

활성탄을 이용한 다성분계 페놀산 용액의 흡착

이원영 · 최용희
경북대학교 식품공학과

Adsorption of Phytic Phenolic Acid Solution on Activated Carbon in Multi-solute System

Won-Young Lee and Yong-Hee Choi

Department of Food Science and Technology, Kyungpook National University

Abstract

After food processing such as extraction or washing, the phytic phenolic compounds known as a nutrition inhibitor or a biological active substance could be existed in the solvent or washing solution as multi-component system. For the explanation of these competitive adsorption in the multi-component system, IAS models based on parameters of Langmuir, Freundlich and Singer-Yen equation in single solute system were adapted in this study. It was found that IAS-Langmuir and IAS-SY models ($R^2=0.96$) were more useful models than IAS-Freundlich model ($R^2=0.86$). The degrees of adsorption uptake on activated carbon are followed as the sequence of *p*-coumaric acid > ferulic acid > gallic acid. It was caused by the accessibility between adsorbates and adsorbent, the mobility differences of each adsorbate in solvent and the molecular sieve effect.

Key words: phenolic compounds, multi-component system, competitive adsorption

서론

페놀 화합물이란 넓은 의미에서 방향족 고리에 hydroxyl기를 갖고 있으며 기타 기능기를 갖고 있는 물질들을 말한다. 지금까지 알려진 페놀성 물질에는 약 4,000종 정도가 있으며 이중에서 가장 많이 차지하는 것이 flavonoid와 그 유도체이며 다음으로 monocyclic phenol, phenolic quinones, lignans 등이며 중합체로는 lignins, melanins와 tannins 등이 있다(Hui, 1991). 페놀성 물질은 식물계에 널리 분포되어 있는 2차 대사산물의 하나로서 식품분야에서는 영양저해물질로 환경분야에서는 환경오염원으로 인식되고 있는 부정적인 측면과 최근의 페놀성 물질의 항암, 항돌연변이원성, 항산화 효과 등에 대한 다양한 연구가 보고되는 등 긍정적인 면이 부각되고 있다(Sakagami *et al.*, 1991; Amiot *et al.*, 1992; 이정희와 이서래, 1994; 강선태, 1996). 페놀성 물질들에 대한 부정적인 측면은 식품의 이용성

과 안전성을 향상시키거나 환경오염원으로서 제거되어야 할 필요성이 있으며 긍정적인 측면에서는 금속물질의 제거나 약리효과를 이용한 물질의 개발을 위해서는 회수의 필요성이 있다(Randall *et al.*, 1978; Kumar와 Dara, 1981; Akira와 Takashi, 1990).

식품산업에서는 가공과정 중에 물을 많이 이용하고 있으므로 이들 페놀성 물질들이 수용액 중에 존재하게 된다. 유용성분의 페놀성 물질이나 유해성 페놀물질이 용매상에 미량 존재할 때 이를 분리하기 위하여 이용될 수 있는 가장 효과적인 공정은 흡착공정이라 할 수 있다.

흡착이란 분리나 정제 또는 회수를 목적으로 다공성의 고상을 이용하여 어떤 물질을 분리하는 기술로 화학공정이나 식품공정에서 색이나, 맛 혹은 악취를 없애는 공정이나, 폐수중의 유해성 물질의 제거 등에 다양하게 이용되고 있으나 국내에서 활성탄의 이용에 관한 식품분야에서의 연구는 사과주스에 분말 활성탄을 적절히 가하여 색과 향기성분을 제거함으로써 품질 균일화에 관한 연구를 한 것 이외의 연구사례는 찾아볼 수 없어 식품분야에서의 흡착제의 응용기술에

Corresponding author: Yong-Hee Choi, Department of Food Science and Technology, Kyungpook National University, 1370 Sankyuk-dong, Taegu, 702-701, Korea

