

Treatment process	Removal efficiency of DOC (%)			
	'03.04~'05.10	'03.04~'04.01	'04.02~'04.11	'04.12~'05.10
GAC	24.6	35.3	19.8	17.3
O3-GAC	33.1	40.8	26.1	29.5

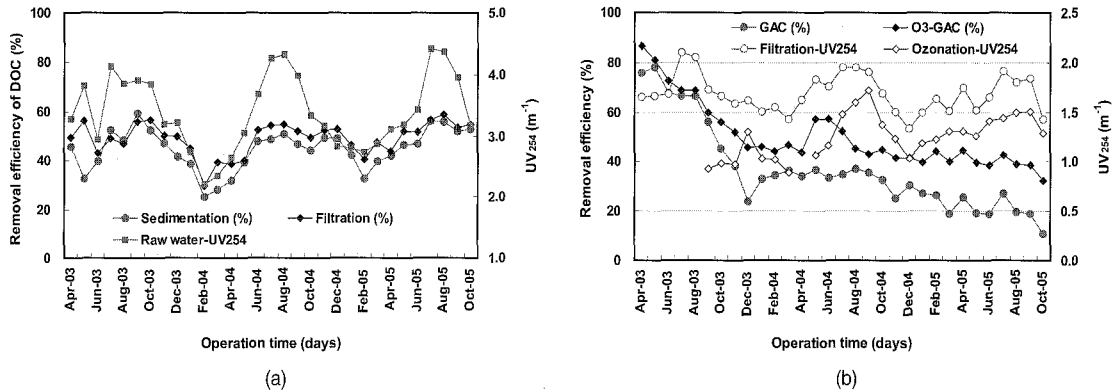


Fig. 3. Removal efficiency of UV_{254} absorbance and UV_{254} absorbance variation in water treatment plant over the operation period (April 2003–October 2005)

이는 DOC 성분 중 비흡착성 부분으로서 유입농도 대비 30%에 해당되는 농도로 일반적으로 알려진 흡착지 초기 유출농도로는 다소 높은 경향을 가졌다. 그 만큼 수지정수장 원수인 팔당호는 비흡착성 DOC 성분이 많음을 지시하는 것이다.

3.1.2. 자외선(UV_{254}) 흡광도의 변화 특성

일반적인 원수에서 UV 흡광도를 유발하는 물질들은 휴믹과 펠빅산, 다른 방향족 화합물(페놀류 등), 금속(철, 망간 등), 음이온(질산염, 아황산염 등) 등이며 휴믹산과 같이 방향족 탄소화합물이 많이 포함되어 있으면 일반적으로 자외선 흡광도가 커진다. 즉, 여러 가지 작용기가 자외선 흡광도에 영향을 미치지만 방향족 탄소와 자외선 흡광도가 높은 상관관계를 가지고 있으며, 250nm 이상의 파장에서 자외선 흡광도의 대부분은 유기물 가운데 방향족 작용기에

의한 것으로 알려졌다.

Table 5는 모형플랜트 운영기간 동안 유입수 및 공정별 처리수의 UV흡광도(UV_{254})의 최대, 최소, 평균 값을 정리한 것이며, **Fig. 3**은 표준정수처리공정과 GAC와 O_3 , O_3 -GAC 공정들의 운전기간동안 측정된 UV_{254} 흡광도의 변화와 제거효율을 그래프로 나타낸 것이다. 팔당호 원수의 UV_{254} 흡광도는 1.9~5.9 (m^{-1})로 유입되고 있음을 알 수 있으며 이는 국내 다른 수계의 원수보다 보다는 다소 낮은 값이다(손희종 등, 2004). 아울러 UV_{254} 흡광도는 DOC와는 달리 여름철에 높고 겨울철에 낮은 계절적 특성을 보였으며, 채 등(2004)은 이와 같은 계절적 변화특성은 여름철 집중호우에 의하여 UV 흡광도를 유발하는 물질들이 유입되어 기인된 것이라고 보고하였다.

응집/침전/여과의 표준정수처리를 통해 UV 흡광도가 평균적으로 약 50% 감소하였으며, 특히 응집,

Table 5. UV_{254} variation in water treatment plant from April 2003 to October 2004

	Raw water	Sedimented water	Filtered water	Ozonated water	GAC effluent	O_3 -GAC effluent
Max. (m^{-1})	5.91	3.05	2.39	2.09	1.74	1.43
Min. (m^{-1})	1.94	1.16	1.09	0.60	0.12	0.11
Ave. (m^{-1})	3.42	1.84	1.70	1.30	1.07	0.84

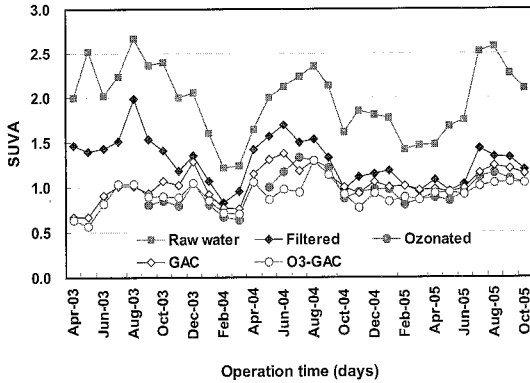


Fig. 4. The variation of SUVA for water treatment process (April 2003-October 2005).

