Research Paper

Evaluation of Dissolved Organic Matter Removal Characteristics in GAC Adsorption Process in Drinking Water Treatment Process using LC-OCD-OND

Heejong Son[†] · Hoon-Sik Yoom[†] · Chang-Dong Seo[†] · Sang-Goo Kim[†] · Yong-Soon Kim[†]

Water Quality Institute, Busan Water Authority

(Received March 18, 2020; Revised April 9, 2020; Accepted April 27, 2020)

Objectives : In this study, we used liquid chromatograph-organic carbon detector-organic nitrogen detector (LC-OCD-OND) to evaluate adsorption and breakthrough characteristics of NOM fractions (biopolymers (BP), humic substances (HS), building blocks (BB) and low molecular weight organic substances (LMW-O)) according to the various characteristics of the different materials of granular activated carbons (GACs).

Methods : Breakthrough characteristics, adsorption capacity and partition coefficients were evaluated by NOM fractions (BP, HS, BB, and LMW-O) using a lab-scale GAC adsorption column filled with coal-, coconut- and wood-based GAC. The GAC column test was operated with 10 minutes empty bed contact time (EBCT). The pore characteristics of each GAC were evaluated using an automated gas sorption analyzer (Autosorb iQ3, Quantachrome, USA) and the concentrations of NOM fractions in the influent and effluent were analyzed using chromatography LC-OCD-OND (Model 8, DOC-Labor, Germany).

Results and Discussion : NOM adsorption capacity was evaluated for different materials of laboratory scale GAC adsorption column test. To study the adsorption behavior of individual NOM fractions according to the operation time, NOM was fractionated into BP, HS, BB and LMW-O by LC-OCD-OND, and the individual NOM fractions were quantified. Higher MW like BP was not adsorbed to GAC, in contrast, HS, BB, and LMW-O were well removed during the initial operation period, the concentrations in the effluent gradually increased as increase the operation period until reaching to the pseudo steady-state. Poor removal of BP in GAC adsorption may be a result of blocking the pores with large MW BP and hinder the access to the pores. However, in the case of HS, BB, and LMW-O, as the molecular size decreased, these organic matters easily access to the pores inside of GAC. It was confirmed through the partition coefficient that the adsorption capacity of these NOM fractions increased in proportion to the MW. In addition, in order to achieve a high NOM removal efficiency in the GAC adsorption process, not only the specific surface area, pore volume, and pore width of the GAC must be large, but also the pH_{zpc} must be higher than the neutral pH level.

Conclusions : In order to achieve a high NOM removal efficiency in the GAC adsorption process, not only the specific surface area, pore volume, and pore width of the GAC must be large, but also the pH_{zpc} must be higher than the neutral pH level. In addition, in the NOM fractions, BP were not adsorbed to GAC, while the adsorption capacity of the remaining NOM fractions increased as the MW of the NOM fractions decreased. LMW-O was the most adsorbed, followed by BB, HS and BP. BP and HS play an important role in the membrane fouling that are introduced a lot into domestic and foreign water treatment plants. This study showed that the BP was not removed by the adsorption mechanism of the GAC process. In addition, HS was adsorbed and removed at the beginning of the operation, but the adsorption capacity of HS decreased rapidly as the operation period increased compared to other NOM fractions. Therefore, the GAC adsorption process is not expected to be an effective pre-treatment technology for reducing membrane foulants. Previous studies showed that the yields of DBPs ($\mu\text{mol}\cdot\text{DBP}/\mu\text{mol}\cdot\text{C}$) in the high MW humic and low MW non-humic fractions are similar. Therefore, it is suggested that the GAC adsorption process is more effective for DBP precursor control in water containing a larger percentage of LMW NOM.

Key Words : Natural Organic Matter (NOM), Adsorption, Granular Activated Carbon (GAC), NOM Fraction, LC-OCD-OND

[†] Corresponding author E-mail: menuturk@hanmail.net Tel: 051-669-4624 Fax: 051-669-4669

연구논문

LC-OCD-OND를 이용한 정수처리용 GAC 흡착공정에서 용존유기물질 제거특성 평가

손희종[✉] · 염훈식[✉] · 서창동[✉] · 김상구[✉] · 김용순[✉]

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소

목적: 본 연구에서는 입상활성탄(granular activated carbon, GAC) 흡착공정에서 활성탄의 다양한 특성에 따른 NOM 분획별 흡착 및 파과 특성을 평가하기 위하여 liquid chromatograph-organic carbon detector-organic nitrogen detector (LC-OCD-OND)를 이용하였으며, NOM 분획별(biopolymers (BP), humic substances (HS), building blocks (BB), low molecular weight (LMW) 유기물질) 파과 특성을 평가하여 활성탄의 특성이 NOM 흡착에 미치는 영향을 파악하고자 하였다.

방법: 본 연구에서는 석탄계, 야자계 및 목탄계 재질 활성탄들을 충전한 실험실 규모의 GAC 흡착컬럼을 이용하여 NOM 분획별(BP, HS, BB 및 LMW-O)로 파과 특성, 흡착용량 및 분배계수를 평가하였다. 실험실 규모의 GAC 흡착컬럼은 공탐체류시간 10분으로 고정하여 운전하였다. 활성탄 재질별 공극 특성은 automated gas sorption analyzer (Autosorb iQ3, Quantachrome, USA)를 이용 평가하였으며, 유입수와 유출수 중의 NOM 분획들의 농도는 크기 배제 크로마토그래피인 LC-OCD-OND (Model 8, DOC-Labor, Germany)를 이용하여 분석하였다.

결과 및 토의: 실험실 규모의 GAC 흡착컬럼에서 다양한 재질의 GAC에 대해 NOM 흡착능을 평가하였다. 운전 기간에 따른 개별 NOM 분획의 흡착 거동을 연구하기 위해, LC-OCD-OND을 이용하여 BP, HS, BB 및 LMW-O로 분별하고, NOM 분획들을 정량화하였다. 고분자인 BP는 GAC에는 흡착되지 않았으며, 대조적으로, HS, BB 및 LMW-O는 초기에 양호하게 제거되었으나 운전기간 증가에 따라 유출수 중의 농도는 pseudo steady-state에 도달할 때까지 점진적으로 증가하였다. GAC 흡착에서 BP의 불량한 제거는 큰 분자량인 BP가 GAC pore를 blocking하여 세공으로 접근이 차단된 결과일 수 있다. 그러나 HS, BB 및 LMW-O의 경우, 분자 크기가 감소함에 따라 GAC 내부 세공으로의 접근이 용이해져 이들 NOM 분획의 흡착능이 분자량에 비례하여 증가한 것을 분배계수를 통하여 확인할 수 있었다. 또한, GAC 흡착공정에서 높은 NOM 제거 효율을 달성하려면 활성탄이 가지는 세공의 비표면적, 세공용적 및 세공의 폭이 커야 할 뿐만 아니라 pH_{zpc} 도 중성 pH 부근 이상으로 높아야 NOM 흡착능이 높게 나타났다.