대한 연구가 필요한 시점이라 할 수 있다(여명재, 1988). 활성탄을 이용한 페놀성 물질에 대한 흡착에 관한 연구로서는 활성탄에 의한 페놀계 유기용액의 흡착에 관한 연구(남영우, 1989)로 흡착장치의 성능에 영향을 미치는 교반속도, 초기농도, 흡착제 입도 등의 조업변수가 경막물질전달계수, 입자내 확산계수 및 세공확산계수에 미치는 영향을 검토하였다. Kim *et al.* (1985)은 활성탄에 대한 페놀성 물질의 다성분 흡착평형에 관해 IAS(Ideal Adsorbed Solution)모델을 이용해 거동을 해석하였고 이병선 등(1988)은 국산활성탄에 대한 페놀 등의 유기화합물의 흡착특성을 Freundlich모델을 이용하여 거동을 해석하였다. Yen과 Singer (1984)는 활성탄에 대한 페놀성 물질의 경쟁흡착을 Langmuir의 경쟁흡착식과 IAS모델을 비교하고 IAS모델이 흡착질의 농도가 낮을 때 흡착거동을 더 잘 설명한다고 하였다. Halhouli *et al.* (1995)은 활성탄에 대한 페놀성 물질의 무기염과 pH의 효과에 대해 보고 하였으며 Streat *et al.* (1995)은 벚짚과 타이어로 부터 생산된 활성탄의 페놀산 용액에 대한 흡착거동을 Freundlich모델식을 이용하여 설명하였다. Warta *et al.* (1995)은 Ohio river에서 채취한 페놀성 유기물의 입상활성탄에 대한 흡착을 산소가 존재할 때의 흡착질의 량을 조사하였다.

흡착의 원리는 유체상에 존재하는 어떤 성분을 흡착제의 고상표면으로 이동시켜 분리하는 분리공정 중의 하나로 다공성의 물질로 되어있는 흡착제는 내부의 특정한 부위나 공극의 벽면에 어떤 성분을 흡착하게 된다. 고체 표면층의 분자들은 내부의 고체분자에 비해 원자나 분자의 표면에 대한 힘이 불균형을 이루고 있어 이들 힘이 균형을 이루기 위해서 기체, 증기 또는 액체분자들을 끌어들이려 하고 있다(이병선 등, 1988). 이러한 끌림 현상은 물리적 혹은 화학적 흡착으로 나타나게 된다. 수용액중에 두 개 이상의 흡착질이 존재하면 각 성분사이에서 고체상의 흡착장소(adsorption site)를 두고 서로 경쟁하게 되어 단성분 흡착에서 볼 수 있는 흡착친화력이 경쟁성분에 의해 영향을 받게 되며, 그 영향의 정도는 각각의 성분에 대한 흡착질-흡착질 그리고 흡착질-흡착제 상호작용에 의해 결정되므로 흡착등온선을 예측하기 위해서는 단일성분계에서의 흡착식과는 다른 경쟁흡착식을 이용하여야 한다.

따라서 본 실험에서는 천연식품소재에 널리 분포하고 있는 페놀성 물질가운데 페놀산인 *p*-coumaric, gallic, ferulic acid를 선정하여 2성분계와 3성분계의 모사시스템을 구성하고 다성분계 흡착모델중 가장 건전한 식으로 알려진 IAS모델을 이용하여 전보의 단성분의 흡착

결과로부터 다성분의 흡착평형을 예측하고자 하였다.

재료 및 방법

흡착재료

본 연구에서 흡착제는 증류수로 수회 세척하여 불순물을 제거하고 105°C에서 48시간동안 건조시켜 데시케이터에 보관하면서 사용하였다(이종집 등, 1985). 흡착질로 사용된 페놀산은 천연식품소재에 흔히 분포하는 페놀산 물질 중 3가지를 선택하여 2성분계와 3성분계의 모사계를 구성하였으며 이때 사용된 페놀산들은 순도 99%이상의 *p*-coumaric acid, gallic acid, ferulic acid (Sigma Co. USA)를 각각 사용하였다. 이들의 분석을 위해서는 bis-trimethylsilyl acetamide (Sigma Co. USA)와 acetonitrile (1급)을 사용하였고 *p*-hydroxyl benzoic acid를 내부표준물질로 사용하였다.