침전공정에서 평균 46.3%가 감소하였다. 오존공정에서 UV₂₅₄ 흡광도는 DOC 제거율과는 달리 평균적으로 25.4%의 높은 감소율을 나타냈다. 이는 널리 알려진 바와 같이(Karanfil et al., 2002; 김경숙 등, 2004) 오존이 소수성 물질과 반응성이 높기 때문인 것으로서 소수성 물질들이 산화되어 반친수성 또는 친수성 물질로 전환되므로 UV₂₅₄ 흡광도 감소율이 높아도 DOC 제거율은 낮은 것이다.

EBCT 14분의 활성탄 공정 처리수의 평균 UV₂₅₄ 흡광도는 0.83~1.07(1/m) 범위였으나 O₃-GAC공정이 DOC와 마찬가지로 GAC 단독공정보다 낮은 값을 나타냈다. 이는 오존공정에 의해 UV₂₅₄ 흡광도가 많이 낮아져서 O₃-GAC공정의 전체적인 UV₂₅₄ 흡광도가 낮게 나타난 것으로 사료되며, DOC와 마찬가지로 O₃-GAC공정과 GAC 단독공정을 비교해볼 때 운영기간이 경과할수록 생물학적 기작에 의해 제거효

율의 차이가 커짐을 알 수 있다.

Fig. 4는 원수 및 각각의 정수처리공정별 처리수에서 UV 흡광도와 DOC 또는 TOC 비로 표시 (UV/DOC or TOC, L/mg-m)되는 SUVA(Specific ultraviolet absorbance)를 보여주고 있는 것으로서 원수의 SUVA가 1~3 사이에 있고 평균 1.97로 친수성, 비방향족, 저분자량의 특성을 가진 물질들이 상대적으로 많음을 알 수 있다(Weishaar et al., 2003). 이는 한강수계의 다른 정수장 원수의 SUVA와 유사한 수치이다(김경숙 등, 2004; 채선하 등, 2004). 응집/침전/여과공정을 통하여 평균 SUVA가 1.3(0.7~2.3)으로 감소하였으며, 오존공정을 거치면서 평균 SUVA가 0.96(0.4~1.7)까지 감소하였음을 알 수 있다. 그러나 GAC와 O₃-GAC 공정 처리수의 평균 SUVA는 각각 1.03(0.4~1.6)과 0.92(0.4~1.4)로서 O₃-GAC 처리수가 다소 낮은 값을 나타내었으나 활성탄 공정 처리수의 경우 거의 유사한 경향으로 감소되었음을 알 수 있다.

3.1.3. 용존유기물질 구조의 변화특성

원수 및 공정수의 유기물 특성을 평가하기 위하여 DOM을 소수성(HPO: Hydrophobic DOC), 반친수성(THP: Transphilic DOC), 친수성(HPI: Hydrophilic DOC)으로 분류하였다. Fig. 5와 Fig. 6은 원수, 여과수, 오존처리수의 DOM 분리비율 분포와 DOC 농도변화를 보여주고 있는 것으로서 원수의 DOM 분류(Fractionation) 비율은 평균값으로 HPI(평균 42.3%) > HPO(평균 40.4%) > THP(평균 17.3%) 순으로 나타났으며, 몇몇 기간의 실험결과를

