

부식질의 광산화 및 오존산화에 있어서의 분자량 크기분포 변화 특성에 관한 연구

김종부 · 김계월 · 이동석*

강원대학교 환경공학과

(2003. 4. 17 접수, 2003. 6. 20 승인)

A Study of Molecular Size Distributions of Humic Acid by Photo-Oxidation and Ozonation

Jong-Boo Kim, Kei-Woul Kim and Dong Seok Rhee*

Department of Environmental Engineering, Kangwon National University, Chuncheon, Kangwondo 200-701, Korea
(Received Apr. 17, 2003, Accepted Jun. 20, 2003)

요 약 : 고급산화공정 (AOP)인 UV시스템과 오존시스템을 이용하여 부식산의 광산화 및 오존 산화를 실시한 후, 용존유기탄소 (DOC)의 제거 효율에 따른 분자량 분포 특성을 한외여과법을 이용하여 조사하였다. 반응 전의 부식산의 분자량 분포는 30,000 daltons 이상의 고분자 물질이 41.5%로 가장 큰 부분을 차지하고 있었으며, 500 dalton 이하의 저분자 물질은 15.2%로 상대적으로 낮은 분포율을 보였다. UV 조사 시간이 증가함에 따라 고분자에서 저분자로의 전환율이 증가하였다. 특히, 30,000 daltons 이상의 고분자물질이 생물학적으로 처리 효율이 높은 500 daltons 이하의 저분자물질로 전환되는 비율은 UV 단독조사 (35.3%)에 비교해 촉매가 첨가된 경우인 UV/TiO₂ 및 UV/H₂O₂ 시스템에서 각각 58.9%와 87.7%으로 증가하였다. 오존 시스템에서는 500 daltons 이하의 저분자로의 전환율보다는 3,000~30,000 daltons의 중간크기 분자량 분포율이 증가하였다. 오존 단독 시스템에서는 10,000~30,000 daltons 크기의 분포율이 최종 60분 처리시 41.5%로 가장 높게 나타났다. O₃/H₂O₂ 시스템에서는 10,000~30,000 daltons과 3,000~10,000 daltons이 각각 38.9%, 26.2%으로 높은 분포율을 나타냈다. 이상에서 얻어진 결과를 토대로 수중 부식산의 보다 효과적인 제거를 위하여, UV/H₂O₂, UV/TiO₂ 및 O₃, O₃/H₂O₂ 시스템 등과 연계하여 처리할 수 있는 단위공정을 제안하였다.

Abstract : In this study, the photooxidation and ozonation of humic acid (HA) in aqueous solution were conducted and the treated HA samples at different reaction time were analyzed using ultrafiltration techniques to evaluate the change of their molecular size distributions with its DOC removal. Molecular size distribution of untreated HA showed 41.5% in higher molecular size fractions (>30,000 daltons) and 15.2% in much smaller molecular size fraction (<500 daltons). As UV

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)33-250-6356 Fax : +82+(0)33-254-6357

E-mail : dsrhee@cc.kangwon.ac.kr

irradiation time was increased, it was observed that the degradation of the large molecules of the fraction of >30,000 daltons into much smaller molecules was increased. In UV system, the HA molecules of the fraction of <500 daltons became significantly more and its percentage was increased from 35.3% (UV only irradiation) to 58.9% (UV/TiO₂) and 87.8% (UV/H₂O₂) in the presence of the photocatalysis. Otherwise, ozonation of HA produced mainly the fraction of medium molecular size ranging from 3,000 to 30,000 daltons with much lower portion (<~7%) in the fraction of <500 daltons. In ozone only system, the fraction of 30,000~10,000 daltons occupied in 41.5% at 60 min of ozonation time. In O₃/H₂O₂ system, the fraction of 30,000~10,000 daltons and 10,000~3,000 daltons occupied in 38.9% and 36.2% respectively. Based on these results, we suggested applicable treatment process which could be combined with UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and O₃, O₃/H₂O₂ system for more effective removal of humic acid in water treatment.

