

## 분말 활성탄에 의한 먹는 물 내의 이취미 물질 제거

채아나\* · 신재원\*\* · 조강우\*\*\* · 이병찬\*\*\*\* · 송경근\*\*\*\*\*

Chae, A Na\*, Shin, Jae Won\*\*, Cho, Kang Woo\*\*\*, Lee, Byung Chan\*\*\*\*, Song, Kyung Guen\*\*\*\*\*

## Removal of Geosmin and 2-methylisoborneol in Drinking Water by Powdered Activated Carbon

### ABSTRACT

Geosmin and 2-methylisoborneol (2-MIB) produced by cyanobacteria during algal blooming in surface water are the major taste-and-odor-causing compounds in drinking water and need to be removed. Activated carbon is often used in treatment plants for the mitigation of odor problem. However, there is a lack of information on the effect of pore size distribution and particle size of activated carbon for adsorption of both odor compounds. Therefore, we studied the effect of pore size distribution and particle size of activated carbon on the adsorption of geosmin and 2-MIB. When comparing the adsorption of geosmin and 2-MIB between activated carbon fiber (ACF), powdered activated carbon (PAC) and granular activated carbon (GAC), the order of removal efficiency was PAC > ACF > GAC. As a result of comparing PACs with various pore distribution characteristics, well-developed micropores on activated carbon were found to be favorable for adsorption of geosmin and 2-MIB. For particle size, smaller was more effective for adsorption of geosmin and 2-MIB.

**Key words :** Geosmin, 2-methylisoborneol (2-MIB), Powdered Activated Carbon (PAC), Adsorbents, Water Treatment

### 초 록

녹조현상 발생시 남조류에 의하여 발생하는 이취미 물질인 Geosmin과 2-methylisoborneol(2-MIB)는 수돗물에 냄새를 유발하는 원인 물질로서 제거가 필요하다. 일반적으로 정수장에서는 이취미 물질의 제거를 위하여 활성탄을 사용하고 있으나 활성탄의 기공 분포와 활성탄의 입자 크기가 이취미 물질 흡착에 미치는 영향에 대한 정보는 부족하다. 따라서, 본 연구에서는 다양한 활성탄의 기공분포와 활성탄의 입자 크기가 이취미 물질 흡착에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다. 분말활성탄(PAC), 입상활성탄(GAC), 활성탄소섬유(ACF)의 이취미 물질 흡착을 비교한 결과, PAC > ACF > GAC 순서로 이취미물질 흡착제거효율이 높았다. 다양한 기공분포 특성을 갖는 분말활성탄들을 비교한 결과, 미세기공이 잘 발달된 경우가 Geosmin과 2-MIB의 흡착에 유리한 것으로 나타났으며, 입자 크기의 경우에는 작을수록 Geosmin과 2-MIB의 흡착에 보다 효과적이었다.

**검색어 :** Geosmin, 2-methylisoborneol (2-MIB), 분말활성탄, 흡착제, 정수처리

\* 정회원 · 한국과학기술연구원 연구원, 공학석사 (KIST, Korea Institute of Science and Technology · star6003@nate.com)

\*\* 한국과학기술연구원 박사과정, 박사수료 (KIST, Korea Institute of Science and Technology · hyehj0@hanmail.net)

\*\*\* 포항공과대학교 환경공학부 조교수, 공학박사 (Pohang University of Science and Technology · kwcho1982@postech.ac.kr)

\*\*\*\* 종신회원 · 순천제일대학교 토목조경과 교수, 공학박사 (Suncheon Jeil College · bcleee@suncheon.ac.kr)

\*\*\*\*\* 정회원 · 교신저자 · 한국과학기술연구원 책임연구원, 공학박사

(Corresponding Author · KIST, Korea Institute of Science and Technology · kgsong@kist.re.kr)

Received December 8, 2016/ revised February 2, 2017/ accepted March 3, 2017

## 1. 서론

저수지, 하천 내에 질소와 인 등의 영양 염류의 과도한 유입으로 인하여 일어나는 부영양화 및 그에 따라 유발되는 녹조 현상은 수생태계 및 수질에 부정적 영향을 준다. 최근에는 기후변화에 따른 녹조현상의 발생 빈도가 증가함에 따라 상수원 내 조류 기인 독소 물질 및 이취미 유발 물질이 고농도화 됨으로써 경제적, 사회적으로 커다란 문제를 야기하고 있다(Srivastava et al., 2015). 특히 상수원을 비롯한 호소 등에서 녹조현상 발생시 *Microcystis*, *Anabaena*, *Oscillatoria* 등의 남조류가 주요 우점종으로 발견되고 있으며(McGuire, 1983; Jüttner and Watson, 2007), 이러한 남조류 중 일부는 microcystin 등의 간장독 또는 anatoxin 등의 신경독 물질을 생산하여 보건상의 문제를 일으킨다. 또한 이들 남조류의 경우 이취미를 유발하는 Geosmin, 2-methylisoborneol (2-MIB)를 합성한다. Geosmin은 남조류의 일종인 *Anabaena*의 대사 과정에서 발생되는데, 수돗물에 흙내를 유발하는 원인 물질이며 2-MIB 또한 흙내, 곰팡내 등을 야기한다. 이들 물질의 먹는 물 수질 기준은 20 ng/L이며, 사람이 감지 가능한 농도는 5 ng/L로써 인체에 대한 위해성은 없지만 일반적인 정수 처리 과정에서 냄새가 발생되고 제거 또한 잘 되지 않기 때문에 수돗물에 냄새를 유발하는 원인 물질이 된다(Srinivasan and Sorial, 2009; 2011). 이러한 이취미 물질의 제어를 위해서는 분말활성탄(PAC : Powered activated carbon) 또는 입상활성탄(GAC : Granular activated carbon)을 이용하여 이취미 물질을 흡착 제거하는 것이 가장 일반적이며, 오존 등을 이용한 고도산화공정을 통하여 이취미 물질 제거도 가능하다(Srinivasan and Sorial, 2011; Antonopoulou et al., 2014; Cooke et al., 2001; Ho and Newcombe, 2005). 조류에 의한 이취미 물질은 입상활성탄 공정으로 제거 가능하지만 단독 보다는 오존산화와 동시 진행 시에 효율이 더 좋은 것으로 보고되고 있다(Yuan et al., 2013). 이러한 오존과 입상활성탄을 이용하는 고도정수처리 시설이 국내 정수장에도 일부 도입되었으나, 전체 정수장의 24%에 불과하다. 따라서 고도정수시설을 갖추지 못한 일반정수장의 경우는 일반적으로 분말활성탄을 사용하여 이취미 물질을 제거하고 있다. 이처럼 분말활성탄은 전세계적으로 이취미 제어를 위하여 가장 많이 사용되고 있으며, 가장 효과적인 것으로 보고되고 있다(Srinivasan and Sorial, 2011). 이취미 물질의 제어를 위한 분말활성탄의 성공적인 적용을 위해서는 분말활성탄의 다양한 특성들이 이취미 물질의 흡착에 미치는 영향을 살펴보는 것이 매우 중요하다. 이러한 분말활성탄의 특성들 중에서 기공분포와 입자크기는 이취미 물질 흡착에 있어서 중요한 인자임에도 불구하고 이취미 물질 흡착에 미치는 영향과 관련된 정보는 부족하다.

