

오존/활성탄 혼합공정에 의한 부식산 처리에 따른 알데히드류의 생성특성

최은혜 · 김계월¹ · 이동석^{*}

강원대학교 공과대학 환경공학과, ¹시온환경연구소
(2005. 8. 18. 접수, 2005. 11. 16. 승인)

Aldehydes formation in the treatment of humic acid by Ozone/GAC hybrid process

Eun-Hye Choi, Kei-Woul Kim¹ and Dong Seok Rhee^{*}

Dept. of Environmental Engineering, Kangwon National University, Chuncheon, Kangwon 200-701, Korea

¹Zion Environment Institute, Heoja 2, Chuncheon, Kangwon 200-701, Korea

(Received August 18, 2005, Accepted November 16, 2005)

요 약 : 본 연구에서는 오존/활성탄 혼합공정에서 부식산의 초기 pH(pH 3~pH 11)와 반응온도 (0°C, 20°C, 40°C)를 변화시켰을 때 생성되는 알데히드류의 생성을 조사하였으며, 오존/활성탄 혼합공정 외에 활성탄 흡착과 오존 단독공정을 실험하여 공정에 따른 차이를 비교하였다. 오존 주입농도는 0.08 g O₃/g DOC, 활성탄 충전율은 16.5 v/v%였으며, 생성되는 알데히드류는 PFBOA법으로 전처리하여 GC/PDECD로 분석하였다. 오존/활성탄 혼합공정에서 생성되는 알데히드류를 분석한 결과, 포름알데히드와 글리옥살만이 검출되었으며, 그 생성량은 오존단독 공정에 비하여 오존/활성탄 혼합공정에서 더 적게 생성되었다. 오존/활성탄 혼합공정에서 부식산의 초기 pH를 변화시켰을 때, pH 11과 pH 7에서 반응초기에 포름알데히드가 높은 농도(약 400 ppb)로 생성되었으며, 반응이 진행됨에 따라 포름알데히드와 글리옥살 농도는 모두 감소하는 경향을 나타냈다. 반응온도에 따른 실험에서는 온도가 가장 높은 40°C에서 포름알데히드와 글리옥살이 가장 많이 생성되었으며, 이때 반응초기의 최고 농도는 각각 약 520 ppb, 120 ppb이었다.

Abstract : The formation of aldehydes as by-product was investigated in the treatment of humic acid by Ozone/GAC hybrid process. Ozone/GAC hybrid process was operated under varying initial pH (pH 3~pH 11) and temperature (0°C, 20°C, 40°C) at an ozone dose of 0.08 g O₃/g DOC and GAC amount of 16.5 v/v%. The results were compared with those of GAC adsorption and ozone alone process. The formed aldehydes were derivatized by PFBOA method and quantified by GC/PDECD. Formaldehyde and glyoxal were identified as the substantial aldehydes in the treatment of humic acid by ozone/GAC hybrid process. Quantities of formaldehyde and glyoxal formed in ozone/GAC hybrid process were less than one in ozone alone process. In ozone/GAC hybrid process, formaldehyde was produced with a considerable concentration of 400 ppb at

^{*} Corresponding author

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

E-mail: dsrhee@kangwon.ac.kr

pH 11 and pH 7 at the beginning of the treatment, and then the concentration was decreased with time. And, the concentrations of formaldehyde and glyoxal were increased with an increase of temperature. They were respectively 520 ppb and 120 ppb at the beginning of the treatment at 40°C.

Key words : Ozone/GAC hybrid process, ozonation, humic acid, by-products, formaldehyde, glyoxal