페놀산 분석

시료중에 포함된 페놀산들의 농도는 Horbert와 Senter (1980)의 방법에 따라 90°C에서 5분간 TMS (trimethylsilylation)화 시킨 후 GC분석용 시료로 사용하였다.

평형흡착량 측정

흡착용액의 평형농도와 평형흡착량과의 관계적인 흡착등온선을 작성하고 등온식의 계수를 구하기 위하여 100 mL 용량의 삼각플라스크에 100~1200 ppm 농도의 2성분계와 3성분계의 페놀산 50 mL를 주입하고 0.2 g의 입상활성탄을 투입하고 shaking incubator를 이용하여 25°C, 200 rpm에서 흡착시켰다. 단일 성분의 흡착실험에서 나타난 흡착평형 도달시간인 24시간동안 흡착시켜 페놀산 농도의 변화에 따른 평형농도액을 조사하여 흡착등온선을 작성하였다.

다성분계 흡착등온선모델

대부분의 흡착은 여러 성분들의 흡착질을 가지게 되며 이러한 다성분계의 모델을 수립하기 위해서는 용매에 대한 흡착질간의 상호작용, 흡착질간의 평형 거동과 확산특징의 차이에 따른 경쟁효과, 흡착질간의 분자크기 차이에 따른 molecular sieving효과 그리고 흡착부위에 대한 흡착질의 비가역성에 대한 이해와 분석이 선행되어야 한다. 이러한 복잡함 때문에 이들 효과들을 수학적으로 표현한 식은 현재까지 나타나지 않았으며 단일성분의 거동으로부터 다성분계의 한 성분에 대한 거동해석을 하려는 노력들이 있어 왔

으며 가장 건전한 식이 IAS모델이다(AI-Duri, 1995).

IAS 모델은 평형상태에서의 각 흡착질들의 분산압 (spreading pressure)에 대한 열역학적인 등가에 기초하고 있다.

$$\pi(q_{e,i}) = -\int_{0}^{q_{e,i}} \frac{d \log C_{e,i}}{d \log q_{e,i}} dq_{e,i} \quad (1)$$

혼합물에서의 분산압의 등가는 다음과 같으며

$$\pi_1 = \pi_2 = \dots = \pi_i = \dots = \pi_n \quad (2)$$

Singer와 Yen은 Freundlich 흡착등온식을 바탕으로 새로운 흡착매개변수 q_x 로 정의하고 $q_{e,i} \geq q_{x,i}$ 이면 (3)의 Freundlich 식으로부터 (4)식을 유도하였고

$$\log C_{e,i} = n_i (\log q_{e,i} - \log K_i) \quad (3)$$

$$\frac{d \log C_i}{d \log q_i} = n_{F,i} \quad (4)$$

$q_{e,i} < q_{x,i}$ 이면 (5)의 식과 같이 수정된 Freundlich식을 적용토록 하여 (6)의 식을 유도하였다.

$$\log C_{e,i} = \log \left(\frac{q_{e,i}}{q_{x,i}} \right) - \frac{1}{\ln 10} (n_i - 1) \left(1 - \frac{q_{e,i}}{q_{x,i}} \right) + n_i \log q_{x,i} - \log K_i \quad (5)$$

$$\frac{d \log C_i}{d \log q_i} = 1 + \frac{q_i}{q_{x,i}} (n_{F,i} - 1) \quad (6)$$

여기서, (4)식과 (6)식은 (1)의 적분식에 도입되었으며 IAS 모델의 계산에 필요한 식들을 아래에 나타내었다.