결론: GAC 흡착공정에서 높은 NOM 제거 효율을 달성하려면 활성탄이 가지는 세공의 비표면적, 세공용적 및 세공의 폭이 커야 할 뿐만 아니라 pH_{zpc} 도 중성 pH 부근 이상으로 높아야 했다. 또한, NOM 분획들에서는 BP가 GAC에 흡착되지 않은 반면, 나머지 NOM 분획의 흡착능은 NOM 분획들의 분자량이 감소함에 따라 증가하였다. LMW-O가 가장 많이 흡착되었고, 다음으로 BB, HS, BP 순으로 나타났다. BP와 HS는 국내·외 정수장에 많이 도입되어 있는 membrane의 오염에 있어서 중요한 역할을 한다. 본 연구에서는 GAC 공정의 흡착 메커니즘으로는 BP가 제거되지 않았음을 보여주었다. 또한, HS는 운전 초기에는 흡착 제거되었으나 운전 기간이 증가할수록 다른 NOM 분획들에 비해 급격히 흡착 용량이 감소하였다. 따라서 GAC 흡착공정은 membrane의 오염물질 제거를 위한 효과적인 전처리 기술이 될 것으로 기대되지는 않는다. DBPs 전구물질의 관점에서 보면 이전 연구 결과에서 고분자 휴믹물질과 저분자 비휴믹 분획들에서의 DBPs 생성수율($\mu\text{mol DBP}/\mu\text{mol C}$)이 유사하다는 것을 보여주었다. 따라서 GAC 흡착공정은 더 높은 비율의 저분자 NOM을 함유하는 물에서 DBP 전구물질 제거에 더 효과적임을 시사한다.

주제어: 천연유기물질, 흡착, 입상활성탄, 천연유기물질 분획, LC-OCD-OND

1. 서론

원수 중에 잔존하는 천연유기물질(natural organic matter, NOM)은 정수처리 공정의 선택, 설계, 운영 및 처리수의 수질에 많은 영향을 미친다. 예를 들면, 응집제와 산화제 요구량의 증가, 막 오염 유발, 소독부산물(disinfection by-products, DBPs) 전구물질의 제공 등이다.

일반적으로 수중의 NOM 농도는 유기탄소(organic carbon) 농도와 UV 흡광도(254 nm)를 측정하여 총량적인 농도로 평가하고 있다. 그러나 수중의 NOM은 저분자에서 고분자까지 다양한 분자량대 및 친수성 물질에서 소수성 물질까지 다양한 특성을 가진 유기물질들의 혼합체로 잔존¹⁾하기 때문에 유기탄소 및 UV 흡광도 농도가 유사한 수준이라도 염소와 같은 소독제와의 반응성, 막 오염 유발 특성 및 배·급수관망에서의 생물학적 안전성 등에는 많은 차이를 유발한다.²⁻⁴⁾ 이러한 총량적인 지표들은 NOM의 농도에 관한 정보만 제공할 뿐 특성에 관한 정보의 제공에는 한계가 있다.⁵⁾

최근에는 수중에 함유된 복잡한 NOM의 구조적 특성 분석을 위해 크로마토그래피 및 분광학적 원리를 이용한 다양한 방법들이 이용되고 있다.^{6,7)} 특히, size exclusion chromatography 원리를 이용한 LC-OCD (liquid chromatography-organic carbon detector)는 수중의 NOM 농도 및 특성 평가에 매우 적합한 방법들로 알려져 있다.⁸⁻¹⁰⁾

강물이나 호소수를 이용하여 수도물을 생산하는 국내의 대규모 정수장들은 미량유해물질, 소독부산물 전구물질 및 배·급수관망에서 미생물 재성장 유발물질 등을 제거할 목적으로 기존 정수처리공정(응집/침전/모래여과)의 후단에 입상활성탄(granular activated carbon, GAC) 흡착공정 및 오존과 생물활성탄(biological activated carbon, BAC) 공정을 도입하여 운전하고 있다.¹¹⁾ 특히, 상수원수 중에 함유된 다양한 미량오염물질들에 대한 경각심¹²⁻¹⁴⁾과 NOM 제거에 대한 필요성의 강화^{15,16)}로 인해 GAC 공정의 도입은 점진적으로 증가하는 실정이다.

수중에 잔존하는 NOM은 상수원이 위치한 공간적인 특성에 따라 그리고 동일한 상수원 내에서도 시간적 변화에 따라 특성이 달라진다.¹⁷⁾ 따라서 GAC 공정에서 NOM 흡착 속도와 범위는 예측하기 어렵다.¹⁸⁾ 분자량 분포, 소수도(hydrophobicity), 전하 분포 및 GAC 표면과 수소 결합을 형성하는 능력과 같은 NOM 특성의 다양한 측면은 GAC 공정에서 NOM 흡착능에 많은 영향을 미친다. 또한 활성탄의 물리적(표면적, 크기, 기공의 모양과 부피) 및 화학적(표면 전하, 표면의 관능기 수) 특성 뿐만 아니라 용액의 pH, 이온 강도 및 경도 등도 NOM의 흡착에 영향을 미친다.^{19,20)}

물리적 영향은 GAC의 세공 크기 분포에 대한 NOM의 분자량 분포에 의해 크게 좌우된다.^{21,22)} 수중의 NOM은 중간 세공(세공 폭: 2~50 nm)과 비교적 큰 미세 세공(세공 폭:

1~2 nm)에 대부분 흡착된다.^{19,21,23-27)} 분자량 10,000 Da 이상의 고분자 NOM 분획들은 GAC에서 크기 배제 효과로 인해 쉽게 흡착되지 않는 반면, 응집/침전공정에 의해 쉽게 제거되기 때문에 GAC 공정의 유입수에는 저농도로 존재한다.^{28,29)} 대조적으로 500~4,000 Da 정도의 중분자 NOM 분획들은 GAC 공정에서 흡착에 의해 용이하게 제거된다. 500 Da 이하의 저분자 NOM 분획들은 물질들의 크기만 고려할 경우, GAC에 형성되어 있는 대부분의 세공들에 접근이 가능하지만 이들 저분자 NOM 분획들이 가지는 친수성 특성으로 인하여 GAC 세공에서의 흡착 제거능이 낮다. 또한, GAC 표면에 서식하는 박테리아 군집들의 생물분해 대사산물이 대부분 저분자 화합물들로 구성되기 때문에 GAC 공정에서 이들 저분자 NOM 분획들의 제거율이 더욱 낮게 평가되는 경향이 있다.^{4,29)}

