

물리화학적 공정에 의한 용존성 Humic Acid의 제거

김 종 식[†] · 최 준 호

계명대학교 화학공학과

(1999년 4월 27일 접수, 1999년 7월 13일 채택)

Removal of Dissolved Humic Acid with Physicochemical Treatment Process

Jong-Shik Kim[†] and Joon-Ho Choi

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Taegu 704-701, Korea

(Received April 27, 1999; accepted July 13, 1999)

요 약: THMs의 전구물질로 잘 알려진 humic acid를 대상으로 오존처리, 응집처리 및 활성탄 흡착처리와 같은 물리화학적 처리공정 도입에 따른 humic acid의 제거특성을 조사하고, 염소주입시 생성 가능한 부산물을 정성적으로 규명하기 위하여 본 연구를 실시하였다. Humic acid에 오존을 주입한 결과 pH가 급격히 감소하였는데, 이는 분자량이 큰 humic acid가 오존에 의하여 H₂O 및 CO₂로 완전히 산화되지 못하고 중간생성물인 저급 지방산으로 분해된 결과로 판단되었다. 그리고 용존성 humic acid의 응집특성을 조사하기 위하여 PAC 160 mg/L로 응집을 실시한 결과 TOC는 약 23%, COD_{Cr}는 24%가 제거되었으나, 색도는 단지 5%만이 제거되어, humic acid에 의해 유발되는 색도는 응집으로 제거하기 어려운 것으로 판단되었다. 그러나 오존처리에서는 95% 이상의 색도가 제거되었으며, 이때 색도는 오존 접촉시간에 대해 1차반응으로 제거되었고, 반응속도상수값 k는 0.067 min⁻¹로 조사되었다. 활성탄 흡착 실험에서는 오존 전처리를 실시함으로써 활성탄 흡착 효율이 크게 증가함을 확인할 수 있었으며, humic acid에 염소를 주입한 결과 THMs만 검출되었을 뿐 다른 휘발성 미량 유기화합물은 검출되지 않았고, 오존처리를 실시한 오존처리수에서도 알데히드류 및 케톤류와 같은 부산물은 검출되지 않았다.

Abstract: This study was conducted for the two purposes: one was removal of dissolved humic acid, the well-known precursor of trihalomethanes (THMs), by physicochemical treatment processes such as ozone oxidation, coagulation and activated carbon adsorption. The other was qualitative identification of by-products in chlorination of the dissolved humic acid. When ozone oxidation was applied to remove the dissolved humic acid, pH was abruptly decreased. It was indicated that humic acid was not perfectly converted to CO₂ and H₂O, but to low fatty acid. In coagulation process, the coagulant was polyaluminumchloride which was widely used for drinking water treatment in recent years. With the dosage of 160 mg/L, total organic carbon(TOC), COD_{Cr} and color were removed with 23%, 24% and 5% respectively. Color was effectively removed by ozone oxidation process, which was the first order reaction, with the reaction rate constant of 0.067 min⁻¹. In activated carbon adsorption process, preozonation process could remove more effectively the dissolved humic acid than that without preozonation. When the dissolved humic acid and sodium hydrochloride were reacted with 1 mg-NaOCl/mg-TOC, only trihalomethanes were detected.

Keywords: Humic acid, Ozonation, THMs

1. 서 론

자연수 중에 용존되어 있는 유기물질 중 대부분이 부식질(aquatic humic substances: AHS)로써 이들은 염소를 주입하는 정수처리과정에서 trihalomethanes(THMs)를 생성시키는 것으로 잘 알려져 있다[1,2]. 특히 trihalomethanes중 chloroform은 임상실험 결과 발암성물질임이 밝혀졌으며, 세계보건기구(World Health Organization: WHO), 미국 environmental protection agency(EPA) 및 우리나라에서도 수도전에서 검출되는 THMs 농도를 100 µg/L 이하로 규제하고 있는 실정이다[1]. 이미 생성된 THMs는 정수과정에서 쉽게 제거되지 않기 때문에 염소와 반응하는 humic acid 및 fulvic acid와 같은 THMs 전구물질(precursor)을 제거하는 것이 더욱 효과적인 것으로 인식되고 있다[1-3]. 이러한 목적으로 THMs 전구물질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으나, 아직 부식질의 화학