따라서 본 연구에서는 정수처리에서 분말활성탄에 의한 조류

기인 이취미 물질의 흡착제거에 있어서 분말활성탄의 특성, 즉 분말활성탄의 기공 분포와 입자 크기가 이취미 물질의 흡착에 미치는 영향을 살펴보고자 한다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1 실험재료

본 실험에서 사용된 활성탄은 기공분포 특성이 다른 분말활성탄, 입상활성탄, 활성탄소섬유를 대상으로 비교실험을 수행하였으며, 분말활성탄의 경우는 국내에서 정수용으로 사용되는 분말활성탄 중 기공 분포 특성이 다른 4종의 분말활성탄을 대상으로 비교하였다. 분말활성탄 PAC-1은 비교실험을 위하여 국내 정수장에서 가장 일반적으로 사용되는 국산 분말활성탄으로 선정하였으며, 나머지 PAC-2, 3, 4는 다양한 기공 분포 특성을 갖는 분말활성탄을 선정하여 상호 비교실험을 진행하였다. PAC-1은 야자계, PAC-2, 3, 4는 목탄계의 분말활성탄이다.

또한 분말활성탄의 입자 크기가 이취미 물질 흡착에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 PAC-2를 대상으로 분말활성탄 제조사의 협조를 받아 Corse (>35  $\mu\text{m}$ ), Medium (15~35  $\mu\text{m}$ ), Fine (<15  $\mu\text{m}$ )으로 입자크기를 달리한 3가지 종류를 제조하여 상호 비교실험을 진행하였다.

각 분말활성탄은 200 mg을 10 mL의 증류수에 희석하여 20,000 ppm의 고농축 stock solution으로 제조한 후 흡착 실험에 사용하였고, 실험에 사용한 Geosmin과 2-MIB stock solution (100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , Sigma-Aldrich Co., USA)은 3단계를 거쳐 methanol에 희석하여 100  $\mu\text{g}/\text{L}$  stock solution을 만든 후 사용하였다.

본 연구에 사용된 원수는 낙동강 상수원수로써 대구 매곡 정수장의 착수정에서 취수한 것으로 수질은 탁도 2 NTU, 부유고형물 4 mg/L, 총유기탄소 3 mg/L, 총질소 1.9 mg/L, 총인 0.5 mg/L이었다.

### 2.2 흡착 실험

본 연구에서는 분말활성탄의 이취미 물질 흡착 특성을 평가하기 위하여 회분식 흡착 실험을 수행하였다. 이취미 물질(Geosmin, 2-MIB)의 초기 농도는 100 ng/L로 설정하였는데, 이는 문헌과 실제 모니터링한 측정값을 바탕으로 국내의 수계에서 녹조 대량 발생시 평균적으로 관측되는 최대 농도 값에 근사한 값으로 결정하였다(Kim et al., 2014).

실험에 사용된 원수는 정수장 원수에 이취미 물질을 spiking하여 제조하였으며 휘발 특성이 있는 이취미 물질을 밀봉하기 위하여 serum bottle에 가득 채우고 분말활성탄을 20 mg/L 농도로 주입하여 흡착 실험을 진행하였다.

흡착 반응을 거친 후 샘플 용액은 0.2  $\mu\text{m}$  membrane filter로

여과 하여 serum bottle에 가득 채워 head-space를 없앤 후 밀봉하여 냉장 보관 후 GC-MS를 이용하여 분석하였다(Matsui et al., 2015).

### 2.3 활성탄 비표면적 및 기공크기 분포 분석

각 분말활성탄의 비표면적과 기공크기 분포를 분석하기 위해 가장 널리 활용되는 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 측정 방법을 수행하였다. 본 실험은 시료의 전처리 후 질소 가스의 흡착제 표면에서 흡착 및 탈착량을 측정하여 그 결과를 BET 식을 이용하여 각 흡착제의 비표면적을 계산하는 방법으로 측정하였다.

### 2.4 이취미 물질 분석

Geosmin과 2-MIB의 분석은 헤드스페이스고체상 미량 추출법(HS-SPME) GC-MS 분석방법을 이용하였다. 헤드스페이스고체상 미량 추출법(Headspace-SPME)은 fiber를 이용하여 분석 대상 물질을 선택적으로 흡착 시킨 후 분석하는 방법으로써 휘발성 유기화합물질의 미량 분석에 주로 이용되는 방법이다. 따라서 본 연구에서는 시료 사용량이 적고 검출 농도의 한계가 가장 낮아 최근에 널리 사용되는 SPME 추출법을 이용하여 시료의 전처리 후 GC/MS (Agilent, USA)를 이용하여 분석을 진행하였다.

### 2.5 LC-OCD

자연 유기물질(NOM, Natural Organic Matter)의 분자량에 따른 분포를 알아보기 위하여 Liquid chromatography-organic carbon detector (LC-OCD)를 이용하였다. LC-OCD (COD-LABOR, Karlsruhe, Germany)에 size exclusion column (HW-55S, GROM Analytic + HPLC GmbH, Germany)를 연결하여 자연유기물을 분획하여 유기탄소검출기를 이용하여 분석하였다. 본 기기는 추가적인 과정 없이 1 mL의 시료를 Auto-sampler를 통해 주입하고, 샘플은 머무름 시간에 따라 Bio-polymers ( $\geq 80$ -4 kDa), Humic substances, Building blocks, Low molecular weight (LMW) acids (10-0.7 KDa), 그리고 Neutrals (3-0.5 KDa)의 순서로 분자량별로 분리되어 정량 된다. 이동상 용액으로는  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (1.5 g/L)를 포함하는 버퍼를 사용하였고, 무기 탄소를 제거하기 위하여 Phosphoric acid 용액( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  0.5 g/L,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) 4 mL/L)을 함께 사용하였다.

