

# Adsorption of selected endocrine disrupting compounds (EDCs)/ pharmaceutical active compounds (PhACs) onto granular activated carbon (GAC) : effect of single and multiple solutes

EDCs/PhACs의 단일,복합 조건에서의 GAC에 대한 흡착 연구

Chanil Jung<sup>1</sup> · Jooyoung Son<sup>2</sup> · Yeomin Yoon<sup>1</sup> · Jeill Oh<sup>2\*</sup>

정찬일<sup>1</sup> · 손주영<sup>2</sup> · 윤여민<sup>1</sup> · 오재일<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Univ of South Carolina Department of Civil and Environmental Engineering

<sup>2</sup>중앙대학교 사회기반시스템공학부

**Abstract :** The widespread occurrence of dissolved endocrine disrupting compounds(EDCs) and pharmaceutical active compounds(PhACs) in water sources is of concern due to their adverse effects. To remove these chemicals, adsorption of EDCs/PhACs on granular activated carbon(GAC) was investigated, and bisphenol A, carbamazepine, diclofenac, ibuprofen, and sulfamethoxazole were selected as commonly occurring EDCs/PhACs in the aquatic environment. Various adsorption isotherms were applied to evaluate compatibility with each adsorption in the condition of single-solute. Removal difference between individual and competitive adsorption were investigated from the physicochemical properties of each adsorbate. Hydrophobicity interaction was the main adsorption mechanism in the single-solute adsorption with order of maximum adsorption capacity as bisphenol A > carbamazepine > sulfamethoxazole > diclofenac > ibuprofen, while both hydrophobicity and molecular size play significant roles in competitive adsorption. Adsorption kinetic was also controlled by hydrophobicity of each adsorbate resulting in higher hydrophobicity allowed faster adsorption on available adsorption site on GAC. EDCs/PhACs adsorption on GAC was determined as an endothermic reaction resulting in better adsorption at higher temperature (40 °C) than lower temperature (10 °C).

**Key words :** Adsorption isotherm, Adsorption kinetic, Competitive adsorption, EDCs/PhACs, GAC

**주제어 :** 흡착 등온식, 흡착 동력학, 경쟁 흡착, 내분비계교란물질/의약품질, 입상활성탄

## 1. 서론

최근 많은 국내·외 연구에서 하수처리장의 방류수 및 수계하천에서 의약품질(pharmaceutical active compounds, PhACs)과 내분비계교란물질(endocrine disrupting compounds, EDCs) 등의 미량유해물질의 존재가 보고됨에 따라, 이에 대한 관심이 꾸준히 증가하고 있다(Kwon *et al.*, 2011; Yoon *et al.*, 2009). 저농도임에도 불

구하고 수계로 유입된 미량유해물질들은 생물농축에 의해 수생태계의 직·간접적인 환경 및 생태적 교란을 일으킬 수 있으며, 급성·만성독성 및 내분비교란과 약물 내성생물(균)의 출현을 야기할 수도 있다. 특히 어린이와 임산부와 같이 면역체계가 약한 사람들은 적은 양의 노출에도 위험할 수 있기 때문에 이러한 물질에 대한 처리가 요구되고 있다(Mompelat *et al.*, 2009).

예를 들어, 대표적인 내분비계교란물질 중 하나인 bisphenol A가 있다. 우리의 삶에서 가장 널리 사용되고 있는 플라스틱의 제조 원료 중 하나인 bisphenol A는 플라스틱 세척 환경에 따

\* Received 07 November 2013, revised 27 February 2014, accepted 03 March 2014.

\* Corresponding author: Tel : +82-2-820-5339 Fax : +82-2-812-1834 E-mail : ohjeill@cau.ac.kr

라 다양한 농도로 수계에 노출되고 있으며, 지속적인 bisphenol A의 노출은 저농도에서도 인체 내부에서 합성 호르몬(에스트로젠)으로 활동하여 내분비계교란물질로 작용한다. 이 물질은 생물의 성장과 생식기에 영향을 미칠 수 있으며, 정자 수 감소 및 신경 발달에 악영향을 끼치는 것으로 보고되고 있다(Lee *et al.*, 2008). 또한, 널리 사용되고 있는 의약품인 항생제 (sulfamethoxazole, carbamazepine)와 진통제 (diclofenac, ibuprofen)가 인체 분비물을 통해 수계로 방출되는 문제가 발생하기도 하는데, 이러한 의약품의 직·간접적인 노출은 내성생물(균)의 출현과 내분비계 변형을 야기할 수 있으며 결과적으로 수생태계를 교란하는 것으로 알려져 있다(Kolpin *et al.*, 2002).

국내에서는 2011년 부로 방류수의 수질기준이 강화되어 기존의 생물학적/화학적 산소 요구량, 부유물질, 총질소, 총인, 대장균군에 대한 처리 기준이외에 생태독성항목이 추가되었으며, 이는 물벼룩에 대한 급성독성시험을 기준으로 I ~ IV 지역 및 모든 하수처리시설 방류수에서 1 TU(물벼룩 독성단위) 이하의 수질을 유지하도록 명시하고 있다(Ministry of Environment., 2011). 하지만 위와 같은 미량유해물질들은 현재의 전통적인 하수처리방식에서는 충분히 제거가 되지 않고 있으며, 급성독성기준치를 통해 수생태계의 만성적인 피해를 저감시키기에는 부적합하다(Clara *et al.*, 2005, Phillips *et al.*, 2005, Snyder *et al.*, 2007). 따라서 국내에 적합한 수생태계내의 미량유해물질 처리와 근본적 해결방안에 대한 연구가 지속적으로 필요하다. 기존 하·폐수 처리장에서는 유기물, 질소, 인 및 부유물질 제거를 중점을 두어 생물학적 처리 방법(활성슬러지법)을 이용하여 안정적인 방류수질을 유지하여 왔다. 하지만 기존의 생물학적 처리 방법을 통해 유출수 내의 미량유해물질을 제거하기에는 한계가 있으며, 추가적인 공정의 도입이 필요한 것이 사실이다. 최근, 기존의 수처리 공정에서의 미량물질 제거 효과를 보완하

기 위해 막 여과(Clara *et al.*, 2005), 산화공정(Huber *et al.*, 2003), 생물학적 처리(Phillips *et al.*, 2005), 흡착(Stackelberg *et al.*, 2007) 등에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 일반적으로 나노막이나 역삼투를 이용한 막 여과방식은 막의 막힘현상으로 인하여 입자 농도가 낮은 일반 하·폐수 2차 처리 이후의 공정이나 정수처리공정에서 적용이 가능한 반면, 일반 하수 및 고농도의 하·폐수 처리공정에서 오염물질(유기물 및 부유물질)을 동반한 미량유해물질의 제거에서는 흡착 및 산화공정이 효과적이다. 특히 흡착공정의 활성탄, 카본나노튜브(carbon nanotube), 바이오 숯(biochar)와 같은 탄소계 흡착제에서 높은 제거 효율을 보이고 있으며, 이에 따라 흡착에 의한 미량유해물질의 처리가 조명을 받고 있다(Yao *et al.*, 2012). 또한 위와 같은 단일 고도처리 공정의 단점을 보완한 흡착-오존산화 공정의 조합과 같은 혼합 처리 공정으로 미량유해물질 제거 효과를 향상시킬 수 있을 것으로 전망하고 있다(Kim, 2010).