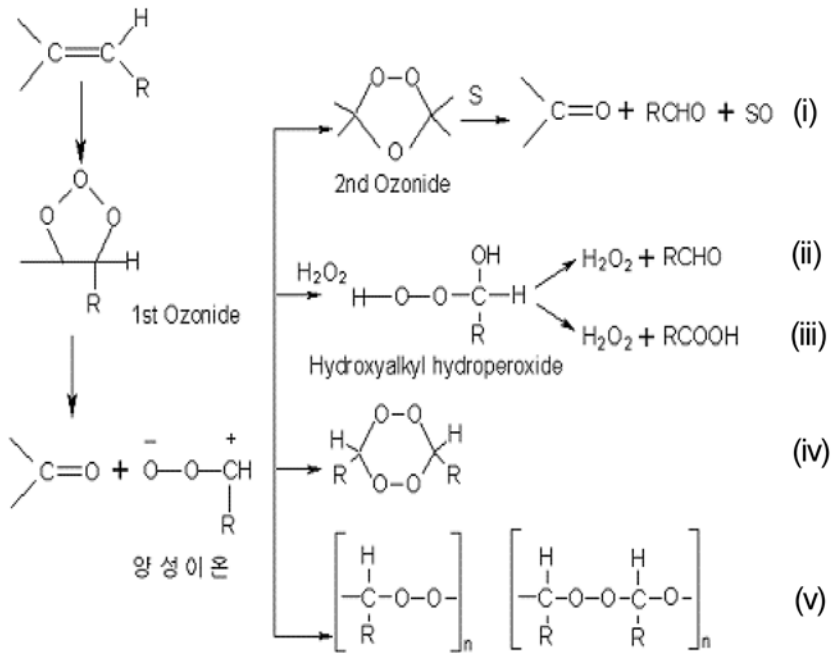
1. 서 론

수처리 공정에서 부식질은 노란색에서 검은색을 띠고 있어 물의 색도를 유발하며, 대부분이 콜로이드 상태로 존재하기 때문에 제거하기 어려운 대표적인 용존 유기 화합물이다. 부식질은 다양한 작용기를 함유하고 있어 화학적 결합에 유리하며, 이에 따라 금속이온에 대한 친화력이 크고, 농약성분 등의 유기 오염물질과의 결합력이 강하므로 수환경에서의 오염물 이동에 중요한 역할을 한다. 또한 정수장의 소독공정에 염소를 사용하는 경우 부산물로서 트리할로메탄(THMs)과 같은 발암성유기염소계 화합물을 생성하기도 한다.¹⁻⁶

부식산 뿐만 아니라 용존 유기화합물이 함유되어 있는 원수를 처리하는 경우에도 염소소독은 THMs, 할로초산 등 여러 유해 물질을 생성하므로, 이러한 염소화합물 생성을 피하기 위하여 오존을 대체 산화제의 하나

로 이용하고 있다. 오존은 강력한 산화력으로 염색폐수, 부식질 등 난분해성 물질을 분해하는데 효과적이다. 그러나 오존 처리만으로는 수중의 유기물을 완전 무기화할 수 없으며, 더구나 오존 산화반응도 대상 처리수의 성상 및 운전조건에 따라 여러 가지 부산물을 생성하는 것으로 알려져 있다.⁷⁻¹¹

대표적인 오존처리 부산물로 알데히드류, 케톤류, 브로메이트 등을 들 수 있으며, 그 중에서도 다양한 카르보닐 화합물의 거동에 대한 연구가 활발히 진행 중이다.⁷⁻¹⁰ Scheme 1에 나타냈듯이, 오존이 알켄과 반응하면 1차 오존나이드를 생성하며, 이 화합물은 불안정하여 양성이온과 카르보닐 화합물로 해리된다. 이 양성이온은 수용액에서 다시 몇 개의 반응에 의해 부산물을 생성하는데 경로(i)는 양성이온이 2차 오존나이드로 변형된 후 카르보닐 화합물(>C=O)과 알데히드(RCHO)를 생성하는 과정이며, 경로(ii)와 경로(iii)는 양성이온에 과산화수



Scheme 1. Diagram showing the reaction between ozone and alkene.

소가 첨가되어 hydroxyalkyl hydroperoxide으로 변형되고, 이것이 다시 알데히드와 카르복실산(RCOOH)으로 분해되는 과정을 나타낸 것이다. 이러한 반응에서 생성되는 알데히드와 카르복실산은 카르보닐기를 갖는 대표적인 물질로써 유사한 성질을 나타낸다.¹²

용존 유기화합물의 산화로 생성되는 카르보닐 화합물 중에서도 포름알데히드, 아세트알데히드, 글리옥살, 메틸글리옥살 등이 주로 검출되고 있으며, 이들은 생분해성은 높으나 시험관내의 테스트에서는 발암성과 유전독성, 변이원성을 나타내는 것으로 알려져 있다.⁸ 알데히드는 오존에 의해서 생성되기도 하고 분해도 되지만 일반적으로 그 생성률이 원수 중의 TOC량에 비례하며, 생물에 의한 분해가 쉬워서 생체 내 테스트에서는 음성이며, 음료수 등으로 인한 섭취에서는 안전성이 높지만 반응성이 높아서 원수 중의 아민계 화합물과 반응하고 시안화합물을 생성할 가능성도 있기 때문에 이 화합물의 거동에 주목할 필요가 있다.^{6,8,13}

