

Rejection property of geosmin and 2-Methylisoborneol (MIB) with high concentration level at multi stage nanofiltration (NF) membrane system

다단 나노여과 공정에서 고농도 geosmin 및 2-Methylisoborneol (MIB)의 제거특성

Young-Beom Yu · Yang Hun Choi* · Dong Jin Kim · Soon-Buhm Kwon · Chung-Hwan Kim

유영범 · 최양훈* · 김동진 · 권순범 · 김충환

한국수자원공사 K-water 연구원 상하수도연구소

Abstract : Algal problem in drinking water treatment is being gradually increased by causing deterioration of water supplies therefore, especially taste and odor compounds such as geosmin and 2-MIB occur mainly aesthetic problem by its unpleasant effects resulting in the subsequent onset of complaints from drinking water consumer. Recently, geosmin and 2-MIB are detected frequently at abnormally high concentration level. However, conventional water treatment without advanced water treatment processes such as adsorption and oxidation process, cannot remove these two compounds efficiently. Moreover, it is known that the advanced treatment processes i.e. adsorption and oxidation have also several limits to the removal of geosmin and 2-MIB. Therefore, the purpose of this study was not only to evaluate full scale nanofiltration membrane system with 300 m³/day of permeate capacity and 90% of recovery on the removal of geosmin and 2-MIB in spiked natural raw water sources at high feed concentration with a range of approximately 500 to 2,500 ng/L, but also to observe rejection property of the compounds within multi stage NF membrane system. Rejection rate of geosmin and 2-MIB by NF membrane process was 96% that is 4% of passage regardless of the feed water concentration which indicates NF membrane system with an operational values suggested in this research can be employed in drinking water treatment plant to control geosmin and 2-MIB of high concentration. But, according to results of regression analysis in this study it is recommended that feed water concentration of geosmin and 2-MIB would not exceed 220 and 300 ng/L respectively which is not to be perceived in drinking tap water. Also it suggests that the removal rate might be depended on an operating conditions such as feed water characteristics and membrane flux. When each stage of NF membrane system was evaluated relatively higher removal rate was observed at the conditions that is lower flux, higher DOC and TDS, i.e., 2nd stage NF membrane systems, possibly due to an interaction mechanisms between compounds and cake layer on the membrane surfaces.

Key words : Geosmin, 2-methylisoborneol (MIB), Nanofiltration (NF), Rejection property

주제어 : 지오스민, 2-MIB, 나노여과, 제거특성

1. 서론

국내 주요 상수원인 한강수계 원수를 대상으로 통합 막여과 시설을 운영하던 Kim et al (2012)은

2011년 10월부터 2012년 8월까지 5회에 걸쳐 원수 중의 조류 개체수가 약 6,000 - 16,000 cells/mL로 검출된 것을 보고한 바 있는데, 특별히 동절기에 조류가 급증한 결과가 특이사항으로 주목된다. 더욱이, 조류 개체수가 저감되는 시점인 2011년 12월에 geosmin이 최초 약 300 ng/L의 고농

* Received 22 May 2014, revised 30 June 2014, accepted 04 July 2014.

* Corresponding author: Tel : +82-42-870-7531 E-mail : yhlife@kwater.or.kr

도로 검출된 후 2012년 6월과 8월에 2-MIB와 geosmin이 각각 25 ng/L 및 550 ng/L의 상고농도에서 이차적으로 검출된 바 있다. 유사한 시점에서 Ham et al (2012)은 2011년 11월과 12월 동안에 서울시 6개 정수장의 유입원수에서 최대농도로 약 150-250 ng/L로 검출된 서울시 상수도 연구원의 결과를 인용하여 보고한 바 있고, 2012년에는 주요 상수원인 팔당호에서 geosmin이 분석기간 중 가장 높은 농도인 약 850 ng/L로 검출되었다 (K-water, 2012).

사실상, 국외의 경우 상수원에서의 맛·냄새 문제는 지난 수십 년간 지속되어 온 사실이다. 일본의 경우, 1969년에 최초로 알려진 맛·냄새 물질이 반복적으로 발생하면서 사회적 문제로 부각되었고, 1985년 가을 Biwa 호소에서 MIB와 geosmin이 가장 높은 1,050 ng/L 및 860 ng/L로 검출된 바 있다 (Wnorowski, 1992). 그러나 최근 국가적으로 기후변화에 의한 상수원의 수질변화에 대한 관심이 집중됨에 따라, 고농도 조류 및 그 부산물에 대한 발생과 제거의 심각성이 특별히 고조되어 있는 상황이다.

조류세포에서 대사물질로 생성되는 geosmin 및 2-MIB는 먹는 물에서 심미적으로 불쾌감을 유발시킬 수 있으나 (Westerhoff et al., 2005), 인체에 직접적인 독성을 나타내는 것은 아니다 (Rangesh Srinivasan et al., 2011). 그럼에도 불구하고 심미적인 불쾌감으로 인하여 수도수질의 안전성에 대한 불신이 초래됨에 따라, 2011년 한 해 동안 수도권에서만 약 1,586건의 냄새 민원이 발생하는 등 맛·냄새 물질에 의한 수도수질에 대한 우려가 급격히 증가된 바 있다 (Lee et al., 2012). 앞서 기술한 바와 같이, geosmin과 2-MIB가 국내 출현했던 결과와 어느 정도는 일맥상통하는 결과이다. Dzialowski et al (2009)은 인체에서 감지할 수 있는 geosmin과 2-MIB의 농도가 매우 극미량이기 때문에 일단 상수원에서 검출되면 수도를 공급받는 공급자들의 불만이 동시다발적으로 발생한다는 사실을 인용하여 맛·냄새 물질의 감지 특성을 지적하였다.

사람이 수중에 존재하는 맛·냄새 물질을 감지할 수 있는 농도에 대해서 Davies et al (2004)이 잘 정리해 놓았는데, 그 중 geosmin과 2-MIB가 인체에 감지될 수 있는 농도는 4-20 ng/L 및 6-42 ng/L로 보고하였으며, 환경부 (대한민국)에서는 geosmin과 2-MIB를 먹는 물 수질감시항목으로 지정하여 20 ng/L가 초과되지 않도록 권고하고 있고 (Korea Ministry of Environment, 2011), 한국수자원공사 (K-water)에서는 먹는 물을 처리하는 과정에서 생산수 중의 geosmin과 2-MIB의 농도가 10 ng/L 이하로 처리될 수 있도록 자체적인 권고기준을 마련하였다.