Key words : UV, ozone, photooxidation, ozonation, humic acid, ultrafiltration, molecular size distribution

1. 서 론

부식질 (humic substances)은 자연발생적 유기물질로서 자연수에 널리 분포하면서 매우 다양한 반응을 담당하고 있다. 자연수 중에 존재하는 부식질은 산출지 특성 (site-specific)을 갖고 복잡한 이화학적 특성을 나타내며 분자의 크기는 200~300,000 daltons에 이르는 넓은 분포를 나타낸다.^{1,2} 양적인 면에서도 해수 및 담수내 총유기탄소량 (total organic carbon : TOC)의 50%를 점유하고 있다.³ 부식질은 유사한 성질을 가진 많은 자연산 화합물의 불균질 혼합물로서 구조가 복잡하여 물질특성의 규명이 어려우나 과거 수십 년에 걸친 다양한 연구를 통해 이들의 구성성분, 작용기, 구조 및 반응성 등에 관련된 정보가 누적되고 있다.^{4,5,6}

부식질은 자연유기물질로서(natural organic matter: NOM) 상수처리공정에 여러 가지 영향을 주고 있다. 분자량크기분포 (molecular size distribution : MSD)가 500 daltons이하인 저분자 부식질은 정밀여과막(nanofiltration membrane)의 급격한 압력증가를 유발하는 것으로 알려져 있으며,⁷ 생물막공법 (biofilm)의 경우에는 500 daltons 이하의 저분자성분이 우수한 활성을 나타내는 것으로 보고되고 있다.⁸ 또한, 활성탄 (activated carbon)의 성능은 상당부분 수중에 존재하는 자연유기물질의 분자량 크기에 커다란 영향을 받는다.⁹ 생물활성탄공법 (biological activated carbon)은 활성탄에 부착된 미생물에 의한 생분해도가 높은 영역인 500 daltons 이하의 저분자량에서부터 활성탄에 흡착이 용이한 중간크기 분

자량인 10,000 daltons 정도의 물질제거까지 그 범위가 넓은 것으로 알려져 있다.^{10,11,12} 응집처리에 있어서도 500 daltons 이하보다는 1,000 daltons 이상의 부식질 분자의 경우가 4배 이상의 응집효율을 보인다는 연구도 있다.^{13,14}

국내에서도 UV 및 오존시스템을 이용해 부식질을 처리하는 고도산화공정 (advanced oxidation process: AOP)이 다수 보고되고 있다.^{15,16,17} 이들 고도산화공정은 UV에 TiO₂ 및 H₂O₂를 첨가하거나 오존/H₂O₂, 오존/UV 시스템 등을 들 수 있다. 이와 같은 산화공정의 공통점은 직접주입한 산화제로부터 처리효과를 기대하기보다는 중간물질로 생성된 OH 라디칼에 의존하는 방법이다.¹⁸ 하지만 이러한 산화공정에서의 부식질의 분해 메카니즘은 서로 다른 경로를 거치며, 생성되는 부산물 역시 시스템에 따라 차이를 보이고 있다.²⁰ 따라서 서로 다른 산화 공정 시스템에서의 부식질 분자의 특성 변화를 살펴보는 것은 생성 부산물의 규명 뿐 만 아니라 효과적인 수처리를 위하여 매우 중요하다고 생각된다.

본 연구에서는 음용수의 정수과정에 존재하는 부식산 (humic acid, HA)을 UV 및 오존처리 시스템으로 처리하면서 반응시간에 따른 DOC 제거율을 살펴본 후, 각 시스템별로 분자량 크기분포의 변화 특성을 규명하고 상호 비교하고자 한다. 특히, 얻어진 결과를 토대로 각각의 산화공정 시스템과 연계처리할 수 있는 단위공정들을 모색함으로써 보다 효과적인 정수처리 방안을 제시하고자 한다.

2. 실험

2.1. 부식질 시료

본 연구에 사용된 시료는 상용의 부식산(Aldrich-Chemical, H1,675-2)이며, 용해성을 높이기 위해 0.1N-NaOH로 pH를 10±0.2까지 하여 1000 mg/L 모용액을 제조한후 20 mg/L로 희석하여 실험을 하였다. 모든 실험에 사용된 증류수는 2차 증류하여 Milli-Q(Millipore Corp., ZFMQ 05001)를 통과시킨 초순수 물을 사용하였다.

