

오존과 과산화수소를 이용한 Geosmin과 2-MIB 산화: 동력학적 평가

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

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소 · *부경대학교 환경공학과

(2007년 5월 2일 접수, 2007년 7월 11일 채택)

Oxidation of Geosmin and 2-MIB in Water Using O₃/H₂O₂: Kinetic Evaluation

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

Water Quality Research Institute, Waterworks Headquarter, Busan

*Department of Environmental Engineering, Pukyong National University

ABSTRACT : Unpleasant tastes and odors in drinking water cause same problems for water utilities across Korea. Even though tastes and odors do not create health problems, they are main concerns for consumers who determine the safety of their drinking water. In this study, two different odor producing compounds(geosmin, 2-MIB) in the Nakdong river water and rapid sand filtered water were treated by advanced oxidation of O₃/H₂O₂ process. The experimental results showed that the removal efficiency of geosmin with the use of 5 mg/L of O₃ and H₂O₂ was higher than efficiency with the use of O₃ alone for both the raw water and the sand filtered water. And in general, the removal efficiency of geosmin was higher than 2-MIB in the sand filtered water. Under the range of O₃ concentration 0.5~2.0 mg/L, the removal rate constants(*k*) of geosmin for the raw and sand filtered waters, and the one of 2-MIB in the sand filtered water were increased rapidly as doses of O₃ and H₂O₂/O₃ increased. The removal rate constants(*k*) do not increase any more when H₂O₂/O₃ ratio increases above the optimum ratio. The optimum ratio of H₂O₂/O₃ dose was 1.0~2.0 for both geosmin and 2-MIB. The removal rate constant(*k*) becomes lower when OH radical consuming materials are present in raw water. The half-life of geosmin decreased rapidly as the O₃ and H₂O₂ doses increase in the sand filtered water. The half life decreased about 8.5 times with the use of 2 mg/L of O₃ and 10 mg/L of H₂O₂ than with the use of 2 mg/L of O₃ alone for the sand filtered water.

Key Words : Tastes and Odors, Geosmin, 2-MIB, O₃/H₂O₂, Oxidation Kinetic

요약 : 수도물내의 불쾌한 이취미는 수도사업자에게 여러 가지 문제를 일으킨다. 비록 이취미는 건강상에 유해하지는 않지만 소비자들에게 수도물의 안정성을 의심하게 되는 주된 요인이 되고 있다. 본 연구에서는 낙동강 원수와 급속 모래여과 처리수에 함유된 geosmin에 대한 오존과 오존/과산화수소 공정에서 접촉시간별 제거경향을 조사한 결과, 오존 단독공정에 비하여 오존과 과산화수소 혼합공정이 오존 단독공정 보다 접촉시간별로 geosmin 제거율이 월등히 증가하였다. 오존과 과산화수소 투입농도에 따른 여과수 중의 geosmin과 2-MIB의 제거특성 평가에서 2-MIB 보다 geosmin이 오존 및 오존/과산화수소 공정에서 제거가 용이한 것으로 나타났다. 원수 및 여과수에 함유된 geosmin과 여과수에 함유된 2-MIB에 대해 오존 주입농도 0.5~2.0 mg/L 범위에서 오존과 과산화수소 주입비율(H₂O₂/O₃)에 따른 각각의 반응 속도상수 *k*의 변화를 조사한 결과, 오존 및 오존과 과산화수소의 주입비율이 증가할수록 반응 속도상수 *k*가 급격히 증가하였으며, 오존과 과산화수소의 주입비율이 어느 한계 이상에 도달하면 반응 속도상수 *k*는 더 이상 증가하지 않는 것으로 나타났다. 따라서 오존 주입농도 0.5~2.0 mg/L 범위에서 오존 대비 과산화수소의 적정 주입비율(H₂O₂/O₃) 1~2 사이인 것으로 나타났다. 급속 모래여과 처리수에서 보다는 오존과 OH 라디칼 소비물질이 많이 존재하는 원수에서의 반응속도 상수가 더 낮은 것으로 나타났다. 오존 주입농도별로 과산화수소 주입농도에 대한 급속 모래여과 처리수중의 geosmin이 제거되는 반감기를 조사한 결과, 오존과 과산화수소 주입농도가 증가할수록 geosmin의 반감기는 급격히 줄어들었으며, 오존만 2 mg/L 주입하여 geosmin을 산화시킨 경우보다 오존 2 mg/L과 과산화수소 10 mg/L를 함께 주입한 경우 반감기가 38.9분에서 4.6분으로 8.5배 정도 감소되는 것으로 나타났다.