그러나 표준정수처리공정에서는 geosmin과 2-MIB와 같은 저분자량 유기물질을 제거할 수 있는 기작이 거의 존재하지 않기 때문에 높은 제거율을 기대하기 어렵다. 따라서, 맛·냄새 물질을 제거하기 위하여 기존 정수처리공정에서는 활성탄 흡착이나 산화공정이 적용될 수 있다 (Whelton and Dietrich, 2004). 하지만 자연원수의 수질조건과 자연유기물질 (natural organic matter, NOM)의 특성에 따라 흡착 및 산화기작에 의한 맛·냄새 물질의 제거율이 저하될 수 있다. 오존 산화에서는 원수의 수소이온 농도 (pH)와 맛·냄새 물질 (geosmin 및 2-MIB)의 농도가 낮을수록 제거율이 저하되는 현상이 있었고, 반면에 오존 산화에 대한 NOM의 영향은 거의 없는 것으로 관찰되었다 (Yuan et al., 2013, Liang et al., 2007). 그러나, 활성탄 흡착에서는 NOM이 맛·냄새 물질과의 경쟁적 흡착과 더불어 공극의 폐색 현상을 유발 시켰으며, NOM으로 포화된 활성탄은 맛·냄새물질의 제거율이 불안정한 것으로 확인되었다 (Chen et al., 1997, Newcombe et al., 1997). 즉, NOM에 의한 활성탄 파과 (break-through)에 의한 제거율 저하를 의미하는 것이다. 국내 한강수계를 대상으로 약 100 ng/L의 geosmin을 강제적으로 주입하여 연구를 수행한 Lim et al (2007)은 NOM에 의한 파과와 더불어

어 원수의 수온이 낮은 경우 활성탄 생물활성도가 떨어져 geosmin의 제거율이 낮아질 수 있다고 지적 하였다.

최근 미량유기물질을 제거하기 위한 대안공정으로서 나노여과 공정의 적용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 나노여과는 기본적으로 여과막이 갖고 있는 분획분자량 (molecular weight cutoff, MWCO) 보다 큰 물질에 대해 체거름 기작 (molecular sieving mechanism) 이 발휘되므로 제거율에 대한 원수 수질의 영향이 상대적으로 적으며, 정수처리 공정에서 주로 적용되는 다소 소수성 소재의 나노여과막은 소수성 유기물의 제거율이 탁월한 것으로 알려져 있다 (Bellona et al., 2004). Geosmin과 2-MIB의 분자량은 각각 182 및 168 dalton (Da)이고 (Reiss et al. 1999), 소수성 정도를 나타내는 Log K_{ow} 값이 각각 3.7 및 3.1 인 것을 감안하면 (Westerhoff et al., 2005), 일반적으로 정수처리 공정에 사용되는 나노여과막 (소수성 소재의 MWCO 200 Da 이상의 것)에 의한 제거율은 상당히 높을 것으로 기대된다. Dixon et al (2011)의 연구결과에 따르면, 100 ng/L 정도의 geosmin과 2-MIB에 대한 나노여과막의 제거율은 여과막의 특성에 따라 35-99%의 제거율로 분석되었으나, MWCO가 100-300 Da인 막의 경우 약 70-99%로 제거되었다. Kim et al (2012)의 연구에서도 자연수계에서 약 20-270 ng/L로 발생한 geosmin과 2-MIB는 나노여과 공정의 여과수에서 검출되지 않았다.

그러나 앞서 언급한 바와 같이 최근 상수원에서 맛·냄새 물질이 이상농도로 검출되는 결과가 빈번하게 보고되고 있으나, 정수처리 대안공정으로서 나노여과 공정에 의한 고농도 맛·냄새 물질의 제거특성에 대한 연구결과가 미진한 상황이다.

따라서, 본 연구에서는 한강수계 자연원수를 대상으로 하여 geosmin과 2-MIB 표준물질을 고농도로 강제주입 한 후 회수율 90%로

300 m³/day을 생산할 수 있는 상용화 수준의 2단 나노여과 공정에서 맛·냄새 물질의 제거효율을 평가하고자 한다. 또한, 2단 나노여과 공정을 구성하는 단위 여과단에서 맛·냄새 물질의 거동특성을 관찰하고, 제거효율에 대한 공정의 영향인자를 고찰하여 적용된 설계인자의 적합성을 평가하고자 한다.

2. 실험방법

2.1 나노여과 공정의 구성

K-water는 국내 막여과 정수처리 시설의 도입을 검토하기 위하여 경기도 소재 시흥정수장내 정밀여과(microfiltration, MF)와 나노여과(NF) 공정으로 구성된 약 667 m³/day 용량의 통합 막여과 시설을 구축한 바 있다 (Kim et al., 2012). 본 연구에서는 통합 막여과 시설의 정밀여과 공정에서 처리된 여과수를 원수로 하는 2단 나노여과 공정을 대상으로 연구를 수행하였다. 통합 막여과 시설의 공정도 및 수량수지는 Fig. 1과 같다. 최초 팔당댐 물을 원수로 하여 약 667 m³/day를 10개의 모듈로 1계열을 이루는 정밀여과 공정으로 처리한 후 처리수 중 333 m³/day이 나노여과 공정으로 유입된다. 정밀여과 처리수 중 나노여과 공정을 거치지 않은 267 m³/day과 나노여과 공정의 여과수 300 m³/day를 합한 통합 막여과 공정의 최종여과수는 567 m³/day로 회수율은 약 95%이다. 부가적으로, 정밀여과 공정에서 배출되는 농축수는 침지식 정밀여과 공정에 의해 처리하여 나노여과 공정 원수로 유입되는 구성이지만, 금회 연구에서는 침지식 정밀여과 공정에서 처리된 물을 나노여과 공정으로 유입시키지 않았으며, 또한, 연구범위 외의 공정이므로 상세한 설명은 생략하였다.

정수처리 공정 기반의 고회수율 나노여과 시스템을 구축하기 위하여 2단으로 설계된 나노여과 공정은 11개 벅셀 및 3개의 벅셀로 구성되었고, 총 78개의 나노여과막 모듈이 적용되었다. 1단 및 2단 여과공정은 각각 2개의 단위 여과단으

로 구성되어 있으며, 1-1단, 1-2단 그리고 2-1단, 2-2단으로 지명하였다. 1-1단과 1-2단은 각각 7개 및 4개의 벅셀 (vessel)로 구성되었으며, 1개의 벅셀에는 6개의 모듈이 직렬로 삽입되어 있다. 반면에 2-1단과 2-2단은 각각 2개 및 1개의 벅셀로 구성되었고, 1개의 벅셀에는 4개의 모듈이 직렬로 삽입되어 있다.