활성탄은 수처리에 가장 널리 사용되어진 흡착제로 유기물 및 중금속 제거에 널리 이용되어왔다. 하지만, 활성탄의 흡착에 의한 미량물질 제거의 적합성과 효율성에도 불구하고, 해외 연구사례에 비해 활성탄을 이용하여 극미량의 EDCs/PhACs의 처리효율을 평가하는 국내 연구가 부족한 것이 현실이다. 따라서 이번 연구에서는, 기존 한강 수계의 모니터링 자료를 기초로 미량유해물질의 중요도와 화학적 특성에 따라 주요 5가지의 미량유해물질(bisphenol A, sulfamethoxazole, carbamazepine, diclofenac, ibuprofen)을 선정하였으며, 단일/복합 흡착 조건에서 입상활성탄(Granular Activated Carbon, GAC)의 흡착력 및 특성을 평가하려고 한다. GAC의 흡착력은 5가지 다양한 흡착 등온식 모델을 이용하여 적합성 여부를 판단하고 흡착 기작을 예측하였다. 또한, 5가지 다른 흡착 속도 방정식을 이용하여 각 흡착 조건에서 시간에 따른 흡착량을 비교하였고, 여러 온

도 조건에서의 흡착 반응속도를 관찰하여 GAC와 미량유해물질간의 흡착과 온도의 영향을 파악하고자 하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1. 흡착제(GAC) 특성

본 연구에서 선택한 흡착제는 입상활성탄(GAC)으로 석탄을 기본으로 한 Calgon사의 F400을 사용하였다. 일반적으로 구형 형태를 띠고 있으며, 체거름 후 증류수로 세척하여 불순물을 제거한 후 건조하여 사용하였다. 흡착제의 특성은 Table 1과 같다.

### 2.2. 5가지 흡착 물질(EDCs/PhACs)

본 연구에서 선택한 흡착 물질은 sulfamethoxazole, carbamazepine, bisphenol A, diclofenac, ibuprofen으로 모두 Sigma-aldrich사 제품을 사용하였다. 소수성인 특징으로 인하여 각 물질의 10 mM에 해당하는 질량을 acetonitrile(ACN)에 용해시켜 표준용액(stock solution)을 준비하였고, 이 표준용액은 각 흡착 실험에 사용될 목표에 맞게 1 L 비커에 옮긴 다음 ACN을 증발시킨 후 초순수(18.2 MΩ/cm, Millipore-Q)를 희석하여 사용하였다(10 ~ 50 μM). 각 흡착 물질에 대한 물리/화학적 특성은 Table 2와 같다.

### 2.3. 흡착 실험 조건 및 방법

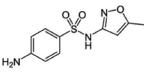
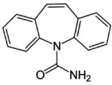
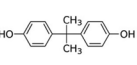
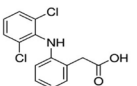
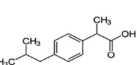
Isotherm 흡착 실험은 각 물질의 다른 초기

Table 1. Physical characteristics of GAC (source: Gauden, *et al.* (2006); Fairey, *et al.* (2006); Dastgheib and Karanfil (2005))

Size(mm)	SA <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>meso</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>total</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Pore volume distribution <sup>a</sup> (cm <sup>3</sup> /g)			
					<7Å	<10Å	<20Å	<1000Å
0.85 - 1.70	816 - 1,090	0.31 - 0.43	0.07 - 0.15	0.38 - 0.55	0.122	0.205	0.326	0.447

<sup>a</sup> Determined from density function theory.

Table 2. Physicochemical characteristics of adsorbates

Adsorbate (Formula)	Structure	MW (g/mol)	log D <sub>ow</sub> <sup>a</sup>			Log K <sub>ow</sub>	pK <sub>a</sub> <sup>a</sup>	Solubility <sup>b</sup> (g/L)	Mol. size <sup>c</sup> (Å)	Vol <sup>b</sup> (Å <sup>3</sup> )	Polarity	π energy <sup>a</sup>
			pH 3.5	pH 7.0	pH 10.5							
Sulfamethoxazole (C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S)		253.3	0.79	0.79	0.07	0.79	5.81	0.459	L: 12.69 H: 3.45 W: 6.07	204.6	24.2	30.9
Carbamazepine (C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O)		236.3	2.77	2.77	2.77	2.77	13.96	0.152	L: 9.43 H: 5.92 W: 7.38	210.3	27.0	29.1
Bisphenol A (C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> )		228.3	3.64	3.64	2.87	3.64	9.78 -10.39	0.12 -0.3	L: 10.57 H: 4.33 W: 6.50	221.6	26.6	24.6
Diclofenac (C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> )		296.2	4.26	1.55	1.08	4.26	4.15	0.004	L: 10.14 H: 4.84 W: 7.19	236.8	29.0	33.2
Ibuprofen (C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> )		206.3	3.84	1.82	0.60	3.84	4.52	0.049	L: 10.98 H: 4.33 W: 5.31	211.8	23.7	15.7

<sup>a</sup> chemicalize.org by ChemAxon (<http://www.chemicalize.org>);

<sup>b</sup> drugbank.ca by DrugBank (<http://www.drugbank.ca>);

<sup>c</sup> Molecular dimensions calculated using MacMolPlt v. 7.4.2.

농도 10 ~ 50 μM의 범위에서 0.1 g/L의 GAC 일정한 주입량 조건에서 수행되었다. 흡착제와 흡착 물질은 인산완충용액에 의한 pH 7의 조건에서 40 mL의 Amber에 옮겨져 반응하도록 하였고, Teflon 처리된 마개를 이용하여 Amber의 개부구를 최소화하여 다른 흡착 요소를 배제하였다(Jung *et al.*, 2013). 14 rpm 저속 교반기를 이용하여 7일의 반응 시간으로 흡착 평형 상태에 도달시킨 후 실험을 종료하였다. 흡착물질과 GAC와의 단일 및 혼합 흡착에 대한 연구를 위하여 각각의 조건에서 실험을 수행하였으며, 모든 실험은 오차를 줄이기 위해 두 번 이상 수행되었다.

Kinetic 흡착 실험은 각 물질의 초기농도 10 μM과 GAC 1 g/L의 조건에서 150 rpm의 교반과 함께 수행되었다. 총 용액 부피 1 L와 pH=7 조건에서 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 240 분의 흡착 시간에서 샘플링하여 시간에 따른 흡착량 변화를 관찰하였다. 또한, 동일한 조건에 온도 변화(10 ~ 40 °C)에 따른 흡착을 수행하여 온도에 따른 흡착 속도 변화를 비교하였다.

#### 2.4. 흡착 분석 방법

샘플링한 모든 시료는 0.22 μm 멤브레인 필터(Durapore)를 이용하여 2 mL vial에 옮겨 담

은 후에 고성능 액체 크로마토그래프(high performance liquid chromatography, HPLC)로 용액 내 남은 물질 농도를 측정하였다. HPLC 분석에 4.6×150 mm LiChrosper RP-18 5 μm 컬럼(Agilent)을 사용하였고, 5 mM 인산과 ACN을 이동상(50:50 v/v)으로 사용하여 23 분간 0.75 mL/min의 속도로 샘플을 주입하였다. UV 파장 210 nm에서 측정되었으며, sulfamethoxazole, carbamazepine, bisphenol A, diclofenac, ibuprofen은 각각 3.8, 5.4, 7.1, 19.0, 21.0 분에서 측정되었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 EDCs/PhACs 단일 물질 흡착

5가지 다른 특성을 가진 EDCs/PhACs 물질들의 GAC에 대한 흡착 기작 및 흡착 친화도에 대한 특성을 파악하기 위해 5가지 다른 모델을 적용하여 각 모델에 대한 적합성을 비교하였다. 흡착 모델 비교에 사용된 모델 및 변수는 Table 3과 같다.

10-50 μM의 다른 초기 농도에서 GAC에 의한 흡착 평형상태를 5개의 흡착 모델 (Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Koble-Corrigan, Temkin 등온식)을 이용하여 적합성을 판단하였다(Fig. 1, Table 4).