2.2. UV 및 O₃ 처리 실험 장치

UV 처리장치는 20W의 mercury lamp(low pressure)를 자외선으로 사용하여 5개의 반응조를 거친 후 저장조로 가는 연속흐름방식으로 실행하였다(Fig. 1).¹⁵ 램프의 일정한 조사를 위하여 20분간 안정화시켜 15,500 μWscm⁻²으로 조사되었다. 반응조의 재질은 스테인레스스틸이며, 교반을 통해 촉매의 분산을 유도했다. 반응조의 체적은 2.15 L이고, 유입속도는 800 mL/min, 저장조의 용량은 5 L로 제작하여 실험을 실시했다.

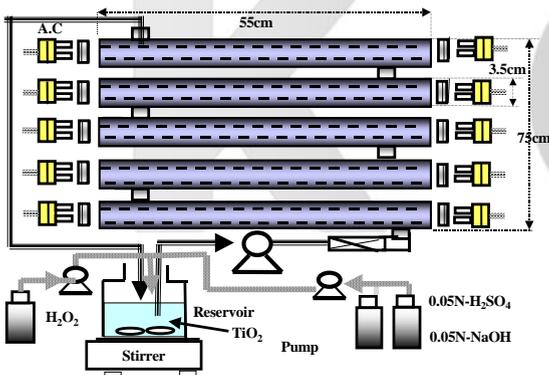


Fig. 1. Schematic diagram of UV System.

오존 처리장치는 고압기체 방전법에 의해 오존을 발생시켜 회분식으로 오존처리를 하였다(Fig. 2).^{16,17} 본 실험에서 사용된 오존발생장치는 Fisher사의 E502 model을 사용하였으며 실험용 고순도 (99.999%) 산소는 가스 필터를 통과시켜 수분과 탄화수소를 제거하여 공급하였다. 오존 발생장치를 조절하여 30분 안정화 시킨 후 10±0.5 ppm의 오존이 생성됨을 확인하였다. 오존 반응조는 250 mL와 1,000 mL용량의 파이렉스 반응조를 사용하였으며 연결부는 오존반응에 의한 부식을 방지하기 위해 실리콘 튜브를 사용하였다.

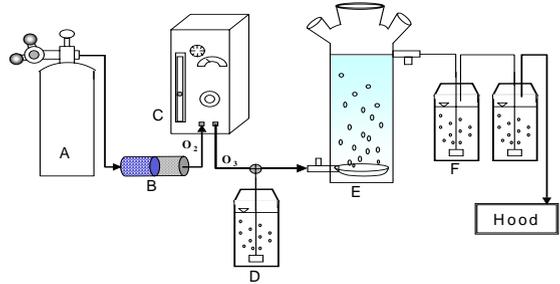


Fig. 2. Schematic Diagram of O₃ System

(A: Oxygen Bomb, B: Gas Purifier, C: Ozone Generator, D: Input Ozone (2% KI), E : Ozone Reactor, F : Output Ozone (2% KI)).

2.3. 실험방법

DOC (dissolved organic carbon)는 UV/Persulfate 산화 방식을 이용한 Dohrmann사의 Phoenix 8000을 사용하여 측정하였다. 부식산의 분자량 크기분포를 분석하기 위하여 한외여과 (ultrafiltration)는 용량 200 mL의 교반 cell (Amicon Model 8200)을 사용하였으며, cell은 질소 가스를 이용하여 55 psi로 가압하였다(Fig. 3). 실험에 사용한 한외여과막은 직경 63.5 mm의 셀룰로스 재질로서 막은 분획분자량 (molecular weight cutoff: MWCO)에 따라 Amicon사의 YC05 (500 daltons), YM3 (3,000 daltons), YM10 (10,000 daltons), YM30 (30,000 daltons) 등을 사용하였다.