주제어 : 이취미 물질, 지오즈민, 2-MIB, 오존/과산화수소, 오존, 산화 동력학

1. 서론

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

에는 다양한 이취미 물질들이 함유되어 있지만 민원 발생빈도와 수도물 불신에 영향을 미치는 비중으로 보면 geosmin과 2-methylisoborneol(2-MIB)가 가장 대표적이라 할 수 있다. Geosmin과 2-MIB는 남조류나 방선균의 대사산물로 수도물에서 매우 낮은 농도로 검출된다.^{1,3,4)} 하지만 이들 물질의 역치농도(threshold concentration)는 6~10 ng/L^{5,6)} 정도로 아주 낮아서 수도물에 매우 낮은 농도로 함유되어 있어도 민원을 유발한다.

이들 이취미 물질들은 응집, 침전 및 여과와 같은 재래식

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

Fax: 055-323-4719

정수처리공정에서는 제거능이 아주 낮은 것으로 보고되고 있다.^{1,7,8)} 따라서 새로운 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,⁹⁾ Bruce 등¹⁰⁾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.¹¹⁾

최근에는 난분해성 물질에 대한 산화효율을 높이기 위해 고도 산화공정(advanced oxidation process: AOP)의 일환으로 오존/과산화수소(O₃/H₂O₂, peroxone process)를 병행하여 사용한다.^{12,13)} 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 생성¹⁴⁾하므로 오존 단독공정보다 많은 OH 라디칼을 생성시킬 수 있는 장점이 있으며, 생성된 OH 라디칼은 모든 유기물질들과 아주 빠른 시간 내에 비선택적으로 반응한다고 알려져 있다.¹⁵⁾ 따라서 최근의 연구에서는 O₃/H₂O₂ 공정을 이용한 난분해성 물질 산화 제거 및 생분해능 향상에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다.^{13,16,17)}

본 연구는 낙동강 원수중의 난분해성 물질들을 효과적으로 처리하기 위하여 연구되고 있는 고도 산화공정중 O₃/H₂O₂ 공정을 이용하여 이취미 물질의 산화 제거 정도를 살펴보기 위하여 수행되었다. 본 실험에서는 O₃/H₂O₂ 공정에서 O₃ 및 H₂O₂ 투입농도별 낙동강 원수와 급속 모래여과 처리수 중의 이취미 물질에 대한 산화능을 조사하였으며, 특히 geosmin과 2-MIB에 대한 반응 속도상수 *k*와 반감기 *t*_{1/2}를 구하여 각각의 반응조건에서의 산화효율을 평가하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 이취미 물질 및 시료수 조제

본 실험에 사용된 이취미 물질들은 geosmin(trans-1,10-dimethyl-trans-9-decalol)과 2-MIB(2-methylisoborneol), 2종이며, 순도 99.9% 이상의 표준물질급 시약(Supelco, U.S.A.)을 사용하였다.

시료수 조제는 낙동강 하류 매리지역의 원수와 매리원수를 정수처리하는 pilot-plant의 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.

2.2. 오존/과산화수소 반응실험

실험에 사용된 오존/과산화수소 접촉조의 모식도를 Fig. 1

Table 1. Characteristics of water samples 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

에 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 용해시켰으며, 연결관을 부식 및 오존과의 반응을 고려하여 실리콘관을 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 실험하였으며, 오존은 0.1~20 mg/L 범위로 투입하였으며, 과산화수소의 경우는 0.1~10 mg/L 범위로 투입하여 실험하였다. 시료 채수는 20분간 접촉이 끝난 후 시료 채수구를 통하여 1 L를 채수하여 이취미 물질을 분석하였다. 분석 전에 시료수