$$C_{m,i} = z_i \cdot C_{e,i}^* \quad (7)$$

$$\sum_{i=1}^n z_i = 1 \quad (8)$$

$$q_{e,i}^* = f(C_{e,i}^*) \quad (9)$$

$$\frac{1}{q_{e,t}} = \sum_{i=1}^n \frac{z_i}{q_{e,i}^*} \quad (10)$$

$$q_{m,i} = z_i \cdot q_{e,t} \quad (11)$$

$$q_{m,i} = \frac{C_{m,i}^0 - C_{m,i}}{M} \quad (12)$$

결과 및 고찰

2성분 경쟁흡착

단일성분 흡착에서 사용된 3가지 흡착질을 두 개씩

조합하여 *p*-coumaric acid/gallic acid, gallic acid/ferulic acid 그리고 *p*-coumaric acid/ferulic acid의 3종류 이성분계를 만들고, 이성분 흡착실험을 수행하였다. 흡착평형시간은 단일성분 흡착에서와 마찬가지로 24시간의 충분한 흡착평형시간을 주었다. 단일성분에 대한 흡착자료와 흡착등온선과의 curve fitting에서 구한 매개변수 자료를 이용하여 이성분계의 경쟁흡착을 예측한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 이때 figure상의 예측선들은 2성분계를 구성하고 있는 각각의 페놀산에 3가지 형태의 모델식이 적용되었음을 나타내고 있다. 2성분계에서 흡착질의 농도가 낮을 때는 각 페놀산의 흡착량은 비슷하였으나 400 ppm이상의 농도로 평형흡착질의 농도가 증가할 때 차이의 폭이 커지는 것으로 나타났으며 또한 각 페놀산 용액의 흡착량은 경쟁 페놀산과 비슷한 경향으로 증가하였다. 이성분계에서 각 페놀산의 흡착량을 비교해보면 *p*-coumaric acid가 gallic acid나 ferulic acid보다 흡착량이 많은 것으로 나타났으며 gallic acid는 ferulic acid보다 흡착량이 적은 것으로 나타났다. Gallic acid가 이성분 경쟁 흡착시 다른 페놀산들보다 흡착량이 적은 것은 Streat

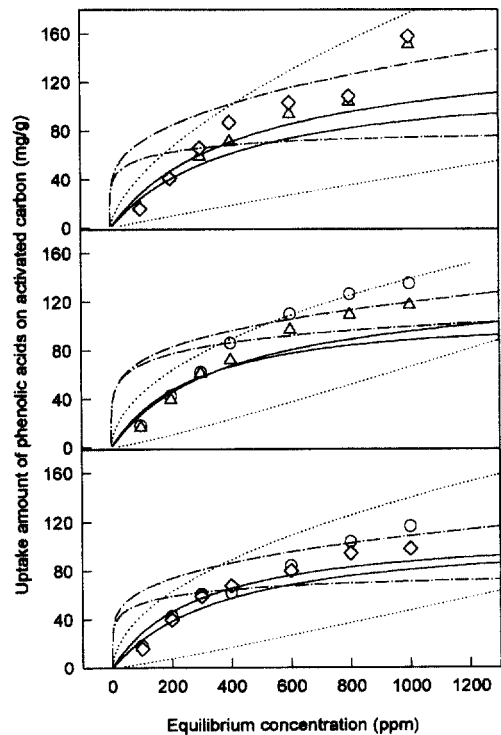


Fig. 1. Adsorption isotherms of phenolic acid on activated carbon in bi-solute system. ○: *p*-Coumaric acid, ◇: Ferulic acid, △: Gallic acid, —: IAS-Langmuir, ∙∙∙: IAS-Freundlich, - - - : IAS-SY

Table 1. Correlation coefficients of each phenolic acid in bi-solute system

Combination of solution	Phenolic acid	Correlation coefficient of model equation		
		IAS-Langmuir	IAS-Freundlich	IAS-SY
Binary	<i>p</i> -Coumaric acid	0.98	0.98	0.99
	Gallic acid	0.99	0.90	0.99
	Gallic acid	0.97	0.96	0.95
	Ferulic acid	0.98	0.88	0.98
	<i>p</i> -Coumaric acid	0.96	0.98	0.98
	Ferulic acid	0.99	0.86	0.99

et al. (1995)이 phenol과 *p*-chlorophenol을 활성탄에 흡착시키는 실험에서 밝힌 바와 같이 분자 구조상 hydroxyl기를 다른 페놀산 용액보다 많이 지님으로 인해 용매상과 gallic acid 간의 전자적인 친화도가 더 강하게 작용하여 용액상에서의 흡착질의 운동성(mobility)이 약화된 때문으로 생각된다. 분자 구조상 같은 수의 hydroxyl기를 가진 *p*-coumaric acid와 ferulic acid는 용액상에서의 운동성은 비슷할 것이나 분자량의 차이가 커 Dentel *et al.* (1995)이 보고한 바와 같이 분자량의 차이로 인한 흡착제 표면에서의 accessibility가 달라진 때문으로 생각된다.