따라서 본 연구에서는 용존 유기화합물의 대표적 물질인 부식산의 오존처리 과정에서 주로 생성되는 알데히드 화합물을 관찰함으로써, 오존/활성탄 혼합공정의 안정성 및 적정 운영인자를 도출하여 현장적용을 위한 기초자료를 구축하고자 한다. 오존/활성탄 혼합공정은 기존의 오존공정에 활성탄층을 혼합한 것으로 현장에 설치된 기존 오존처리 시설에 별도의 부지 확보 없이 활성탄층을 추가 설치하여 운전할 수 있는 공정이다. 선행연구¹⁴에서 이 혼합공정에서의 유기물 처리효율은 오존단독과 활성탄 흡착 각 단일 공정에서의 유기물 제거효율의 합보다 크다는 것을 확인하였으며, 이는 활성탄이 흡착 작용 뿐 아니라 촉매로도 작용하여 유기물 분해에 시너지 효과를 나타낸 것으로 판단되었다. 본 연구에서는 오존/활성탄 혼합공정과 비교를 위하여 오존 단독공정, 활성탄 흡착 공정을 함께 실험하였으며, 반응 조건 중에서 부산물 생성에 큰 영향을 끼칠 수 있는 용액의 초기 pH 및 반응 온도를 변화시켜 각 공정에서의 알데히드 생성특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 실험재료 및 장치

본 실험에서 사용된 부식산 용액은 Aldrich Chemical 사(H1, Lot-No 675-2) 부식산을 증류수에 녹여 1,000 ppm의 모용액을 조제하였으며, 모용액의 pH를 10±0.2로 맞춘 후 12시간 이상 교반하였다. 이렇게 만든 모용액을 GF/C 여과지로 여과하여 불용분을 제거한 후 80

ppm으로 희석하여 실험을 하였다. 또한 오존반응의 촉매로 사용된 활성탄은 D사의 석탄계 입자형 활성탄으로, 이를 체가름하여 16-8 mesh 사이를 취하였고, 미세탄소분을 제거하기 위하여 여러 번 증류수로 세척한 후, 105°C에서 하루 이상 건조시켜 사용하였다.