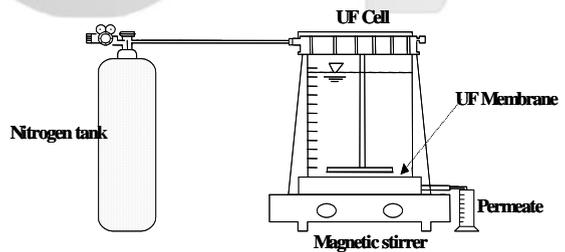


Fig. 3. Ultrafiltration Equipment.

UV, UV/TiO₂, UV/H₂O₂ 시스템 및 O₃, O₃/H₂O₂ 시스템을 통하여 처리된 각각의 부식산시료는 분자량 분리를 실시하여 30,000 daltons 이상, 10,000~30,000 daltons, 10,000~3,000 daltons, 3,000~500 daltons 및 500 daltons 이하 등 5개 영역으로 분획·구분하였다. 분자량 크기 분포의 측정에는 한외여과 후의 여액과 잔액 시료에 대한 DOC 값으로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. UV 처리 시스템에서의 DOC 제거율

Fig. 4에 UV, UV/H₂O₂, UV/TiO₂ 시스템에서의 반응 시간에 따른 부식산 시료의 DOC 제거율을 나타내었다. 본 연구에서 광산화에 따른 부식산의 분자량 분포 특성에 영향을 주는 주요 처리인자인 pH (9±0.5)와 TiO₂ (50 mg/L) 및 H₂O₂ (20 mM)의 농도는 이동석 외에 의해 연구된 자료를 바탕으로 설정하였다.¹⁵ UV 단독조사의 경우에는 120분 처리시간 동안 18.2%의 DOC 제거율을 보이는 반면, 광촉매가 첨가된 UV/H₂O₂과 UV/TiO₂에서는 반응 50분에 90%에 가까운 제거율을 관찰하였다. 이는 UV 단독조사에 비해 UV/H₂O₂과 UV/TiO₂ 시스템에서 비선택적으로 반응하며 강한 산화화학종인 OH 라디칼의 생성이 유리하며 이에 따른 결과로 해석된다.⁵

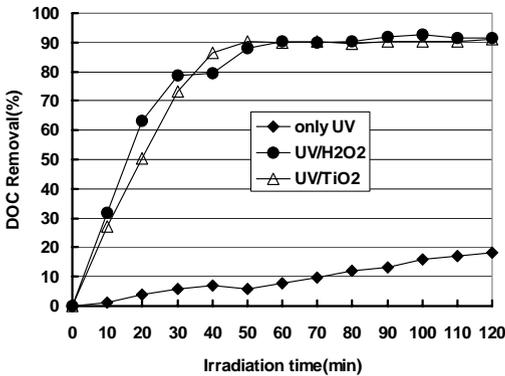


Fig. 4. DOC Removal with various UV System.

3.1.1. UV 단독처리 시스템에서의 분자량 분포 특성

Fig. 5는 UV만 단독으로 조사하여 반응시간 0, 30, 60, 120분 후에 처리한 시료를 한외여과하여 분석한 결과이다. UV처리 전 부식산의 분자량 분포는 30,000 daltons 이상이 45.1%로 가장 많은 부분을 차지하고, 30,000~10,000 (dalton)이 19.3%, 10,000~3,000 (dalton)이 12.5%, 3,000-500 (dalton)이 7.8%, 500 (dalton) 이하는 15.2%였다. 상수처리과정에서 부식질의 경우에 고분자 유기물의 효과적인 제거가 전체의 처리율에 큰 영향을 미칠 것이라 사려된다. UV 단독조사의 경우 전체 유기물 제거 측면에서 DOC를 기준으로 120분 동안 18.2%의 제거율을 보이고, 분자량의 전환은 반응전 45.1%였

던 30,000 daltons 이상의 분자량이 조사시간의 증가에 따라 감소하여 최종 120분에는 10.6%까지 감소하였다. 이와 반대로 가장 적은 분자량인 500 daltons 이하는 초기 15.2%에서 최종 120분에는 35.3%로 증가하였다. DOC 제거율이 20% 미만이지만 그중 30,000 daltons 이상의 고분자 물질의 분자량 크기분포는 45.1%에서 10.6%로 감소한다는 것을 관찰하였다.