## 2.6 FEEM

Fluorescence Excitation Emission Matrix (FEEM) 자연 유기 물질의 형광을 검출하는 것으로 유기물에 대한 정성적 분석이 가능한 분석법으로 흡착에 의한 자연유기물의 특성변화를 분석하고자 이용하였다. 분석 단위는 AU (Arbitrary unit)로서, 유기물 농도로 인한 최대 분석 강도(1,000 AU)가 넘지 않도록 희석 한 후 분석하였다. 분석은 시료를 quartz cuvette (Hellma, USA)에 담은 뒤, Arc lamp를 광원으로 하는 RF-5301 spectrofluorometer (Shimadzu, Japan)를 사용하여 형광 발광을 스캔 및 측정하였다. FEEM의 Excitation wavelength는 10 nm slit마다 나누어서 220~400 nm의 범위로 스캔 하였고, Emission wavelength는 1 nm마다 280~600 nm로 스캔 하였다.

## 3. 결과 및 토의

### 3.1 다양한 활성탄의 비교

본 연구에서는 녹조 유발 이취미 물질인 Geosmin, 2-MIB의 제거에 있어서 활성탄의 기공분포의 영향을 살펴보기 위하여 기공 분포 특성이 다른 분말활성탄(PAC), 입상활성탄(GAC), 활성탄소 섬유(ACF)를 대상으로 Geosmin, 2-MIB의 흡착실험을 진행하였다. 활성탄에서 이취미 물질의 흡착에 직접적으로 영향을 미치는 것은 2 nm 이하 크기의 미세기공인 것으로 알려져 있는데, 활성탄의 경우 미세기공뿐만 아니라 흡착시 흡착제의 전달 역할을 하는 2-50 nm 크기의 메조기공과 50 nm 이상의 거대기공이 다양하게 발달된 가지형 공극 구조(branched pore structure)를 가지고 있다 (Gregg and Sing, 1988). 이와 달리 활성탄소섬유(ACF)는 미세기공이 표면에 균일하게 분포된 공극 구조를 가지고 있다. 활성탄소섬유는 탄소섬유를 탄화, 활성화 처리하여 섬유표면에 미세기공을 형성시켜 제조하는 것으로 우수한 표면특성과 높은 흡착능 및 흡착 대상물질의 기공크기에 효과적인 좁은 기공분포를 갖고 있어 미세기공 크기와 비슷한 크기의 흡착대상물질 만을 선택적으로 흡착이 가능한 선택흡착성 등의 장점으로 최근 많은 관심을 받고 있는 흡착제이다(Lu and Serial, 2004). Fig. 1의 SEM 이미지를 보면, 활성탄소섬유는 표면에 일정한 기공크기의 미세기공이 잘 발달되어 있으며, 분말활성탄은 미세기공과 중간크기의 메조기공

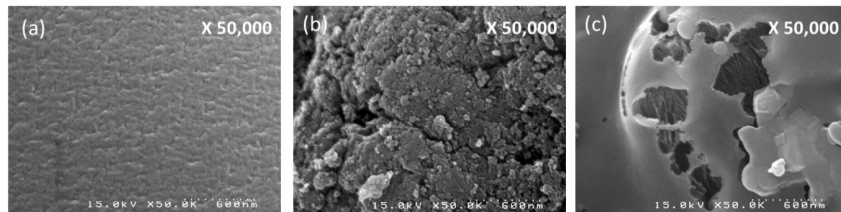


Fig. 1. Scanning Electron Microscopy Images of (a) ACF, (b) PAC and (c) GAC

이 넓게 분포하는 것을 볼 수 있고, 입상활성탄은 거대기공이 표면에 분포하며 거대기공 안쪽으로 미세기공과 중간크기의 메조기공이 분포하고 있는 것으로 각 활성탄의 기공분포 특성이 매우 다를 수 있다.

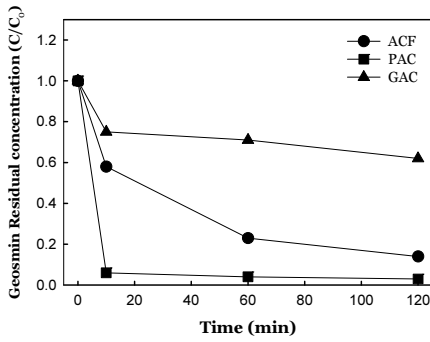
Geosmin과 2-MIB에 대한 흡착제거효율은 Fig. 2에서 보듯이 분말활성탄이 가장 높으며 활성탄소섬유, 입상활성탄 순으로 높게 나타나고 있다. 이는 흡착제의 표면특성과 함께 확산속도에 기인하는 것으로 판단된다. Table 1에서 보듯이 흡착표면적 비표면적 (BET)은 분말활성탄이나 입상활성탄이 1,000 m<sup>2</sup>/g 이상의 비표면적 값을 갖는데 비하여 활성탄소섬유의 경우는 훨씬 작은 값인 549 m<sup>2</sup>/g을 갖는 것으로 나타났으며, 총 기공용적의 경우에도 분말활성탄과 입상활성탄이 각각 0.603 cm<sup>3</sup>/g 및 0.309 cm<sup>3</sup>/g으로 0.181 cm<sup>3</sup>/g인 활성탄소섬유에 비하여 월등히 큰 값을 갖는 것으로 나타났다. 반면에 평균 기공크기는 분말활성탄의 경우 3.94 nm로 2.71 nm 및 2.45 nm인 활성탄소섬유나 입상활성탄에 비하여

평균 기공크기는 다소 큰 것으로 분석되었다.

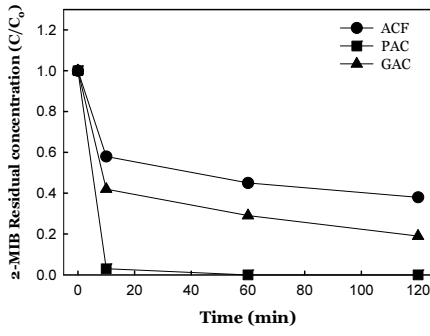
이러한 결과를 바탕으로 볼 때 분말활성탄의 Geosmin과 2-MIB에 대한 흡착제거효율이 가장 높았던 것은 분말활성탄이 활성탄소섬유나 입상활성탄에 비하여 총 기공용적이 가장 크며 비표면적도 1,000 m<sup>2</sup>/g 이상의 큰 값을 갖고 있어 상대적으로 흡착이 가능한 면적 자체가 분말활성탄이 다른 흡착제에 비하여 크며, 분말형태를 띠고 있어 단위중량당 훨씬 넓은 표면적을 가지고 있으며, 그에 더해 분말활성탄의 입자의 직경이 15~35 μm로 수 mm에 이르는 입상활성탄에 비하여 상대적으로 입자의 직경이 훨씬 작아 흡착 대상물질의 기공 내로의 확산거리가 짧아짐에 따라 빠르게 흡착이 진행되어 흡착제거효율이 가장 높았던 것으로 판단된다.