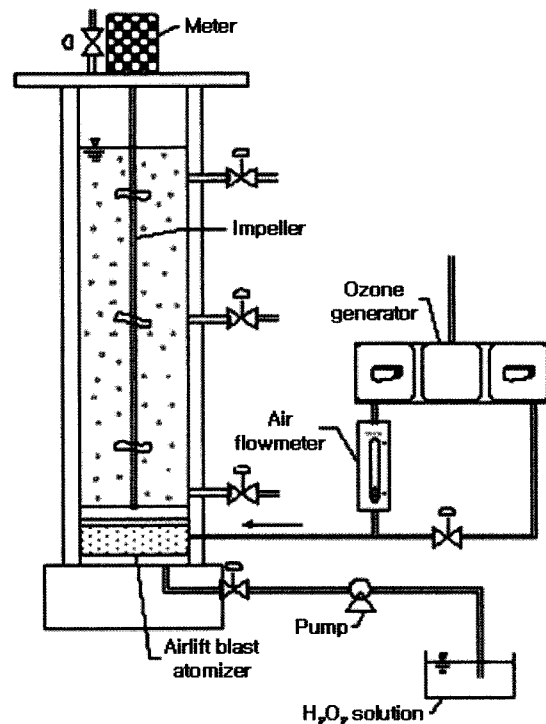


Fig. 1. Schematic diagram of O₃/H₂O₂ contactor.

중의 잔류오존을 제거하기 위해 Na₂S₂O₃(Junsei Chemical, Japan)를 20 mg/L 이하의 농도가 되도록 투입하였으며, 또한 잔존하는 과산화수소의 활성을 방지하기 위해 0.5% catalase(79% protein, Sigma-Aldrich, U.S.A.)를 시료 1 L에 0.5 mL를 주입하여 과산화수소의 활성을 방지하였다.¹³⁾

2.3. 분석방법

Polydimethylsiloxane(PDMS)이 코팅되어 있는 교반막대(Twister™, Gerstel, Germany)에 이취미 물질을 흡착시켜 수중에서 분리하는 교반막대 흡착추출법(stir bar sorptive extraction: SBSE)을 전처리 법으로 사용하였으며,¹⁸⁾ 분석은 GC/MSD로 하였다. 이취미 물질 전처리하는 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℃까지 열을 가하여 5분 동안 이취미 물질을 탈착시켰다. 탈착된 이취미 물질은 GC 도입부(injector)에 설치되어 있는 CIS4 PTV(Gerstel, Germany)에서 액체질소에 의해 -120℃로 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.

3. 결과 및 고찰

3.1. 오존과 과산화수소 주입농도에 따른 geosmin과 2-MIB 제거

낙동강 원수와 급속 모래여과 처리수에 함유된 geosmin에 대한 오존과 오존/과산화수소 공정에서 접촉시간별 제거경향을 Fig. 2에 나타내었다. 급속 모래여과 처리수 중에 함유된 geosmin에 대해 오존 단독공정에서 오존 투입농도별 제거경향을 Fig. 2(a)에 나타내었으며, 오존/과산화수소 공정에서 오존 투입농도별로 과산화수소를 5 mg/L의 농도가 되도록 투입하여 처리한 결과를 Fig. 2(b)에 나타내었으며, 낙동강 원수중에 함유된 geosmin에 대해 오존/과산화수소 공정에서 오존 주입농도별로 과산화수소를 5 mg/L의 농도가 되도록 주입하여 처리한 결과를 Fig. 2(c)에 나타내었다.

Fig. 2(a)와 (b)에서 볼 수 있듯이 오존 단독공정에 비하여 오존과 과산화수소 5 mg/L를 혼합하여 처리한 경우에 접촉시간별로 geosmin 제거율이 월등히 증가하는 것을 알 수 있다. Fig. 2(a)와 (b)에서 5 mg/L의 오존 주입농도에서 오존 단독공정과 오존/과산화수소 공정에서의 geosmin 제거율을 접촉시간 5분, 10분, 15분 및 20분에서 비교하여 보면 오존 단독공정의 경우 제거율이 각각 26%, 37%, 45% 및 47%로 나타났으며, 오존/과산화수소 공정에서는 각각 64%, 82%, 92% 및 99%로 나타나 오존 단독공정에 비하여 오존/과산화수소 공정이 geosmin 산화력 면에서 월등히 높은 것으로 나타났다.