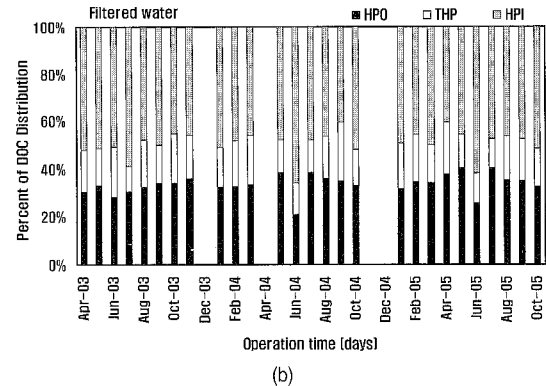
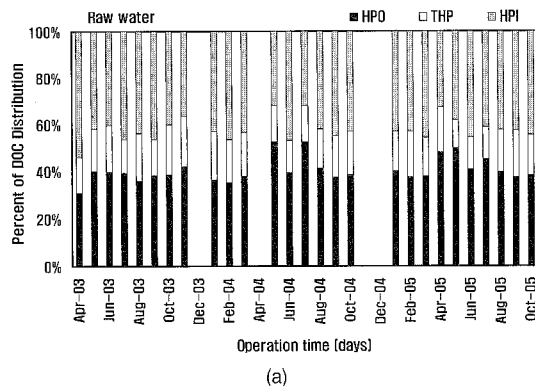
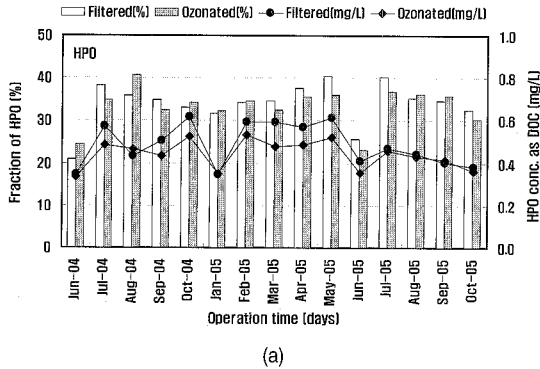
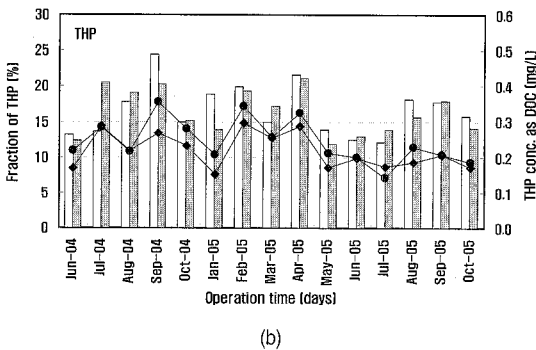


Fig. 5. DOM distribution for raw water and filtered water of S-WTP.



(a)

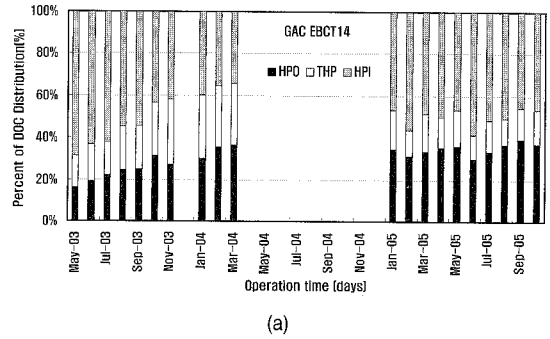


(b)

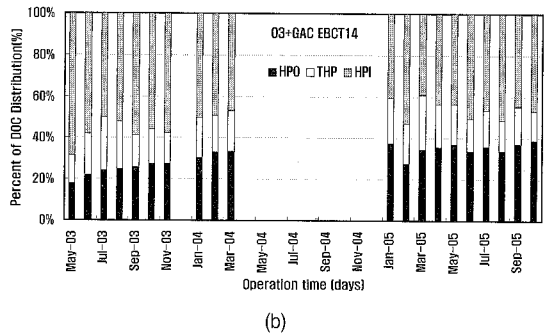
Fig. 6. DOM distribution and concentration for ozonated water.

제외하고 실험기간 동안 소수성 비율과 친수성 비율은 월별로 유사한 경향을 보였다. 즉, 2003년 4월의 DOM 분리결과는 친수성 부분의 비율이 월등히 높게 나타났고, 2004년 5월과 7월, 2005년 4월과 5월의 DOM 분리 비율은 친수성 비율에 비해 소수성 부분의 비율이 높게 나타났다. 여과수의 DOM 분류비율은 HPI(평균 49.5%) > HPO(평균 35.5%) > THP(평균 17.0%) 순으로 나타났다. 원수에 비해 여과수에서 HPI 비율이 높게 나타난 것은 전반적으로 THP와 HPI 부분이 응집/침전/여과의 표준정수처리 공정에서 거의 제거되지 않고, HPO 부분이 전체적인 DOC 제거의 대부분을 이루기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 6에서 볼 수 있듯이 오존처리후 HPO, THP, HPI 분류 비율은 2004년과 2005년 6월에 HPI 비율이 증가하여 상대적으로 HPO 비율이 낮아진 것을 제외하고는 전반적으로 큰 변화를 나타내지 않았다. 오존공정의 특성상 HPO 부분이 HPI로 전환하여 HPI 비율이 다소 증가할 것으로 예측하였으나, 여과수와 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.



(a)



(b)

Fig. 7. Comparison on DOM distribution between GAC and O₃-GAC system (a) GAC (b) O₃-GAC.