반면에 활성탄소섬유의 경우는 입상활성탄과 비교하여 평균 기공크기는 거의 비슷하지만, 비표면적과 총 기공용적이 1/2에 불과함에도 불구하고 활성탄소섬유의 흡착제거효율이 더 우수한 것으로 나타나고 있다. 이는 입상활성탄과 활성탄소섬유의 등온흡착 비교결과, 입상활성탄이 활성탄소섬유에 비하여 Geosmin과 2-MIB에 대한 흡착능이 현저히 떨어진다는 Srinivasan et al. (2008)의 실험결과와도 일치하는 것으로서, 활성탄소섬유의 경우 흡착에 직접 영향을 미치는 흡착표면이 상대적으로 적음에도 불구하고 표면에 균일하게 분포하는 미세기공이 흡착에 매우 효율적임을 보여주는 것으로 활성탄소섬유의 활용가능성이 매우 높음을 보여준다.

이취미 물질인 Geosmin과 2-MIB의 흡착제거에 있어서 현장에서 신속한 대응을 위해서는 큰 비표면적을 갖고 있으며 흡착속도가 빠른 분말활성탄을 적용하는 것이 가장 효율적인 방법으로 판단되며, 장기적으로 흡착탑의 형태로 적용하는 경우에는 입상활성탄이나 활성탄소섬유가 적용가능할 것으로 보이며, 특히 흡착대상물질의 크기와 비슷한 미세기공이 표면에 분포하고 있어 흡착특성이 우수한 활성탄소섬유는 입상활성탄을 대체하는 대안으로서 가능성이 있을 것으로 판단된다.



(a) Geosmin



(b) 2-MIB

Fig. 2. Removal Efficiencies by Various Activated Carbon Adsorbents

Table 1. Characteristics of Various Activated Carbon Adsorbents

Adsorbents	BET (m <sup>2</sup> /g)	Total pore volume (at desorption) (cm <sup>3</sup> /g)	Average pore size (at desorption) (nm)
ACF	549	0.160	2.711
PAC	1,328	0.603	3.940
GAC	1,852	0.309	2.450

### 3.2 분말활성탄 기공 분포의 영향

본 절에서는 녹조 유발 이취미 물질인 Geosmin, 2-MIB의 흡착제거효율이 가장 높았던 분말활성탄을 대상으로 기공 분포의 변화가 Geosmin, 2-MIB의 흡착에 미치는 영향을 살펴보았다. 이를 위하여 국내 정수장에서 가장 많이 사용되는 야자계의 분말활성탄 (PAC-1)과 함께 다양한 기공 분포를 보이는 목탄계의 분말활성탄 (PAC-2, PAC-3, PAC-4)을 대상으로 Geosmin, 2-MIB의 제거효율을 비교 평가 하였다.

Fig. 3에서 보듯이 Geosmin과 2-MIB 모두 국내 사용빈도가 가장 높은 야자계 분말활성탄인 PAC-1에 비하여 다른 기공 분포를 갖는 목탄계 분말활성탄(PAC-2, 3 4)들이 우수한 제거효율을

나타내었다. 이는 활성탄의 원료물질의 차이와 기공분포의 차이에 기인하는 것으로 판단된다. 아자계 활성탄의 경우에는 일반적으로 열적 활성화(thermally activation) 단계를 거치는데 비하여 목탄계 활성탄의 경우는 수산화나트륨(NaOH) 또는 인산(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 등과 같은 탈수보조제(dehydration agent)를 사용하는 화학적 활성화(chemically activation) 단계를 거치는 것으로 알려져 있다(Solum et al., 1995; Torregrosa and Martin-Martinez, 1991). 화학적 활성화에 비하여 열적 활성화 단계를 거치는 경우 낮은 비표면적을 갖게 된다(Hernández-Montoya et al., 2012). 이는 Table 2에서 보듯이 아자계 분말활성탄인 PAC-1의 비표면적이 다른 목탄계 활성탄에 비하여 가장 작은 것에서 확인할 수 있다. 이와 함께 총 기공용적의 경우 목탄계인 PAC-2, 3, 4는 0.603~0.950 cm<sup>3</sup>/g으로 높은 값을 보이는데 비하여 아자계인 PAC-1은 0.129 cm<sup>3</sup>/g으로

큰 차이를 보이고 있어 상대적으로 흡착이 가능한 면적 자체가 적음에 따라 흡착제거효율이 낮은 것으로 판단된다. 또한 기공분포에 있어서도 Fig. 4에서 보듯이 아자계인 PAC-1은 다른 목탄계 분말활성탄에 비하여 기공크기 분포가 주로 좁은 범위의 미세기공이 주로 분포하고 있는 것으로 보이며, 평균기공 크기도 3.78 nm로 가장 작은 값을 보이고 있다. 이는 미세기공과 함께 다소 큰 크기의 기공이 같이 존재하는 목탄계와는 다소 다른 기공크기 분포를 갖는 것으로 보이며, 이러한 원료물질의 차이와 그에 따른 활성화 방법의 차이에 따라 작은 비표면적과 미세기공 중심의 기공분포 특성 차이가 Geosmin과 2-MIB의 흡착제거효율의 저하를 가져온 것으로 판단된다.