GAC 흡착에 영향을 미치는 화학적 상호 작용의 경우는 흡착물, 흡착제 표면 및 시료수의 매트릭스 특성에 의해 영향을 받는다. 카르복실산과 페놀기가 NOM 구조에 존재하기 때문에 NOM은 상수원수 또는 정수처리 공정수 중의 pH 범위에서 음전하를 가진다.³⁰⁾ 시료수의 pH, GAC의 재질 및 세공 활성화공정에 의해 GAC 세공의 표면 전하는 양성, 음성 또는 중성이 될 수 있다.²²⁾

결과적으로, 정전기적 상호 작용은 GAC 흡착공정에서 NOM의 흡착에 영향을 미치지만 전반적으로 GAC의 세공 크기 분포는 정전기 효과가 보조 역할을 하는 동안 GAC 공정에서 NOM 흡착 제거를 위한 주요 요인으로 작용한다.^{21,31)}

현재까지 GAC 공정에서의 NOM 흡착에 관한 연구는 DOC 농도에 의존하는 총량적 개념의 연구결과들이 대부분이며^{32,33)}, 다만 몇몇 연구들에서는 크기배제(size exclusion) 크로마토그래피-UV 검출기를 이용하여 NOM의 분자량 크기에 따른 제거율을 평가^{28,29)}하였으나 개별 NOM 분획들에 대한 파과 곡선(breakthrough curve)과 파과 특성에 대한 연구결과는 도출되지 못하였다. 최근에는 LC-OCD를 이용하여 GAC 흡착컬럼에서 biopolymers (BP), humic substances (HS), building blocks (BB), low molecular weight (LMW) 유기물질과 같은 개별 NOM 구성 요소들의 파과특성을 평가한 일부 연구결과들이 보고^{34,35)}되고 있으나 다양한 재질의 활성탄들의 흡착특성 비교평가 및 파과에 도달한 이후의 거동에 대한 평가는 매우 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 LC-OCD-OND를 이용하여 (1) GAC 흡착컬럼에서 biopolymers (BP), humic substances (HS), building blocks (BB), low molecular weight (LMW) 유기물질과 같은 개별 NOM 분획들의 파과특성을 평가하고, (2) 석탄계, 야자계 및 목탄계 재질의 활성탄들을 이용하여 다양한 활성탄 특성에 따른 NOM의 흡착 특성을 평가하고자 하였다.

Table 1. Characteristics of dissolved organic matter concentration in influent.

Parameters	DOC fractions (mg/L)					DON fractions (mg/L)	
	DOC	BP	HS	BB	LMW-O	BP	HS
Value	1.89±0.43	0.13±0.07	0.89±0.14	0.37±0.05	0.39±0.20	0.01±0.01	0.04±0.01

Table 2. Physicochemical properties of coal-, coconut- and wood-based GACs.

GAC materials		Coal	Coconut	Wood
Specific surface area	(m ² /g)	1,122	1,152	1,602
Total pore volume	(cm ³ /g)	0.641	0.599	1.125
Mean pore radius	(Å)	23	18	28
pH _{zpc} *	(-)	7.0	6.5	4.1

*pH_{zpc} is pH of the isoelectric point.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험 재료

2.1.1. GAC 흡착컬럼 유입수 성상

GAC 흡착컬럼의 유입수로는 300 톤/일 처리용량의 파일롯 플랜트의 후오존 처리수를 실험에 사용하였으며, 파일롯 플랜트는 낙동강 원수를 취수하여 전오존, 응집/침전, 급속모래여과, 후오존, BAC 공정으로 구성되어 있다. 실험기간 동안의 GAC 흡착컬럼 유입수 성상을 Table 1에 나타내었다. DOC 농도는 평균 1.89 mg/L 정도였으며, NOM 분획들 중에서 HS의 평균 농도가 0.89 mg/L로 유입수 전체 NOM의 50% 정도를 차지하였다. 또한, BP와 HS에 함유되어 있는 용존 유기질소(DON) 평균농도는 각각 0.01 mg/L 및 0.04 mg/L로 DOC 농도에 비해 매우 낮은 것으로 나타났다. Table 1에는 나타내지 않았으나 pH와 수온은 각각 6.8~7.4 및 15~24℃ 범위였다.

2.1.2. GAC 성상

실험에 사용된 GAC들은 석탄계 재질(F400, Calgon, USA), 야자계 재질(Samchully, Korea) 및 목탄계 재질(Pica, Picabiol, France)를 이용하였다. 활성탄들은 실험에 사용하기 전에 18~32 mesh (0.5~1.0 mm)로 체거름한 후 초순수에 세척·건조하여 사용하였다. 실험에 사용된 활성탄들에 대한 물리·화학적 특성을 Table 2에 나타내었으며, 세공용적 분포를 Fig. 1에 나타내었다.

활성탄 재질별 비표면적과 세공용적을 비교해보면 목탄계 활성탄의 비표면적과 세공용적이 각각 1,602 m²/g과 1.125 cm³/g으로 가장 높게 나타났으며, 석탄계와 야자계 활성탄의 경우는 세공용적과 비표면적 값에 큰 차이는 없었다. 평균 세공의 반경은 목탄계 활성탄이 28 Å으로 가장 컸으며, 다음으로 석탄계가 23 Å, 야자계가 18 Å으로 나타났다. 또한, pH_{zpc}의 경우는 석탄계와 야자계의 7.0과 6.5에 비해 목탄계

Fig. 1. Distributions of pore volume with pore size.

재질의 활성탄이 4.1로 나타나 많은 차이를 보였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. GAC 흡착실험

본 실험에는 실험실 규모의 GAC 흡착컬럼을 사용하였다. 컬럼은 아크릴 재질로 내경 2.3 cm, 높이 50 cm이며, 총 4개의 컬럼에 석탄계, 야자계 및 목탄계 활성탄을 각각 60 mL씩 충전하였다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 정량펌프를 이용하여 각각의 컬럼 상부로 6 mL/min의 유량으로 유입수를 주입하여 하향류 방식으로 운전하였고, 각 GAC 컬럼의 공탑체류시간(empty bed contact time, EBCT)은 10분으로 고정하여 운전하였다. 역세척은 주 1회 실시하였다.