또한, 오존/과산화수소 공정에서 과산화수소를 5 mg/L로 투입하였을 경우 오존 투입농도에 따른 여과수와 원수에 함유된 geosmin 제거경향을 나타낸 Fig. 2(b)와 (c)에서 오존 투입농도를 5 mg/L로 하여 접촉시간 5분, 10분, 15분 및 20분에서 제거율을 비교한 결과, 여과수에서는 각각 64%, 82%, 92% 및 99%의 제거율을 나타내었으며, 반면 원수에서는 각

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℃, Hold 1.6 min,
- 1st rate 20℃ to 100℃, 2nd rate 10℃ to 140℃, 3rd rate 5℃ to 160℃
MSD(5973N, Agilent, U.S.A.)
- SIM mode
- Selected ion: geosmin(111, 112, 125), 2-MIB(95, 108)

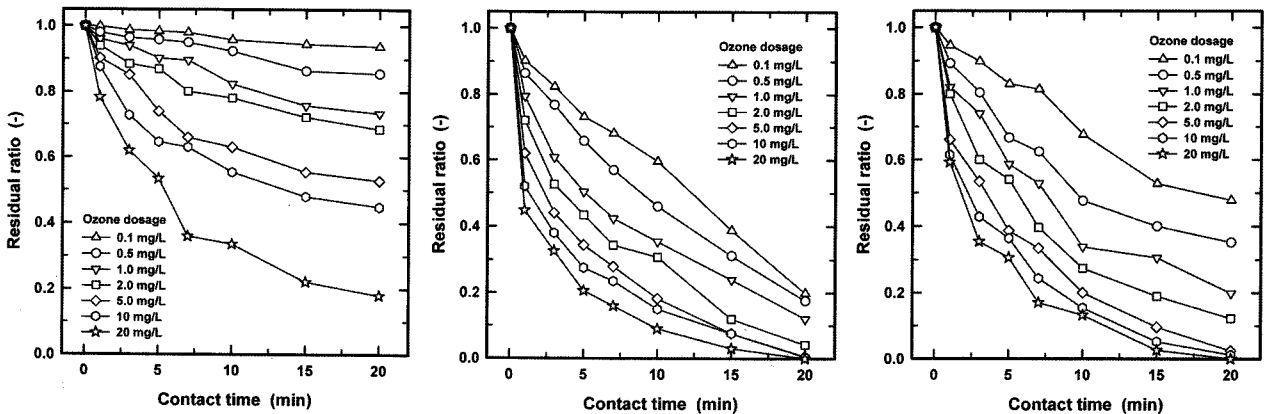


Fig. 2. Effect of O₃ and H₂O₂ concentration on the removal of geosmin in sand filtered water and raw water (initial conc. : 500 ng/L).

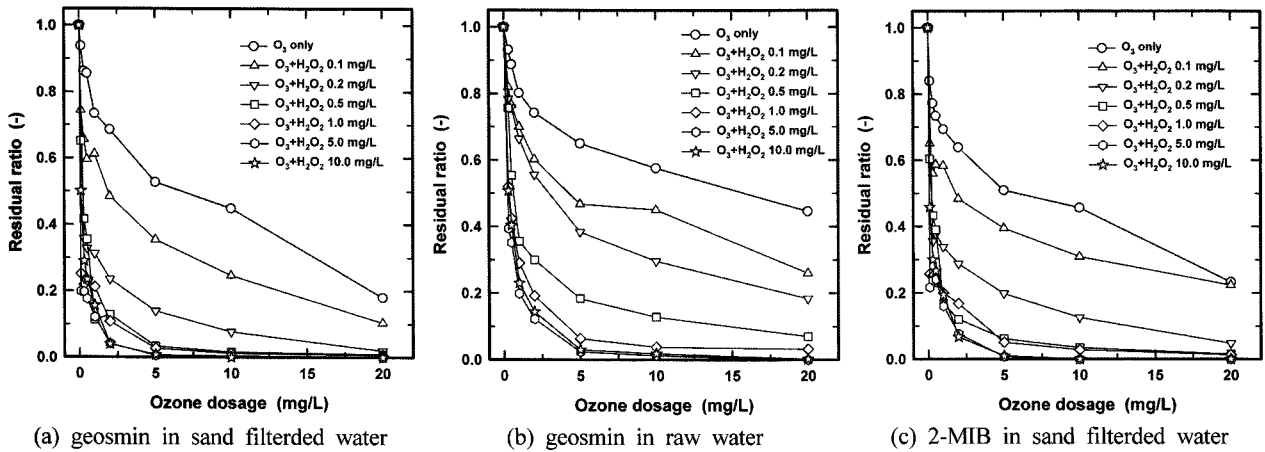


Fig. 3. Variations of residual ratios of geosmin and 2-MIB under various O₃ concentration for fixed H₂O₂ concentrations in sand filtered water and raw water(initial conc. : 500 ng/L).