금회 설계된 2단 나노여과 공정은 정수처리 공정 설계 시 가장 기본이 되는 나노여과 단위공정 (unit process)으로서 정수처리 공정에서 요구하는 처리용량에 따라 전체 나노여과 공정의 설계가 매우 용이하도록 구축되었다. 따라서 본 연구에서 도출되는 결과는 실제 나노여과 공정이 적용된 정수처리 공정 설계 시 그 결과가 직접적으로 반영될 수 있다는 것을 의미한다.

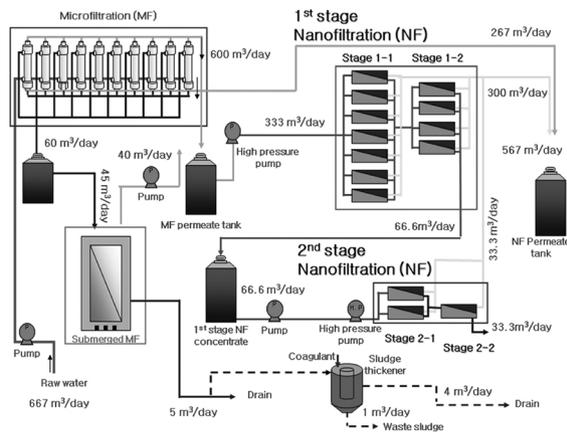


Fig. 1. Schematic diagram of integrated membrane systems.

2.2 여과막 특성 및 운전조건

통합 막여과 시설에 적용된 정밀여과막 및 나노여과막의 특성을 Table 1에 정리하였다. 먼저, 나노여과막 (NE90, Woongjin Chemical, Korea)은 Polyamide 재질의 Thin-Film Composite (TFC)형태로서, 막표면은 음전하를 갖고 있으며, 염 제거율은 Sodium chloride (NaCl)로 93%이다. 막모듈은 나선형 (spiral-wound)으로 제작되었고, 여과방식은 교차흐름 (crossflow)으로 진행되었으며, 모듈 1개의

유효면적은 7.9 m²이다. 정밀여과막 (HFTS 7090, Woongjin Chemical, Korea)은 Polyvinylidene fluoride (PVDF) 재질의 중공사막 (hollow fiber)형태로 제작되었고, 전량여과 (dead-end)방식으로 운전되었으며, 모듈 1개의 유효면적은 60 m²이다.

나노여과 공정의 운전조건은 Table 2에 제시하였다. 정밀여과 및 나노여과 공정은 펌프의 정유량 비례제어로 운전되었고, 나노여과 공정의 원수는 시흥정수장 원수 (팔당댐 물)를 정밀여과 공정으로 처리한 여과수를 활용하였다. 이 때, 정밀여과 공정의 막여과 유속은 1.0 m³/m².day이었다. 1단 나노여과막 공정의 원수 유량 및 여과수 유량은 각각 333 m³/day 및 266 m³/day이므로 회수율은 80%이며, 이 때 막여과 유속은 0.5141 m³/m².day 이었다. 2단 나노

Table 1. Properties of MF and NF membrane

Parameters	MF membrane*	NF membrane*
Company	Woongjin Chemical (Seoul, Korea)	
Membrane type	HFTS 7090	NE 4040-90
Module type	Hollow fiber	Spiral-wound
Material	Polyvinylidene fluoride (PVDF)	Polyamide / Thin-Film Composite
Filtration mode	Dead-end / Out-in pressure	Crossflow
Effective membrane area	60 (m²/module)	7.9 (m²/module)
Pore size	0,05 µm	n/a
Max. turbidity	n/a	1,0 NTU
Max. pressure	44 psi	600 psi
Temperature	1-40°C	1-45°C
Flow rate	21,2 - 120 m³/day	1,600 GPD (6,0 m³/day)
pH	2-11	2-11
Surface charge	n/a	Negative
Max. NaCl Rejection	n/a	85-95% (93%)
Max. SDI (15min)	n/a	< 5,0
Max. Chlorine Concentration	n/a	< 0,1 mg/L

*described in membrane specifications by manufacturer
 **certified from Korea Water and Wastewater Association
 n/a: not available

Table 2. Operating condition of NF membrane systems

Parameters		Flow rate (m ³ /day)			Recovery(%)	Flux (m ³ /m ² ·day)	Configuration
		Feed	Concentrate	Permeate			
Stage	operating state	333	33.5	300	90	0.49	78 modules/ 14 vessels (11:3)
First	Normal	333	67	266	80	0.51	66 modules/ 11 vessels (7:4)
Second	Normal	67	33.5	33.5	50	0.36	12 modules/ 3 vessels (2:1)
Remark	<ul style="list-style-type: none"> ○ Crossflow mode ○ Recovery calculation (%)= (Permeate flow rate / Feed flow rate) × 100 ○ Concentration factor (C_p)= (Feed flow rate / Concentrate flow rate) ○ Minimum flow rate of concentrate: 0.7 m³/hr (16.8 m³/day) above ○ Average membrane flux: 0.75 m³/m² · day below 						

여과막 공정의 유입원수는 1단 나노여과막 공정의 농축수로서 67 m³/day으로 유입되며, 50% 회수율 조건에서 막여과 유속은 0.3550 m³/m² · day이다. 결과적으로, 전체 나노여과막 공정의 원수 유량 및 여과수 유량은 각각 333 m³/day 및 300 m³/day으로서 총 회수율을 90%로 유지할 수 있었다.

2.2 맛·냄새 표준물질의 제조 및 강제주입

맛·냄새 표준물질은 Wako Pure Chemical (Osaka, Japan)사의 분석용급 표준시약으로서 geosmin (Cat. No. 077-01911)과 2-Methylisoborneol (Cat. No. 132-07071)을 사용하였다. 2개의 표준물질을 메탄올 (99.8%, Duksan company, Korea)에 각각 용해 한 후 초순수에 동시에 주입한 것을 강제주입 용액으로 하였다. 강제주입용액은 나노여과 공정의 원수로 유입되는 정밀여과 처리수 배관을 통하여 약품펌프로 이송시켜 맛·냄새 물질의 농도를 조정하였다. 맛·냄새 물질 제거율 평가 실험은 2회 수행되었으며, 1차 실험에서 geosmin 과 2-MIB의 목표농도는 각각 2,000 및 1,000 ng/L로 하였고, 2차 실험에서는 geosmin 과 2-MIB를 500 ng/L로 하였다. 맛·냄새 물질의 목표농도를 2,000 ng/L로 하였을 때 나노여과 공정에서 맛·냄새 물질의 강제주입 조건은 Table 3과 같다.