목탄계 분말활성탄(PAC-2, 3, 4)의 경우에는 PAC-2가 다른 분말활성탄에 비하여 가장 우수한 제거효율을 보여주었으며, Geosmin은 흡착 접촉 시간 10분만에 잔류 농도 8 ng/L로써 먹는 물 수질 기준(≤20 ng/L)을 만족하였고, 2-MIB는 PAC-1에 비하여 제거율이 40% 앞선 결과를 보였다. 각 분말활성탄의 Geosmin과 2-MIB의 흡착제거효율은 PAC-2 > PAC-3 > PAC-4의 순서로 우수하였으며, 이는 Table 2에서 볼 수 있듯이 비표면적 값, 총 기공용적, 평균 기공크기에 반비례하는 결과이다. 이러한 결과는 GAC를 대상으로 최대 흡착량이 비표면적 값이나 총 기공용적이 증가할수록 증가한다는 결과와는 상반되는 결과이다(Lee et al., 2007). 한편, Yu et al. (2007)은 비표면적 값과 총 기공용적의 증가가 흡착능에 비례하지는 않았으며, 미세기공용적이 흡착과의 상관관계가 가장 높은 것으로 보고하였다. Nowark et al. (2004)는 2-MIB의 흡착은 주로 0.55~6.3 nm의 기공크기의 범위에서 일어나는 것으로 제안하였으며, Newcombe et al. (2002a)는 2-MIB 흡착은 주로 1~1.2 nm 범위의 기공을 갖는 미세기공 용적과 주로 관련되는 것으로 보고하였다. 그러나 Yu et al. (2007)은 1~1.2 nm 범위가 너무 좁은 것으로 평가하였으나, 미세기공용적이 Geosmin과 2-MIB의 흡착의 중요한 변수임을 제안하였다. Fig. 4의 각 분말활성탄별로 기공크기 분포를 살펴보면, 6 nm 이하의 미세기공 용적이 PAC-2에 비하여 PAC-3, PAC-4에서 보다 작은 것을 알 수 있으며, 평균 기공크기에서도 PAC-2는 3.94 nm에 비하여 PAC-3, 4는 5 nm 이상의 크기를 보이고 있다. 이는 PAC-2의 흡착제거효율이 PAC-3, 4에 비하여 높은 원인으로 볼 수 있다.

Yu et al. (2007)은 기공 크기 및 분포와 같은 흡착제 특성은 NOM 같은 수질 인자를 비롯한 여러 요인이 활성탄 흡착효과에 영향을 미친다고 하였으며, Newcombe et al. (2002b)은 NOM 중에서도 저분자량의 NOM이 2-MIB와 흡착에서 가장 경쟁적으로 직접 흡착지점을 두고 경쟁을 하며, 미세기공의 활성탄은 저분자량의 NOM에 의하여 대부분의 영향을 받으며, 메조기공의 활성탄은 고분자량의 NOM에 영향을 받는다고 하였다. 이처럼 NOM이

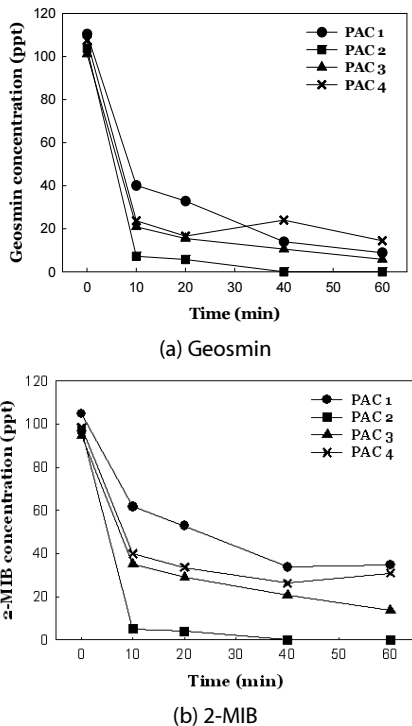


Fig. 3. Removal Efficiencies by Various PACs

Table 2. Characteristics of Various PACs

Adsorbents	BET (m <sup>2</sup> /g)	Total pore volume (at desorption) (cm <sup>3</sup> /g)	Average pore size (at desorption) (nm)	Base Materials
PAC 1	998	0.129	3.780	Coconut
PAC 2	1,328	0.603	3.940	Wood
PAC 3	1,465	0.850	5.060	Wood
PAC 4	1,568	0.950	5.360	Wood