흡착공정의 설계를 위해서는 흡착질의 농도변화에 대한 평형흡착량의 예측모델의 개발이 필수적이다. 본 실험에서는 단일성분계 평형흡착량 예측모델로 적용되었던 Langmuir, Freundlich 그리고 Singner & Yen (SY)식의 각 parameter을 다성분계 흡착모델중 가장 건전한 모델로 알려져 있는 IAS모델에 도입하여 각 모델식의 적합도를 조사하고자 하였다. 이들 예측모델에 대한 상관계수를 Table 1에 나타내었다. Langmuir와 SY 모델을 이용한 예측에서는 상관계수가 0.96이상으로 실험치와 잘 일치하지만 Freundlich모델의 경우에는 상관계수가 0.86이상으로 나타나 예측능은 다른 흡착등온선에 비해 떨어졌다. 이러한 결과는 열역학적인 이상 용액의 순수 성분들과 혼합물의 분산압의 등가에서 출발한 IAS모델은 높은 농도영역에서보다 낮은 농도영역에서는 농도변화에 따른 분산압의 변화가 대단히 민감하게 나타나 낮은 농도영역에서 실험치를 잘 만족하는 Langmuir 그리고 SY모델에 비해 낮은 농도영역에서 Henry의 법칙을 따르지 않는 Freundlich모델은 결과

적으로 실험치와 잘 일치하지 않는다는 眞田雄三 등 (1992)의 보고와 유사하였다.

3성분 경쟁흡착

활성탄을 이용하여 단일성분 흡착에서 사용된 3가지 흡착질을 모두 함유하는 *p*-coumaric acid/gallic acid/ferulic acid의 삼성분계 혼합용액에 대한 경쟁흡착 실험을 행하였으며 24시간의 충분한 흡착평형시간을 주어, 행한 삼성분 경쟁흡착 거동을 다성분 경쟁흡착 모델인 IAS모델을 사용하여 삼성분 경쟁흡착 거동을 예측한 결과를 Table 2에 그리고 삼성분계를 구성하고 있는 각각의 페놀산에 대한 3가지 형태의 모델선을 Fig. 2에 나타내었다.

삼성분계에 대해 계산된 상관계수를 보면 Langmuir, 그리고 SY모델에 근거한 IAS 예측치는 상관계수가 *p*-coumaric acid의 경우에는 전반적으로 0.95이상으로 나타나 높은 적용성을 보이나 gallic acid의 경우에는 0.77이상으로 예측능이 낮았으며 ferulic acid의 경우 Langmuir식의 적용성이 가장 높게 나타났다. 그러나 이성분계에서보다는 삼성분계에서의 상관계수가 낮아 흡착질의 종류가 증가할수록 흡착모델의 예측능은 떨어진다는 남영우(1989)의 결과와 비슷한 경향을 나타내었다.

흡착량에 있어서는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 *p*-coumaric acid, ferulic acid, gallic acid의 순으로 흡착이 많이 일어나 gallic acid의 흡착량이 세 가지 성분중 흡착이 적게 일어나는 것으로 나타나고 있다. 이러한 경향은 단일성분의 경우와 2성분계, 3성분계를 모두 고려해 볼 때 극성용매와 흡착질간의 전자적 친화도에

Table 2. Correlation coefficients of each phenolic acid in tri-solute system

Combination of solution	Phenolic acid	Correlation coefficient of model equation		
		IAS-Langmuir	IAS-Freundlich	IAS-SY
Ternary	<i>p</i> -Coumaric acid	0.96	0.96	0.95
	Gallic acid	0.77	0.78	0.80
	Ferulic acid	0.92	0.76	0.84