적 구조조차 명확히 밝혀지지 않은 실정이며[3,4], 이러한 부식질은 용해도에 따라 크게 humin, humic acid 및 fulvic acid로 구분되고 있다[5]. Humin은 전혀 물에 용해되지 않는 반면, humic acid는 pH 2이상에서 용해되고, fulvic acid는 물의 pH에 관계없이 용해된다[1,2]. 또한 humic acid와 fulvic acid는 주입된 염소와의 반응에서 THMs 이외에도 수많은 염소소독 부산물(disinfection by-products: DBPs)을 생성시키는 것으로 알려져 있다[1,4]. 따라서 본 연구에서는 부식질중 THMs의 전구물질로 잘 알려진 humic acid를 대상으로 오존처리, 응집처리 및 활성탄 흡착처리와 같은 물리화학적 처리공정을 도입하여 humic acid의 제거 특성을 연구하고, 염소주입으로 생성 가능한 염소소독 부산물을 정성적으로 규명하는데 목적을 두었다.

2. 실험

2.1. 실험 장치

본 실험에 사용된 오존발생장치는 air compressor가 내장되어

[†] 주 저자 (e-mail: jongskim@kmucc.keimyung.ac.kr)

공기를 원료로 코로나방전에 의하여 ozone을 발생시키는 국내 S사의 ozone generator를 이용하였으며, ozone 발생량은 5 g-O₃/hr [± 0.2 g-O₃/hr]으로 일정하게 유지하여 실험을 실시하였다. 그리고 오존반응기는 1.5 L용량이 되게 유리로 제작하였으며, 반응기 내에서 기-액 접촉효율을 높이기 위하여 fine bubble 발생장치인 glass filter G3를 가공한 기체분산노즐을 반응기 저부에 설치하였다. 그리고 온도 변화에 의한 오존의 자기분해속도를 일정하게 유지하기 위하여[6,7] 25°C로 유지되는 항온실에 오존 반응기를 설치하여 실험을 실시하였다. 그리고 용존성 humic acid를 응집처리하기 위하여 jar-tester를 이용하여 실험을 실시하였으며, 활성탄 흡착 실험에서는 500 mL 비커를 반응기로 사용하여 실험하였다.

2.2. 실험방법

자연상태의 humic acid를 분리, 정제하여 실험에 필요한 양을 확보하기가 어려운 관계로, 본 연구에서는 Aldrich사의 technical grade의 humic acid(sodium salt)를 증류수에 용해시켜 실험을 실시하였으며[2], 실험에 사용된 humic acid의 ash성분을 제거하기 위하여 membrane filter(pore size: 0.45 μ m)로 여과하여 여과수를 원수로 하여 실험을 실시하였다[2]. 오존처리에서는 오존주입량을 83 mg-O₃/min [± 3.3 mg-O₃/min]으로 유지하면서 일정 시간 간격으로 시료를 채취하여 실험을 실시하였으며, 응집 실험에서는 우리나라의 대부분 정수장에서 응집제로 사용하고 있는 poly aluminum chloride(PAC)를 일정량씩 증가시키면서 실험을 실시하였다. 그리고 활성탄 흡착실험에 사용된 활성탄은 Shinyo pure chemical사의 비표면적이 970 m²/g이고, 세공용량이 1.07 mL/g, 그리고 평균 세공 반경이 44 Å인 charcoal 입상활성탄을 증류수로 여러번 세척한 후 105°C에서 항량이 될 때까지 건조시켜 사용하였으며, 온도에 의한 활성탄 흡착효율을 일정하게 하기 위하여 25°C로 유지되는 항온실에서 흡착 실험을 실시하였으며, pH는 7로 조절하여 실험을 수행하였다. 그리고 humic acid에 대한 활성탄의 흡착 효율을 높이기 위하여 24 hr 동안 jar-tester를 이용하여 20 rpm으로 교반한 후 여과지로 여과하여 여과수의 수질을 분석하였다.