입상활성탄공정들의 DOM 분류비율은 운전초기에는 HPO가 매우 낮았으나 운전시간이 경과할수록 점점 늘어나다 DOC에 대한 파과가 일어난 후 거의 일정한 수준을 유지하는 것으로 나타났다. 이는 입상활성탄 흡착공정에 의해 소수성 유기물이 제거되었기 때문이며, HPO에 대한 입상활성탄의 흡착능이 HPI나 THP에 비해서 뛰어남을 알 수 있었다. 아울러 운전시간이 경과함에 따라 전체적인 DOC 제거율이 감소하였으며, HPO의 제거율이 HPI나 THP의 제거율에 비해서 더 높았다(Fig. 7). 즉 GAC 공정에서 운전시간이 경과할수록 2004년 3월까지 DOC의 농도가 급격하게 증가하였으며 이때 HPO의 비율도 같이 증가하는 것을 볼 수 있다. 특히, GAC 공정에서 THP 비율과 농도의 경우 O₃-GAC와는 달리 운전시간이 경과할수록 2004년 3월까지 크게 증가하는 경향을 나타냈으며, HPI의 경우 HPO의 농도증가에 의해 분포비율은 감소하였으나 농도는 크게 변하지 않았다. O₃-GAC 공정은 오존공정을 가동하기 시작한 이후(2003년 10월)부터 GAC 공정에 비해 HPO와 THP의 DOC 농도가 낮았으며, 이 기간동안 오존처

Table 6. DOM distribution and concentration for GAC and O₃-GAC system (January 2005~October 2005)

DOM	GAC		O ₃ -GAC	
	Fraction(%)	DOC(mg/L)	Fraction(%)	DOC(mg/L)
HPO	34.6	0.402	35.2	0.357
THP	15.1	0.175	19.0	0.193
HPI	50.3	0.584	45.8	0.465
Total	100	1.161	100	1.016

리 후의 DOM 분리 결과가 없는 관계로 오존 처리 후 O₃-GAC 공정에 유입되는 HPO, THP의 DOC 농도가 낮게 유입되었는지는 알 수 없지만, 후오존공정의 영향에 의한 결과임이 분명한 것으로 보여진다.

2005년 1월부터 10월까지의 모든 활성탄 공정에서 DOC에 대한 파파가 일어나 주요 제거기작이 생물학적 기간이다. 이 기간 중 모든 입상활성탄 공정들에서 평균 HPO의 비율은 약 35%로 유사하였으나 GAC 단독공정의 경우 O₃-GAC 공정에 비해 THP 비율은 상대적으로 낮고 HPI 비율이 상대적으로 높았다. 이는 GAC 공정에 비해 O₃-GAC 공정에서 더 활성화된 생물학적 기작에 의해 더 많은 HPI가 제거되어 전체적인 DOC 제거효율이 향상되었음을 의미한다(Table 6).

3.2. 맛·냄새물질의 제거

3.2.1. 정수처리공정별 맛·냄새 제거 특성

한강수계 팔당호의 맛 냄새는 6월과 10월에 남조류에 의한 곰팡이 냄새, 초봄과 늦가을에 규조류와 녹조류에 의한 비린내와 풀냄새가 발생하는 특성을 가지고 있으며, 맛 냄새 발생시의 주 조류종은 *Anabaena. sp.*, *Microcystis. sp*인 것으로 알려져 있다 (Taylor et al., 2005). 최근 2001년 6월에 Geosmin이 89ng/L로 검출된 것이 가장 높았고, 그 이후로 검출 농도 이하로 발생되었지만, 관능분석에 의한 한계냄새강도는 봄철과 가을철에 저농도로 꾸준히 검출되었다. 2002년과 2003년에는 주기적인 강우로 인해 남조류에 의한 Geosmin과 2-MIB의 검출이 없었고, 다만 규조류에 의한 비린내가 저농도로 발생하였다. 2004년에는 전반적으로 저농도의 냄새문제가 발생하고 있으며, 2004년 1월에 2-MIB가 최고 26ng/L까지 검출되었으며, 5월에 Geosmin이 한계농도 이하로 검출되었다. 대부분의 발생되는 냄새종류는 비린내, 약한

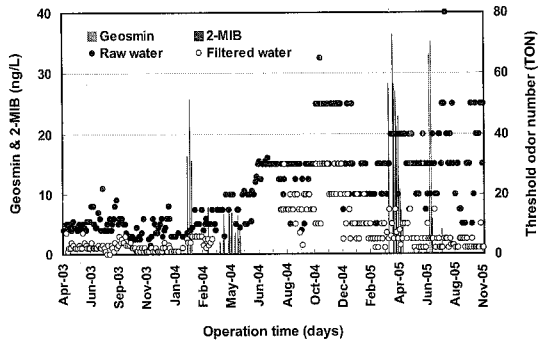


Fig. 8. TON value and the occurrence of Geosmin and 2-MIB in raw and filtered water of S-WTP (April 2003~October 2005).