geosmin 과 2-MIB는 solid phase micro extraction (SPME)방법으로 전처리하여 GC-

Table 3. Conditions of chemical injection at spiking experiment

Parameters	Value	Unit
Feed inflow	333	m ³ /day
Chemical pump flowrate	50	mL/min
Chemical inflow	50	mL/min
	0.5	mg/min
Chemical concentration	0.01	mg/mL
Chemical volume	10	L
Chemical mass	139	mg
Safety rate	1.5	-
Elapsed time	3	hr
Summary	Value	Unit
Target concentration	2,000	ng/L
Feed inflow	333	m ³ /day
Chemical pump flowrate	50	mL/min
Chemical volume	10	L
Chemical mass	139	mg
Experimental elapsed time	3	hr

MS (Varian 450, Agilent Technologies, CA, USA)로 정량분석 하였고, 자연원수의 성상은 수소이온농도 및 총용존성고형물 (Orion Star A215, Thermo Scientific, USA), UV₂₅₄ (CARY 300 Conc, UV Spectrophotometer, Varian, Agilent Technologies, CA, USA), 총유기탄소 (TOC-VCPH, Shimadzu, Japan)를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 원수 수질 특성

나노여과 공정의 원수는 시흥 정수장으로 유입되는 원수를 정밀여과 공정으로 처리한 여과수이다. 나노여과 유입원수의 성상을 Table 4에 정리하였다. 정밀여과 처리수의 탁도는 약 0.03 NTU로서 대부분의 탁질이 제거되었고, 용존유기탄소는 약 1.7 mg/L이었다. 유기물의 소수성 정도를 나타내는 SUVA 값은 약 2.9 L/mg·m로서 원수중의 유기물은 다소 친수적인 조건이다. 다만, Gesomin의 경우 원수에서 약 140 ng/L가 분석되었으나, 자연발생적인 원인보다는 공정 실험 시 잔류했던 표준물질의 영향으로 판단되며, 금회 수행되는 고농도 강제주입 실험에 대한 영향력은 미미할 것으로 판단된다. 맛·냄새 표준물질 주입 후에도 자연원수의 성상은 거의 동일하였다.

Table 4. Characteristics of feed water

Parameters	Unit	Values		
		Feed water*	Spiked water**	
Temperature	℃	23.9	23.9	
pH	-	6.8	6.4	
Turbidity	NTU	0.03	0.03	
Total dissolved solid	mg/L	79.5	77.3	
Dissolved organic carbon	mg/L	1.7	1.8	
UV ₂₅₄	cm ⁻¹ ***	0.05	0.05	
Specific UV absorbance****	L/mg·m	2.8	2.8	
Geosmin	ng/L	140	1 st Exp.	2387
			2 nd Exp.	413
2-Methylisoborneol	ng/L	8	1 st Exp.	1102
			2 nd Exp.	663

* Permeates of microfiltration (MF)
 ** Results of water analysis after 90 min of dosing stock solution in feed water during 1st experiment (i.e., 1st Exp.)
 *** indicates 10 mm of square cell at UV₂₅₄ analysis
 **** Value of UV₂₅₄ divided by DOC indicating hydrophobicity of organic compounds.

나노여과 공정에 의한 고농도 geosmin과 2-MIB 제거효율 평가는 원수중의 농도를 달리 하여 2회 실험이 진행되었다. 1차 실험의 경우 자연원수에서 발생 가능한 맛·냄새 물질의 초고농도 (약 1,000 - 2,000 ng/L)를 모사한 것이고, 2차 실험의 경우 최근 수계에서 간헐적으로 발생되고 있는 맛·냄새 물질의 고농도 (약 500 ng/L)를 모사한 것이다.

맛·냄새 표준물질을 주입 한 후 약 30분 및 90분이 경과된 시점에서 원수를 채수하여 시료의 geosmin과 2-MIB를 분석하였다. 맛·냄새 표준물질을 강제주입한 원수중의 geosmin과 2-MIB 분석결과를 Fig. 2에 제시하였다. 1차 실험에서 분석된 geosmin과 2-MIB의 농도는 각각 평균 2,415 ng/L 및 1,161 ng/L로 분석되었으며, 2차 실험에서 geosmin과 2-MIB의 농도는 평균 413 ng/L 및 663 ng/L이었다. 시료채수 시간에 대한 농도의 차이는 거의 없었다.

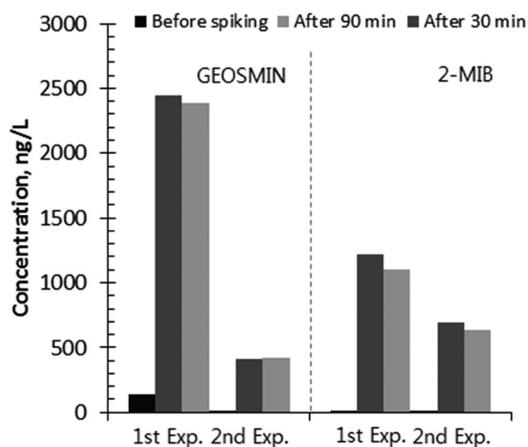


Fig. 2. Concentration of geosmin and 2-MIB in spiked natural raw water.

3.2 Geosmin 및 2-MIB 제거효율 평가

강제주입 실험을 2회 수행하는 동안 나노여과 공정에서 발생하는 원수 및 여과수 중의 맛·냄새 유발물질의 농도를 분석한 결과와 제거율을 Fig. 3에 도식하였다. 본 절에서는 나노여과 공

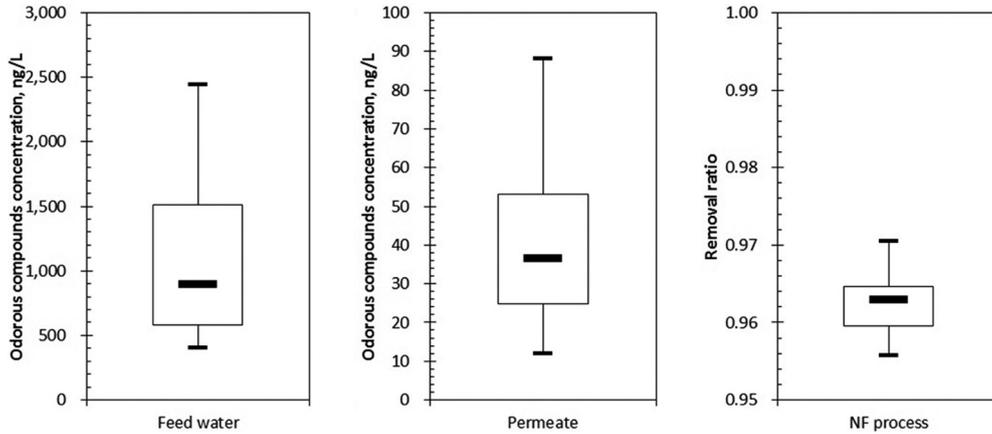


Fig. 3. Concentration and removal efficiency of taste and odor compounds by NF membrane system (n=4).