2.2.2. NOM 분석

DOC와 NOM 분획별 농도는 LC-OCD-OND (Model 8, DOC-Labor, Germany) 시스템을 이용하였다. LC-OCD-OND

Fig. 2. Photograph (left) and schematic diagram (right) of lab-scale GAC adsorption column system.

Table 3. The fractions and characteristics from LC-OCD-OND.

Name (Abbreviation)	Biopolymers (BP)	Humic substances (HS)	Building blocks (BB)	LMW organics (LMW-O)	
				LMW acids (LMW-A)	LMW neutrals (LMW-N)
MW (g/mol)	> 20,000	~1,000	300~500	< 350	< 350
Description	High molecular polysaccharides, proteins and amino sugars	Humic acids and fulvic acids	Degradation products from HS	Final degradation products of organic but also released by bacteria	Alcohols, aldehydes, ketones, sugars and amino acids

시스템은 size exclusion chromatography (SEC) 컬럼 (Toyopearl TSK HW-50S, 250×20 mm, Japan) 및 ultraviolet detector (UVD), organic carbon detector (OCD) 및 organic nitrogen detector (OND)가 장착되어 있으며, 분석 전에 모든 시료는 0.45 μm 멤브레인 여지(Millipore, USA)로 여과하여 분석하였다. 분석 결과는 NOM을 5개의 그룹(biopolymers, humic substances, building blocks, low molecular weight (LMW) acids 및 LMW neutrals)으로 분류하여 정성·정량이 가능하다. 이동상으로는 phosphate buffer를 사용하였고, 산화제를 주입하여 gräntzel thin film reactor에서 유기물질을 완전 산화시키며, 정량한계는 0.01 mg·C/L이다. Table 3에는 LC-OCD-OND 시스템에서 분석하는 5개의 NOM 그룹에 대한 특성을 나타내었다.

2.2.3. 입상활성탄 성상 분석

본 연구에 사용된 석탄계, 야자계 및 목탄계 재질의 입상활성탄(GAC)의 세공용적(total pore volume), 비표면적(specific surface area) 및 평균 세공크기(mean pore radius)는 automated gas sorption analyzer (Autosorb iQ3, Quantachrome, USA)로 측정하였다.

2.2.4. 유기물질 흡착능 평가

DOC와 NOM 분획별 흡착용량(q) 계산에는 석탄계, 야자계 및 목탄계 입상활성탄을 충전한 흡착컬럼에서의 물질별 파과 시점까지의 유입농도와 유출농도를 이용하여 식 (1)에 나타난 Freundlich 등온흡착식으로 도출하였다. 그리고 DOC와 NOM 분획별 분배계수(K_p)는 Velten 등³⁴⁾이 사용한 식 (2)를 이용하여 도출하였다. 흡착용량(q)는 입상활성탄에 흡착된 DOC와 NOM 분획들의 농도(mg·C/g·GAC)이며, 분배계수(K_p)는 정상상태 조건에서 고체상(q) 및 수용액상(C)에서의 DOC와 NOM 분획의 농도인 q_e 및 C_e 의 비로부터 계산되었다.

$$q_e = k \cdot C_e^{1/n} \quad (1)$$

q_e = the solid phase equilibrium concentration (mg/g)

C_e = the aqueous phase equilibrium concentration (mg/L)

$k, 1/n$ = constants characteristic of the system

$$K_p = q_e / C_e \quad (2)$$

K_p = partition coefficient, the ratio of solid and aqueous-phase concentrations (L/g)

Fig. 3. DOC breakthrough curves by activated carbon material.

3. 결과 및 고찰

3.1. 활성탄 재질별 NOM 파과특성

활성탄 재질별 DOC에 대한 파과 곡선을 Fig. 3에 나타내었

다. 목탄계 재질의 활성탄은 BV 7,600 부근(운전일수 53일)에서 정상상태에 도달하였으며, 파과 도달 이후의 DOC 제거율은 20% (잔존비 0.8) 정도를 유지하였다. 야자계 활성탄의 경우는 BV 9,500 부근(운전일수 66일)에서 파과에 도달하였으며, 파과 이후에는 DOC 제거율이 24%(잔존비 0.76) 정도로 나타났다. 또한, 가장 늦게 파과에 도달한 석탄계 활성탄의 경우는 BV 16,200 이후(운전일수 113일)에 파과에 도달하여 파과 이후 31% 정도의 DOC 제거율을 나타내었다. 따라서 활성탄 재질별로 각각 파과에 도달하는 기간과 파과 이후의 DOC 제거율이 모두 상이하게 나타나고 있으며, DOC 흡착능은 석탄계 재질의 활성탄이 가장 우수한 것으로 나타났고, 다음으로 야자계 및 목탄계 재질의 활성탄 순으로 조사되었다.

다양한 재질의 활성탄들에서의 NOM 흡착 특성을 세부적으로 평가하기 위해 LC-OCD를 이용하여 NOM 분획별로 운전 기간 증가에 따른 잔존비 변화 평가결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)에 나타낸 biopolymers (BP)의 경우, 3가지 재질의 활성탄 모두 운전 초기에는 BP가 흡착·제거되지 않았으나 운전기간이 경과할수록 제거율이 점진적으로 증가하였다. BV 20,000 부근에서는 유입되는 BP 농도의 50% 정도가 제거되었

Fig. 4. Breakthrough curves of individual NOM fractions by coal-, coconut- and wood-based GACs.

다. BP는 다당류, 단백질류 및 아미노당류 등으로 구성된 분자량 20,000 g/mol 이상의 고분자 유기물질로 pore blocking에 의해 활성탄 세공으로의 흡착은 차단된다.³⁴⁾ 따라서 GAC 흡착컬럼에서 운전 초기에는 다른 용존 유기물질 분획에 비해 BP의 경우 흡착에 의해 용이하게 제거되지 않았다. LC-OCD를 이용하여 수중의 용존 유기물질들에 대한 생물분해 특성을 평가한 Son 등의 연구결과⁴⁾에서는 BP는 다른 분획들에 비하여 가장 용이하고 빠르게 생물분해되는 것으로 보고하고 있다. 따라서 Fig. 4(a)의 경우와 같이 GAC 흡착컬럼의 운전기간의 증가에 비례하여 BP의 제거율이 점진적으로 증가하는 것은 입상활성탄 표면에 종속영양성 박테리아들이 부착되어 생물활성탄으로 전환되면서 나타난 결과이다.