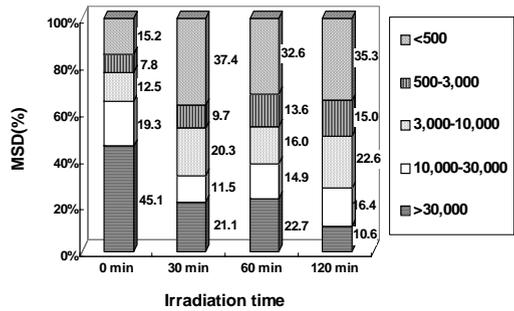


Fig. 5. Change of molecular size distribution in UV system(unit : dalton).

3.1.2. UV/TiO₂ 처리 시스템에서의 분자량 분포 특성

TiO₂를 현탁시키고 UV를 조사한 UV/TiO₂ 시스템에서는 UV 단독조사보다 더욱 빠르게 30,000 daltons 이상의 고분자 물질이 제거되는 것을 확인하였다 (Fig. 6). 제거율에 있어서도 30,000 daltons 이상인 고분자물질의 분포율이 47.1%에서 반응진행에 따라 최종 120분 후 5.7%로 감소하였고, 500 daltons 이하의 저분자량은 초기 13.5%에서 58.9%까지 증가하였다. 특히 30,000 daltons 이상이 반응 30분 후에 7.3%로 감소하면서 500~30,000 daltons 사이가 51.8%로 중간 크기의 분자량 분포가 증가하는 추세를 보였다. 이와 같이 분자량 크기분포가 저분자 쪽으로 이동한 것은 상수원수의 광산화공정과 다른 단위공정과 연계처리에서 중요한 결정요인이 될 수 있다. UV/TiO₂ 시스템에서 나타나는 500 daltons 이하의 저분자량 물질의 증가는 생물학적처리에 큰 활성을 줄 것이며,⁸ 저분자 용존성 물질의 증가는 생물활성탄 여과공정과 연계하여 처리할 경우 효과적으로 제거할 수 있을 것으로 판단된다.^{10,11,12}

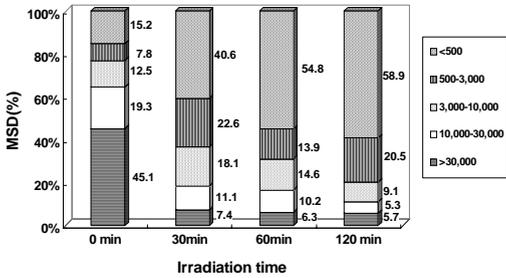


Fig. 6. Change of molecular size distribution in UV/TiO₂ system(unit : dalton)

3.1.3. UV/H₂O₂ 처리 시스템에서의 분자량 분포 특성

Fig. 7은 20 mM의 H₂O₂를 첨가하여 광분해한 부식질의 분자량분포를 나타낸 그림이다. 120분 조사할 경우 500 daltons 이하는 87.7%까지 증가하고 30,000 daltons 이상의 고분자량은 1.5%까지 감소하였다. 거의 대부분의 부식질이 생물학적으로 분해가 용이한 저분자량으로 전환된 것이다. 한편 UV/TiO₂ 시스템과 UV/H₂O₂ 시스템을 비교해 볼 때, 두 시스템 모두 최종 120분 동안 90%전후의 DOC 제거율을 보이지만, 분자량의 크기분포는 큰 차이를 보였다. 특히, 60분 이상 처리후 생성된 500 daltons 이하의 저분자 물질이 UV/H₂O₂ 시스템 (87.7%)에서 UV/TiO₂ 시스템 (58.9%)에 비하여 매우 높게 나타났다. 이는 자외선과 과산화수소의 조합은 자외선과 TiO₂ 또는 자외선을 단독으로 사용하는 경우보다 더욱 효과적으로 부식질을 저분자화 시킨을 나타낸다. 이러한 결과는 Sundstorm *et al*의 보고에서와 같이 완전분해의 측면에 있어서도 UV 또는 오

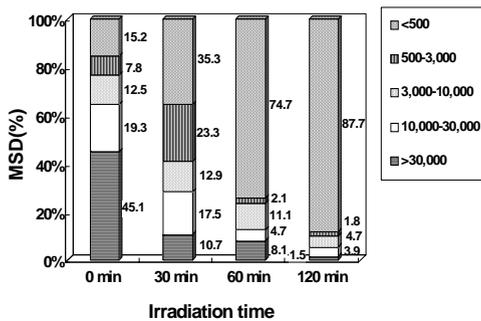


Fig. 7. Change of molecular size distribution in UV/H₂O₂ system(unit : dalton).