Table 3. Adsorption isotherm equations and parameters

Isotherm model	Equation	Parameters
Langmuir	$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$C_e$ (μ mol/L): equilibrium concentration of a dissolved adsorbate $q_e$ (μ mol/g): amount of adsorbate adsorbed at equilibrium $q_{max}$ (μ mol/g): maximum adsorption capacity $K_L$ (L/μ mol): Langmuir constant
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$K_F$ ((L/μ mol) <sup>1/n</sup> ): indication of the adsorption capacity $n$ : intensity of the adsorbent
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta}$	$K_{RP}$ (L/μ mol), $a_{RP}$ (L/μ mol) <sup>1/β</sup> , $\beta$ : Redlich-Peterson constants
Koble-Corrigan	$q_e = \frac{K_{KC} a_{KC} C_e^\alpha}{1 + a_{KC} C_e^\alpha}$	$K_{KC}$ (L/μ mol), $a_{KC}$ (L/μ mol) <sup>1/α</sup> , $\alpha$ : Koble-Corrigan constants
Temkin	$q_e = B_1 \ln K_t + B_1 \ln C_e$	$K_t$ (L/μ mol): Temkin isotherm equilibrium binding constant $B_1$ (J/mol): constant related to heat of sorption

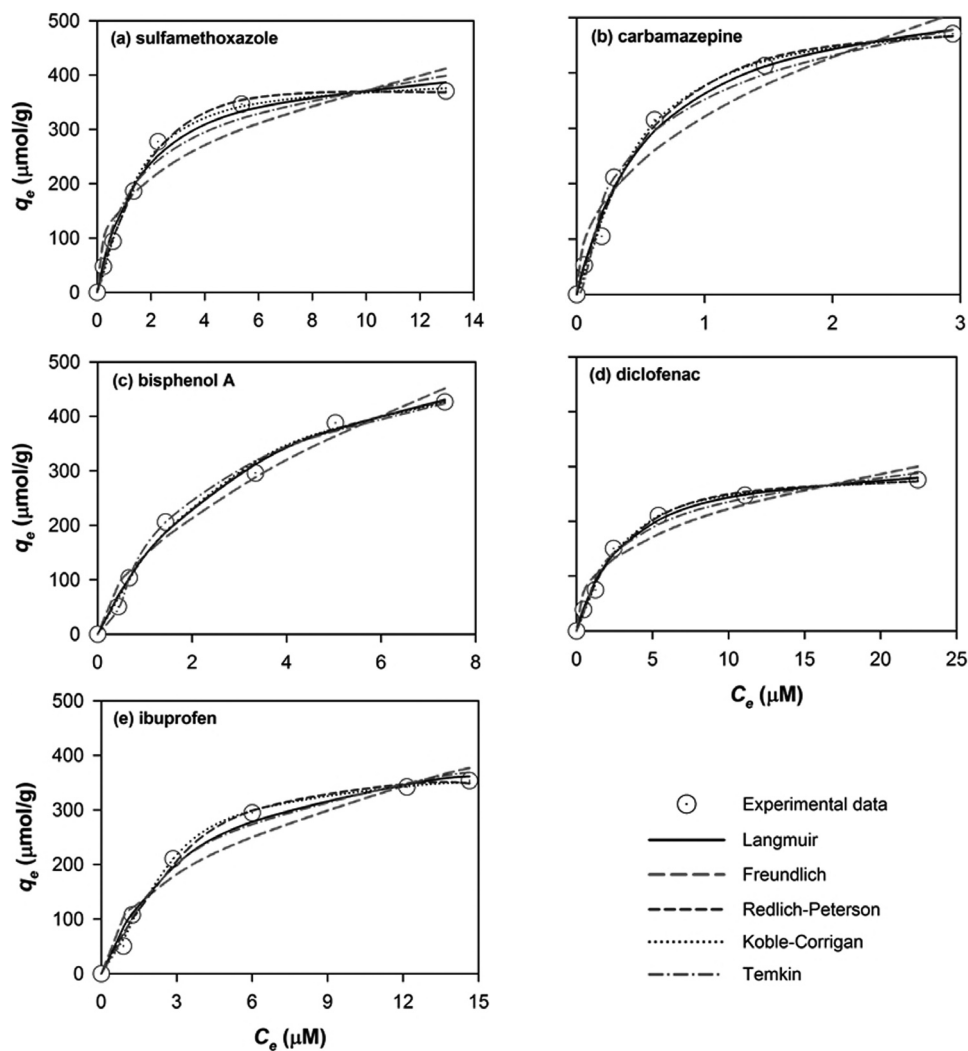


Fig. 1. Five Equilibrium isotherm models for single-solute adsorption of (a) sulfamethoxazole, (b) carbamazepine, (c) bisphenol A, (d) diclofenac, and (e) ibuprofen on GAC ( $C_0=10-50 \mu\text{M}$ ; GAC dose=0.1 g/L; pH=7.0 and 20 °C).

Table 4. Isotherm parameters for five different models (single-solute adsorption)

isotherm	Sulfamethoxazole		Carbamazepine		Bisphenol A		Diclofenac		Ibuprofen	
	Parameter	R <sup>2</sup>	Parameter	R <sup>2</sup>	Parameter	R <sup>2</sup>	Parameter	R <sup>2</sup>	Parameter	R <sup>2</sup>
Langmuir	$q_{max}=436$ $K_L=0.61$	0.985	$q_{max}=569$ $K_L=1.77$	0.986	$q_{max}=630$ $K_L=0.29$	0.991	$q_{max}=318$ $K_L=0.33$	0.991	$q_{max}=457$ $K_L=0.26$	0.981
Freundlich	$K_f=164$ $1/n=0.36$	0.893	$K_f=321$ $1/n=0.42$	0.935	$K_f=145$ $1/n=0.57$	0.973	$K_f=94.3$ $1/n=0.37$	0.924	$K_f=110$ $1/n=0.46$	0.931
Redlich-Peterson	$K_{RP}=192$ $a_{RP}=0.23$ $\beta_{RP}=1.25$	0.996	$K_{RP}=841$ $a_{RP}=1.22$ $\beta_{RP}=1.17$	0.989	$K_{RP}=176$ $a_{RP}=0.24$ $\beta_{RP}=1.07$	0.991	$K_{RP}=87.5$ $a_{RP}=0.19$ $\beta_{RP}=1.11$	0.994	$K_{RP}=89.0$ $a_{RP}=0.07$ $\beta_{RP}=1.39$	0.991
Koble-Corrigan	$K_{KC}=392$ $a_{KC}=0.68$ $\alpha=1.37$	0.900	$K_{KC}=504$ $a_{KC}=3.08$ $\alpha=1.31$	0.990	$K_{KC}=562$ $a_{KC}=0.34$ $\alpha=1.12$	0.992	$K_{KC}=292$ $a_{KC}=0.32$ $\alpha=1.24$	0.995	$K_{KC}=371$ $a_{KC}=0.25$ $\alpha=1.56$	0.997
Temkin	$K_t=6.77$ $B_t=89.1$	0.965	$K_t=21.1$ $B_t=116$	0.970	$K_t=3.25$ $B_t=133$	0.995	$K_t=3.61$ $B_t=65.5$	0.980	$K_t=2.20$ $B_t=107$	0.986

Langmuir 등온식의 경우, 흡착 물질의 GAC에 대한 균일한 흡착 에너지로 인하여 단층흡착이라는 특성을 나타낸다. 반면에, Freundlich 등온식은 흡착제의 불균일 표면 특성을 부각시켜 이중 또는 그 이상의 다층 흡착에 대한 특성을 나타낸다. 이 두 대표적인 흡착 등온식을 통해 EDCs/PhACs의 GAC에 대한 흡착 특성을 비교한 결과, Freundlich 등온식에 의한 다층 흡착 보다는 단층 흡착 모델인 Langmuir 등온식으로 좀 더 정확한 설명이 가능하였다. 하지만, 두 개의 변수에 의한 흡착 등온식 해석은 단층 또는 다층 흡착이라는 특성만을 나타내는 한계를 나타내고 있다. 이를 극복하고자 Langmuir와 Freundlich 등온식을 혼합한 세 개 변수 이상의 흡착 등온식에 의한 흡착 특성이 Redlich-Person, Koble-Corrigan 등온식에 의해 설명이 가능하였다. Bisphenol A를 제외한 모든 EDC/PhACs 물질들의 흡착이 이 두 등온식 모델과 가장 일치함을 나타내었고(Redlich-Person, Koble-Corrigan > Langmuir > Freundlich 등온식), 이는 단층 또는 다층 흡착에 의한 일괄적 흡착 보다는 단층 및 다층 흡착이 공존하는 복합적인 흡착 특성을 나타낸다고 볼 수 있다. 다시 말해, 이 두 모델에서 흡착변수  $\alpha$  및  $\beta$  값이 1을 초과하는 값을 나타내고 있기 때문에 Langmuir( $\alpha, \beta = 1$ ), Freundlich( $\alpha, \beta < 1$ ) 등온식과는 일치하지 않았으며, 등온식 곡선의 굴곡률이 Langmuir나 Freundlich 등온식에 비해 크다는 점에서 Redlich-Person, Koble-Corrigan 등온식이 실험값에 더 적합하다는 것

을 알 수 있었다(Wu *et al.*, 2010).