Fig. 4(b)~(d)에는 humic substances (HS), building blocks (BB) 및 LMW organics (LMW-O)에 대한 운전기간 증가에 따른 잔존비 변화 평가결과를 나타내었다. 이들은 BP와는 달리 활성탄 흡착컬럼 운전초기에는 흡착·제거되어 유출수에서의 잔존비가 낮게 나타났으나 운전기간이 증가할수록 잔존비가 증가하는 경향을 나타내었다. 이들의 평균 분자량은 BP와는 달리 HS, BB 및 LMW-O가 각각 1,000 Da, 300~500 Da 및 < 350 Da이어서 물질의 크기와 활성탄 세공의 크기만으로 비교해 볼 때 중간세공(mesopore)이나 비교적 큰 미세세공(micropore)에 흡착이 가능하다.^{36,37)}

Fig. 4(b)~(d)에서 볼 수 있듯이 HS, BB 및 LMW-O의 경우 운전기간 증가에 따른 잔존비는 점진적으로 증가하다가 정상상태(pseudo steady-state)에 도달한 이후 더 이상의 증가는 나타나지 않았다. 이는 HS, BB 및 LMW-O가 활성탄에 흡착되어 파과가 진행되면서 세공 내에서 생물분해가 동시에 유발되어 일정한 흡착능이 유지되는 것을 의미하며 이를 생물학적 재생으로 평가한다.³⁸⁾ 일반적으로 humic substances (HS)의 경우는 매우 난분해성으로 알려져 있어 생물분해에 내성이 강한 것으로 알려져 있으나 BDOC 배양법을 이용하여 수중의 HS 성분에 대한 생물분해능을 조사한 Son 등의 연구결과⁴⁾에서 초기 HS 농도의 10~20% 정도가 생물분해되어 제거된 것으로 보고

하고 있다. HS의 경우, 유입농도와 유출농도가 동일해지는 ($C/C_0=1$) 파과(breakthrough)에 도달하지는 않았으며, 정상상태 도달 이후 각각의 활성탄 재질별로 거의 일정한 HS 제거율을 나타내는 것을 볼 수 있다. 활성탄 재질별 정상상태에 도달한 BV와 정상상태 도달 이후의 제거율을 살펴보면 목탄계는 BV 6,800과 8%, 야자계는 9,000과 12% 및 석탄계 BV 15,400과 19%로 나타났다. 본 연구에서는 HS의 파과시점을 정상상태에 도달한 시점으로 선정하여 Freundlich 등온흡착식을 이용하여 활성탄의 흡착용량을 평가하였다(Fig. 8).

BB와 LMW-O의 경우도 생물분해에 의한 영향으로 파과는 유발되지 않았으며, 정상상태에 도달한 이후에 일정한 제거율을 나타내었다. BB의 경우 목탄계는 BV 7,800 정도에 정상상태에 도달하여 16% 정도의 제거율을 보였으며, 야자계와 석탄계의 경우는 각각 BV 9,100과 21% 및 BV 16,000과 31% 정도의 제거율을 나타내었다. 그리고 LMW-O의 정상상태 도달 시점과 정상상태 도달 이후의 제거율은 각각 BV 15,200(목탄계)~21,000(석탄계) 및 21%(목탄계)~42%(석탄계) 정도로 나타났다. HS에 비하여 정상상태 도달 후 BB와 LMW-O의 제거능이 보다 높은 이유는 생물분해에 의한 영향으로 HS에 비해 BB와 LMW-O의 생물분해 비율이 높기 때문이다.⁴⁾ 또한, HS와 마찬가지로 BB와 LMW-O의 경우도 파과에 도달하지 않아 정상상태에 도달하는 시점을 파과시점으로 선정하여 Freundlich 등온흡착식을 이용하여 활성탄의 흡착용량을 평가하였다(Fig. 8).

Fig. 5에는 석탄계, 야자계 및 목탄계 활성탄 흡착컬럼 운전 초기(BV 70)에 유입수와 유출수를 LC-OCD-OND를 이용하여 분석한 크로마토그램을 나타내었다. Fig. 5(a)에 나타난 석탄계 활성탄을 충전한 흡착컬럼 처리수의 크로마토그램을 보면 머무름 시간(retention time, RT) 20~30분 사이에 검출되는 biopolymers (BP)는 전혀 흡착·제거되지 않고 유출되는 경향을 나타내고 있으며, LMW-O를 구성하는 LMW-neutrals (LMW-neu)의 경우도 일부 유출되는 것을 볼 수 있다. BP와 LMW-neu는 석탄계 재질의 활성탄뿐만 아니라 야자계와 목탄

Fig. 5. LC-OCD chromatograms for influent and effluent concentrations of coal-, coconut- and wood-based GACs in the initial operation (BV 70).

Fig. 6. LC-OCD chromatograms for influent and effluent concentrations with increasing operation time of coal-based GAC.

Fig. 7. Breakthrough curves of BP-DON and HS-DON by coal-, coconut- and wood-based GACs.

계 재질의 활성탄에서도 공통적으로 유사한 유출현상을 보이고 있다. Table 3에서 볼 수 있듯이 LMW-neu의 경우는 분자량 350 이하의 친수성 저분자 물질들로 구성되어 있어 생물분해의 용이성으로 인해 배·급수관망으로 유출될 경우 미생물 재성장을 유발할 가능성이 높은 물질군이다. 또한, 야자계 및 목탄계 재질의 활성탄을 충전한 컬럼 처리수(Fig. 5(b)와 Fig. 5(c))의 경우는 머무름 시간(retention time, RT) 35~40분 사이에 검출되는 humic substances (HS)가 완전히 흡착·제거되지 않고 유출되는 것을 볼 수 있다.

Fig. 6에는 석탄계 활성탄 흡착컬럼 운전초기(BV 70)부터 운전기간 증가에 따른 유입수와 처리수의 LC-OCD-OND 분석 크로마토그램을 나타내었다. 운전초기에는 완전히 흡착·제거되었던 HS의 peak이 운전기간이 증가할수록 점진적으로 커지는 것을 볼 수 있으며, 이와 동시에 RT 40분 이후에 나타나는 BB와 LMW-O 물질군들 peak의 크기도 점진적인 증가현상을 보였다. 그러나 BP의 경우는 운전기간에 따른 유입수에서의 농도 차이는 있으나 운전기간 증가에 따라 유입수 대비 peak의 감소현상이 명확히 나타나고 있다.