2.3. 분석방법

Trihalomethane formation potential(THMFP)에서 주입 염소량은 시료의 pH를 7로 조절하여 24시간 동안 20°C에서 반응시킨 후 잔류염소량이 1 mg/L이 되도록 염소를 주입하였으며, 24시간 후 남아 있는 잔류염소는 Na₂SO₃으로 제거하여 더 이상의 THMs 발생을 방지하였고[3], 발생 가능한 부산물을 조사하기 위하여 1 mg-NaOCl/mg-TOC으로 NaOCl을 주입하였다. 그리고 생성된 THMs는 액-액추출법[5]으로 electron capture detector(ECD)가 부착된 gas chromatography(Tracor 570)로 분석하였으며, 이때 gas chromatography의 분석조건을 Table 1에 나타내었다. 그리고 humic acid의 염소소독 부산물을 조사하기 위하여 purge and trap 방법으로 시료를 전 농축한 후 GC/MS로 분석하였고, GC/MS의 분석조건은 Table 2와 같으며, COD_{Cr}은 closed reflux method, color는 visual comparison method[5], COD_{Mn}은 공해공정시험법[8]에 준하여 실험을 실시하였다. 그리고 TOC는 Shimadzu사 TOC-5000을 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Humic Acid 특성

분석용 시료는 humic acid(sodium salt) 500 mg을 증류수 1 L에 녹여 조제하였으며, humic acid의 정확한 수질 특성을 조사하기 위하여 5회에 걸쳐 동일한 농도로 조제하여 수질을 분석한 결과

Table 1. Analytical Conditions of Gas Chromatography for THMs

stationary phase	chromosorb-W (DC-200)
column dimension	2 mm × 2.44 mm
injector temperature	150°C
detector temperature	270°C
oven temperature	70°C
carrier gas	N ₂ (20 mL/min)

Table 2. Analytical Conditions of GC/MS for Disinfection by-products

GC/MS	Hewlett Packard 5890, Hewlett Packard 5970
column	Ultra2 capillary(crosslinked 5% Ph Me silicone, 50 m × 0.2 mm × 0.33 μ m film thickness)
detector temperature	250 °C
oven temperature	hold 2 min at 50 °C, then to 55 °C at 2 °C/min, then to 100 °C at 5 °C/min, hold 4 min at 100 °C, then to 250 °C at 10 °C/min, hold 10 min at 250 °C
carrier gas	He (1 mL/min)

Table 3. Characteristics of Water Qualities(humic acid: 500 mg/L)

	THMFP (μ g/L)	TOC (mg/L)	COD _{Cr} (mg/L)	COD _{Mn} (mg/L)	Color (Pt-Co mg/L)
Range	480~430	180~168	1200~980	530~420	2300~1900
Mean	455	174	1100	480	2200
S.D.	15	5	100	20	30

S.D.: Standard Deviation (number of samples: 5)

Table 3과 같은 결과를 얻었다.

Table 3에서 보는 바와 같이 humic acid의 COD_{Cr}/COD_{Mn}의 비가 2.86으로 조사되어 humic acid의 경우 KMnO₄로는 잘 산화되지 않는 물질로 구성되어 있음을 알 수 있었으며, 색도는 1900(Pt-Co mg/L)로써 짙은 갈색을 나타내었다. 그리고 pH가 6.07인 증류수에 humic acid를 500 mg/L로 주입한 결과 pH가 9.47로 상승하였으며, humic acid의 농도별 COD_{Mn} 및 THMFP과의 상관관계를 조사한 결과 Figure 1에서 보는 바와 같이 높은 상관성이 있는 것으로 조사되었다.