하지만, 각 모델에서 R<sup>2</sup>값의 차이가 미미하기 때문에 흡착 결과에 대한 모델식의 적합성을 판단하고자 chi-square 분석법을 이용하여 보완하였다. 여기서, chi-square 분석법은 Fig. 1에서의 모델값과 실험값과의 차이를 수치적으로 잘 표현할 수 있기 때문에, R<sup>2</sup>값 분석과 함께 추가적인 판단 기준이 될 수 있다(Ho, 2004). chi-square 분석법에서 사용하는 수학적 표현식은 다음 식 (1)과 같다.

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_e - q_{e,m})^2}{q_{e,m}} \quad (1)$$

$q_{e,m}$ 과  $q_e$ 는 각 흡착 모델에서, 모델식에 의해 계산된 평형 흡착도(mg/g)와 실험 데이터에서의 평형 흡착도( $\mu\text{mol/g}$ )를 나타내며, 낮은 chi-square 값일수록 모델과 일치함을 나타낸다. Table 5에서의 chi-square값을 비교하면, 회기분석 결과와 비슷하게 Redlich-Peterson, Koble-Corrigan 등온식이 다른 모델에 비해 낮은 chi-square 값을 나타내고 있었다. 즉, 세 가지 변수를 이용한 흡착 모델에서 변수의 개수가 적은 다른 모델보다 실험값을 잘 표현할 수 있었다.

각 EDCs/PhACs 물질에 대한 GAC 흡착도는 Langmuir 등온식의 결과를 이용해서 설명 가능하였다. 각 흡착물질에 대한 최대 흡착도는 bisphenol A가 가장 큰 값을 나타내었으며, 다음과 같은 순서(bisphenol A > carbamazepine > ibuprofen > sulfamethoxazole > diclofenac) 순서로 나타났다.

Table 5. Non-linear Chi-square test analysis,  $\chi^2$  for five different models (single-solute adsorption)

Isotherm	Sulfamethoxazole	Carbamazepine	Bisphenol A	Diclofenac	Ibuprofen
	$\chi^2$	$\chi^2$	$\chi^2$	$\chi^2$	$\chi^2$
Langmuir	9.22	18.9	11.7	4.89	25.6
Freundlich	90.9	82.2	39.2	47.1	70.0
Redlich-Peterson	2.20	14.4	10.7	3.08	12.4
Koble-Corrigan	6.30	16.3	8.21	3.51	4.63
Temkin	19.4	51.1	2.63	10.7	10.1

ac)와 흡착도 630, 569, 457, 436, and 318  $\mu\text{mol/g}$ 을 나타내었다. 일반적으로 최대 흡착도는 흡착 물질의 소수성을 나타내는  $\text{pH}=7$ 에서의 분배 계수( $D$ )에 비례하였다. 하지만, GAC와 sulfamethoxazole 흡착의 경우 낮은 분배 계수에도 불구하고, 작은 분자 크기 ( $204.6 \text{ \AA}^3$ )와 높은  $\pi$ -에너지로 인한 흡착제의 미세 공극과의 접촉 기회 상승(체거름 효과)으로 diclofenac의 최대 흡착도보다 높은 값을 나타내었다(Yao *et al.*, 2012). 특히, 최대 흡착도가 비슷한 ibuprofen과 sulfamethoxazole의 경우, ibuprofen의 상대적으로 작은 극성값과  $\pi$ -에너지 보다는, sulfamethoxazole의 작은 소수성이지만 높은  $\pi$ -에너지와 작은 분자 크기가 GAC와의 흡착에 영향을 준 결과로 판단되었다. 따라서 EDCs/PhACs 물질의 흡착 연구 시, 소수성 상호작용뿐만 아니라 각 흡착물질의 물리·화학적 특성에 대한 고려가 요구되었다.

앞에서 언급한 4가지 흡착 등온식 모델과는 달리 Temkin 등온식은 흡착 물질간의 상호작용 및 흡착열에 관한 설명이 가능하다. 특히, 결합에너지를 나타내는  $B_1(RT/b_T)$ , R: 기체 이상상수,  $[8.314 \text{ J/mol-K}]$ ; T: 절대온도[K];  $b_T$ : Temkin 등온식 상수)값이 온도에 비례하기 때문에 흡착열이 클수록 높은 흡착도를 나타낸다. 여기서 각 미량물질에서 Temkin 등온식의 상수 ( $B_1$ )와 Langmuir 등온식의 최대 흡착도( $q_{max}$ )의 값의 크기 순서가 일치하는 것을 알 수 있으며, 미량물질의 단층, 다층 흡착과 함께 물질 상호간의 반응에 의한 흡착열(발열/흡열반응) 또한 GAC에서의 미량물질 흡착 특징을 설명하는데 중요한 요인이라고 판단된다(Dubey *et al.*, 2010).

### 3.2. EDCs/PhACs 혼합 물질 흡착

GAC에 대한 EDCs/PhACs의 혼합 조건에서의 흡착은 단일 흡착 조건과는 다르게 물질간의 경쟁 및 상호 작용으로 인하여 등온식 모델에서

다소 차이를 나타내었다. 따라서 경쟁 흡착에 의한 총 흡착량을 비교함으로써 각 물질에 대한 흡착 특성을 파악하고자 하였다(Fig 2).

GAC에 의한 EDCs/PhACs의 경쟁 흡착 결과는, 초기 농도가 높아짐에 따라 GAC의 제한된 흡착면으로 인하여 비례 또는 반비례적으로 흡착량이 감소하는 두 가지 다른 현상을 나타내었다(Bruemmer *et al.*, 1988). 초기 농도 상승에 의한 제거효율의 감소는 상대적으로 제거효율이 낮은 물질 (sulfamethoxazole, diclofenac, ibuprofen)에서 더 뚜렷하게 나타났는데, 이는 낮은 소수성에 의한 GAC와의 소수성 결합의 저하에 의한 결과로 판단되었다. 하지만 보다 치열한 경쟁 흡착 조건(높은 초기 농도)에서는 이러한 낮은 소수성의 효과와는 반대로, 작은 분자크기의 영향으로 인해 sulfamethoxazole, diclofenac, ibuprofen의 흡착률이 상승하는 결과를 나타내었다(Hsieh *et al.*, 2000). 반대로, 상대적으로 소수성이 높은 carbamazepine과 bisphenol A는 제한된 GAC의 흡착면을 우선적으로 확보하여 흡착 경쟁에서 우위를 나타내었다(Wang *et al.*, 2006). 또한 단일 흡착 조건에 비해 여러 물질에 의한 흡착 경쟁으로 인하여 제거율이 감소하였지만, 전반적으로 높은 제거 효율을 나타내었다(45 ~ 65 %). 하지만, 고농도에서의 흡착 경쟁 시 분자 입자가 작은 물질들과의 크기 경쟁에서 밀려 저농도에 차지했던 흡착면을 양보하는 현상이 발생하여 제거 효율이 감소하는 현상을 나타내었다.