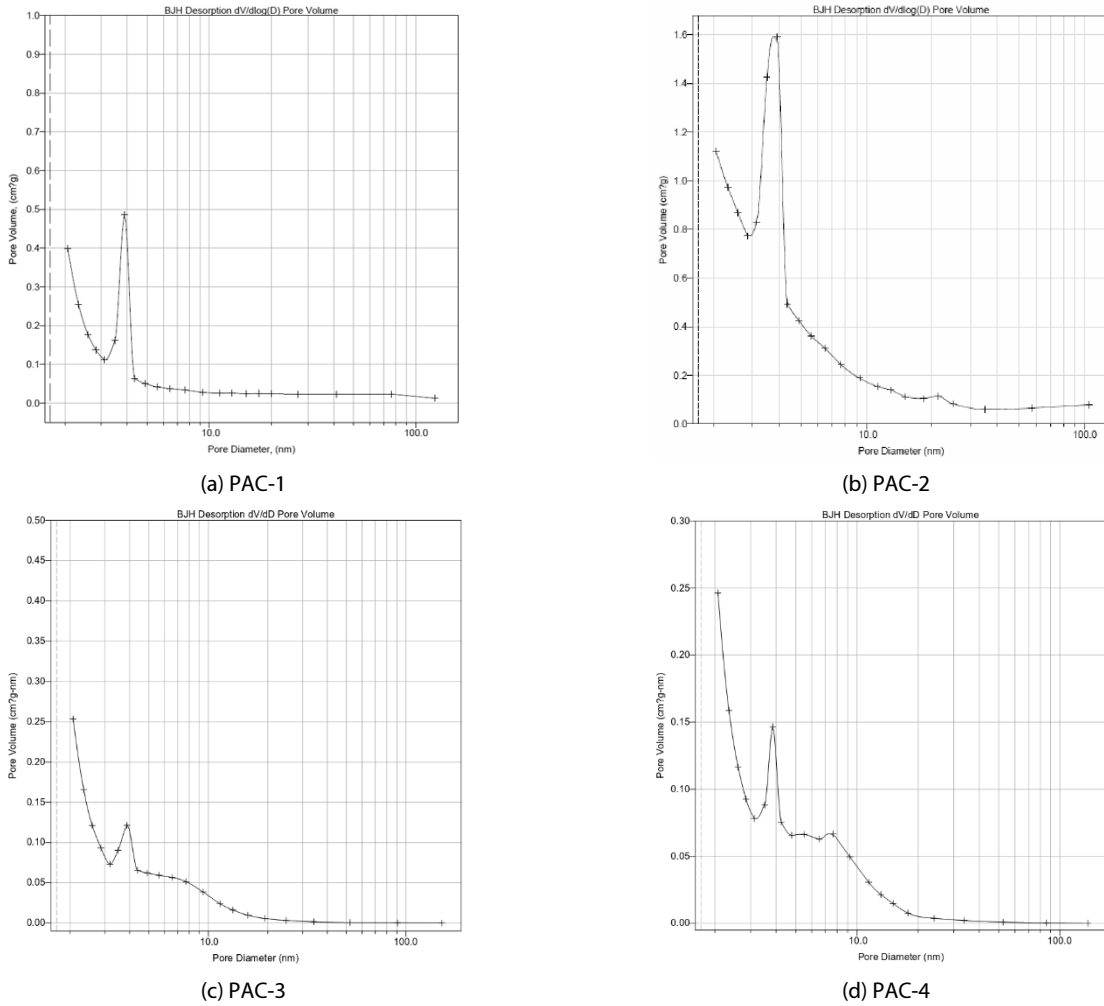


Fig. 4. Pore Size Distributions of Various PACs

존재하는 실제 상수원수를 사용한 본 실험에서도 NOM과의 경쟁흡착이 이취미 물질의 흡착에 큰 영향을 주었던 것으로 보인다. Fig. 5는 원수와 흡착제거 후의 NOM을 LC-OCD를 이용하여 분획하여 나타낸 그림으로 원수의 NOM에 비하여 흡착제거 후의 NOM이

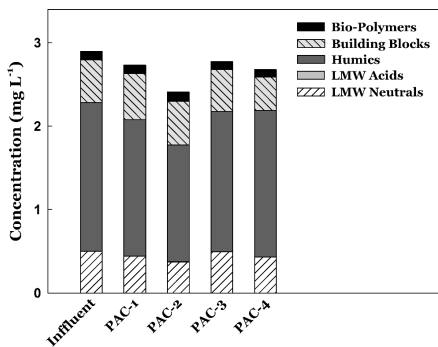


Fig. 5. NOM Fractions (based upon Molecular Weights) by LC-OCD

다소 흡착에 의하여 제거된 것을 볼 수 있다. 특히 입자크기가 약 5 nm 이하인 Humic 물질과 저분자 물질들의 흡착이 가장 두드러지고 있다. 이취미 물질의 흡착이 가장 우수하였던 PAC-2의 경우가 가장 많이 NOM이 제거된 것으로 볼 때 Geosmin과 2-MIB와 NOM의 흡착경쟁이 PAC의 흡착특성과 관련성이 큰 것을 알 수 있다. 이는 Fig. 4에서 보듯이 PAC-2의 경우 3~5 nm 범위의 크기를 갖는 공극분포가 PAC-3, 4에 비하여 월등히 많은 것을 알 수 있는데 이러한 3~5 nm 범위의 공극이 NOM의 흡착제거에 중요하게 관여하였던 것으로 보이며 이는 흡착제거 후의 NOM의 LC-OCD 분획에서 5 nm 이하인 Humic 물질과 저분자 물질들의 흡착이 많았던 것에서 유추할 수 있다. 즉 Geosmin과 2-MIB의 크기가 0.6~0.8 nm 범위임을 감안할 때(Moreno-Castilla, 2008), PAC-2에서 3~5 nm 범위의 크기를 갖는 공극들이 5 nm 이하인 NOM을 흡착함으로써 그보다 작은 크기의 Geosmin과 2-MIB를 흡착하는데 중요한 역할을 하는 2 nm 이하의 미세기공을 확보할

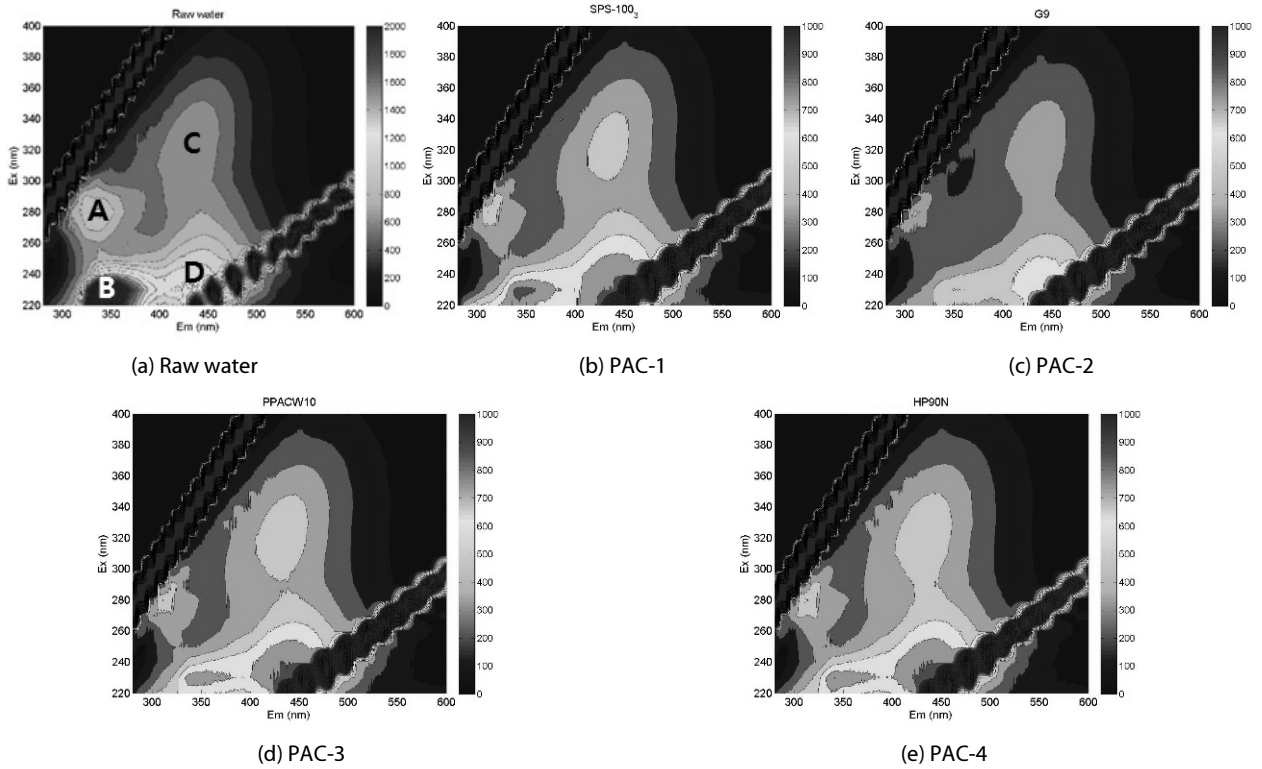


Fig. 6. FEEM Matrices of NOMs

수 있었기 때문에 보여진다. 반면에 PAC-3, 4의 경우는 상대적으로 3~5 nm 범위의 크기를 갖는 공극들이 적게 분포하여 NOM과 경쟁흡착에 의하여 Geosmin과 2-MIB의 제거효율이 낮아진 것으로 보인다. 이는 평균 공극크기가 PAC-2의 경우 3.94 nm에 비하여 PAC-3, 4는 5 nm 이상의 큰 값을 갖는 것으로 볼 때 PAC-2의 경우가 PAC-3, 4에 비하여 Geosmin과 2-MIB 흡착에 중요한 역할을 하는 2 nm 이하의 미세기공의 분포가 더 많음을 의미한다.