존을 단독으로 사용하는 경우보다 UV/H₂O₂ 시스템이 더욱 우수하여 최종 부산물로 H₂O, CO₂와 acetic acid, oxalic acid 등과 같은 저분자 화합물을 생성한다는 것과 일치한다.²¹ 이는 균일 촉매인 H₂O₂와 불균일 촉매인 TiO₂가 서로 다른 분해 메카니즘으로 유기물을 산화시키기 때문으로 사려된다.

3.2. 오존처리 시스템에서의 DOC 제거율

Fig. 8에 오존 단독과 O₃/H₂O₂ 시스템에서의 반응시간에 따른 부식산 시료의 DOC 제거율을 나타내었다. 부식질의 초기 pH는 9.0±0.2 이고, 오존 및 과산화수소의 농도는 각각 10±1 mg/L과 5 mM 이었다.^{16,17} 오존 단독처리의 경우는 UV 단독 처리에서보다 반응시간이 짧고 DOC 제거율도 높았으나, 과산화수소 촉매가 첨가되었을 경우 60분 처리 후의 DOC 제거율은 O₃/H₂O₂ 시스템에서 45%로서 UV/H₂O₂ 시스템에서의 90% 보다 매우 낮은 제거율을 보였다. 오존 단독처리와 O₃/H₂O₂ 시스템의 비교에서도 최종 60분 동안 각각 34, 45%의 DOC 제거율로서 H₂O₂의 첨가에 따라 약 10%의 제거율 향상을 보인 반면, UV 시스템에 H₂O₂가 첨가될 경우 약 80%의 제거율 향상을 보여 오존시스템에 비해 높은 촉매 효과를 보였다.

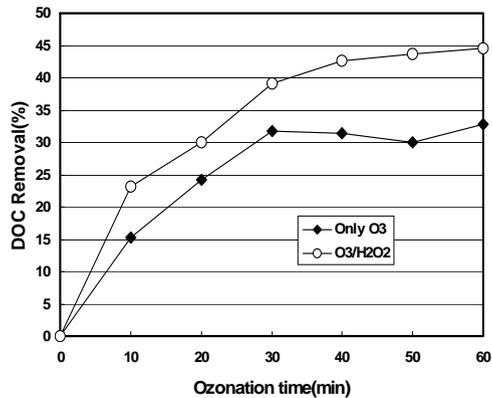


Fig. 8. DOC Removal with various O₃ Systems.

3.2.1. 오존단독 처리 시스템에서의 분자량 분포 특성

Fig. 9는 오존 단독으로 각각 0, 10, 30, 60분 동안 처리한 시료를 한외여과하여 분석한 결과이다. 처리 전 45.1%였던 30,000 daltons 이상의 고분자 물질은 오존과

의 반응 10분 후에 19.8%로 감소하였고 10,000~30,000 daltons의 경우는 초기 19.3%에서 10분 후에 52.2%로 증가하였다. 특히, 반응 30, 60분까지 10,000~30,000 daltons의 분자량이 가장 큰 분포비율을 보였다. 500 daltons 이하의 저분자량은 초기 15.2%에서 처리시간에 따라 각각 4.8, 6.5, 6.9%로 상대적으로 낮은 분포비를 보였다. 이러한 결과는 오존단독 시스템에서는 저분자로의 이동이 UV 처리시스템과는 다른 경향을 나타내는 것으로서 3,000 daltons 이하의 저분자 물질로의 전환이 상대적으로 적음을 나타낸다. 또한, 반응 60분까지 30,000 daltons 이상의 고분자량은 21.2%로 UV 처리시스템에 비하여 높게 나타났다. 따라서 오존처리 시스템과 연계처리할 수 있는 단위공정으로는 응집침전과 같이 고분자 유기물질 처리에 효과적인 시스템을 고려해야 할 것으로 판단된다.¹²