단일 흡착과는 달리 경쟁 흡착 조건에서 가장 많이 제거된 물질은 bisphenol A가 아닌 carbamazepine이었다. 이 이유는 carbamazepine이 소수성을 나타내는 분배계수가  $\text{pH} 7.0$ 의 조건에서 bisphenol A보다 작지만, 상대적으로 작은 분자 크기와 높은  $\pi$ -에너지를 통해 제한된 흡착 표면을 선점할 수 있었기 때문이라고 판단된다(Bocian *et al.*, 2008, Brooks *et al.*, 2012).

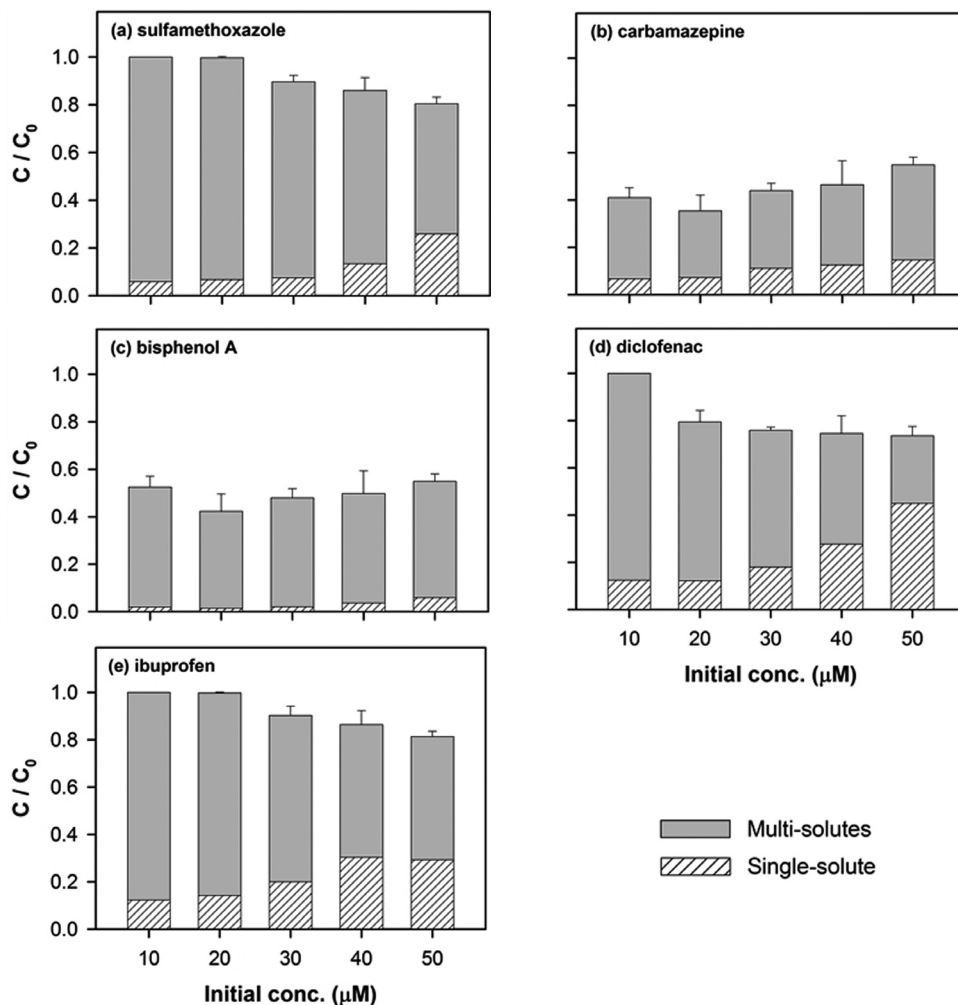


Fig. 2. Removal ratio ( $C/C_0$ ) in competitive multi-solute adsorption among (a) sulfamethoxazole, (b) carbamazepine, (c) bisphenol A, (d) diclofenac, and (e) ibuprofen on GAC ( $C_0=10 \mu\text{M}$ ; GAC dose=0.1 g/L; pH=7.0 and 20 °C).

또한, 직접적인 흡착에 의한 물질 제거 이외에 물질분배(Partitioning)에 영향을 주는 인자로서, 분자 내의 아민기( $\text{NH}_2^-$ )와 3개의 방향족 탄소의 구조적 배열에 의해 발생하는 높은 극성의 차이를 들 수 있다. 결과적으로, 경쟁 흡착 조건에서 극성이 높은 bisphenol A는 물질분배에 의해 물리적 흡착 비율이 감소하였으며, 상대적으로  $\pi$ -에너지 값이 높은 carbamazepine의 흡착은 활발히 이루어졌다(Rodriguez *et al.*, 1992). 따라서 비경쟁 흡착 조건에서 지배적인 인자인 물질의 크기와 소수성이 경쟁 흡착 조건에서는 그 영향이 다소 저감되고, 오히려 비경쟁

흡착에서 미미했던 극성과  $\pi$ -에너지의 영향은 증가되는 것을 알 수 있었다.

### 3.3 EDCs/PhACs 흡착 속도

시간에 따른 흡착량 변화를 표현하기 위해 5가지 다른 흡착 속도 반응식(유사 1차, 2차, Ritchie 2차, 입자내 확산, 엘로비키식 모형)으로 표현하여 모델식과의 적합성 여부를 판단하였다(Table 6).

흡착 속도 반응식 비교는 4시간까지의 단일 물질 흡착을 비선형으로 도시화하여 수행되었으며, 그 결과는 Fig. 3, Table 7과 같다.



Table 6. Adsorption kinetic equations and parameters

Kinetic model	Equation	Parameters
Pseudo-first-order	$q_t = q_e (1 - \exp(-k_1 t))$	$q_t$ ( $\mu$ mol/g): amount of adsorbate adsorbed at time t $k_1$ (1/min): the first-order rate coefficient for Lagergren model
Pseudo-second-order	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$	$k_2$ (g/ $\mu$ mol/min): the second-order rate coefficient for Lagergren model
Ritchie-second-order	$q_t = \frac{q_e k_{2,R} t}{1 + q_e k_{2,R} t}$	$k_{2,R}$ (1/min): the second-order rate coefficient for Ritchie model
Intraparticle diffusion	$q_t = k_i t^{1/2} + C$	$k_i$ ( $\mu$ mol/g/min <sup>1/2</sup> ): the intraparticle diffusion rate coefficient
Elovich	$q_t = \frac{\ln \alpha \beta}{\beta} + \frac{\ln t}{\beta}$	$\alpha$ ( $\mu$ mol/g/min): initial adsorption rate $\beta$ (g/ $\mu$ mol): the desorption constant