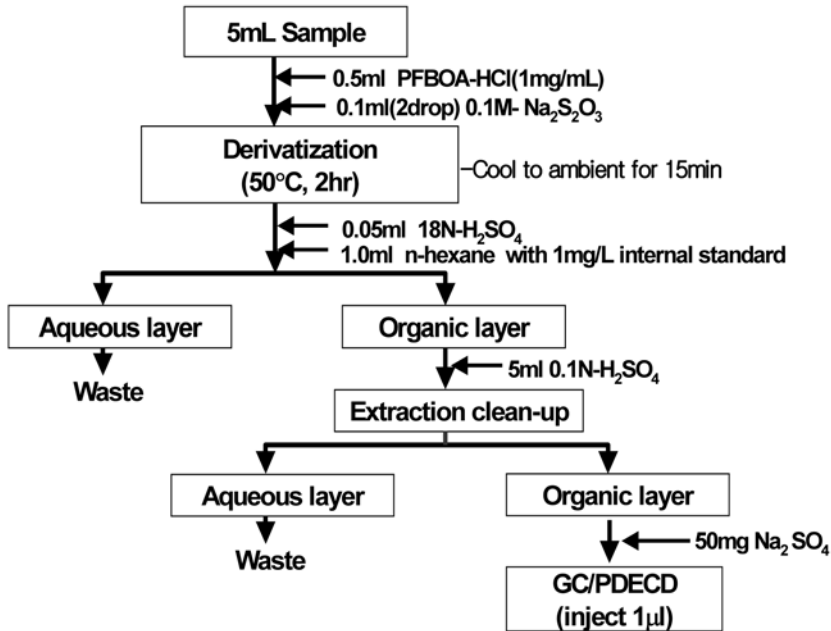
2.2 실험방법

본 연구에서는 오존/활성탄 혼합공정의 부산물 중 오존 부생성물로 널리 알려진 알데히드류(포름알데히드, 아세트알데히드, 글리옥살, 메틸글리옥살)의 생성 정도를 관찰하였다. 오존/활성탄 혼합공정의 기본 공정인 활성탄 흡착공정 및 오존 단독공정에서의 알데히드류 생성을 함께 실험하여 오존/활성탄 혼합공정과 비교하였으며, 특히 오존/활성탄 혼합공정에서는 알데히드 생성에 영향을 끼칠 수 있는 용액의 pH(산성 pH~알칼리성 pH)와 반응 온도(0, 20, 40°C)를 변화시켜 반응인자별 알데히드류 생성 변화를 고찰하였다. 이때 오존 주입 농도는 0.08 g O₃/g DOC, 활성탄의 충진율은 16.5 v/v%로 고정하여 실험하였다.

모든 실험에 사용된 물은 2차 증류 후 Milli-Q plus (Millipore Corp., ZEMQ05001)를 통과시킨 초순수 물을 사용하였으며, 오존 주입농도는 2%-KI용액을 이용한 Indometry법으로 측정하였다. 부식산 용액의 pH는 0.1N-NaOH와 0.1N-H₃PO₄를 사용하여 조절하였으며, 반응조의 온도는 반응조에 water jacket을 설치하여 각각의 온도 조건으로 설정된 항온수를 순환시켜 조절하였다. 오존처리 및 오존/활성탄 혼합공정에 대한 실험방법 및 모식도는 앞서 발표한 논문¹⁴에 자세히 나타내었다.

공정에서 생성된 알데히드는 *o*-(2, 3, 4, 5, 6, -pentafluorobenzyl)-hydroxylamine hydrochloride (PFBOA)를 사용하여 불소화합물유도체로 만든 후 헥산으로 추출하는 PFBOA법으로 전처리하였으며, GC/PDECD(Donam, DS6200)으로 측정하여 알데히드류의 농도를 정량하였다.

Scheme 2는 알데히드류를 전처리하는 PFBOA법을 나타낸 것으로, 시료 5 mL를 10 mL cap-screw vial에 넣고 여기에 0.1 M-Na₂S₂O₃ 0.1 mL와 1 mg/mL의 PFBOA 용액 0.5 mL를 첨가한 후 수욕조(50°C)에서 2시간 정도 유도화시켰다. 이어서 18N-H₂SO₄ 0.05 mL를 넣고 내부표준물질(decafluorobiphenyl, 1 ppm)이 포함된 n-hexane 1 mL를 넣은 후 잘 흔들고 30분간 정지하여 헥산층을 분리 추출하였다. 분리 추출한 헥산층에 0.1 N-H₂SO₄ 5 mL를 첨가하여 세척 및 재추출하였다. 이렇게 분리 추출한 헥산층에 50 mg의 무수황산나트륨을 넣어



Scheme 2. Outline of the PFBOA procedure for analysis of aldehydes in water.

Table 1. GC/PDECD conditions for the analysis of aldehydes by PFBOA method

Content	Experiment condition
Gas Chromatograph	Donam DS6200
Column	EC-1 (0.25 mm×30 m×0.25 µm)
Detector	PDECD
Carrier Gas,	30 mL He/min
Dopant Gas	3 mL/min (3% Xenon in He)
Injector	220°C
Temperature Oven	50°C(1 min) - 10°C/min - 230°C(7 min)
Detector	240°C
Sample Injection Volume	1 µL

탈수시켰다. 유도체화된 시료는 EC-1 모세관칼럼을 갖춘 GC/PDECD로 분석하였다.