각 25%, 30%, 33% 및 35%의 제거율을 나타내어 수중에 함유된 산화제 소모물질(ex: NOM and 알칼리도 등)의 함량에 따라 산화효율에 많은 차이를 보였다.

낙동강 원수와 급속 모래여과 처리수에 함유된 geosmin과 2-MIB에 대해 오존과 과산화수소 주입농도에 따른 이들의 제거특성 조사결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)와 (b)에서와 같이 오존 단독공정에서 오존 5 mg/L 주입시 여과수의 경우 47% 정도의 제거율을 나타내었으나, 원수 중에 함유된 geosmin은 35% 정도의 제거율을 나타내어 12% 정도의 제거율 차이를 보였으며, 20 mg/L의 오존을 투입한 경우 여과수와 원수에서의 제거율이 각각 82%와 55%로 나타나 27% 정도의 제거율 차이를 보였다. 또한, 원수 중에 함유된 geosmin 제거를 위해 과산화수소와 오존을 함께 주입한 경우도 과산화수소의 주입농도가 증가할수록 제거율은 상승하지만 여과수의 경우보다 전체적으로 낮은 제거율을 보이고 있다. 이것은 낙동강 원수와 급속 모래여과 처리수 중에 함유된 오존 소비물질(scavenger)과 오존의 산화효율을 저해하는 물질들의 함량 차이에서 기인된 것으로, 오존과 생성된 OH 라디칼이 이취미 물질 산화와 함께 오존 소비물질들의 산화에도 소비되기 때문으로 판단된다. Masten 등¹⁹⁾은 수중의 탄산염(carbonate)과 중탄산염(bicarbonate) 같은 알칼리도 유발물질이 OH 라디칼의 scavenger로 작용한다고 보고하였다. 낙동강 원수와 급속 모래여과 처리수중에 함유된 오존 소비물질들은 수중의 유기탄소 성분(DOC)들과 알칼리도 유발물질들로서 낙동강 원수와 모래여과 처리수 중의 이들 농도는 Table 1에서 볼 수 있듯이 모래여과 처리수에 비해 원수가 2배 정도로 높게 나타났다.

또한, Fig. 3(a)와 (c)에 나타난 오존과 과산화수소 주입농도에 따른 여과수 중의 geosmin과 2-MIB의 제거특성을 살펴보면 2-MIB 보다 geosmin이 오존 및 오존/과산화수소 공정에서 제거가 용이한 것으로 나타나고 있다. 이처럼 오존 및 오존/과산화수소 공정에서 2-MIB와 geosmin의 산화 제거율이 다르게 나타나는 이유는 이들 물질들의 화학적인 구조 차이에서 기인된 것으로 Ho 등의 연구²⁰⁾에서도 geosmin

과 2-MIB의 오존 산화시 이들 물질들의 화학적인 구조 차이에 따라 산화효율의 차이가 발생하며 이를 입체 장애효과(steric hindrance)라고 보고하였다.

급속 모래여과 처리수와 원수에 함유된 geosmin과 2-MIB에 대하여 0.5, 1.0 및 2.0 mg/L의 오존 주입농도에서 과산화수소의 주입농도별로 산화 처리 후의 geosmin과 2-MIB 잔존율을 Fig. 4에 나타내었다. 전체적으로 오존과 과산화수소 주입에 따른 geosmin과 2-MIB의 제거경향은 거의 유사하게 나타나고 있다. 오존/과산화수소 공정의 경우는 오존 단독공정 보다 전체적으로 높은 제거율을 보이고 있으며, 과산화수소 투입농도가 증가할수록 제거율은 증가하는 것으로 나타났다. 또한 원수에 함유된 geosmin의 산화 제거에서는 여과수의 경우보다 전체적으로 낮은 제거율을 보이고 있으며, 과산화수소의 주입농도가 높아질수록 제거율은 증가하는 경향을 나타내었다.