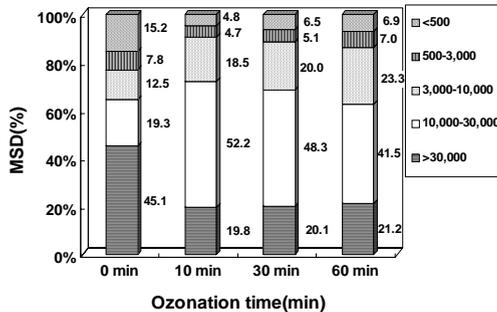


Fig. 9. Change of molecular size distribution in O₃ system(unit : dalton)

3.2.2. O₃/H₂O₂ 시스템에서의 분자량 분포 특성

H₂O₂가 첨가된 O₃/H₂O₂ 시스템에서는 30,000 daltons 이상의 고분자물질 분포율이 45.1%에서 반응 60분 후 24.5%로 감소하여 오존단독처리에서의 21.2% 보다 저분자물질로 더 많이 전환되는 것을 관찰하였다. 500 daltons 이하의 저분자 물질들은 오존 단독처리와 같이 낮은 분포비를 최종 처리시간까지 나타내었다. O₃/H₂O₂ 시스템 역시 10,000-30,000 daltons의 분자량분포가 증가하여 10분 이후 46.1%까지 증가하였다. 특히 O₃/H₂O₂ 시스템에서는 3,000-10,000 daltons의 중간 크기의 분자량이 초기 12.5%에서 최종 26.2%까지 증가하였다. 결과적으로 3,000-30,000 daltons의 분자량이 최종 75.1%까지 증가하였다. 이러한 결과를 통하여 볼 때 O₃/H₂O₂

시스템은 중간크기 분자량물질의 제거에 효과적인 활성탄 흡착공정과 연계처리할 경우 부식질과 같은 자연유기물을 효과적으로 처리할 수 있을 것으로 판단된다.⁹

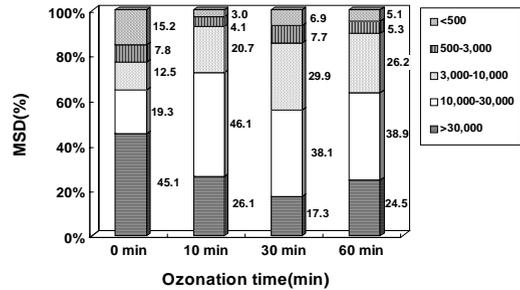


Fig. 10. Change of molecular size distribution in O₃/H₂O₂ system(unit : dalton)

4. 결 론

UV시스템 및 O₃ 시스템에서의 부식산의 분해특성을 DOC 제거율 및 한외여과법을 이용한 분자량분포의 변화 분석을 통하여 살펴본 결과, 적용된 시스템에 따라 다음과 같은 차이점을 관찰할 수 있었다.

- 1) DOC 제거는 UV 단독조사의 경우에는 60분 처리 시간 동안 9.8%의 낮은 제거율을 보이는 반면, 촉매가 첨가된 UV/H₂O₂과 UV/TiO₂에서는 약 90%로 높은 제거율을 보였다. 오존 시스템의 경우, 오존 단독처리에서는 60분 처리 후의 DOC 제거율이 34%로서 UV 단독 조사(9.8%)에서 보다 높았으나, O₃/H₂O₂ 시스템에서의 제거율은 45%로서 UV/H₂O₂ 시스템에서의 90%보다 낮았다.
- 2) UV시스템의 경우 조사시간이 증가함에 따라 고분자에서 저분자 물질로의 전환율이 증가하였다. 특히, 생물학적으로 처리 효율이 높은 500 daltons 이하의 저분자물질로의 전환비율은 UV 단독조사와 UV/TiO₂ 및 UV/H₂O₂시스템에서 각각 35.3, 58.9, 87.7%로 나타나 촉매가 첨가된 경우에 저분자로의 전환율이 증가하였으며, TiO₂에 비하여 과산화수소를 촉매로 사용하였을 때의 전환율이 약 29% 더 높게 나타났다.
- 3) O₃시스템에서는 500 daltons 이하의 저분자물질로의 전환율보다 중간 크기(3,000~30,000 daltons)의 분자량이 증가하는 특징을 보였다. O₃ 단독 시