Fig. 7(a)와 (b)에는 BP와 HS에 함유되어 있는 용존 유기질소(dissolved organic nitrogen, DON)에 대한 활성탄 재질별 운전기간 경과에 따른 잔존비 변화를 나타내었다. Fig. 7(a)에 나타난 BP의 DON 잔존비 변화를 살펴보면 BP에 함유된 DOC의 잔존비 변화(Fig. 4(a))와 매우 유사한 것을 볼 수 있으며, BP에 함유되어 있는 유기질소(DON)의 경우도 유기탄소(DOC)와 마찬가지로 활성탄 표면에 생물막이 형성되면 생물분해에 의해 쉽게 제거되는 것으로 평가되었다. 또한, Fig. 7(b)에 나타난 HS의 DON 잔존비 변화의 경우도 DOC의 잔존비 변화(Fig. 4(b))와 매우 유사하게 운전초기에는 흡착에 의해 용이하게 제거되었으나 운전기간이 증가함에 따라 점진적으로 파과에 도달하였으며, 파과 도달시점과 파과 도달 이후의 제거율의 경우도 DOC 파과특성과 매우 유사하였다. 이와 같이 BP와 HS에 함유되어 있는 DOC와 DON이 유사하게 거동하는 것은 유기탄소와 유기질소가 BP와 HS를 구성하는 거대분자에 함유되어 있으며, BP의 경우는 거대분자(BP)가 생물분해에 의해 저분자화되면서 유기탄소와 유기질소가 함께 생물분해되기 때문이며, 난분해성 HS의 경우는

Fig. 8. Adsorption isotherms of individual NOM fractions calculated for coal-, coconut- and wood-based GACs at pseudo steady state.

Table 4. Bed life ($BV_{steady-state}$, $Day_{steady-state}$) of for each NOM fractions.

Fractions	Coal-based GAC		Coconut-based GAC		Wood-based GAC	
	$BV_{steady-state}$ (-)	$Day_{steady-state}$ (day)	$BV_{steady-state}$ (-)	$Day_{steady-state}$ (day)	$BV_{steady-state}$ (-)	$Day_{steady-state}$ (day)
Total DOC	16,200	113	9,500	66	7,600	53
HS DOC	15,400	107	9,000	63	6,800	47
BB DOC	16,000	111	9,100	63	7,800	54
LMW-O DOC	21,000	146	15,200	106	15,200	106
HS DON	17,000	118	9,100	63	7,700	53

Table 5. Adsorption capacities (q_e) and partition coefficients (K_p) of DOC and individual NOM fractions calculated for coal-, coconut- and wood-based GACs at pseudo steady state.

Fractions	Coal-based GAC		Coconut-based GAC		Wood-based GAC	
	q_e (mg/g)	K_p (L/g)	q_e (mg/g)	K_p (L/g)	q_e (mg/g)	K_p (L/g)
Total DOC	41.1	32.8	24.4	18.6	13.9	7.8
HS DOC	18.3	26.9	8.9	10.6	4.1	4.4
BB DOC	8.1	42.6	4.0	16.7	1.9	6.3
LMW-O DOC	11.9	59.5	9.7	35.9	6.3	35.3

고분자 HS가 구조적 변형없이 흡착·제거되기 때문에 평가된다.

석탄계, 야자계 및 목탄계 활성탄 흡착컬럼에서 DOC 및 NOM 분획들에 대한 파과(정상상태) 도달 시점의 BV와 운전 일수를 간략히 정리하여 Table 4에 나타내었다.

3.2. 활성탄 재질별 흡착능 평가

석탄계, 야자계 및 목탄계 재질 활성탄 흡착컬럼에서 운전기간 증가에 따른 유입 및 유출수 중의 NOM 분획별 농도와 Freundlich 등온흡착식(식 (1))을 이용하여 흡착용량(q_e)과 분배계수(K_p)를 계산하여 Fig. 8과 Table 5에 나타내었다. Table 5에 나타난 DOC와 NOM 분획별 q_e 와 K_p 를 살펴보면 Total DOC 흡착용량(q_e)의 경우는 석탄계가 야자계 및 목탄계 활성

탄에 비하여 대략 1.7배 및 3.0배 정도 높게 나타났으며, HS, BB 및 LMW-O의 경우도 석탄계가 야자계와 목탄계에 비하여 각각 2.1~4.5배, 2.0~4.3배 및 1.2~1.9배 정도 높게 나타나 다른 재질의 활성탄보다 석탄계 재질의 활성탄의 NOM 분획별 흡착능이 월등히 높은 것으로 나타났다. 이는 앞의 Table 2에 나타난 활성탄 재질별 물리·화학적 특성과 관련이 있다. 활성탄 단위 무게당 비표면적(specific surface area)과 세공용적(pore volume)은 목탄계 재질의 활성탄이 석탄계나 야자계에 비하여 월등히 높게 나타났으나 실제 NOM 분획별 흡착능의 경우는 가장 낮은 흡착능을 나타내었다(Table 5). 이러한 이유로는 Table 2에 나타난 pH_{zpc} 로 설명이 가능하며, 목탄계 재질의 활성탄은 pH 4.1 이상에서는 표면전하가 음전하를 나타내어 수중에 잔존하는 NOM의 흡착에 매우 불리하며, 그에 비해

석탄계나 야자계 재질의 활성탄들의 pH_{zpc} 는 각각 7.0과 6.5 정도로 활성탄 흡착컬럼 유입수의 pH 6.8~7.4와 매우 유사하기 때문에 전하 반발에 의한 NOM 흡착능 감소는 목탄계 재질의 활성탄에 비하여 매우 미미한 것으로 나타났다. Son 등의 연구결과¹¹⁾에서는 목탄계 재질의 활성탄의 경우는 활성탄 제조시 세공형성 단계(활성화(activation) 단계)에서 화학약품을 이용하기 때문에 열을 이용한 활성화(thermal activation)를 거치는 석탄계나 야자계 재질의 활성탄과 비교하여 활성탄 세공에서의 표면전하에 많은 차이가 발생한 것으로 평가하고 있다.

또한, NOM 분획별 흡착용량(q_e)을 비교해보면 석탄계 활성탄에서는 HS가 18.3 mg/g으로 가장 높게 나타났으며, 다음으로 LMW-O가 11.9 mg/g, BB가 8.1 mg/g 순이었다. 그러나 야자계와 목탄계 활성탄의 경우는 LMW-O가 각각 9.7 mg/g 및 6.3 mg/g으로 가장 높게 나타났으며, 다음으로 HS가 각각 8.9 mg/g 및 4.1 mg/g, BB가 4.0 mg/g 및 1.9 mg/g으로 순이었다. 이와 같이 활성탄 재질별 차이를 나타내는 이유는 Fig. 1에 나타난 활성탄 재질별 세공용적 분포로 설명이 가능하다. 석탄계 재질의 활성탄은 20~200 Å 부근의 중간세공(mesopore)이 발달해 있어 HS와 같은 고분자 NOM의 흡착에 유리한 반면, 야자계 활성탄의 경우는 20 Å 이하의 미세세공이 발달해 있어 LMW-O와 같은 저분자 물질의 흡착에 유리하다. 또한, 전체적으로 흡착능이 저조한 목탄계 재질의 활성탄도 중간세공에 비해 미세세공이 더욱 많이 분포하는 것을 Fig. 1에서 볼 수 있다.