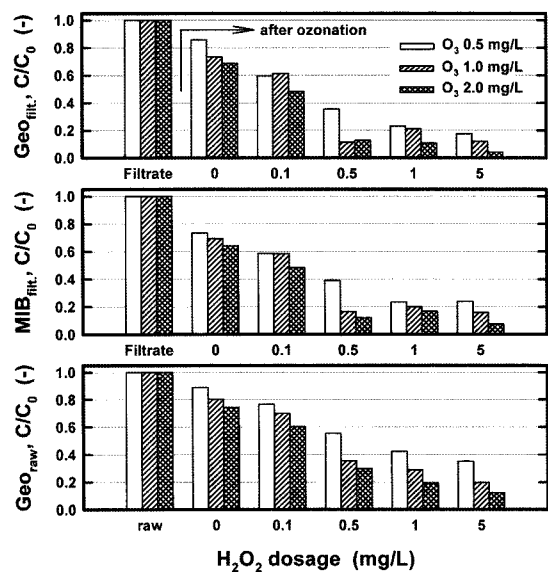


Fig. 4. Effect of O₃ concentration on the removal of geosmin and 2-MIB under H₂O₂ concentration in the sand filtered water and raw water.

3.2. Geosmin과 2-MIB의 산화 동력학 평가

손 등의 연구²¹⁾에 의하면 Fig. 5와 같이 속도 모델식에서 $\ln(C/C_0)$ vs. time이 직선식으로 나타날 경우 Pseudo-first order rate로 표현 가능하다고 보고한 바 있다. 따라서 본 연구의 실험결과에서 구한 제거효율을 이용하여 각 반응에서의 반응 속도상수를 식 (1)로 구하였다.

$$C/C_0 = \exp(-k \cdot t) \quad (1)$$

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 (1)을 이용하여 여러 실험조건에서 나온 결과를 회귀 분석하여 속도상수 k 를 구하였다.

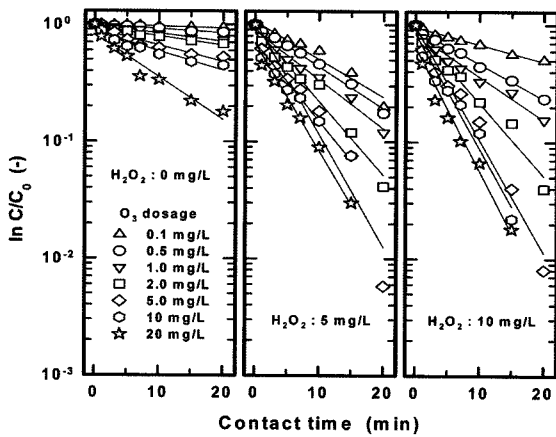


Fig. 5. Pseudo-first order reaction plot of geosmin for various ozone and hydrogen peroxide dosage in sand filtered water.

식 (1)을 이용하여 원수와 여과수에 함유된 geosmin과 여과수에 함유된 2-MIB에 대해 오존 투입농도 0.5~2.0 mg/L에서 오존과 과산화수소 주입비율(H_2O_2/O_3)에 따른 각각의 반응 속도상수 k 를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a)~(c)에서 볼 수 있듯이 오존 주입량과 오존대비 과산화수소의 주입비율이 증가할수록 반응 속도상수 k 가 급격히 증가하는 것을 알 수 있으며, 오존과 과산화수소의 비율이 어느 한계 이상에 도달하면 반응 속도상수 k 는 더 이상 증가하지 않는 것으로 나타나고 있다. 오존 주입농도 0.5~2.0 mg/L에서 과산화수소와 오존 비율(H_2O_2/O_3)의 한계점은 1~2 사이인 것으로 나타났다. 따라서 H_2O_2/O_3 이 2 이하의 범위에서는 H_2O_2/O_3 의 비율이 증가할수록 반응속도 상수도 증가하였으며, 급속 모래여과 처리수에서 보다는 오존과 OH 라디칼 소비물질이 많이 존재하는 원수에서의 반응속도 상수가 더 낮은 것으로 나타났다.

일정한 오존과 과산화수소 투입비율에서의 geosmin과 2-MIB에 대한 반응 속도상수를 구하기 위해 Fig. 6(a)~(c)에 나타나 각각의 점들을 회귀분석하여 나온 수식을 Table 3에 나타내었으며, Table 3에 나타낸 수식을 이용하여 오존과 과산화수소 투입비율을 0.25~2.0까지 대입하여 각각의 반응 조건에서의 반응 속도상수 k 를 계산한 것을 Fig. 7에 나타내었다.