정에 의한 맛·냄새 유발물질의 전반적인 제거 특성을 확인하기 위하여 geosmin 및 2-MIB를 하나의 물질로 간주하여 물질의 구분 없이 나타내었다. 또한, 본 연구에 한해서 제거효율 평가의 목표치를 설정하기 위하여 서론에서 제시된 연구문헌과 규제기준 등을 참고하여 최종 여과수중의 geosmin 및 2-MIB의 목표농도를 각각 10 ng/L로 하였다.

원수 중의 맛·냄새 유발물질이 약 400–2,500 ng/L로 유입되는 동안 최종 여과수 중의 맛·냄새 유발물질의 농도는 평균 약 40 ng/L이었다. 물질의 제거율은 약 96%이었으므로, 물질의 투과율은 약 4%가 된다. 나노여과 투과율로만 보면, 원수 중의 맛·냄새 유발물질의 농도가 250 ng/L 이하로 유입되는 경우에서 여과수 중의 맛·냄새 물질의 감지를 제어 (10 ng/L 이하) 할 수 있을 것으로 판단된다. 즉, 다단 나노여과 공정에서 맛·냄새 물질을 제어하기 위한 최대 유입농도가 잠정적으로 확인된 것이다.

다만, Fig. 3에 제시한 바와 같이, 원수 중의 맛·냄새 물질의 농도가 약 400–2500 ng/L의 넓은 범위로 유입되더라도 제거율이 급격하게 저하되는 현상은 없었으며, 물질의 유입농도와 상관없이 평균 96% 제거율로서 편차가 크지 않았다. 공정 제거율에 대한 원수농도의 영향이 미미하다는 것은 맛·냄새 물질의 농도에 대한

공정의 완충능력이 크다는 것이며, 공정의 설계 및 운영이 상대적으로 용이할 수 있다는 것을 의미한다. 또한, 나노여과 공정은 2,500 ng/L의 초고농도 맛·냄새 물질이 유입되더라도 여과수의 농도는 100 ng/L 이하를 유지한다. 따라서, 나노여과 공정의 설계 또는 기존 흡착/산화 공정과의 조합을 통하여 먹는 물의 맛·냄새 유발을 완벽하게 억제시킬 수 있는 공정이 될 수 있다.

3.3 여과단에서 Geosmin 및 2-MIB 제거특성

본 연구에 적용된 나노여과 공정은 회수율 90%로 설계된 2단 나노여과 공정이며, 공정을 구성하는 여과단은 서로 다른 운전조건과 수질 조건에서 여과공정이 진행된다. 예를 들어, Table 2에 제시한 바와 같이 2단의 경우, 1단의 농축수가 2단의 원수가 되며, 이 때, 2단은 상대적으로 낮은 막여과 유속과 회수율로 운전된다. 각 단을 구성하는 단위 여과단의 경우도 같은 원리가 적용된다. 따라서 여과단에서 처리된 여과수 중의 geosmin 및 2-MIB의 농도를 분석함으로써, 물질의 제거율과 더불어 다단 나노여과공정에서 물질의 제거특성을 가늠할 수 있다. 또한, 여과단에서의 상이한 운전조건이 물질의 제거율에 어떠한 영향을 가하는지를 해석할 수 있다.

여과단에서 발생하는 여과수의 geosmin 및 2-MIB 농도를 분석한 결과를 Fig. 4에 도식하

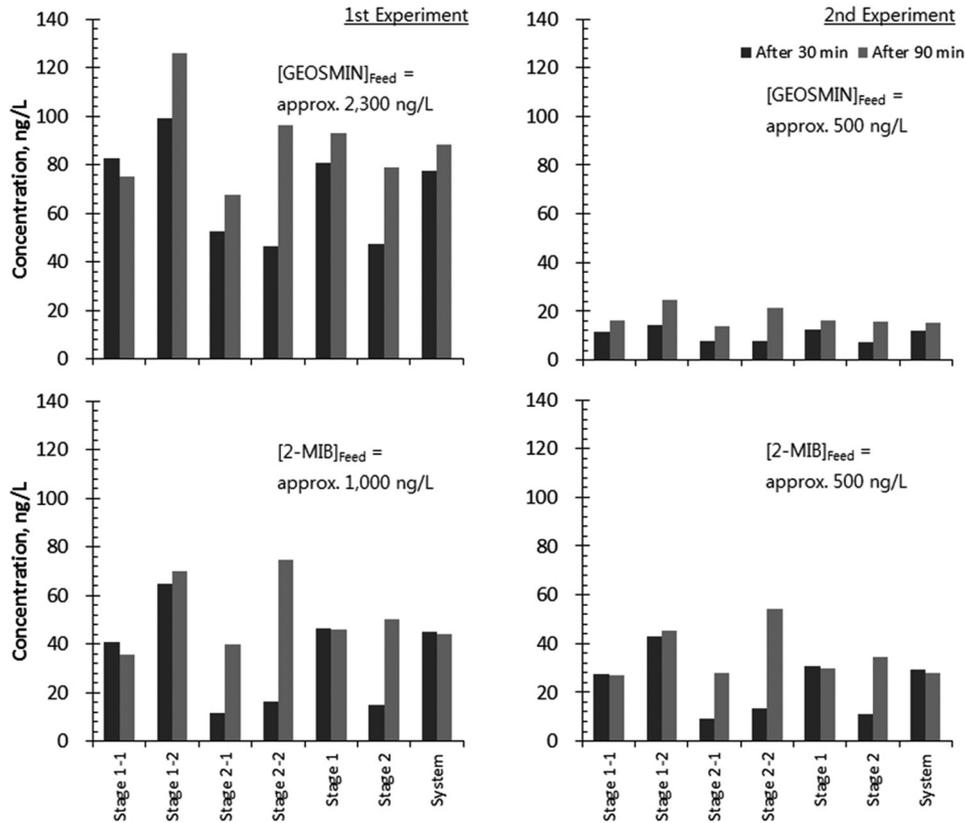


Fig. 4. Concentration of geosmin and 2-MIB in permeate from each membrane stages within multi stage NF membrane systems in which membrane flux and recovery rate were $0.4865 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ and 90% respectively.

였다. 여과수 중의 geosmin 및 2-MIB의 농도는 여과단의 위치와 시료의 채수 시간에 따라 상이하게 분석되었다. 여과단에서 제거율에 영향을 가하는 인자가 존재할 것으로 추정된다. 먼저, 공정 구동 후 상대적으로 빨리 채수 (30분 후)하여 분석한 시료의 농도가 낮게 검출되었다. 채수 시간에 따른 농도의 차이는 표준물질 투입 시 공정을 구성하는 관내에서 공정수 수질이 균일해지는 정도에 따른 것으로 추정된다. 공정상 상대적으로 후단에 위치한 2단 공정에서 채수 시간에 따른 농도의 차이가 더욱 심한 것을 확인하였다.