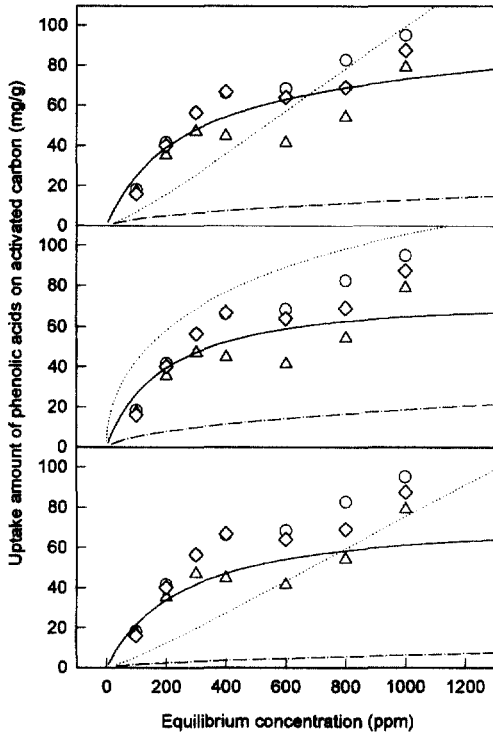


Fig. 2. Adsorption isotherms of phenolic acid on activated carbon in in tri-solute system. ○: *p*-Coumaric acid, ◇: Ferulic acid, △: Gallic acid, —: IAS-Langmuir, ···: IAS-Freundlich, ---: IAS-SY

기인한 흡착질의 mobility의 저하와 흡착질의 세공확 산시 거치게 되는 경로인 macropore, mesopore 그리고 micropore에 이르는 공극의 크기에 따른 분자체적 효과(molecular sieve effect) 그리고 흡착질의 분자크기에 따른 흡착제 표면의 accessibility에 기인하는 것으로 사료된다.

결 론

영양저해물질로서 혹은 생리활성물질로서 인식되고 있는 페놀 화합물들을 제거하거나 회수하기 위하여 활성탄을 이용한 다성분계에서의 흡착을 실시하였다. Langmuir, Freundlich 그리고 Singer-Yen식의 단일성분 흡착시 구한 parameter들을 IAS모델에 적용하고 다성분계에서의 흡착거동 및 각 모델식의 적합도를 구하고자 하였다.

Langmuir와 SY모델의 parameter를 이용한 IAS모델의 경우에는 상관계수가 0.96이상으로 실험치와 잘 일치하지만 Freundlich모델을 이용한 예측에서는 상관계수가 0.86이상으로 나타나 예측능은 다른 흡착등온선

예측모델에 비해 떨어졌다. 또한 이성분계와 삼성분계에서 상관계수를 비교해볼 때 흡착질의 종류가 늘어나면 상관계수는 낮아지는 것으로 나타났다. 경쟁 흡착시 각 페놀산은 *p*-coumaric acid, ferulic acid 그리고 gallic acid의 순으로 흡착이 잘되는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 용매상에서의 흡착질의 mobility, 흡착제 표면에 대한 흡착질의 accessibility 그리고 흡착제 내의 공극의 크기에 따른 molecular sieve 효과에 기인하는 것으로 사료된다.

기호설명

- A : specific surface area, cm²/g
- C : equilibrium solution-phase concentration of the solute adsorbed singly, moles/L
- C_m : equilibrium solution-phase concentration of the solute in mixture, moles/L
- C⁰ : initial solution concentration before contact with carbon, moles/L
- C' : solution-phase concentration in single solute system which gives the same spreading pressure as that of the mixture, moles/L
- K_f : Freundlich constant, L/g
- M : carbon dosage, g/L
- n : total number of solutes in solution
- n_F : Freundlich constant, dimensionless
- q : equilibrium solid-phase concentration of the solute adsorbed singly, moles/g
- q_m : equilibrium, solid-phase concentration of the solute in mixture
- q' : corresponding q value of C', moles/g
- q_T : total solid-phase concentration of solutes, moles/g
- q_x : constant of the modified Freundlich isotherm model(Singer and Yen model), moles/g
- R : ideal gas constant
- T : absolute temperature, °K
- z : adsorbed mole fraction of solute in the system, dimensionless
- π : spreading pressure, Kcal/cm²