흙냄새, 곰팡이 냄새들이다. 2004년과 마찬가지로 2005년도에도 대부분 저농도의 맛냄새가 지속적으로 발생하였으며, 주로 검출되는 물질로서는 저농도의 2-MIB가 지속적으로 검출되었으며, 6월과 9월에 일시적으로 Geosmin이 검출되었다. 2005년 4월에 2-MIB가 최대 36.4ng/L로 검출되었으며, 6,7월, 9월에 각각 4.2~16.7ng/L의 범위로 검출되었다. Geosmin은 6월에 최대 35.2ng/L가 검출되었으며, 9월부터 10월중에 7.32~32.1ng/L의 범위로 검출되었다. 전반적으로 맛냄새 물질이 검출된 시기에 발생한 취기는 비린내, 풀냄새, 부패취, 흙냄새 등이며, 맛냄새 물질은 대부분의 시기에서 저농도로 꾸준히 발생하는 경향으로 나타났다(Fig. 8).

관능분석으로 측정된 원수의 한계냄새강도는 2002년도 봄철에 최고 22TON이었고, 여름철에는 7TON 이하였다. 2003년에는 7월 중순 집중강우가 발생하기 전에 최고 22TON까지 증가하였지만, 평균 10TON으로 낮은 상태였다. 그러나 3월초부터 7월 중순까지, 장마 후 10월에 이르기까지 맛 냄새는 저농도로 지속적으로 발생하였다. 2004년에는 6월 말부터 10월까지 30TON 내외의 높은 한계냄새강도를

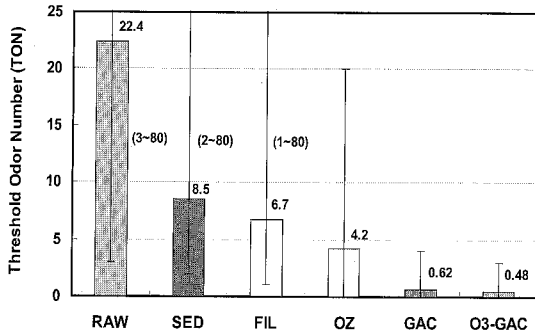


Fig. 9. The average TON profile over the operation period (April 2003-October 2005).

나타냈다.

유입되는 정수장 침전수 또는 여과수의 TON 강도를 시기적으로 살펴보면 원수의 TON 값이 높고, 비린내를 유발하고, Geosmin과 2-MIB가 검출되지 않았던 2003년 7월에는 표준정수처리공정을 통해 4TON 이하로 저감시켰으나, 흙냄새와 곰팡이 냄새를 유발하고, Geosmin과 2-MIB가 검출되었던 2004년 4월 말~5월에는 표준정수처리로 10TON 정도까지만 낮출 수 있었다. 이는 표준정수처리(전염소 처리 또는 PAC 투입; 3~10mg/L)에 의해 제거되는 정도가 유입되는 맛·냄새물질의 성장에 따라 달라질 수 있음을 지시하는 것이다.

Fig. 9에서 볼 수 있듯이 여과처리수의 TON 값은 원수수질에 따라 1~80으로 변하였으나 평균값은 6.7로서 10TON 이하인 것으로 나타났다. 따라서 현재의 여과시설로는 정수에서의 수자원공사 맛·냄새 자체수질기준인 3TON을 초과할 수 있기 때문에 고도정수처리공정 도입이 필요한 실정이다.

2003년 4월부터 2005년 10월 현재까지 운전된 GAC와 O₃-GAC 공정들은 2003년 9월(BV 15,800)에 한두 차례 1TON으로 검출된 후, 2004년 3월부터 원수의 한계냄새강도가 증가하기 시작하면서 GAC 공정들의 TON 값도 서서히 증가하였다. 전체 31개월 운전기간 동안 유출수의 평균 TON 강도는 GAC가 0.62TON, O₃-GAC가 0.48TON으로서 O₃-GAC 공정은 GAC공정보다 검출시작(TON 기준)일을 1개월 정도 연장하였으며, 31개월 운영하는 동안 전반적으로 GAC 공정보다 우수한 맛·냄새 물질 처리효율을 나타냈다(Fig. 9).

3.2.2. 입상활성탄 공정에서 고농도 맛·냄새 발생에 대비한 강제투여실험

고농도의 맛·냄새 물질이 입상활성탄 컬럼에 유입되었을 때 파과되는 특성을 파악하기 위하여 제조된 맛·냄새 표준물질의 강제투여(Spiking)실험을 수행하였다. 강제투여 대상물질은 2001년 팔당호 원수에서 검출된 사례가 있는 Geosmin으로 선정하였고, 투입농도는 검출된 농도 중 최고였던 89ng/L를 감안하여 100ng/L로 선정하였다. Geosmin은 물 속에서 곰팡이 냄새를 유발하여 불쾌감을 야기하고 있으며, 우리나라 호소수에서 맛·냄새에 의한 수질사고시 대표되는 원인물질로 알려져 있다. Geosmin의 강제투여 실험에 대한 결과 분석은 정량분석과 관능분석을 동시에 실시하였다.