각각의 반응조건에 따른 geosmin과 2-MIB의 50% 제거시점인 반감기 $t_{1/2}$ 를 식 (2)로 구하였으며, Table 4에 오존 투입농도별로 과산화수소 투입농도에 대한 geosmin과 2-MIB의 반감기($t_{1/2}$)를 나타내었다.

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

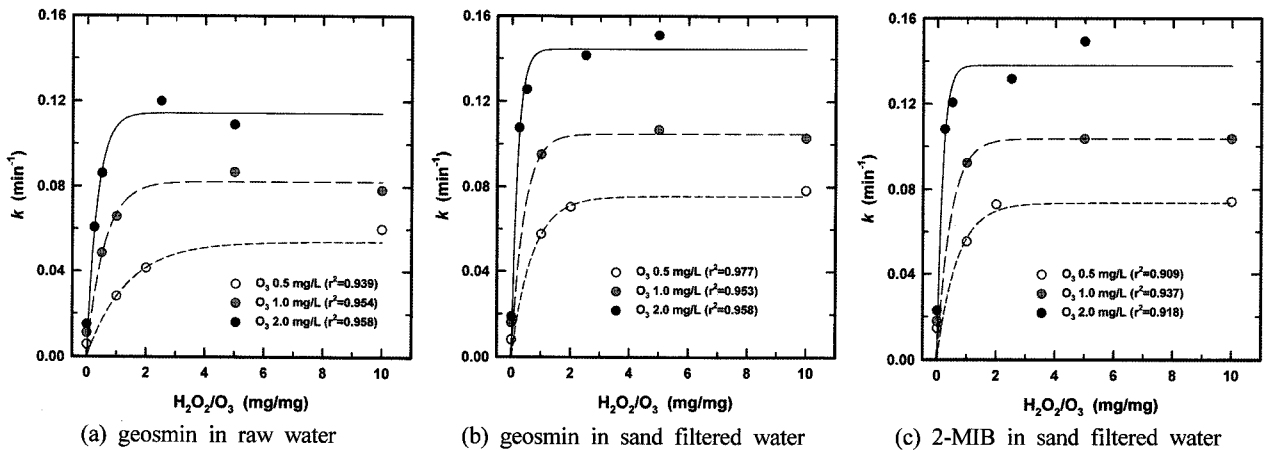


Fig. 6. Variations of removal rate constants(k) according to various ratios of H_2O_2 to O_3 .

Table 3. Regressed equations for removal rate constants(k) according to H_2O_2/O_3 in the range of O_3 concentration(0.5~2 mg/L)

O_3 concentration	Geosmin		2-MIB
	sand filtered water	raw water	sand filtered water
0.5	$y = 0.0756(1 - \exp(-1.4197x))$	$y = 0.0539(1 - \exp(-0.7373x))$	$y = 0.0736(1 - \exp(-1.4769x))$
1.0	$y = 0.1047(1 - \exp(-2.3925x))$	$y = 0.0824(1 - \exp(-1.7014x))$	$y = 0.1036(1 - \exp(-2.2214x))$
2.0	$y = 0.1445(1 - \exp(-5.0256x))$	$y = 0.1143(1 - \exp(-2.9211x))$	$y = 0.1379(1 - \exp(-5.5768x))$

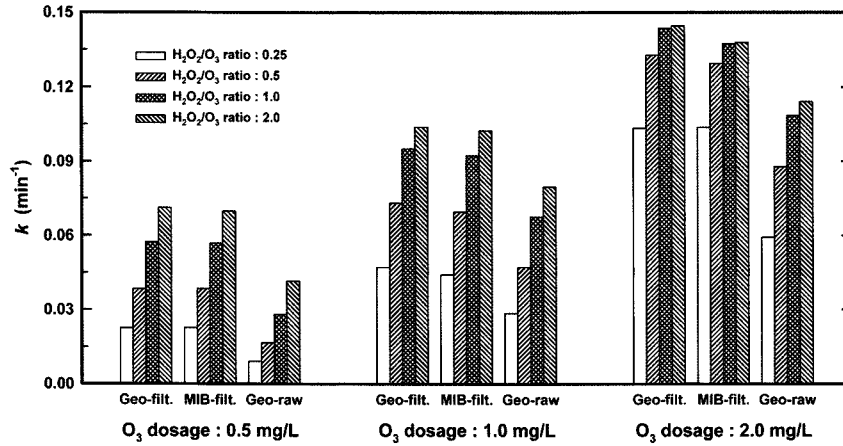


Fig. 7. Calculated kinetic constant, *k* versus various experimental conditions.