DOC 및 개별 NOM 분획의 흡착능을 비교하기 위해 정상 상태에 도달한 후 활성탄에 흡착된 양(mg/g)과 각각의 활성탄 컬럼 처리수에 잔존하는 농도(mg/L)로부터 식 (2)를 사용하여 분배계수(K_p)를 계산하였다. 수중에 여러 물질들이 공존할 경우, 이들 물질들이 활성탄에 흡착가능한 물질들일 경우 수중에 높은 농도로 잔존하는 물질의 흡착용량이 높게 평가된다. 따라서 이와 같은 영향을 배제하기 위하여 분배계수(K_p)를 이용하여 NOM 분획별 활성탄에 대한 흡착능을 평가하였다.

Table 5에서 볼 수 있듯이 분배계수(K_p)는 다양한 재질의 활성탄들 모두에서 NOM 분획들의 분자량이 작을수록 분배계수(K_p)가 증가하였다. 분자량이 더 작은 NOM 분획들이 더 큰 흡착능을 나타내는 이유는 전체 세공들에 대한 더욱 높은 접근성, 즉 분자량이 큰 NOM 물질들 보다 작은 NOM 물질이 큰 세공부터 작은 세공(micropore)까지 모두 접근이 가능하기 때문이다. 활성탄에 대한 높은 흡착용량(q_e)을 보인 HS의 경우는 정상상태 도달 이후에 활성탄에 흡착된 양(흡착용량)은 많지만 수중에 잔존하는 농도도 다른 NOM 분획들에 비하여 훨씬 높기 때문에 분배계수(K_p)가 작게 나타났다.

4. 결론

GAC 흡착공정에서 높은 NOM 제거 효율을 달성하려면 활성탄이 가지는 세공의 비표면적, 세공용적 및 세공의 폭이 커야 할 뿐만 아니라 pH_{zpc} 도 중성 pH 부근 이상으로 높아야 NOM 흡착능이 높게 나타났다. 또한, NOM 분획들에서는 biopolymers (BP)가 GAC에 흡착되지 않은 반면, 나머지 NOM 분획의 흡착능은 NOM 분획들의 분자량이 감소함에 따라 증가하였다. LMW-organics (LMW-O)의 흡착능이 가장 높았고, 다음으로 building blocks (BB), humic substances (HS), BP 순으로 나타났다. BP와 HS는 국내·외의 정수장에 많이 도입되어 있는 membrane의 오염에 있어서 중요한 역할을 한다. 본 연구에서는 GAC 공정의 흡착 메커니즘으로는 BP가 제거되지 않았음을 보여주었다. 또한, HS는 운전 초기에는 흡착 제거되었으나 운전 기간이 증가할수록 다른 NOM 분획들에 비해 급격히 흡착 용량이 감소하였다. 따라서 GAC 흡착공정은 membrane의 오염물질 제거를 위한 효과적인 전처리 기술이 될 것으로 기대되지는 않는다. DBPs 전구물질의 관점에서 보면 이전 연구결과에서 고분자 휴믹물질과 저분자 비휴믹 분획들에서의 DBPs 생성수율($\mu\text{mol DBP}/\mu\text{mol C}$)이 유사하다는 것을 보여주었다.³⁹⁾ 따라서 GAC 흡착공정은 더 높은 비율의 저분자 NOM을 함유하는 물에서 DBP 전구물질 제거에 더 효과적임을 시사한다.

References

1. J. Swietlik, A. Dabrowska, U. Raczyk-Stanislawiak, J. Nawrocki, Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone, *Water Res.*, 38(3), 547-558(2004).
2. Y. S. Kim, H. J. Son, C. D. Seo, H. Y. Kim, W. T. Lee, I. S. Hwang, Evaluation of NOM characteristics and disinfection by-products (DBPs) formation potential in Nakdong River basin, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 40(12), 495-504(2018).
3. H. J. Son, Y. D. Hwang, J. S. Roh, K. W. Ji, P. S. Sin, C. W. Jung, L. S. Kang, Application of MIEEX[®] pre-treatment for ultrafiltration membrane process for NOM removal and fouling reduction, *Water Sci. Technol.: Water Supply*, 5(5), 15-24(2005).
4. H. J. Son, Y. S. Kim, S. G. Kim, Y. D. Hwang, I. S. Hwang, Insight into biodegradation of dissolved organic matter fractions using LC-OCD-OND in drinking water treatment processes, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 41(1), 55-60(2019).
5. E. N. Hidayah, Y.-C. Chou, H.-H. Yeh, Comparison between HPSEC-OCD and F-EEM for assessing DBPs formation in water, *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* 52(4), 391-402(2017).
6. S. Sandron, A. Rojas, R. Wilson, N. W. Davies, P. R. Haddad, R. A. Shellie, P. N. Nesterenko, B. P. Kelleher, B.