시스템에서는 10,000~30,000 daltons의 분자량 분포비가 최종 60분처리시 41.5%로 가장 높았고, O₃/H₂O₂시스템에서는 3,000~10,000 daltons과 10,000~30,000 daltons 사이의 분자량 분포비가 26.2%와 38.9%로 높은 비율을 나타냈다.

이상의 결과로 볼 때, 수중 부식산을 보다 효과적으로 제거하기 위하여 화학적 산화시스템과 연계하여 처리할 수 있는 단위공정으로는 UV/H₂O₂, UV/TiO₂의 경우 생물활성탄여과와 같이 저분자성 물질의 제거에 효과적인 공정이 바람직하며, O₃, O₃/H₂O₂ 시스템의 경우 응집침전이나 활성탄흡착과 같이 고분자 물질의 제거에 효과적인 공정도입이 바람직할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 강원대학교 부속 환경연구소의 일부 연구비 지원으로 수행되었기에 감사드립니다.

참고 문헌

- 안복엽, 이동석, 신현상, *대한환경공학회지*, **22**, 453-461 (2000).
- Braun, G. A., Frimmel F. H., and Schulten, H. R., *Wat. Res.*, **23**, 1579-1591 (1989).
- Aiken, G. R., McKnight, D. M., Wershaw, R. L., and MacCarthy, P., *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water*, Wiley and Sons, New York, 1-22 (1985).
- Menahem, R. and Michael, Lurie, *Wat. Sci. Tech.*, **27**, 1-20 (1993).
- Paciolla, M. D., Davies, G., and Jansen, S. A., *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1814-1818 (1999).
- Watt, B. E., Malcolm, R. L., Hayes, M. H. B., Clark, N. W. E., and Chipman, J. K., *Wat. Res.*, **30**, 1502-1516 (1996).
- Devitt, E. C., Ducellier, F., Cote, P. and Wiesner, M. R., *Wat. Res.*, **32**, 2563-2568 (1998).
- Gary, C., and Joann, S., *Wat. Res.*, **32**, 1580-1592 (1998).
- Hong, S., *Ph. D. Diss., University of Cincinnati.* (1995).
- Lechevallier, M. W., Hassenaure, T. S., Cramper, A. K., *Appl. Env. Micro.*, **48**, 918-923 (1984).
- Mallevalle, J., Mandfa, V., Baudin, I., Anselme, C. and Manem, J., *Proc. World Congress III on Engineering and Environment, October, Beijing, China*, 915-931 (1993).
- Jacangel, J. G., Aieta, E. M., Carns, K. E., Cummings, E. W. and Mallevalle, J., *J. of AWWA*, **82**, 69-75 (1989).
- Hine, R. T. and Butsill, D. B., *Wat. Res.*, **18**, 1461-1465 (1983).
- Yoon, J., Cho, S., Cho, Y., and Kim, S., *Wat. Sci. Tech.*, **38**, 209-214 (1998).
- 김종부, 이동석, *분석과학*, **13**, 234-240 (2000).
- 이동석, 정영림, *분석과학*, **13**, 241-249 (2000).
- 김계월, 이동석, *분석과학*, **13**, 659-665 (2000).
- Glaze, W. H., Kang, J. W. and Chapin, D. H., *Ozone : Science & Engineering*, **9**, 330-338 (1987).
- Brunet, R., Bourbigot, M. M., Dore, M., *Ozone Sci. & Eng.*, **6**, 163-183 (1984).
- Sundstorm D. W., Klei, H. E., Nalette, T. A., Reidy, D. J., and Weir, B. A., *Hazard. waste Hazard. Mat.*, **3**, 101 (1986).