이것은 Fig. 6의 FEEM 결과에서도 비슷한 양상을 보이고 있다. Geosmin과 2-MIB 흡착제거효율이 가장 높았던 PAC-2의 경우가 PAC-1, 3, 4에 비하여 4가지 피크 모두가 전반적으로 낮게 나타나고 있다. 이는 앞의 LC-OCD 분획결과에서 PAC-2의 NOM 제거가 가장 높았던 결과와 일치하는 것이며, 특히 PAC-2의 경우가 PAC-1, 3, 4에 비하여 Humic-like 물질을 보여주는 C 피크와 Fulvic-like 물질을 나타내는 D 피크가 Tryptophan protein-like 물질을 나타내는 A 피크와 Aromatic protein-like 물질을 나타내는 B 피크에 비하여 더욱 낮은 것은 앞의 LC-OCD 결과와 같이 Humic 물질과 저분자 물질들이 두드러지게 제거된 것으로 보이며 이는 NOM과의 경쟁흡착이 있음을 나타낸다. 이처럼 PAC-2의 경우, 가장 NOM과의 흡착경쟁이 많았음에도 불구하고 Geosmin과 2-MIB의 흡착도 우수하였던 것은 앞에 설명한 미세기공 분포의 차이에 기인하는 것으로 판단된다.

### 3.3 분말활성탄 입자 크기의 영향

본 절에서는 분말활성탄 중 가장 흡착제거효율이 우수하였던 PAC-2를 대상으로 분말활성탄의 입자 크기를 변화시켜 이취미 물질 흡착제거에 미치는 영향을 확인하였다.

분말활성탄의 입자 크기에 따른 이취미 물질 흡착제거 비교결과 Fig. 7에서 보듯이 PAC-Fine, PAC-Medium, PAC-Corse 순으로, 즉 입자 크기가 작아질수록 높은 흡착제거효율을 나타내었다. 특히 입자 크기가 가장 작은 PAC-Fine의 경우는 다른 입자 크기를 갖는 분말활성탄 대비 20분 동안의 흡착시간 내에 100%의 제거율을 보이며 국내 먹는 물 수질 기준( $\leq 20$  ng/L)을 충분히 만족하였다. 특히 일반적으로 용해도가 낮고 3차원 구조를 띠어 Geosmin에 비하여 흡착이 어려운 2-MIB의 흡착제거도 매우 우수하였다.

활성탄의 입자 크기는 흡착속도, 즉 평형상태에 도달하는데 필요한 시간에 영향을 주게되며 줄어든 활성탄의 입자 크기는 활성탄 입자의 내부 기공에서도 흡착을 유도하여 흡착능을 효율적으로 이용할 수 있도록 하여 흡착능을 증가 시킨다(Najm et al., 1990). 이러한 이유로 실험결과에서 보듯이 분말활성탄의 입자 크기가 작을수록 이취미 물질인 Geosmin과 2-MIB의 흡착제거효율이 높아지는 것으로 판단된다. 따라서 동일한 특성의 분말활성탄을 사용하는 경우, 입자 크기가 작은 분말활성탄을 사용하는 것이 이취미물질의 흡착제거에 보다 효과적일 것으로 판단된다.

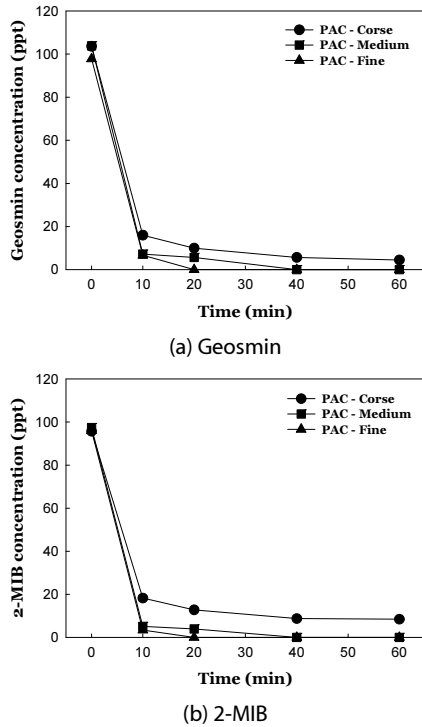


Fig. 7. Removal Efficiencies of PACs with Various Particle Sizes

#### 4. 결론

본 연구에서는 활성탄을 이용하여 활성탄의 특성인 기공크기분포와 입자 크기에 따른 Geosmin, 2-MIB의 흡착특성을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

분말활성탄, 입상활성탄, 활성탄소섬유의 이취미 물질 흡착제거 효율을 비교한 결과, 분말활성탄, 활성탄소섬유, 입상활성탄 순으로 흡착제거효율이 높았으며, 흡착속도가 빠른 분말활성탄은 현장에서 신속대응 시에 적용하는 것이 가장 효율적이며, 흡착특성이 우수한 활성탄소섬유는 입상활성탄을 대체하는 대안으로서 가능성이 있을 것으로 판단된다.

분말활성탄의 기공크기 분포는 활성탄의 원료물질에 따라 달라지며, 분말활성탄의 Geosmin, 2-MIB의 흡착효율을 결정하는 인자는 비표면적 값, 총 기공용적, 평균 기공크기 보다는 분말활성탄의 미세기공의 분포가 가장 중요한 요인으로 판단된다.