알데히드류 분석과정에서 사용한 시약은 다음과 같다. PFBOA 용액은 α -(2, 3, 4, 5, 6-pentafluorobenzyl)-hydroxylamine hydrochloride(PFBOA) 100 mg을 증류수에 녹여 전량 100 mL로 하였으며, 용매는 HPLC 분석급 시약을 사용하였으며, 내부표준액은 decafluorobiphenyl을 n-헥산으로 희석하여 1 ppm이 되도록 하였다. 알데히드류의 표준액은 formaldehyde(37% solution

in water), acetaldehyde(99.5% solution in water), glyoxal, methylglyoxal(40% solution in water)를 물에 녹여 각각 1,000 ppm의 stock solution을 만든 후 희석하여 사용하였다. 잔류오존 제거제로 0.1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 탈수제로서 무수 황산나트륨을 사용하였으며, 기체크로마토그래피의 분석조건은 Table 1에 나타내었다. 이 실험에서 알데히드의 회수율은 약 80%, 검량선의 상관계수는 0.985~0.990이며 검출한계는 10 ppb로 분석을 수행하였으며, 각 실험은 3회 반복 분석하고 예측과 상이한 경우에는 재실험 등을 통하여 재현성을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

용존유기화합물을 효율적으로 처리할 수 있는 고급 산화기술의 하나인 오존/활성탄 혼합공정을 이용하여 부식산을 처리하였다. 이때 공정에서 생성되는 반응 부산물인 알데히드류(포름알데히드, 아세트알데히드, 글리옥살, 메틸글리옥살)의 생성 거동을 분석하고, 활성탄 흡착공정과 오존 단독공정에서의 결과와 비교하였다. 또한 오존/활성탄 혼합공정의 반응인자 중 중요한 영향을 끼치는 용액의 pH(산성 pH~알칼리성 pH)와 반응 온도(0, 20, 40°C)를 변화시키면서 생성되는 알데히드류를 분석하였다. 분석결과 포름알데히드와 글리옥살만 검출되고, 아세트알데히드와 메틸글리옥살은 검출되지 않았다

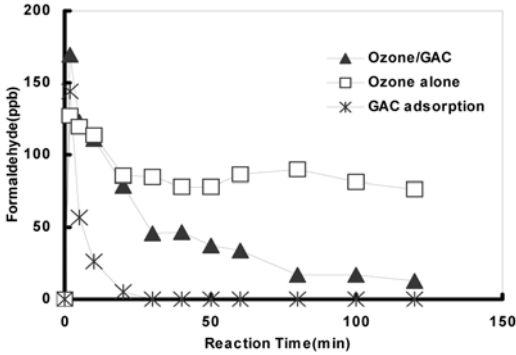


Fig. 1. Concentration of formaldehyde in the GAC adsorption, Ozone alone, and Ozone/GAC process (Ozone dose = 0.08 g O₃/g DOC, GAC amount = 16.5v/v%, Temp.=20°C, ininitial pH = pH 9).

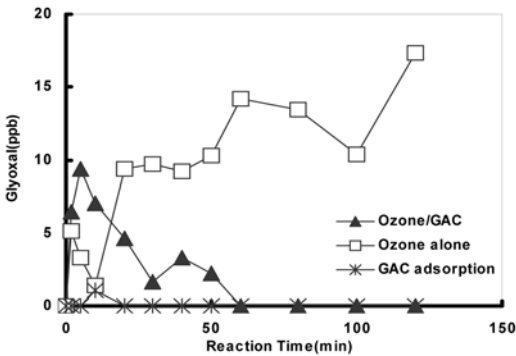


Fig. 2. Concentration of glyoxal in the GAC adsorption, Ozone alone, and Ozone/GAC process(Ozone dose = 0.08 g O₃/g DOC, GAC amount = 16.5v/v%, Temp.=20°C, ininitial pH = pH 9).

(MDL : 10 ppb). 따라서 다음의 토론에서는 포름알데히드와 글리옥살에 대하여 논의하였다.

3.1. 공정별 부생성물 생성비교

Fig. 1와 Fig. 2은 80 ppm의 부식산을 각각 활성탄 흡착공정, 오존 단독공정, 오존/활성탄 혼합공정에서 처리하였을 경우, 반응이 진행됨에 따라 생성된 포름알데히드와 글리옥살 농도를 나타낸 것이다. Fig. 1에서 보는 바와 같이, 초기 5분 동안에는 모든 공정에서 많은 양의 포름알데히드가 생성되는 것을 확인할 수 있었으며, 5분 후에는 반응이 진행됨에 따라 오존/활성탄 혼합공정과 활성탄 흡착공정에서는 포름알데히드 농도가 크게 감소하는 경향을 보였으나 오존 단독공정에서는 포름알데히드 농도 감소가 비교적 적고 상당한 정도로 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 오존/활성탄 혼