3.2. 오존처리

Humic acid를 500 mg/L로 조제한 시료의 pH는 9.47로 조사되었으며, 이 용액에 0~30 mg-O₃/mg-TOC로 오존을 주입한 결과 Figure 2에서 보는 바와 같이 pH는 급격히 감소하였으며, 특히 20 mg-O₃/mg-TOC에서는 pH가 3.19로 가장 낮게 조사되었다. 그리고 20 mg-O₃/mg-TOC이상의 오존주입에서는 경미한 pH의 상승이 관측되었는데, 이러한 결과는 분자량이 큰 humic acid가 오존에 의하여 H₂O 및 CO₂로 완전히 산화되지 못하고 중간생성물인 저급 지방산으로 분해된 결과로 판단되며[1,9,10], 30 mg-O₃/mg-TOC의 오존주입에서 pH가 3.6으로 다소 상승한 것은 축적된 저급 지방산의 일부가 오존에 의하여 산화 제거됨과 동시에 오존의 자기분해 과정에서 생성된 ozonide anion(-O₃⁻)이 수중의 수소이온

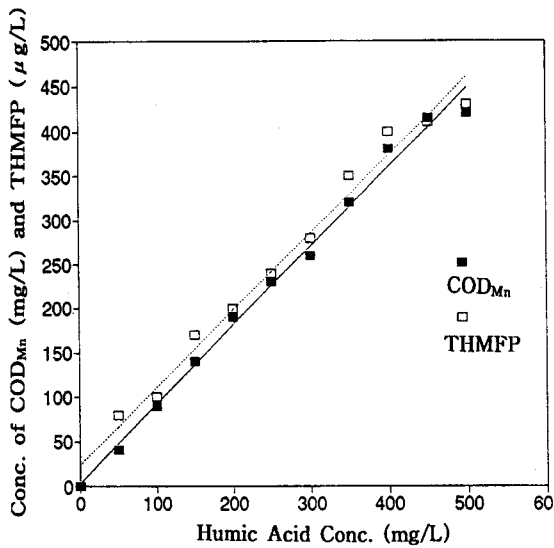


Figure 1. Relationship between the concentration of humic acid and COD_{Mn} and THMF (THMF: $y = 0.8745x + 23.182$, $r = 0.992$, $n = 11$, COD_{Mn}: $y = 0.8909x + 3.182$, $r = 0.996$, $n = 11$).

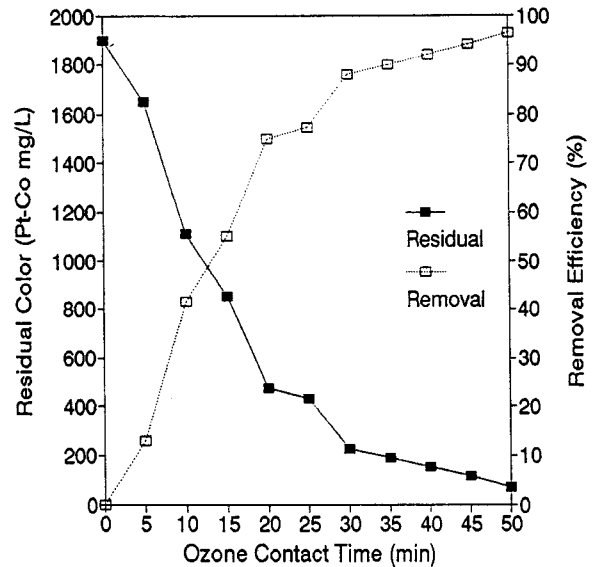


Figure 3. Removal of color with ozonation(initial color: 1900 (Pt-Co mg/L), ozone dosage: 83 mg-O₃/min).