분말활성탄의 입자 크기가 작을수록 Geosmin, 2-MIB의 흡착제거효율이 높았으며, 이에 따라 취급상의 문제가 크지 않은 경우에는 입자 크기가 작은 분말활성탄을 사용하는 것이 유리할 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 미래창조과학부 사회문제해결형기술개발사업(NRF-

2014M3C8A4030496) 및 일부는 국토교통부 국토교통기술촉진 연구사업(16CTAP-C116746-01)의 지원에 의하여 수행된 연구 결과이며, 이에 감사 드립니다. 또한 연구에 필요한 흡착제를 제공하여 준 KG케미컬(주)에도 감사를 드립니다.

#### References

- Antonopoulou, M., Evgenidou, E., Lambropoulou, D. and Konstantinou, I. (2014). "A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media." *J. Water. Res.*, Vol. 53, pp. 215-234.
- Cook, D. and Newcombe, G. (2001). "The application of powdered activated carbon for MIB and geosmin removal : predicting PAC doses in four raw waters." *J. Water. Res.*, Vol. 35, pp. 1325-1333.
- Gregg, S. J. and Sing, K. S. W. (1982). *Adsorption Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, pp. 7-10, 35-73, 121-189.
- Hernández-Montoya, V., García-Servín, J. and Bueno-López, J. I. (2012). "Thermal treatments and activation procedures used in the preparation of activated carbons." *Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon - Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment*, book edited by Virginia Hernandez Montoya and Adrian Bonilla Petriciolet, ISBN 978-953-51-0197-0.
- Ho, L. and Newcombe, G. (2005). "Effect of NOM, turbidity and floc size on the PAC adsorption of MIB during alum coagulation." *J. Water. Res.* Vol. 39, No. 15, pp. 3668-3674.
- Jüttner, F. and Weston, S. B. (2016). "Biochemical and ecological control of geosmin and 2-methylisoborneol in source waters." *J. Appl. Environ. Microbio.*, Vol. 73, No.14, pp. 4395-4406.
- Kim, C., Lee, S. I., Hwang, S., Cho, M., Kim, H. S. and Noh, S. H. (2014). "Removal of geosmin and 2-methylisoborneol (2-MIB) by membrane system combined with powdered activated carbon (PAC) for drinking water treatment." *J. Water. Process. Eng.*, Vol. 4, pp. 91-98.
- Lee, H. J., Son, H. J., Lee, C. W., Bae, S. D. and Kang, L. S. (2007). "Effects of activated carbon types and service life on removal of odorous compounds : Geosmin and 2-MIB." *J. of KSEE*, Vol. 29, No. 4, pp. 404-411.
- Lu, Q. and Sorial, G. A. (2004). "The role of adsorbent pore size distribution in multicomponent adsorption on activated carbon." *Carbon*, Vol. 42, pp. 3133-3142.
- Matsui, Y., Yoshida, T., Nakao, S., Sakamoto, A., Taniguchi, T., Pan, L., Matsushita, T. and Shirasaki, N. (2015). "Adsorption capacities of activated carbons for geosmin and 2-methylisoborneol vary with activated carbon particle size: Effects of adsorbent and adsorbate characteristics." *Water. Res.*, Vol. 85, pp. 95-102.
- McGuire, M. J., Krasner, S. W., Hwang, C. J. and Izaguirre, G. (1983). "An early warning system for detecting earthy-musty odors in reservoir." *J. Water Sci. Tech.*, Vol. 5, pp. 266-277.
- Moreno-Castilla, C. (2008). "Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solutions." *Adsorption by Carbons*, Edited by



- Bottani, E. J. and Tascon, J. M. D., Elsevier Ltd.
- Najm, I., Snoeyink, V. L., Suidan, M. T., Lee, C. H. and Richard, Y. (1990). "Effect of particle size and background natural organics on the adsorption efficiency of PAC." *Journal of the American Water Works Association*, Vol. 82, No. 1, pp. 65-72.
- Newcombe, G., Morrison, J. and Hepplewhite, C. (2002a). "Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon. I. Characterisation of the system and NOM adsorption." *J. CARBON*, Vol. 40, pp. 2135-2146.
- Newcombe, G., Morrison, J., Hepplewhite, C. and Knappe, D. R. U. (2002b). "Simultaneous adsorption of MIB onto activated carbon : II. Competitive effects." *J. CARBON*, Vol. 40, pp. 2147-2156.
- Nowack, K. O., Cannon, F. S. and Mazyck, D. W. (2004). "Enhancing activated carbon adsorption of 2-Methylisoborneol: methane and steam treatments." *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 38, No. 1, pp. 276-284.
- Solum, M., Pugmire, R. J., Jagroyen, M. and Derbyshire, F. (1995). "Evolution of carbon structure in chemically activated wood." *Carbon*, Vol. 33, No. 9, pp. 1247-1254.
- Srinivasan, R., Sorial, G. A., Ononye, G., Husting, C. and Jackson, E. (2008). "Elimination of persistent odorous compounds in drinking water." *Water Science and Technology-Water Supply*, Vol. 8, No. 2, pp. 121-127.
- Srinivasan, R. and Sorial, G. A. (2009). "Adsorption of Geosmin and MIB on activated carbon fibers-single and binary solute system." *J. Water. Air Soil Pollut.*, Vol. 9, No. 3, pp. 223-235.
- Srinivasan, R. and Sorial, G. A. (2011). "Treatment of taste and odor causing compounds 2-methylisoborneol and geosmin in drinking water: A critical review." *J. Environ. Sci.*, Vol. 23, No. 1, pp. 1-13.
- Srivastava, A., Anh, C.-Y., Asthana, R. K., Lee, H.-G. and Oh, H.-M. (2015). "Status, alert system, and prediction of cyanobacterial bloom in South Korea." *BioMed Research International*, Vol. 2015, Article ID 584696, 8 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2015/584696>
- Torregrosa, R. and Martin-Martinez, J. M. (1991) "Activation of lignocellulosic materials: a comparison between chemical, physical and combined activation in terms of porous texture." *Fuel*, Vol. 70, No. 10, pp. 1173-1180.
- Yu, J., Yang, M., Lin, T. F., Guo, Z., Zhang, Y., Gu, J. and Zhang, S. (2007). "Effect of surface characteristics of activated carbon on the adsorption of 2-methylisoborneol (MIB) and geosmin from natural water." *J. Seper. Purifi. Tech.*, Vol. 56, pp. 363-370.
- Yuan, B., Xu, D., Li, F. and Fu, M. L. (2013). "Removal efficiency and possible pathway of odor compounds (2-methylisoborneol and geosmin) by ozonation." *J. Separ. Puri. Tech.*, Vol. 117, pp. 53-58.