합공정에서 활성탄에 의해 오존반응이 촉진되어 초기 5분 동안 활발한 부식산 분해가 이루어지는 것으로 볼 수 있으며, 그 이후에는 활성탄에 의한 흡착 혹은 이어지는 활성탄 촉매 오존 반응에 따른 무기화 등으로 포름알데히드가 제거되는 것으로 사료된다. 글리옥살의 경우에도 초기에는 포름알데히드 생성과 비슷하게 오존 단독공정보다 오존/활성탄 혼합공정에서 더 많은 양의 글리옥살이 생성되며, 약 10분 후부터는 오존 단독공정의 경우, 글리옥살 생성량이 점차 증가하는 반면, 오존/활성탄 혼합공정에서는 차츰 감소하다가 1시간이 지나면서부터는 검출되지 않았다(Fig. 2). 이는 부식산 및 저분자화된 부식산 분해물이, 활성탄 표면으로의 유기물 흡착 및 활성탄을 촉매로 하는 오존반응에 의하여 제거됨으로써, 오존 단독공정에서보다 오존/활성탄 혼합공정에서 알데히드가 더 적게 생성된 것으로 사료된다.

3.2. 초기 pH별 부생성물 생성비교

Fig. 3와 Fig. 4는 부식산 용액의 초기 pH를 각각 3, 5, 7, 9, 11로 조절하여 오존/활성탄 혼합공정에 도입하였을 경우, 반응이 진행됨에 따른 알데히드 생성정도를 비교한 것이다. 이때 오존 주입 농도는 0.08 g O₃/g DOC, 활성탄의 충전율은 16.5 v/v%이며, 반응조 온도는 20 °C로 하였다. 반응초기에 pH 11과 pH 7에서 생성된 포름알데히드의 농도는 다른 pH에서 보다 높아 최대 약 420 ppb와 370 ppb였다. 생성 및 소멸 경향은 모든 pH에서 유사하며 반응 초기(5분 이전)에 많은 양의 포름알데히드가 생성되고 그 이후 점차 감소하는 것으로 나타났으며, 이는 글리옥살의 경우도 비슷한 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 반응초기에 부식산과 오존의 반

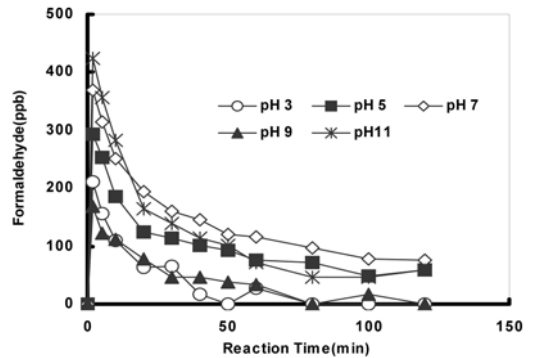


Fig. 3. Concentration of formaldehyde as a function of initial pH in the Ozone/GAC process (Ozone dose = 0.08 g O₃/g DOC, GAC amount = 16.5v/v%, Temp. = 20°C).

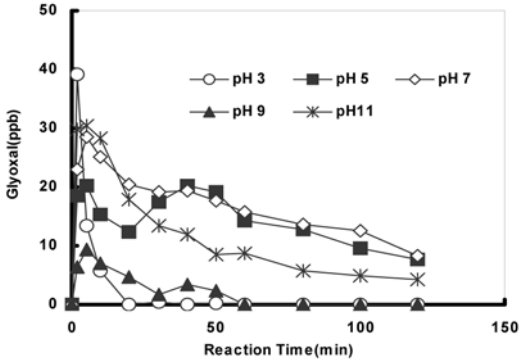


Fig. 4. Concentration of glyoxal as a function of initial pH in the Ozone/GAC process (Ozone dose = 0.08 g O₃/g DOC, GAC amount = 16.5v/v%, Temp. =20°C).

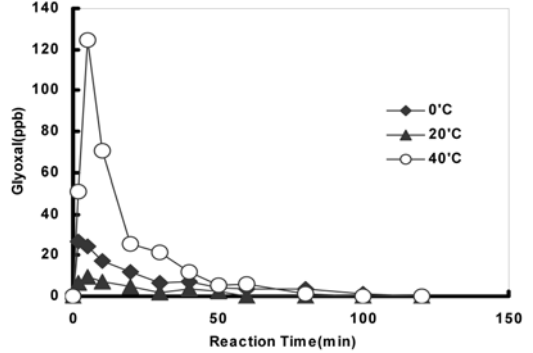


Fig. 6. Concentration of glyoxal as a function of temperature in the Ozone/GAC process (Ozone dose = 0.08 g O₃/g DOC, GAC amount = 16.5v/v%, ininitial pH = pH 9).