문 헌

강선태. 1996. Pseudomonas sp. B3에 의한 페놀 함유폐수의 처리. 박사학위논문, 경산대, pp1-5.
 남영우. 1989. 활성탄에 의한 폐물계 유기용액의 흡착. 화학공학, 27(2): 215-223

- 여명재. 1988. 활성탄 처리에 의한 사과 Juice 성분 변화. 연세대 산업 대학원 석사학위논문, pp1-43.
- 이병선, 하기성, 김주봉. 1988. 국산 활성탄의 유기화합물 흡착특성(I). 화학공학, **26**(6): 583-590
- 이정희, 이서래. 1994. 국내산 식물성 식품중 페놀성 물질의 함량 분석. 한국식품과학회지, **26**(3): 310-316
- 이종집, 장윤호, 조병린. 1985. 활성탄에 대한 카드뮴 킬레이트 화합물의 흡착특성. 화학공학, **23**(5): 313-320
- 眞田雄三, 鈴木基之, 藤元 薫. 1992. 活性炭. 講談社, 日本. 1
- Akira, N. and S. Takashi. 1990. Recovery of uranium by tannin immobilized on matrices which have amino group. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **47**: 31-38
- Al-Duri, B. 1995. A review in equilibrium in single and multicomponent liquid Amiot, M.J., S. Aubert and J. Nicolas. 1992. Phenolic composition and browning susceptibility of various apple cultivars at maturity. *Journal of Food Science*, **57**(4): 958-962
- Dentel, S.K., J.Y. Bottero, K. Khatib, H. Demougeot, J.P. Duguet and C. Anselme. 1995. Sorption of tannic acid, phenol and 2,4,5-trichlorophenol on organoclays. *Wat. Res.*, **29**(5): 1273-1280
- Halhouli, K.A., N.A. Darwish and N.M. Al-Dhoon. 1995. Effects of pH and inorganic salts on the adsorption of phenol from aqueous systems on activated decolorizing charcoal. *Separation science and technology*, **30**(17): 3313-3324
- Hovert, R.J. and S.D. Senter. 1980. A gas-liquid chromatographic method for analysis of phenolic acids in plants. *J. Agric. Food Chem.*, **28**: 1292-1295
- Hui, Y.H. 1991. Phenolic compounds. In: *Encyclophedia of food science and technology* Wiley Interscience, (vol. 3) pp2055-2061
- Kim, H.J., M.H. Park and H.C. Park. 1985. Multicomponent Adsorption equilibria of phenols on activated carbon. *Korean J. of Chem. Eng.*, **2**(2): 181-187
- Kumar, P. and S.S. Dara. 1981. Binding heavy metal ions with polymerized onion. *Journal of polymer science*, **19**: 397-402
- Randall, J.M., E. Hautala and G. McDonald. 1978. Binding of heavy metal ions by formaldehyde-polymerized peanut skins. *Journal of applied polymer science*, **22**: 379-387
- Sakagami, H., H. Nakashima, T. Murakami, N. Yamamoto, T. Hatano, T. Yoshida, and T. Okuda. 1991. Structures and activities of tannins in crude drugs (4). *Proceedings of the 8th symposium on the studies and application of naturally curing drugs*, July 25, Tokyo.
- Streat, M., W.J. Patrick and M.J. Camporro Perez. 1995. Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons. *Wat. Res.*, **29**(2): 467-472
- Warta, C.L., S.P. Papadimas, G.A. Sorial, M.T. Suidan and T.F. Speth. 1995. The effect of molecular oxygen on the activated carbon adsorption of natural organic matter in ohio river water. *Wat. Res.*, **29**(2): 551-562
- Yen, C.Y., P.C. Singer. 1984. Competitive adsorption of phenols on activated carbon. *J. Environ. Eng.*, **110**(5): 976-989