앞서 언급한 바와 같이, 나노여과 공정에서 1-2단, 2-1단 및 2-2단 공정은 이전 여과단에서 발생하는 나노여과 농축수가 원수로 유입되므로 여과수질이 단계적으로 악화될 수 있는 조

건이다. 따라서 1-2단과 2-2단에서 보면, 이전 여과단 (1-1단 및 2-1단)과 비교해 보았을 때, 여과수 중의 농도가 증가되는 것을 관찰할 수 있다. 그런데, 1-2단의 농축수를 원수로 공급받는 2-1단의 경우, 모든 실험조건에서 여과수 중의 농도가 저감되는 것으로 관찰되었고, 특별히, 1단과 2단에서 여과수 중의 농도는 큰 차이가 없다. 2단 공정이 상대적으로 고농도 물질을 원수로 공급받는 점을 감안한다면, 1단 공정에 비하여 제거능이 더욱 우수한 상황이다. 나노여과 공정에서 각각의 여과단의 운전조건은 다르게 적용되었다. 2단 공정의 경우 1단 공정에 비하여 상대적으로 낮은 막여과유속과 회수율로 운전된다. 2단 공정에서의 제거율 향상과 운전인자 상호간의 상관성이 있을 것으로 추정되나, 유입원수의 전반적인 수질특성의 변화가 동시에 발생

되는 상황이다. 따라서 제거효율에 대한 영향인자가 운전인자인지, 수질특성인지에 대한 정량적인 고찰은 추가 실험이 필요할 것으로 사료된다. 다만, 본 연구에서는 여과단에서 발생하는 농축수의 맛·냄새 물질의 분석 결과를 바탕으로 물질의 거동특성을 다시 한 번 해석해 보고자 하였다.

3.4 Geosmin과 2-MIB의 농축 한계

Fig. 5는 나노여과 공정에서 발생하는 단위 여과단의 농축수 중의 맛·냄새 물질의 농도를 분석한 결과이다. 분석결과는 공정에서 시료의 혼화가 충분히 안정화 되었다고 판단되는 90분 후 채수시료의 것으로 정리하였다.

단위 여과단에서 농축수 중의 geosmin과 2-MIB는 단계적으로 농축되는 현상이 관찰

되었다. 1차 실험 결과로 보면, geosmin의 경우 1-2단 및 2-2단 농축수에서 각각 약 9,000 ng/L 및 12,000 ng/L로 증가하였고, 2-MIB의 경우 같은 조건에서 약 5,000 ng/L 및 7,000 ng/L로 증가하였다. 유입원수 농도를 기준으로 하였을 때 1-2단과 2-2단에서의 geosmin과 2-MIB의 농축계수는 각각 약 4.1, 5.3 그리고 4.4, 6.1로 계산되었다.

유입원수 및 농축수 유량의 실측값에 의한 물질의 농축계수 (제거율 100% 가정)는 1-2단 및 2-2단에서 각각 약 5.0 및 10.0이다. 실제 농축계수가 계산값에 비하여 낮은 것은 실제 제거율이 100%를 만족하지 못하기 때문에 농축정도의 차이가 발생할 수 있다. 다시 말해서, 물질이 여과수로 투과되어 제거율이 낮아짐에 따라 농축수의 농도가 증가되지 않았기 때문에 농축계수

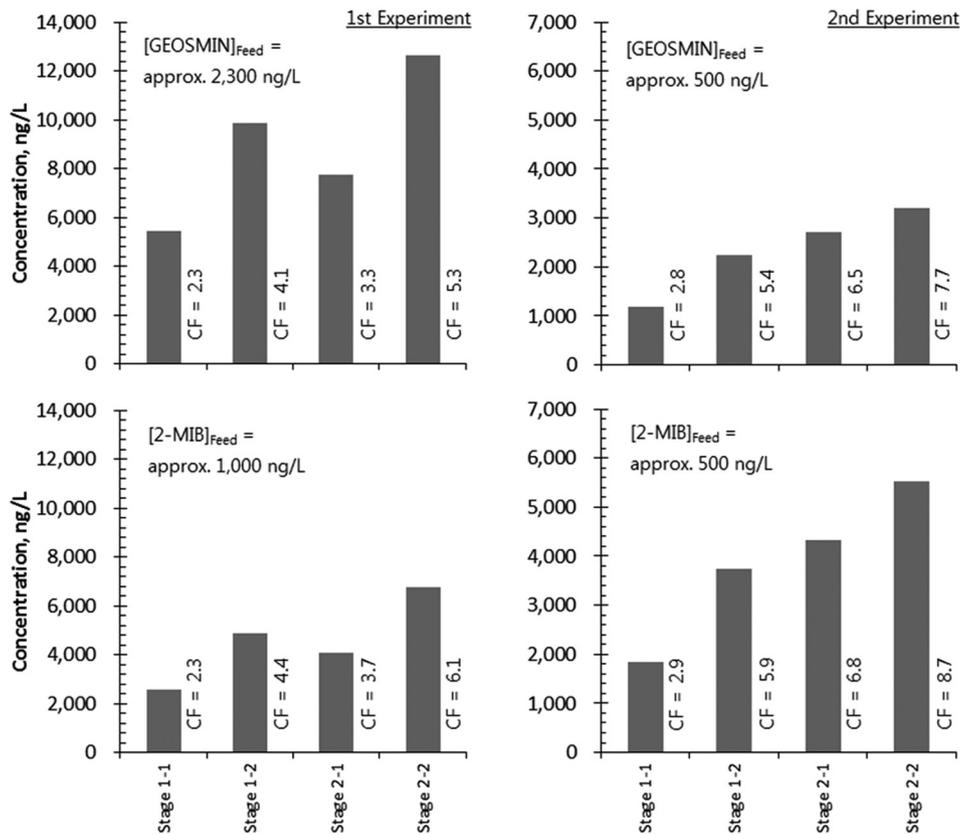


Fig. 5. Concentrations of geosmin and 2-MIB in concentrates at multi stage NF membrane systems in which membrane flux and recovery rate were 0.4865 m³/m² · day and 90% respectively.

가 낮아질 수 있다는 것이다.

그러나 모든 실험 조건에서 단위 여과단의 제거율은 약 96-99%이었으며, 하위 여과단으로 여과가 진행될수록 맛·냄새 물질의 제거율은 미미하지만 증가하는 것을 확인하였다. 그럼에도 불구하고, 1차 및 2차 실험조건의 결과를 보면, 1단 공정 (즉 1-2단)과 2단 공정 (즉 2-2단)에서 농축수의 농도는 큰 차이가 없으며, 더욱이 1차 실험 조건에서는 2-1단의 농축수에서 물질의 농도가 오히려 저감되는 현상이 관찰되었다.