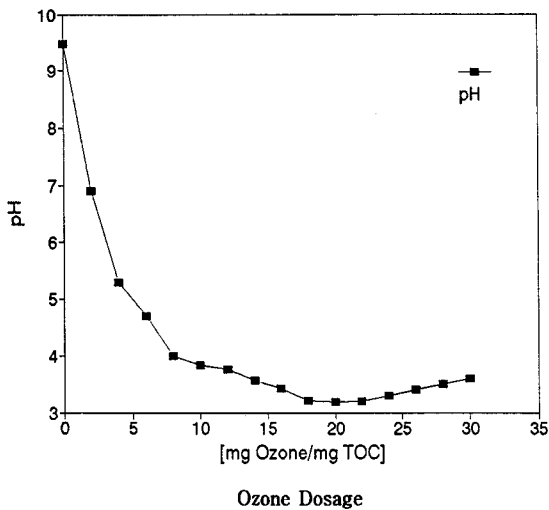


Figure 2. Variation curve of pH in dissolved humic acid with ozonation(humic acid: 500 mg/L, initial pH: 9.47, ozone dosage: 83 mg-O₃/min, initial TOC: 168 mg/L).

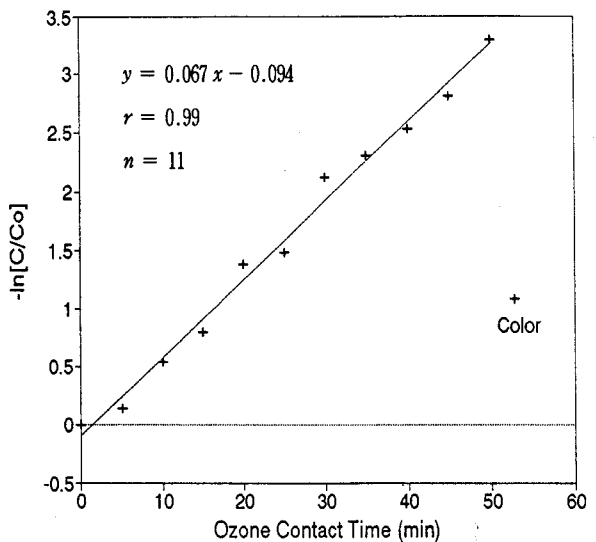


Figure 4. The reaction rate constant obtained in color with ozonation(initial color: 1900 (Pt-Co mg/L), ozone dosage: 83 mg-O₃/min).

과 반응하여 산소와 hydroxyl radical(OH·)로 되면서 수소이온을 소모하는 오존의 pH 완충효과의 결과로 판단되었다[1,7]. 이상과 같은 결과로 볼 때 humic acid를 오존단독으로 산화처리하기에는 너무 많은 양의 오존이 소요되는 것으로 판단되었다.

그리고 오존산화에 의한 humic acid의 색도 제거 실험을 실시한 결과 83 mg-O₃/min [± 3.3 mg-O₃/min]의 오존 주입과 50 min의 접촉시간으로 95% 이상의 색도를 제거할 수 있었는데, 이는 오존이 humic acid의 색도 유발물질을 선택적으로 그리고 우선적으로 산화 제거시킨 결과로 판단되며[11,12], 이를 Figure 3에 나타내었다. 그리고 humic acid의 색도 성분은 Figure 4에서 보는 바와 같이 83 mg-O₃/min [± 3.3 mg-O₃/min]의 오존을 주입하였을 경우 오존 접촉시간에 대해 1차 반응으로 제거되었으며, 이때 반응속도 상수값 k는 0.067 min⁻¹로 조사되었다.