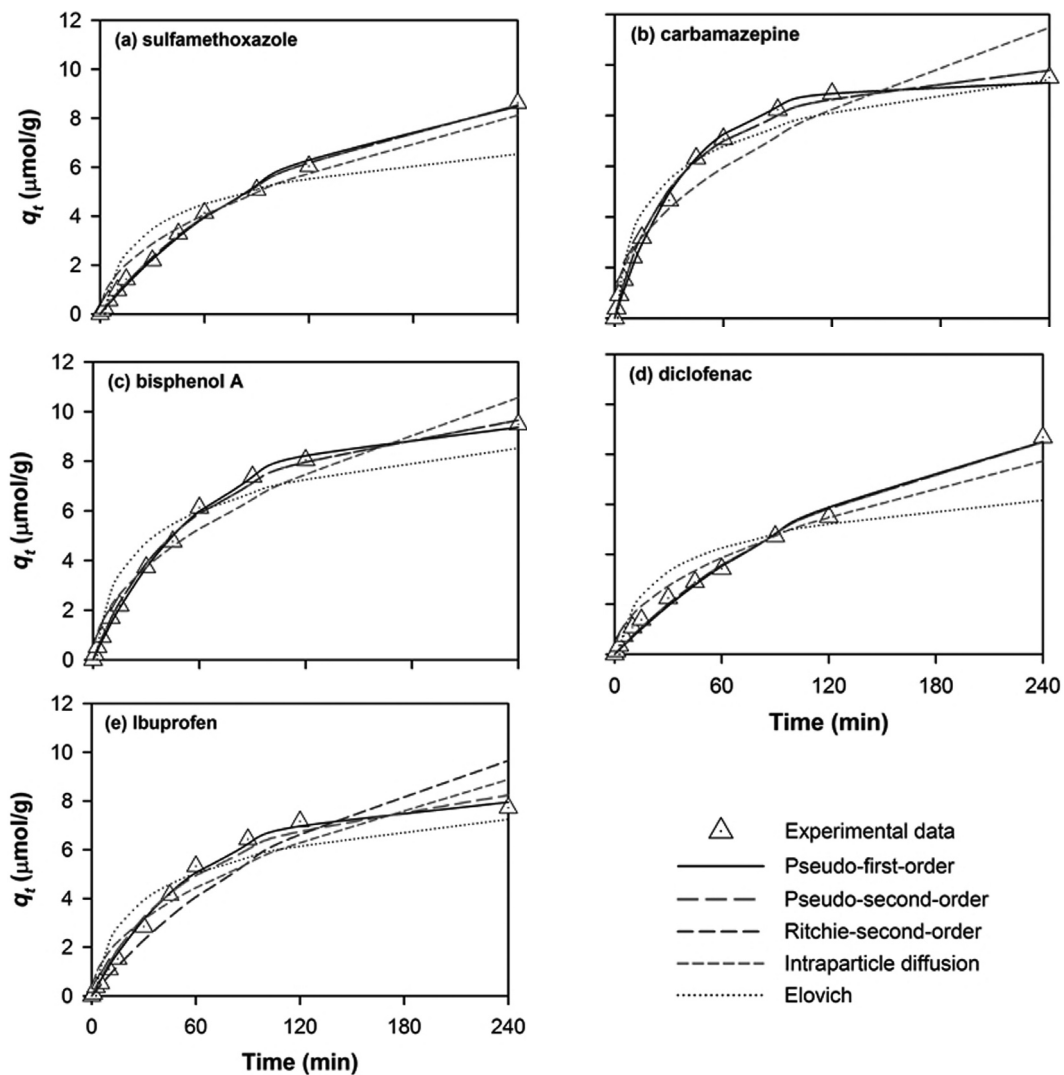


Fig. 3. Five adsorption kinetic models for single-solute adsorption of (a) sulfamethoxazole, (b) carbamazepine, (c) bisphenol A, (d) diclofenac, and (e) ibuprofen on GAC ( $C_0=10 \mu$  M; GAC dose=1 g/L; contact time=240 min; pH=7.0 and 20 °C).

Table 7. Kinetic parameters for five different models (single-solute adsorption)

Kinetic model	Sulfamethoxazole		Carbamazepine		Bisphenol A		Diclofenac		Ibuprofen	
	Parameter	R <sup>2</sup>	Parameter	R <sup>2</sup>	Parameter	R <sup>2</sup>	Parameter	R <sup>2</sup>	Parameter	R <sup>2</sup>
Single-solute adsorption										
Pseudo-first-order	k <sub>1</sub> =0.009 q <sub>e</sub> =9.674	0.997	k <sub>1</sub> =0.025 q <sub>e</sub> =9.325	0.995	k <sub>1</sub> =0.016 q <sub>e</sub> =9.550	0.998	k <sub>1</sub> =0.007 q <sub>e</sub> =10.61	0.991	k <sub>1</sub> =0.016 q <sub>e</sub> =8.111	0.996
Pseudo-second-order	k <sub>2</sub> =0.0005 q <sub>e</sub> =13.80	0.998	k <sub>2</sub> =0.002 q <sub>e</sub> =11.28	0.997	k <sub>2</sub> =0.006 q <sub>e</sub> =12.25	0.998	k <sub>2</sub> =0.0003 q <sub>e</sub> =15.69	0.993	k <sub>2</sub> =0.001 q <sub>e</sub> =10.59	0.989
Ritchie-second-order	k <sub>2</sub> =0.007 q <sub>e</sub> =13.80	0.998	k <sub>2</sub> =0.027 q <sub>e</sub> =11.28	0.997	k <sub>2</sub> =0.015 q <sub>e</sub> =12.25	0.998	k <sub>2</sub> =0.005 q <sub>e</sub> =15.69	0.993	k <sub>2</sub> =0.042 q <sub>e</sub> =2.075	0.923
Intraparticle diffusion	k <sub>i</sub> =0.524 C=0	0.971	k <sub>i</sub> =0.713 C=0.431	0.924	k <sub>i</sub> =0.682 C=0	0.963	k <sub>i</sub> =0.499 C=0	0.965	k <sub>i</sub> =0.573 C=0	0.932
Elovich	α=0.320 β=0.680	0.868	α=0.716 β=0.527	0.951	α=0.415 β=0.548	0.919	α=0.349 β=0.728	0.824	α=0.359 β=0.628	0.900

GAC에 대한 EDCs/PhACs의 속도 방정식 단일 흡착 결과는 유사 2차, 리치 2차, 유사 1차 반응식 순서로 모델과 일치하는 것으로 분석되었다. 유사 2차 반응모델에 의한 해석에 비추어 보았을 때, carbamazepine > bisphenol A > ibuprofen > sulfamethoxazole > diclofenac 순서로 초기 흡착 속도가 빠른 것으로 분석되었으며 (Fig. 3), 이 결과는 흡착 등온식 실험 결과와도 비슷한 결과를 나타내었다. Carbamazepine은 bisphenol A보다 pH 7에서 소수성이 낮음에도 불구하고 높은 π-에너지로 인하여 흡착 초기에 빠른 흡착이 이루어진 것으로 판단되며, sulfamethoxazole 과 ibuprofen은 낮은 소수성에 의한 결과로 판단된다. 또한 여기서 낮은 극성에 의한 물분자와의 반발력(partitioning 방해)으로 인해, GAC와의 상대적 물질분배가 서서히 이루어졌기 때문에 초기 흡착현상이 지연되는 결과가 도출되었다(Xia and Ball, 1999).

입자내 확산 모형에 의한 흡착 속도 분석에서 회귀분석 결과 엘로비키식 모델은 다른 모델에 비해 상대적으로 낮은 R<sup>2</sup> 값을 보였으며, 이는 모델과 실험값과 차이를 나타내기 때문에 적합성이 낮은 것으로 판단되었다. carbamazepine, bisphenol A, ibuprofen과 같이 pH 7에서 상대적으로 소수성이 큰 물질의 경우, 흡착 초반(30분 이하)의 결과는 엘로비키식 모델

과 일치하는 경향을 나타내지만, 흡착 시간이 경과할수록 실험값과 차이가 나는 현상이 발견할 수 있었다(Fig. 3의 (b), (c), (e)). 반면에 sulfamethoxazole, diclofenac과 같이 pH 7에서 낮은 소수성을 띠는 입자의 흡착에서는 초기 흡착(30분 이하) 이후 시간대의 결과가 모델에 근접한 결과를 나타내어 유사 2차 반응식에서의 해석과 같이 흡착 물질의 소수성이 GAC의 다공성 흡착제의 흡착속도 특성을 파악하는데 가장 중요한 인자임을 알 수 있었다. 흡착물질 특성 및 반응 시기에 따라 지배하는 기작이 다를 수 있기 때문에 이에 대한 부분이 고려되어야 할 것이며, 본 연구에서는 30분이라는 경과 시간을 기준으로 해석을 달리 하였다. 그 결과 물질의 극성과 π-에너지는 흡착 전반에 걸쳐 영향을 미치며, 초기 흡착 속도를 지배하는 인자는 흡착 물질의 소수성이고, 그 이후의 흡착 속도를 지배하는 인자는 흡착 물질의 크기인 것으로 판단되었다(Fig. 3).

결과적으로, 다른 흡착 반응속도를 표현하고 있는 속도방정식과 달리 엘로비키식의 경우 실험값과 가장 낮은 일치성을 나타내었으며, 따라서 물리/화학적 흡착 기작을 모두 포함하는 GAC와 EDCs/PhACs의 흡착을 해석하기에는 화학적 흡착 해석에 중점을 두고 있는 이 모델이 한계를 나타내고 있는 것으로 판단되었다.