입상활성탄공정을 운영한지 7개월이 경과한 10월 말(2003. 10. 28~10. 31)에 72시간 동안 GAC와 O₃-GAC 컬럼들에 대해 강제투여 실험을 수행하였다. 강제투여실험을 통한 입상활성탄공정들의 유입수(침전수와 여과수) 조제수의 농도는 Geosmin 100ng/L를 기준으로 하였지만, 원액의 회석과정에서 낮은 회수율 등의 문제로 실험기간동안 60ng/L에서 150ng/L까지 변화했다.

Table 7은 강제투여 실험결과를 정리해 놓은 것으로서 Geosmin 15ng/L를 수질기준으로 했을 때 GAC와 O₃-GAC 컬럼에서 각각 45시간과 66시간 후에 파과가 되었고, 한계냄새강도 3TON을 기준으로 했을 때는 각각 28시간과 33시간 후에 파과가 되었다. 즉, Geosmine의 정량분석결과 GAC보다는 O₃-GAC 공정에서 하루 정도 파과시기가 연장되었으며 이는 오존처리에 의해 활성탄 컬럼으로 유입되는 Geosmine의 농도가 감소하였기 때문인 것으로 사료된다.

Table 7. Breakthrough time for spiked Geosmin in activated carbon processes (Geosmin conc. = 60 ~ 150ng/L)

Basis of breakthrough	Breakthrough time (hrs)	
	GAC	O ₃ -GAC
3 TON	28	33
Geosmin 15ng/L	45	66

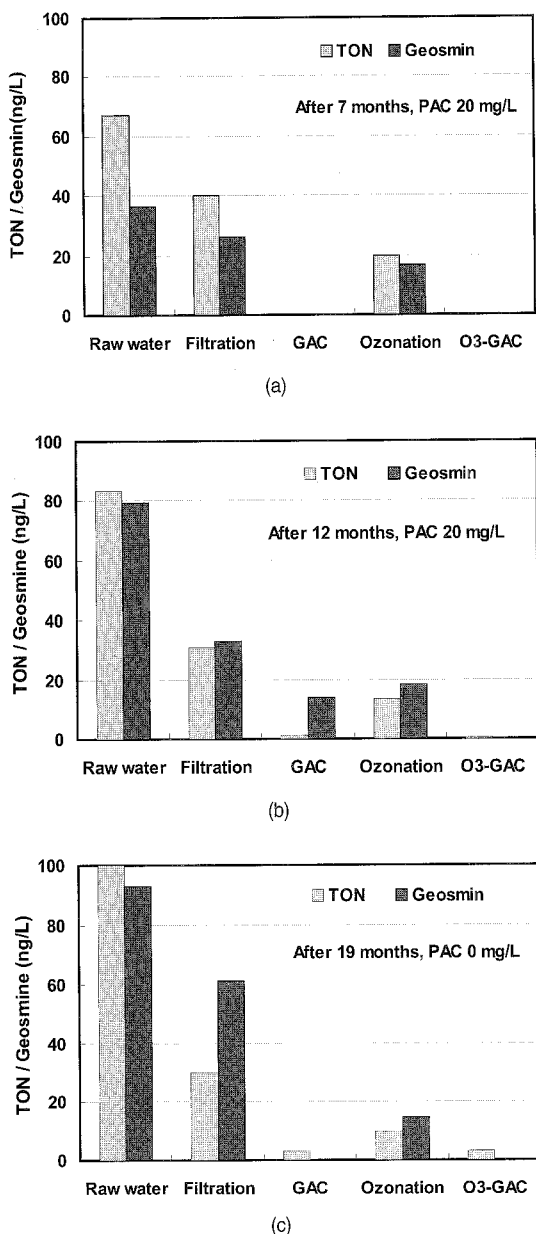


Fig. 10. The Geosmin and TON profiles during 3-day geosime spikes; (a) at 7 months of operation, (b) at 12 months of operation, (c) at 19 months of operation.

3.2.3. 맛·냄새물질 강제 투여시 전체 수처리 공정별 제거율 평가

표준정수처리공정과 GAC 시스템이 조합된 전체 수처리 공정에서 각 단위 공정별 맛 냄새 제거 효율을 평가하기 위하여 3차례의 강제투여 실험을 실시한