오존주입량 변화에 따른 COD_{Cr} 및 COD_{Mn}의 제거특성을 조사한

결과 Figure 5와 같은 결과를 얻었다. COD_{Cr}의 경우 오존 주입량이 증가할 수록 농도가 감소하는 반면, COD_{Mn}의 경우 0~15 mg-O₃/mg-TOC까지는 농도가 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 KMnO₄에 의하여 잘 산화되지 않는 humic acid가 오존의 산화반응에 의하여 저분자 물질로 전환되고, 이러한 저분자물질이 KMnO₄에 의하여 산화되었기 때문으로 판단되었으며[1], 오존 주입량 증가에 따른 COD_{Cr}의 감소는 K₂Cr₂O₇에 의하여 humic acid가 완전히 산화될 수 있기 때문으로 판단되었다[1]. 또한 오존 주입량 증가에 따른 COD_{Mn}/COD_{Cr}의 비를 조사한 결과 22 mg-O₃/mg-TOC에서 0.668로 최대치를 나타내었는데, 이러한 결과는 humic acid가 오존과의 산화반응에서 저분자 물질로 전환되었음을 의미하며, 22 mg-O₃/mg-TOC 이상의 오존주입에서는 COD_{Mn}/COD_{Cr}의 비가 경미하게 감소하였는데, 이는 KMnO₄에 의하여 산화될 수 있는 저급 지방산의 일부가 H₂O 및 CO₂로 산화된 결과로

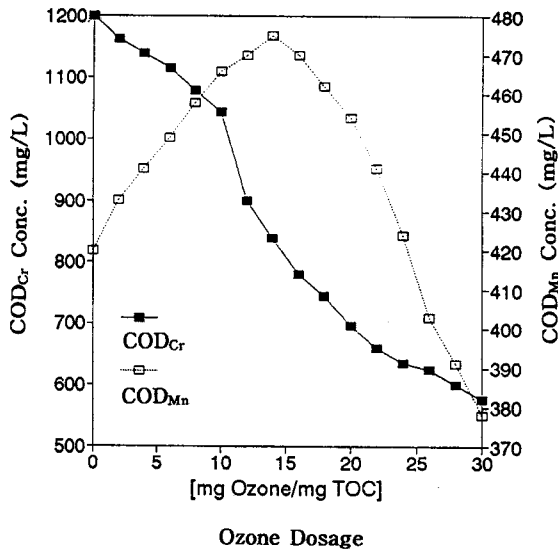


Figure 5. Removal of COD_{Mn} and COD_{Cr} with ozonation(initial COD_{Mn}: 420 mg/L, initial COD_{Cr}: 1200 mg/L).

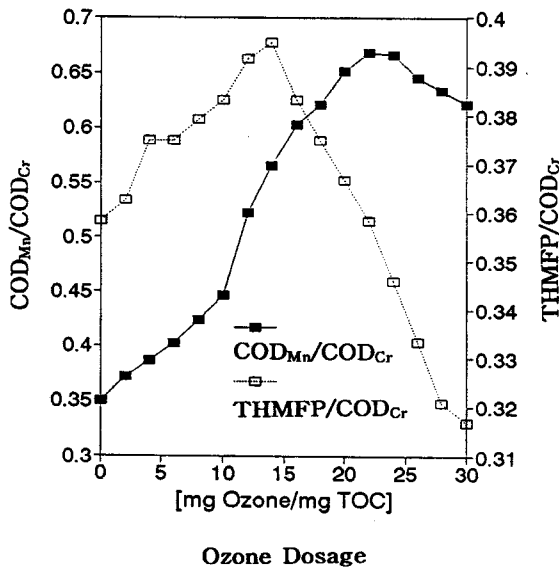


Figure 6. Variations of COD_{Mn}/COD_{Cr} and THMF/P/COD_{Cr} with ozonation.

판단되었다[1]. 그리고 오존 주입량 변화에 따른 THMF/P/COD_{Cr}의 비를 조사한 결과 14 mg-O₃/mg-TOC에서 0.395로 최대치를 나타내었으며, 그 이상의 오존 주입에서는 THMF/P/COD_{Cr}의 비가 급격히 감소하는 것으로 조사되었으며, 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. 이는 humic acid를 함유하는 상수원수에 오존을 이용한 상수고도처리공정을 도입할 경우 humic acid를 완전히 산화제거하기에 부족한 오존 주입량은 THMs 발생량을 증가시키는 것을 의미하며, 이러한 결과는 상수원수를 대상으로 오존을 이용한 고도처리를 실시할 때 저농도의 오존주입에 의해 THMs 생성량이 증가하였다는 연구[1]와 E. R. Lehan 등[13]의 연구결과와 유사한 것으로 나타났다.