- Paull, Chromatographic methods for the isolation, separation and characterisation of dissolved organic matter, *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 17(9), 1531-1567(2015).
7. M. Heibati, C. A. Stedmon, K. Stenroth, S. Rauch, J. Toljander, M. Sve-Sderbergh, K. R. Murphy, Assessment of drinking water quality at the tap using fluorescence spectroscopy, *Water Res.*, 125, 1-10(2017).
8. S. A. Huber, A. Balz, M. Abert, W. Pronk, Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography-organic carbon detection-organic nitrogen detection (LC-OCD-OND), *Water Res.*, 45(2), 879-885(2011).
9. R. K. Henderson, A. Baker, K. R. Murphy, A. Hambly, R. M. Stuetz, S. J. Khan, Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: a review, *Water Res.*, 43(4), 863-881(2009).
10. J. K. Wassink, R. C. Andrew, R. H. Peiris, R. L. Legge, Evaluation of fluorescence excitation-emission and LC-OCD as methods of detecting removal of NOM and DBP precursors by enhanced coagulation, *Water Sci. Technol.: Water Supply*, 11(5), 621-630(2011).
11. H. J. Son, J. S. Roh, S. G. Kim, S. M. Bae, L. S. Kang, Removal characteristics of chlorination disinfection by-products by activated carbons, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 27(7), 762-770(2005).
12. C. D. Seo, H. J. Son, J. T. Choi, P. J. Yoo, S. H. Jang, Occurrence of UV filters in Nakdong River basin : mainstreams, tributaries and STP effluents, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 37(8), 472-479(2015).
13. H. S. Yoom, H. J. Son, K. A. Kim, H. Y. Kim, D. C. Ryu, Occurrence of benzotriazoles, benzothiazoles and benzenesulfonamides in the wastewater treatment plant effluents in Nakdong River basin, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 40(3), 147-154(2018).
14. H. S. Yoom, H. J. Son, H. Y. Kim, D. C. Ryu, J. D. Shin, Y. H. Lee, C. W. Kim, Occurrence characteristics of parabens in Nakdong River basin, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 40(5), 193-202(2018).
15. H. J. Son, S. G. Kim, C. D. Seo, H. S. Yoom, D. C. Ryu, Evaluation of treatability on DOC and THMs according to periodic cumulative filling of granular activated carbon (GAC), *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 39(9), 513-518(2017).
16. S. G. Kim, H. J. Son, Y. D. Hwang, H. S. Yoom, H. K. Park, Evaluation of water treatment efficiency according to number of regeneration of GACs for efficient operation of GAC process, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 40(4), 179-184 (2018).
17. D. M. Owen, G. L. Amy, Z. K. Chowdhury, Characterization of Natural Organic Matter and Its Relationship to Treatability, American Water Works Association Research Foundation, Denver, CO, USA(1993).
18. Y. Matsui, D. R. U. Knappe, K. Iwaki, H. Ohira, Pesticide adsorption by granular activated carbon adsorbers. 2. Effects of pesticide and natural organic matter characteristics on pesticide breakthrough curves, *Environ. Sci. Technol.*, 36(15), 3432-3438(2002).
19. R. S. Summers, P. V. Roberts, Activated carbon adsorption of humic substances: II. size exclusion and electrostatic interactions, *J. Colloid Interface Sci.*, 122(2), 382-397(1988).
20. G. Newcombe, Charge vs. porosity - some influences on the adsorption of natural organic matter (NOM) by activated carbon, *Water Sci. Technol.*, 40(9), 191-198(1999).
21. G. Newcombe, M. Drikas, Adsorption of NOM onto activated carbon: electrostatic and non-electrostatic effects, *Carbon*, 35(9), 1239-1250(1997).
22. T. Karanfil, J. E. Kilduff, Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds. 1. priority pollutants, *Environ. Sci. Technol.*, 33(18), 3217-3224(1999).
23. M. C. Lee, V. L. Snoeyink, J. C. Crittenden, Activated carbon adsorption of humic substances, *J. AWWA*, 73(8), 440-446(1981).
24. C. Pelekani, V. L. Snoeyink, Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size, *Water Res.*, 33(5), 1209-1219(1999).
25. K. Ebie, F. Li, Y. Azuma, A. Yuasa, T. Hagishita, Pore distribution effect of activated carbon in adsorbing organic micropollutants from natural water, *Water Res.*, 35(1), 167-179(2001).
26. Q. Li, V. L. Snoeyink, B. J. Marias, C. Campos, Pore blockage effect of NOM on atrazine adsorption kinetics of PAC the roles of PAC pore size distribution and NOM molecular weight, *Water Res.*, 37(20), 4863-4872(2003).
27. W. Cheng, S. A. Dastgheib, T. Karanfil, Adsorption of dissolved natural organic matter by modified activated carbons, *Water Res.*, 39(11), 2281-2290(2005).
28. E. Vuorio, R. Vahala, J. Rintala, R. Laukkanen, The evaluation of drinking water treatment performed with HPSEC, *Environ. Int.*, 24(5-6), 617-623(1998).
29. A. Matilainen, M. Vieno, T. Tuhkanen, Efficiency of the activated carbon filtration in the natural organic matter removal, *Environ. Int.*, 32(3), 324-331(2006).
30. E. M. Perdue, C. R. Lytle, A distribution model for binding of protons and metal-ions by humic substances, *Environ. Sci. Technol.*, 17(11), 654-660(1983).
31. G. Newcombe, J. Morrison, C. Hepplewhite, Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon. I. characterisation of the system and NOM adsorption, *Carbon*, 40(12), 2135-2146(2002).
32. H. J. Son, D. C. Ryu, S. H. Jang, Effect of pore structure change on the adsorption of NOM and THMs in water due to the increase of reactivation number of coal-based activated carbon, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 32(10), 965-972(2010).
33. S. G. Kim, H. J. Son, J. M. Jung, D. C. Ryu, P. J. Yoo, Evaluation of drinking water treatment efficiency according to regeneration temperatures of granular activated carbon (GAC), *J. Environ. Sci. Int.*, 24(9), 1163-1170(2015).
34. S. Velten, D. R. U. Knappe, J. Traber, H.-P. Kaiser, U. von Gunten, M. Boller, S. Meylan, Characterization of natural organic matter adsorption in granular activated carbon

- adsorbers, *Water Res.*, 45(13), 3951-3959(2011).
35. A. Antony, M. Bassendeh, D. Richardson, S. Aquilina, A. Hodgkinson, I. Law, G. Leslie, Diagnosis of dissolved organic matter removal by GAC treatment in biologically treated papermill effluents using advanced organic characterisation techniques, *Chemosphere*, 86(8), 829-836(2012).
36. S. A. Huber, F. H. Frimmel, Size-exclusion chromatography with organic carbon detection (LC-OCD): a fast and reliable method for the characterization of hydrophilic organic matter in natural waters, *Vom Wasser*, 86, 227-290(1996).
37. K. J. Wilkinson, E. Balnois, G. G. Leppard, J. Buffle, Characteristic features of the major components of freshwater colloidal organic matter revealed by transmission electron and atomic force microscopy, *Colloids Surf., A*, 155(2-3), 287-310(1999).
38. H. J. Son, S. J. Yoo, J. S. Roh, P. J. Yoo, Biological activated carbon (BAC) process in water treatment, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 31(4), 308-323(2009).
39. A. Imai, K. Matsushige, T. Nagai, Trihalomethane formation potential of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake, *Water Res.*, 37(17), 4284-4294(2003).

Authors

Heejong Son

Water Quality Institute, Busan Water Authority, Researcher,
ORCID[®] 0000-0002-7950-8223

Hoon-Sik Yoom

Water Quality Institute, Busan Water Authority, Researcher,
ORCID[®] 0000-0002-4736-7235

Chang-Dong Seo

Water Quality Institute, Busan Water Authority, Researcher,
ORCID[®] 0000-0002-9650-8209

Sang-Goo Kim

Water Quality Institute, Busan Water Authority, Researcher,
ORCID[®] 0000-0003-4977-8684

Yong-Soon Kim

Water Quality Institute, Busan Water Authority, Researcher,
ORCID[®] 0000-0002-5395-6933