응이 우선적으로 일어나면서 고분자 유기물인 부식산이 분해되어 점차 저분자화합물로 전환되면서 포름알데히드나 글리옥살과 같은 부산물이 급격히 생성되다가, 반응이 진행되면서 점차 활성탄 층에 부생성물이 흡착되거나 유기산 및 CO₂로 산화되어 감소되는 것으로 판단된다. 초기 pH 9의 경우에는 반응초기부터 생성되는 알데히드류의 농도가 상대적으로 낮게 나타났다. 이는 오존/활성탄 혼합공정에서 부식산을 처리하는 경우 용액의 초기 pH를 변화하며 실험하였을 때 pH 9에서 DOC 제거율이 가장 높은 것과 상관관계가 있는 것으로 해석된다. 즉, pH 9에서는 다른 pH 조건에서보다 부식산의 완전무기화가 더 많이 이루어져 반응초기에도 중간생성물인 포름알데히드나 글리옥살의 생성량이 적은 것으로 판단된다.

3.3. 반응 온도별 부생성물 생성비교

Fig. 5과 Fig. 6는 오존/활성탄 혼합공정에서 반응조의 온도를 각각 0°C, 20°C, 40°C로 변화시켜 부식산을 처리하였을 때 생성되는 부생성물의 농도를 나타낸 것이다. 이때 오존 주입 농도는 0.08 g O₃/g DOC, 활성탄의 충전율은 16.5 v/v%이며, 용액의 초기 pH는 9로 하였다. 포름알데히드는 반응초기 10분 동안은 40°C 반응에서 가장 많이 발생하다가 10분 이후부터는 오히려 40°C에서 가장 낮게 생성되었다. 이는 온도가 높아질수록 부식산의 분해가 활발히 일어나 반응초기에 부생성물의 농도가 높아지고, 이후에는 활성탄 표면에서의 용질 확산 속도가 온도의 영향을 받아 활성탄 표면에 부생성물들의 흡착 및 확산이 촉진되어,¹⁵ 10분 이후부터는 오히려 부생성물의 농도가 낮은 것으로 판단된다. 글리옥살의 경우도 40°C에서 반응초기의 최고농도가 120 ppb 정도로서 0°C 및 20°C에서의 반응에 비하여 6배~10배 이상의 값을 나타내었다. 40°C 반응에서 생성된 글리옥살은 반응시간 5분 이후에는 그 농도가 뚜렷이 감소하였는데, 이 또한 포름알데히드에서와 마찬가지로 온도가 높아짐에 따라 활성탄 표면에서의 반응이 촉진되어 글리옥살의 농도가 감소하는 것으로 판단된다.

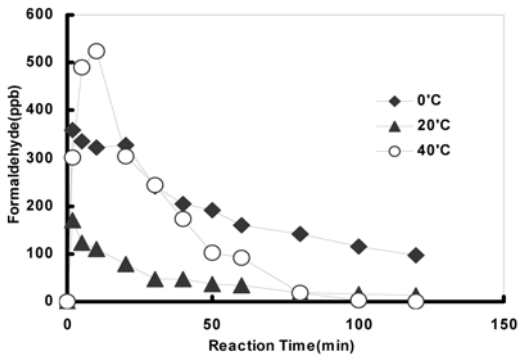


Fig. 7. Concentration of formaldehyde as a function of temperature in the Ozone/GAC process (Ozone dose = 0.08 g O₃/g DOC, GAC amount = 16.5v/v%, ininitial pH = pH 9).

4. 결 론

본 연구에서는 활성탄 흡착, 오존 단독, 오존/활성탄 혼합공정에서 부식산을 분해할 때 생성되는 부산물인 알데히드 화합물을 조사하고, 오존/활성탄 혼합공정에서 초기 pH 및 반응 온도에 따른 알데히드류의 농도변화를 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 오존/활성탄 혼합공정에서 생성되는 알데히드류를

분석한 결과, 포름알데히드가 가장 많이 생성되었으며, 미량의 글리옥살만 검출되었고, 아세트알데히드와 메틸 글리옥살은 검출한계보다 낮아 검출되지 않았다.