결과를 Fig. 10에 나타내었다. 1차(운전 7개월 후, 2003. 10. 28~10. 31) 실험과 2차(운전 12개월 후, 2004. 3. 24~3. 26) 실험은 PAC(20mg/L)를 착수정에 주입하였고, 3차(운전 18개월 후, 2004. 10. 7~10. 9) 실험은 PAC(Powdered activated carbon)를 주입하지 않았다. Geosmin을 착수정 전단계에 35~79ng/L로 강제 투여 한 후, PAC를 주입하였을 때 한계냄새강도는 여과공정에서 40TON까지 감소하였고, Geosmin은 28~58%까지 제거하였지만 처리기준 이하로 제거하지는 못했다. 그러나 후속공정에 Geosmin 부하를 줄여줌으로서 처리효율 향상에 기여할 것으로 판단된다. 여과공정 후, 후오존공정에 유입되는 Geosmin은 26.2~33.1ng/L, 한계냄새강도는 20TON이었고, 오존공정 후 TON으로는 50% 제거, 농도로는 37~45%까지 제거하였으나 처리기준 이하로는 저감시키지 못했다. 여과수와 후오존 처리수가 유입된 입상활성탄공정들(GAC & O₃-GAC)은 한계냄새강도로는 검출되지 않았고, Geosmin 농도로도 검출되지 않았다. 그러나 원수에서 79.2ng/L, 여과수에서 33.1ng/L로 유입된 2차 실험에서는 O₃-GAC 공정에서는 검출되지 않았고, GAC 공정의 경우 기준은 초과하지 않았으나 Geosmin이 14ng/L 검출되었다. 3차 실험에서도 GAC 시스템들은 같은 처리경향을 보였으나, 전체공정에 PAC를 미주입한 경우에도 Geosmin 농도는 처리기준 이하로 나타났다.

결과적으로 1차와 2차 강제투여 사이의 기간은 수온이 10°C 이하의 겨울철로서 생물학적 활성도가 저하되어 오존처리에 의해 상대적으로 생물활성도가 높아진 O₃-GAC 공정과는 달리 GAC 단독공정에서는 Geosmin이 검출되었다. 반면에 2차와 3차 강제투여 사이의 기간은 수온이 상대적으로 높아 모든 활성탄 공정에서 생물학적 활성도가 높아 3차 강제투여시 2차보다 6개월 이상 장기간 운전되었음에도 불구하고 Geosmin이 효과적으로 제거되어 검출되지 않은 것으로 판단된다.

4. 결 론

한강수계의 팔당호를 수원으로 하는 수도권 정수장들에서 발생되고 있는 맛·냄새 문제 해결을 위하여 도입될 고도정수처리공정 설계 및 운영인자 도출

을 위하여 2003년 4월부터 2005년 10월까지 50 m³/day 모형플랜트를 운영한 결과 맛·냄새 및 용존 유기물 제거측면에서 다음과 같은 결론은 얻었다.

1. 운영기간이 경과할수록 O₃-GAC 공정과 GAC 단독공정 사이의 DOC 제거율과 UV₂₅₄ 흡광도 감소율 차이가 커진다. 이는 DOC에 대한 파파가 일어난 후의 DOC 제거가 주로 생물학적 기능에 의존하기 때문인 것으로 오존처리가 생물학적 활성도를 증가시켜 O₃-GAC 공정에서의 DOC 제거율이 GAC 단독공정보다 향상되어 활성탄의 재생주기를 연장시키는데 기여한다.

2. 입상활성탄 각 공정별 유출수에서, O₃-GAC 공정은 초기에 GAC 공정에 비해 HPO와 THP의 DOC 농도가 낮게 나타난다. DOC에 대한 파파가 완전히 일어나 생물학적 분해가 주요 제거기작인 기간 중에는 모든 입상활성탄 공정들에서 평균 HPO의 비율은 약 35%로 유사하나 GAC 단독공정의 경우 O₃-GAC 공정에 비해 THP 비율은 상대적으로 낮고 HPI 비율이 상대적으로 높다.

3. O₃-GAC 공정이 GAC 공정보다 우수한 맛·냄새 물질 처리효율 나타내며, 맛·냄새 검출시작(TON 기준)일을 1개월 이상 연장시킬 수 있다.

4. 고농도 Geosmin이 유입될 경우 분말활성탄을 주입하여 Geosmin의 농도를 약 30~60% 감소시켜 후단공정의 부하율을 크게 줄여줄 수 있다.

5. 고농도 Geosmin이 유입시 DOC에 대한 파파가 일어나기 전까지는 저수온 시기에도 Geosmin이 GAC와 O₃-GAC 공정에서 효과적으로 제거될 수 있으나 DOC에 대한 파파가 일어난 후에는 수온 즉, 생물활성도에 영향을 받아 GAC 공정의 경우 O₃-GAC 공정에 비해 생물활성도가 떨어져 저수온 시기에 Geosmin이 검출될 수 있다.