공정상의 유량과 제거율이 일정한 조건에서 농축수 중의 물질의 농도가 증가하지 않는 원인 중의 하나로 막여과 중에 어떤 결합기작을 제안할 수 있다. 먼저, 막표면에서의 흡착이 있을 수 있다. 흡착은 대부분의 소수성 유기물질이 나노여과막에서 배제되는 지배적인 기작 중의 하나이다. 하지만 모든 실험 조건에서 보면, 1-1단에서 물질의 농축계수는 계산으로 예측한 값 (약 2.5)과 크게 다르지 않았다. 즉, 대부분의 물질이 막표면에서 온전하게 배제되는 결과를 확인할 수 있다. 두 번째로 제안하는 바는, 막표면에 형성된 케익층 (cake layer)에서의 결합이 있을 수 있다. 1-2단의 농축수가 2-1으로 유입될 때, 원수는 상대적으로 고농도의 TDS와 DOC (즉, NOM)를 함유한 상황이다. NOM은 막표면에 흡착되어 케익층을 형성하는 주요 물질이며, 원수의 TDS가 증가할 때 케익층의 형성이 가속화 될 수 있다 (Koyuncu et al., 2004, Seidel and Elimelech, 2002) 이 때, 케익층을 형성하는 NOM이 소수적인 경향을 띠게 되면 원수에 존재하는 소수성의 geosmin과 2-MIB가 상호간의 친화력으로 결합될 수 있는 조건이 된다. 더욱이 2단 여과공정의 운전조건은 상대적으로 막여과 유속이 낮으므로 물질간의 반응이 더욱 활발할 수 있다. 따라서 본 연구에서 제안된 케익층에 의한 geosmin과 2-MIB의 결합은 운전조건과 더불어 2단 공정에서 맛·냄새 물질의 제거율이 증가될 수 있었던 원인으로 제안하는 바

이다. 특별히, 농축계수의 저감 현상은 상대적으로 높은 농도에서 진행된 1차 실험에서 더욱 크게 관찰되었다. 그러나 본 절에서 제안한 기작을 정량적으로 제시하기 위해서는 추가적인 실험이 필요하다.

3.5 Geosmin과 2-MIB 제거 한계능 분석

나노여과 공정에 의한 맛·냄새 물질의 제거 한계능을 검토하기 위하여 현재까지 도출된 실험결과를 중복시켜 Fig. 6에 도식하였다. 원수농도와 처리수 농도의 상호간의 상관성을 바탕으로 한계능을 파악하기 위하여 선형 회귀 분석결과를 함께 제시하였다.

앞서 기술한 바와 같이, 나노여과 공정을 구동한 1차 및 2차 실험결과에서 보면 geosmin과 2-MIB의 제거율은 약 96%로서, 여과수 중의 맛·냄새 물질을 제어 (10 ng/L 이하)하기 위해서는 원수 중의 맛·냄새 물질이 250 ng/L 이하로 유입되어야 한다는 것을 잠정적으로 추정하였다.

정량적인 한계치를 명확하게 제시하기 위해서 회귀분석을 수행하였는데, 앞서 관찰된 사실과 유사한 결과를 확인하였다. 원수의 물질농도와

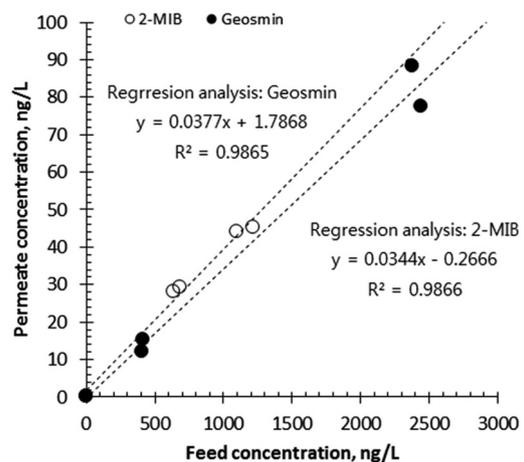


Fig. 6. Regression analysis between feed and permeate concentration of taste and odor compounds within multi stage NF membrane system in which membrane flux and recovery rate were 0.4865 m³/m² · day and 90% respectively.

상관없이 geosmin과 2-MIB의 유입원수 농도와 처리수 농도의 상관성 (R^2)은 각각 0.9865 및 0.9866으로 매우 높은 상관성을 확인하였다. 본 연구의 실험조건에서 도출된 회귀분석식에 의하면, 원수 중의 geosmin과 2-MIB의 농도가 각각 220 ng/L 및 300 ng/L을 초과하였을 때, 나노여과 공정의 여과수에서 맛·냄새가 감지될 것으로 판단된다.

4. 결론

한강수계 자연원수에 고농도 geosmin과 2-MIB 표준물질을 강제주입 하여 상용화 수준의 다단 나노여과 공정에서의 제거효율을 평가하였다. 나노여과 공정은 90% 회수율로 300 m³/day을 생산할 수 있도록 2단으로 설계되었고, 1단과 2단에서 막여과 유속은 각각 0.5141 및 0.3550 m³/m²·day이었으며, 각 단의 회수율은 각각 80% 및 50%이다.

유입원수 중의 geosmin과 2-MIB의 농도는 각각 400-2,400 ng/L 및 660-1,160 ng/L이었고, 물질의 종류 및 농도와 상관없이 평균 약 96%가 제거되었으며, 물질의 투과율은 약 4%이었다. 고농도 맛·냄새 물질에 대한 대응능력이 상당히 높다는 것을 의미한다.

더욱이 다단 나노여과 공정 특성 상 농축수를 원수로 공급받는 단위 여과단에서 제거율이 저하되는 현상은 없었다. 나노여과 공정에서 geosmin과 2-MIB 제거율에 대한 수질의 영향이 거의 없다는 결론을 간접적으로 도출한 것이며, 맛·냄새 물질 제어를 위한 정수처리 공정의 선정 및 설계 시 매우 유리한 인자가 될 것으로 사료된다.

그러나 본 연구의 실험조건에서 나노여과 단독공정으로 먹는 물 중의 맛·냄새 물질의 감지를 억제하기 위해서는 geosmin과 2-MIB의 유입농도를 각각 220 및 300 ng/L 이하로 유지해야 하는데, 원수의 농도가 초과할 경우, 기존의 흡착 또는 산화공정과의 조합을 통하여 먹는 물

중의 맛·냄새 물질을 완벽하게 차단시킬 수 있을 것으로 기대된다.