### 3.4 EDCs/PhACs 흡착에 미치는 온도의 영향

GAC에 의한 EDCs/PhACs 흡착과 온도와의 관계를 파악하고자 10, 20, 30, 40 °C의 조건에서 시간에 따른 제거 시험을 수행하였다. Fig. 4에서와 같이 각 온도에서 GAC에 의한 sulfamethoxazole, carbamazepine, bisphenol A, diclofenac, ibuprofen 제거율은 온도가 상승함에 따라 증가하였는데, 4시간 경과 후 각각 87.1 ~ 99.0 %, 89.8 ~ 99.2 %, 87.0 ~ 98.9 %, 90.1 ~ 99.4 %, 86.4 ~ 99.1 %의 변화를

나타내었다.

온도가 상승할수록 제거율 또한 상승함을 관찰할 수 있었으며 주변의 온도가 높을수록 반응이 수월해지는 흡열 반응의 특성을 보였다. 이러한 제거율 변화는 소수성이 낮은 물질 (sulfamethoxazole, diclofenac, ibuprofen)에서 더 뚜렷한 결과를 나타내었다. 특히 흡착 속도를 지배하는 초기 흡착 속도의 변화는 120분까지는 낮은 온도보다 높은 온도에서 증가 추세가 가파르게 나타내었으며, 120분 이후부터 평형상

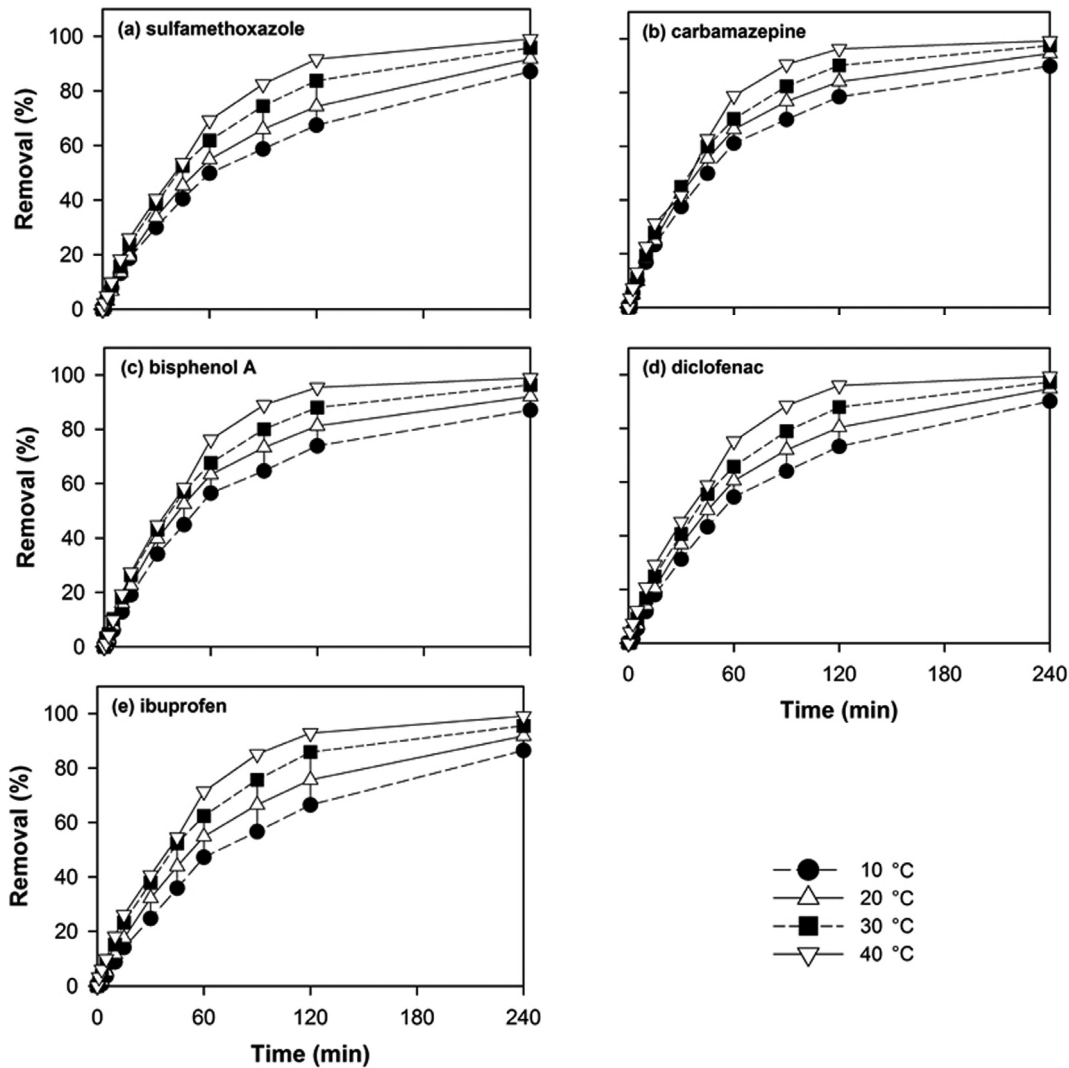


Fig. 4. Adsorption removal of (a) sulfamethoxazole, (b) carbamazepine, (c) bisphenol A, (d) diclofenac, and (e) ibuprofen on GAC at different temperature (10-40 °C) ( $C_0=10 \mu\text{M}$ , GAC dose=1 g/L, contact time=240 min, at pH=7.0).

태에 이르기까지는 오히려 낮은 온도에서의 증가 추세가 더 가파른 것을 알 수 있었다. 이러한 현상은 온도의 상승에 따른 용액 내에서의 흡착 물질의 활발한 분자 운동으로 인하여 미세공극에 접촉할 수 있는 기회가 증가하였기 때문이고, GAC 표면 내의 활성면 증가로 흡착 물질에게 더 넓은 흡착면을 제공함으로써 얻어진 결과로 판단된다(Al-Degs *et al.*, 2008). 또한 높은 온도에서 초기 활발한 흡착과 동시에 시간 경과에 따라 진행되는 탈착현상으로 인해, 평형상태에서의 흡착도는 오히려 낮은 온도에서 높은 결과를 예상할 수 있다(Liu *et al.*, 2009; Önal *et al.*, 2007).

#### 4. 결론

GAC와 흡착물질(EDCs/PhACs)의 소수성 결합은 일반적으로 가장 지배적인 흡착 기작으로 알려져 있으며, 이 연구의 결과에서도 동일한 결과를 나타내었다. 하지만, 미량오염물질의 소수성 특성만이 아닌 분자 극성 및  $\pi$ -에너지와 같은 화학적 특성 및 분자 크기와 같은 물리적 특성 GAC의 흡착도를 예측하는데 중요한 역할을 하는 것으로 판단되었으며, 미량오염물질의 흡착 연구 시 각 물질의 다양한 특성을 고려하여 흡착 정도를 예측해야 할 것이다.

여러 흡착 등온식 모델을 통한 흡착 평형상태에서의 결과에 의한 GAC에 의한 EDCs/PhACs 흡착 비교는 단층 또는 다층 흡착만이 아닌 두 가지 흡착이 공존하는 결과를 나타내었다. 따라서 기존의 제한된 흡착 특성을 나타내는 모델보다는, 흡착 특성을 고려하는 모델 변수를 설정하여 실험의 결과에 근접하는 모델이 요구되었다. 경쟁 흡착에서는 단일 흡착 조건에 비해 흡착제의 제한된 흡착면에 대한 경쟁의 증가로 인하여 흡착 물질의 흡착도와 제거율이 감소하였다. 우선적으로 물질의 소수성에 의한 흡착이 지배적이었으며, 이후에 작은 크기의 흡착 물질이 GAC의 미세공극을 점유하는 것으로 판단되었다. 따

라서 각 오염물질의 특성을 파악하고 비교하여 지배적인 흡착 기작을 미리 예측함으로써 수계에서 물질의 거동 및 제거 정도를 파악할 수 있을 것으로 판단되었다.