참고문헌

- 김경숙, 오병수, 조우현, 강준원 (2004) 정수처리시스템에서 유기물 제거효율 향상을 위한 오존과 활성탄 공정의 영향, *대한환경공학회지*, 26(10), pp. 1101~1108.
- 노재순, 손희중, 박은주, 황영도, 신관세, 강임석, 주기재 (2002) 고도정수처리 공정에서의 천연유기물질 특성 변화 및 소독부산물 전구물질의 제거특성 평가, *대한환경공학회지*, 24(12), pp. 2075~2087.
- 손희중, 정철우, 강임석 (2004) 상수원수중의 천연유기물질 특성과 염소 소독부산물 생성의 관계, *대한환경공학회지*, 26(4), pp. 457~466.
- 이만호, 조우현, 이희진, 전완규, 김형선, 이규성 (2001) 고도정수처리 조합공정별 유기물질의 제거효율 평가, *한국환경학회·대한상하수도학회 공동총회학술발표회 논문집*, 광주시 지방공무원교육원, pp. 155~159.
- 채선하, 이경혁, 임재림, 김성수, 왕창근, 안효원 (2004) 수원에 따른 용존유기물질의 생성특성과 계절적 변화, *대한환경공학회지*, 26(11), pp. 1244~1250.
- Anselme, C., Suffet, I.H., Mallevialle, J. (1988) Effects of ozonation on tastes and odors, *J. AWWA*, 80(10), pp. 45-51.
- APHA, AWWA, and WEF (2005) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed., American Public Health Association, Washington, D.C.
- Chen, G., Dussert, B.W., Suffet, I.H., (1997) Evaluation of granular activated carbons for removal of methylisoborneol to below odor threshold concentration in drinking water, *Water Research*, 31(5), pp. 1155~1163.
- Hargesheimer, E.E. and Watson, S.B., (1996) Drinking water treatment options for taste and odor control, *Water Research*, 30(6), pp. 1423-1430.
- Hattori, K. (1988) Pilot scale studies of geosmin and 2-methylidoborneol removal, *Water Sci. & Technol.*, 20, pp. 229-236.
- Herzing, D.R., V.L.Snoeyink, and N.F. Wood (1977) Activated carbon adsorption of the odorous compounds 2-methylisoborneol and geosmin, *J. AWWA*, 69(4), pp. 223-226.
- Karanfil, T., Schlautman, M.A., and Erdogan, I. (2002) Survey of DOC and UV measurement practices with implications for SUVA determination, *J. AWWA*, 94(12), pp. 68-80.
- Kim, W.H., Nishijima, W., Shoto, E., and Okada, M. (1997) Pilot plant study on ozonation and biological activated carbon process for drinking water treatment, *Water Sci. & Technol.*, 35(8), pp. 21~28.
- LeChevallier, M.W., Welch, N.J., and Smith, D.B. (1996) Full-scale studies of factors related to coliform regrowth in drinking water, *App. Environ. Microbiol.*, 62(7), pp. 2201-2211.
- McGuire, M.J., Krasner S.W., Hwang, C.J. and Izaguirre, G. (1981) Closed-loop stripping analysis as a tool for solving taste and odor problems, *J. AWWA*, 73(10), pp. 530-537.
- Minear, R.A. and Amy, G.L. (2000) *Disinfection by-products in water treatment; the chemistry of their formation and control*, Lewis publishers, New York.
- Owen, D.M., Chowdhury, Z.K., Summers, R.S., Hooper,

- S.M., Solarik, G., and Gary, K. (1998) Removal of DBP precursors by GAC adsorption, *J. AWWA*, **94**(12), pp. 81~95.
18. Simpson, M.R. and MacLeod, B.W. (1991) Comparison of various powdered activated carbons for the removal of geosmin and 2-methylisoborneol in selected water conditions, *Proc. Am. Water Works Assoc. Ann.*, Philadelphia, PA.
19. Stevenson, F.J. (1994) *Reactive functional groups, Humus Chemistry: Genesis, composition, reaction*, John Wiley & Sons, INC., New York, NY, pp. 212-235.
20. Taylor W.D., Losee, R.F., Torobin, M., Izaguirre, G., Sass, D., and Khiari, D. (2005) *Early warning and management of surface water taste-and-odor event*, Published by AwwaRF, AWWA, IWA.
21. Watson, S.B., Brownlee, B., Satchwill, T. and Hargesheimer, E.E. (2000) Quantitative analysis of trace levels of Geosmin and MIB in source and drinking water using headspace SPME, *Water Research*, **34**(10), pp. 2818~2828.
22. Weishaar J.L., Aiken G.R., Bergamaschi B.A., Fram M.S., Fujii R., Mopper K. (2003) Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon, *Environ Sci Technol.*, **37**(20), pp. 4702~4708.
23. White, M.C., Thompson, J.D., Harrington, G.W., and Singer, P.C. (1997) Evaluating criteria for enhanced coagulation compliance, *J. AWWA*, **89**(50), pp. 64~77.
24. Yavich A.A., Lee K.H., Chen K.C., Pape L., Masten S.J. (2004) Evaluation of biodegradability of NOM after ozonation, *Water Res.*, **38**(12), pp. 2839~2846.
25. Zimmerman, L.A., Ziegler, A.C. and Thurman, E.M. (2002) Method of analysis and quality-assurance practices by U.S. geological survey organic geochemistry research group - Determination of geosmin and methylisoborneol in water using solid-phase microextraction and gas chromatography/Mass spectrometry, U.S. Geological Survey Open-File Report 02-337, pp. 1~12.