2단 나노여과 공정을 구성하는 단위 여과단에서 물질의 거동은 복잡하게 나타났으나, 단위 여과단의 유입원수 수질 및 운전조건이 geosmin과 2-MIB의 제거효율을 향상시키는 역할을 한 것으로 해석되었다. 특별히, 원수의 DOC 및 TDS가 상대적으로 높고, 막여과 유속이 낮은 운전조건에서 맛·냄새 물질이 막표면에 형성된 케익층에 결합될 가능성을 제안하였다. 즉, 나노여과막 표면에서 geosmin과 2-MIB가 갖고 있는 물리화학적 성질에 의한 체거름 또는 소수성 배제를 포함하여 어떤 제거기작이 존재한다는 것이다. 그러나 이와 같은 운전조건에서 물질의 제거효율 향상이 기대되지만, 증장기 운영 시 급격한 막오염이 진행될 가능성이 있으므로, 본 연구에서 도출된 결과에 상응하는 운전결과를 추가적으로 확보하여 세척전략 등의 운영기술을 동시에 고려해야 할 것이다.

사 사

본 연구는 환경부 “차세대 에코이노베이션 사업(글로벌탑 환경기술개발사업)”의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.(GT-SWS-11-01-006-0)

참고문헌

- Cho W.H., Baek, Y.A., Choi, I.C., Choi, Y.J., Yu, M.J. (2007) Optimization of design factors to remove taste and odor compounds by advanced water treatment processes in the Han River, Proceeding of Korean Society of Environmental Engineers, G-2-5, pp. 233-240.
- Ham Y.W., Ju, Y.G., Oh, H.K., Lee, B.W., Kim H.K., Kim, D.G., Hong S.K. (2012) Evaluation of removal characteristics of taste and odor causing compounds and organic matter using ozone/granular activated carbon(O3/GAC) process, Journal of Ko-

- rean Society of Water and Wastewater, 26, pp. 237-247.
- Kim, C.H., Kang, S.H., Kwon, S., Yu, Y.B., Cho, Y. (2012) Development of MF-NF Technology for Drinking Water Treatment, Final Report, Korea Water Resources Corporation (Kwater), pp. 111-115.
- Korea Ministry of Environment. (2011) Guidance for Drinking Water Quality. (<http://www.me.go.kr/wonju/web/board/read.do?pagerOffset=0&maxPageItems=10&maxIndexPages=10&searchKey=&searchValue=&menuId=1032&orgCd=&condition,hideCate=1&boardMasterId=232&boardCategoryId=305&boardId=324211&decorator=>)
- Lee, Y.J., Lim, J.L., Lee., K.H., Choi, I.H., Lee., B.D., Lee., J.H., Kim, T.G. (2012) Occurrence of odorous compounds in water supply reservoir during winter seasons by climate change, Proceeding of Korean Society of Environmental Engineers, E2-6, pp. 326-327.
- Lim J.L., Lee., K.H., Kim S.S., Chae, S.H. (2007) Removal characteristics of natural organic matter and taste and odor by advanced water treatment process around the Han river water supply system, Journal of Korean Society of Water and Wastewater, 21, pp. 13-25.
- Water Supply Operation and Maintenance Dept. (2012) Strategy to enhance water supply against algal occurrence, 6th Innovation Workshop, Kwater, Daejeon, Korea.
- Bellona, C., Drewes, J.E., Xu, P., Amy, G. (2004) Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—a literature review, Water Research, 38, pp. 2795-2809
- Chen, G., Dussert B.W., Suet, I.H., (1997) Evaluation of granular activated carbons for removal of methylisoborneol to below odor threshold concentration in drinking water, Water Research, 31, pp. 1155-1163.
- Davies, J.M., Roxborough, M., Mazumder, A. (2004) Origins and implications of drinking water odours in lakes and reservoirs of British Columbia, Canada, Water Research, 38, pp. 1900-1910.
- Dixona., M.B., Falconet, C., Ho, L., Chow, C.W.K., O'Neill, B.K., Newcombe G. (2011) Removal of cyanobacterial metabolites by nanofiltration from two treated waters, Journal of Hazardous Materials, 188, pp. 288-295.
- Dzialowski, A.R., Smith, V.H., Huggins, D.G., deNoyelles, F., Lim, N.C., Baker, D.S., Beury, J.H. (2009) Development of predictive models for geosmin-related taste and odor in Kansas, USA, drinking water reservoirs, Water Research, 43, pp. 2829-2840.
- Koyuncu, I., Topacik, D., Wiesner, M.R. (2004) Factors affecting flux decline during nanofiltration of solutions containing dyes and salts, Water Research, 38, pp. 432-440
- Liang, C., Wang, D., Chen, J., Zhu, L., Yang, M. (2007) Kinetics analysis on the ozonation of MIB and geosmin, Ozone-Science and Engineering, 29, pp. 185-189.
- Newcombe, G., Dricas, M., Hayes, R. (1997) Inference of characterized natural organic material on activated carbon adsorption: II. Effect on pore volume distribution and adsorption of 2-methylisoborneol, Water Research, 31, pp. 1065-1073.
- Reiss, C.R., Taylor, J.S., Robert, C. (1999) Surface water treatment using nanofiltration pilot testing results and design considerations, Desalination, 125, pp. 97-112.
- Seidel, A., Elimelech, M. (2002) Coupling between chemical and physical interactions in natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes: implications for fouling control, Journal of Membrane Science, 203, pp. 245-255.
- Srinivasan, R., Sorial, G.A. (2011), Treatment of taste and odor causing compounds 2-methyl isoborneol and geosmin in drinking water: A critical review, Journal of Environmental Sciences, 23, pp. 1-13
- Westerhoff, P., Rodriguez-Hernandez, M., Baker, L., Sommerfeld, M. (2005) Seasonal occurrence and degradation of 2-methylisoborneol in water supply reservoirs, Wa-

- ter Research, 39, pp. 4899–4912.
- Wheltona, A.J., Dietrich, A.M. (2004) Relationship between intensity, concentration, and temperature for drinking water odorants, *Water Research*, 38, pp. 1604–1614.
- Wnorowski, A.U.(1992) Tastes and odors in the aquatic environment—a review, *Water SA*, 18, pp. 203–214.
- Young, W.F., Horth, H., Crane, R., Ogden, T., Arnott, M. (1996) Taste and odour threshold concentrations of potential potable water contaminants, *Water Research*, 30, pp. 331–340.
- Yuan, B., Xu, D., Li, F., Fu, M.L., (2013) Removal efficiency and possible pathway of odor compounds (2-methylisoborneol and geosmin) by ozonation, *Separation and Purification Technology*, 117, pp. 53–58.