본 연구에서는 다양한 흡착 속도 방정식을 적용하여 모델의 적합성을 판별하였으며, 그 결과 등온식 모델의 적합성에서 흡착의 기작이 흡착 물질의 소수성에 지배된다는 결과를 도출할 수 있었다. 마찬가지로, 흡착 속도 분석에서도 소수성이 주요한 흡착 인자로 작용하였고 소수성이 높은 물질일수록 초기 흡착 속도가 빠른 것으로 나타났다. 또한, 흡열반응에 의한 EDCs/PhACs의 흡착에서, 추후 실제 미량유해물질의 처리 공정에 적용시 제거 물질 및 흡착제의 특성 뿐만 아니라 흡착 반응 조건과 제거율의 상관관계를 고려하여 이와 같은 인자들에 대한 사전 조사가 필요하다고 판단되었다. 특히, 계절에 따른 수중 온도 변화를 고려하여 흡착제의 주입량 및 사용 기간을 예측하고, 4계절 중 발생하는 모든 종류의 오염 하·폐수에 적용되어 효과적인 흡착 제거가 가능할 것으로 판단된다.

#### 사 사

본 연구는 환경부 “차세대 에코이노베이션기술개발사업(과제번호 414-111-006)”으로 지원 받은 과제입니다. 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- Al-Degs, Y.S., El-Barghouthi, M.I., El-Sheikh, A.H. and Walker, G.M. (2008) Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments* 77(1), pp. 16-23.
- Bocian, S., Vajda, P., Felinger, A. and Buszewski, B. (2008) Solvent excess adsorption on the stationary phases for reversed-phase liquid chromatography with polar functional groups. *Journal of Chromatography A* 1204(1), pp. 35-41.

- Brooks, A., Lim, H.-n. and Kilduff, J.E. (2012) Adsorption uptake of synthetic organic chemicals by carbon nanotubes and activated carbons. *Nanotechnology* 23(29), 294008–294020.
- Bruemmer, G., Gerth, J. and Tiller, K. (1988) Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals. *Journal of Soil Science* 39(1), pp. 37–52.
- Clara, M., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N. and Kroiss, H. (2005) Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and Endocrine Disrupting Compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research* 39(19), pp. 4797–4807.
- ChemAxon (<http://www.chemicalize.org>).
- Dastgheib, S.A. and Karanfil, T. (2005) The effect of the physical and chemical characteristics of activated carbons on the adsorption energy and affinity coefficient of Dubinin equation. *Journal of Colloid and Interface Science* 292(2), pp. 312–321.
- Dubey, S.P., Dwivedi, A.D., Sillanpää, M. and Gopal, K. (2010) Artemisia vulgaris-derived mesoporous honeycomb-shaped activated carbon for ibuprofen adsorption. *Chemical Engineering Journal* 165(2), pp. 537–544
- Drugbank.ca by DrugBank (<http://www.drugbank.ca>)
- Fairey, J.L., Speitel, G.E. and Katz, L.E. (2006) Impact of Natural Organic Matter on Monochloramine Reduction by Granular Activated Carbon: The Role of Porosity and Electrostatic Surface Properties. *Environmental Science & Technology* 40(13), pp. 4268–4273.
- Gauden, P.A., Szmechtig-Gauden, E., Rychlicki, G., Duber, S., Garbacz, J.K. and Buczkowski, R. (2006) Changes of the porous structure of activated carbons applied in a filter bed pilot operation. *Journal of Colloid and Interface Science* 295(2), pp. 327–347.
- Hsieh, C.-T. and Teng, H. (2000) Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions. *Carbon* 38(6), pp. 863–869.
- Huber, M.M., Canonica, S., Park, G.-Y. and von Gunten, U. (2003) Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes. *Environmental Science & Technology* 37(5), pp. 1016–1024.
- Ho, Y.S. (2004) Selection of optimum sorption isotherm. *Carbon* 42(10), pp. 2115–2116.
- Jung, C., Park, J., Lim, K.H., Park, S., Heo, J., Her, N., Oh, J., Yun, S. and Yoon, Y. (2013) Adsorption of selected endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals on activated biochars. *Journal of Hazardous Materials* 263(12), pp. 702–710.
- Kim, I. H. (2010) Study on the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products and Microorganism Inactivation by Ozonation. *Korean Society of Environmental Engineers*, 32(12), pp. 1134–1140.
- Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B. and Buxton, H.T. (2002) Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999–2000: A National Reconnaissance. *Environmental Science & Technology* 36(6), pp. 1202–1211.
- Kwon, H. O., Sim, W. J., Kim, H. Y., Oh, J. E., Choi, S. D. (2011) Distribution of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PP-CPs) in Main Rivers of Ulsan, Korea. *Journal of the Korean Society for Environmental Analysis*, 14(3), pp.158–164.
- Lee, H. H., Carlson, E.M., Chua, J.P. and Belcher, S.M. (2008) Bisphenol A is released from polycarbonate drinking bottles and mimics the neurotoxic actions of estrogen in developing cerebellar neurons. *Toxicology Letters* 176(2), pp. 149–156.
- Liu, G., Ma, J., Li, X. and Qin, Q. (2009) Adsorption of bisphenol A from aqueous solution onto activated carbons with different modification treatments. *Journal of Hazardous Materials* 164(2–3), pp. 1275–1280.

- Ministry of Environment (2011) *Effluent water quality standards of public wastewater treatment facilities*
- Mompelat, S., Le Bot, B. and Thomas, O. (2009) Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environment International* 35(5), pp. 803-814.
- Önal, Y., Akmil-Ba?ar, C. and Sarici-Ödemir, Ç (2007) Elucidation of the naproxen sodium adsorption onto activated carbon prepared from waste apricot: Kinetic, equilibrium and thermodynamic characterization. *Journal of Hazardous Materials* 148(3), pp. 727-734.
- Phillips, P., Stinson, B., Zaugg, S., Furlong, E., Kolpin, D., Esposito, K., Bodniewicz, B., Pape, R. and Anderson, J. (2005) A multi-disciplinary approach to the removal of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants in New York State, 2003-2004, pp. 5095-5124.
- Rodriguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M. and Munecas, M. (1992) Effect of microporosity and oxygen surface groups of activated carbon in the adsorption of molecules of different polarity. *The Journal of Physical Chemistry* 96(6), pp. 2707-2713.
- Snyder, S. A., Wert, E. C., Lei, H., Westerhoff, P., Yoon, Y. (2007) *Removal of EDCs and pharmaceuticals in drinking and reuse treatment processes*. Awwa Research Foundation Denver.
- Stackelberg, P. E., Gibs, J., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Zaugg, S. D., Lippincott, R. L. (2007) Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Science of The Total Environment*, 377(2-3), pp. 255-272.
- Wang, X., Sato, T., Xing, B. (2006) Competitive Sorption of Pyrene on Wood Chars. *Environmental Science & Technology*, 40(10), pp. 3267-3272.
- Wu, F.C., Liu, B.L., Wu, K.T., Tseng, R.L. (2010) A new linear form analysis of Redlich-Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes. *Chemical Engineering Journal* 162(1), pp. 21-27.
- Yao, Y., Gao, B., Chen, H., Jiang, L., Inyang, M., Zimmerman, A.R., Cao, X., Yang, L., Xue, Y. and Li, H. (2012) Adsorption of Sulfamethoxazole on biochar and its impact on reclaimed water irrigation. *Journal of Hazardous Materials* 209(0), pp. 408-413.
- Yoon, Y., Ryu, J., Oh, J., Choi, B. G., Snyder, S. A. (2010) Occurrence of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in the Han River (Seoul, South Korea). *Science of the Total Environment*, 408(3), pp. 636-643.
- Xia, Guoshou, and William P. Ball. (1999) Adsorption-partitioning uptake of nine low-polarity organic chemicals on a natural sorbent. *Environmental science & technology* 33.(2), pp. 262-269.