오존 주입농도별로 과산화수소 주입농도에 대한 급속 모래여과 처리수중의 geosmin이 제거되는 반감기를 나타낸 Table 4(a)와 원수중의 geosmin이 제거되는 반감기를 나타낸 Table 4(b)를 비교해보면 산화제인 오존과 과산화수소 투입량이 같을 때 서로 반감기에 상당한 차이를 보이는 것을 알 수 있다. 이것은 앞서서도 언급하였듯이 원수중에 함유된 오존과 OH 라디칼 소모성 물질들에 의해 나타나는 결과로 판단된다. 또한, 오존 농도와 과산화수소 투입농도가 증가할수록 geosmin의 반감기는 급격히 줄어드는 것을 알 수 있으며, 오존만 2 mg/L 투입하여 geosmin을 산화시킨 경우보다 오존 2 mg/L와 과산화수소 10 mg/L를 함께 투입한 경우가 반감기가 38.9분에서 4.6분으로 8.5배 정도 감소되는 것으로 나타났다.

Table 4. *t*_{1/2} values for various experimental conditions

(a) geosmin in sand filtered water

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

(b) geosmin in raw water

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

4. 결론

낙동강 원수와 급속 모래여과 처리수에 함유된 geosmin에 대한 오존과 오존/과산화수소 공정에서 접촉시간별 제거 경향을 조사한 결과, 오존 단독공정에 비하여 오존/과산화수소 혼합공정에서 접촉시간별로 geosmin 제거율이 월등히 증가하였다. 오존과 과산화수소 주입농도에 따른 여과수 중의 geosmin과 2-MIB의 제거특성 평가에서 2-MIB 보다 geosmin이 오존 및 오존/과산화수소 공정에서 제거가 용이한 것으로 나타났다.

원수와 여과수에 함유된 geosmin과 여과수에 함유된 2-MIB에 대해 오존 투입농도 0.5~2.0 mg/L에서 오존과 과산화수소 주입비율(H₂O₂/O₃)에 따른 각각의 반응 속도상수 *k*의 변화를 조사한 결과, 오존 주입량 및 오존과 과산화수소의 비율이 증가할수록 반응 속도상수 *k*가 급격히 커졌으며, 오존과 과산화수소의 비율이 어느 한계 이상에 도달하면 반응 속도상수 *k*는 더 이상 증가하지 않는 것으로 나타났다. 오존 주입농도 0.5~2.0 mg/L에서 과산화수소와 오존 비율(H₂O₂/O₃)의 한계점은 1.0~2.0 사이인 것으로 나타났다. 급속 모래여과 처리수에서 보다는 오존과 OH 라디칼 소비물질이 많이 존재하는 원수에서의 반응속도 상수가 더 낮은 것으로 나타났다.

오존 주입농도별로 과산화수소 주입농도에 대한 급속 모래여과 처리수중의 geosmin이 제거되는 반감기를 조사한 결과, 오존 농도와 과산화수소 주입농도가 증가할수록 geosmin의 반감기는 급격히 줄어들었으며, 오존만 2 mg/L 주입하여 geosmin을 산화시킨 경우보다 오존 2 mg/L와 과산화수소 10 mg/L를 함께 주입한 경우가 반감기가 38.9분에서 4.6분으로 8.5배 정도 감소되는 것으로 나타났다.

참고문헌

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. Examin.*, **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. 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).
10. 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).
11. 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).
12. Balçoğlu Akmeahmet, I. and Ötker, M., "Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes," *Chemosphere*, **50**, 85~95(2003).
13. 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).
14. 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).
15. Gulyas, H., von Bismarck, R., Hemmerling, L., "Treatment of industrial wastewaters with ozone/hydrogen peroxide," *Water Sci. Technol.*, **32**(7), 127~134(1995).
16. 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).
17. 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).
18. 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).
19. Masten, S. J., Galbraith, M. J., and Davies, S. H., "Oxidation of trichlorobenzene using advanced oxidation processes," *Ozone Sci. Eng.*, **18**, 535~548(1996).
20. 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).
21. 손희중, "회전 드럼형 광촉매 산화장치를 이용한 비스페놀-A 제거," *한국화학공학회지*, **39**(4), 493~500(2001).