2. 오존/활성탄 혼합공정에서 포름알데히드와 글리옥살 등 부산물 생성량은 초기에 부식산의 활발한 분해로 증가하였다가 반응이 진행됨에 따라 지속적으로 감소하는 데 비하여, 오존 단독 공정에서는 반응 시간이 지남에 따라 포름알데히드는 일정한 농도를 유지하고, 글리옥살은 점차 증가하는 경향을 나타내어, 오존 단독 공정에 비하여 오존/활성탄 혼합공정에서의 부산물 생성이 적음을 확인하였다.

3. 오존/활성탄 혼합공정에서 부식산의 초기 pH 및 반응온도의 변화에 따른 알데히드류의 생성농도 변화를 조사한 결과 반응 초기에 부산물 생성량이 크게 증가하였다가 빠르게 감소하는 경향을 나타내었는데, 이는 모든 조건에서 반응초기에 오존과 부식산의 반응이 우선적으로 일어나면서 포름알데히드와 글리옥살과 같은 부산물이 급격히 생성되다가, 반응이 진행되면서 점차 활성탄 층에 부산물이 흡착됨에 따라 농도가 감소되는 것으로 사료된다.

4. 오존/활성탄 혼합공정에서 부식산의 초기 pH를 변화시켰을 때, pH 9인 조건에서는 부식산의 완전무기화 정도가 다른 pH 조건에서보다 높기 때문에, 포름알데히드 및 글리옥살의 생성농도가 가장 낮은 것으로 판단되며, 효율적인 운전을 위해서는 시료의 pH를 9 전후로 조절해야 할 것으로 사료된다.

5. 오존/활성탄 혼합공정에서 반응온도를 변화시켰을 때, 40°C에서 부식산의 활발한 분해로 초기 알데히드 생성농도가 높았으나 반응시간이 경과함에 따라 급격히 감소하였다. 반응온도가 높아질수록 유기물 분해율은 증가하나, 생성되는 부산물을 조절하기 위해서는 상온에 가까운 20°C에서 운전하는 것이 효과적일 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 강원대학교 부속 환경연구소의 일부 지원

으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. D. Khan, *J. Chro. Mat.*, **99**, 1071-1090(1980).
2. S. D. Recharadson, A. D. Thruston and T. V. Caughran, P. H. Chen, T. W. Collette, and T. L. Floyd, *Environ. Sci. Technol.*, **33**(19), 3368-3377(1999).
3. G. A. Braun, F. H. Frimmel and H. R. Schulten, *Wat. Res.*, **23**(2), 1579-1591(1989).
4. B. Langlais, D. A. Reckhow and D. R. Brink, "Ozone in water treatment-application and engineering", Lewis Publishers, 1991.
5. M. D. Paciolla, G. Davies and S. A. Jansen, *Environ. Sci. Technol.*, **33**(11), 1814-1818(1999).
6. 이동석, 정영립, *분석과학회지*, **13**(2), 241-249(2000).
7. W. H. Glaze, M. Koga and D. Cancilla, *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 838-847(1989).
8. 최동진, 박중현, 박희경, *대한환경공학회지*, **20**(3), 385-396(1998).
9. 김계월, 이동석, *분석과학회지*, **14**(1), 80-87(2001).
10. E. T. Urbansky, M. L. Magnuson, M. S. Elovitx, D. Freeman and J. Shauntee, *Ozone Sci. Engng.*, **22**, 551-561(2000).
11. G. Mascolo, A. Lopez, H. James and M. Fielding, *Wat. Res.*, **35**(7), 1695-1704(2001).
12. 完官 功 編著, 강준원 외 4명 공역, "오존을 이용한 수처리 기술", 동화기술, 2002.
13. 박훈수, 염철민, 윤제용, *상하수도학회지*, **15**(4), 279-292(2001).
14. 이동석, 최은혜, 이용재, 김석구, *대한환경공학회지*, **26**(6), 708-712(2004).
15. M. Siddiqui, W. Zhai, G. Amy and C. Mysore, *Wat. Res.*, **30**(7), 1651-1660(1996).