3.3. Humic acid의 응집 및 활성탄 흡착 특성

Humic acid의 응집 특성을 조사하기 위하여 humic acid 500

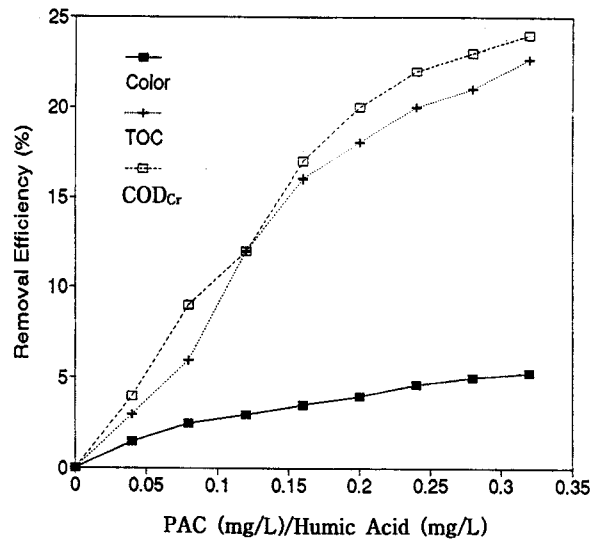


Figure 7. Removal of the dissolved humic acid with coagulation process.

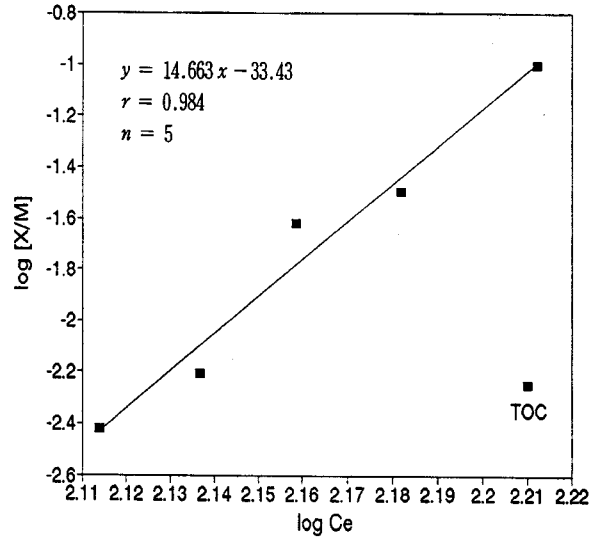


Figure 8. Obtained k and n constants in Freundlich isotherm for no pretreatment(pH: 7, temp.: 25 °C, contact time: 24 hr).

mg/L를 조제한 후 현재 우리나라의 정수장에서 응집제로 가장 널리 이용하고 있는 PAC를 일정 농도씩 증가시키면서 응집을 실시하였다. 이때 응집제 주입량이 증가할 수록 응집효율은 증가하였는데, PAC주입량을 160 mg/L로 하였을 때 TOC는 168 mg/L에서 130 mg/L로 감소하여 22.6%의 제거효율을 보였으며, COD_{Cr}는 24%가 제거되었다. 그러나 색도의 경우 단지 5% 정도의 제거효율을 보여, humic acid에 의하여 유발되는 색도는 응집으로 제거하기 어려운 것으로 조사되었다. 이러한 결과는 프랑스의 Mont Valerien 정수장을 대상으로 연구한 Y. Richard 등[14]과 H. Paillard 등[15]의 연구와 유사한 결과로 나타났으며, 이러한 결과는 색도 유발물질의 대부분이 방향족 고리를 함유하고 있으며, 이러한 방향족 고리는 오존에 의하여 쉽게 공격되어 산화되거나 개환되는 반면, 응집은 거의 되지 않기 때문으로 판단되며[14], 그 결과를 Figure 7에 나타내었다.

그리고 humic acid의 활성탄 흡착 특성을 연구하기 위하여 1999년 7월 24일 humic acid 500 mg/L을 함유한 시료수에 입상 활성탄

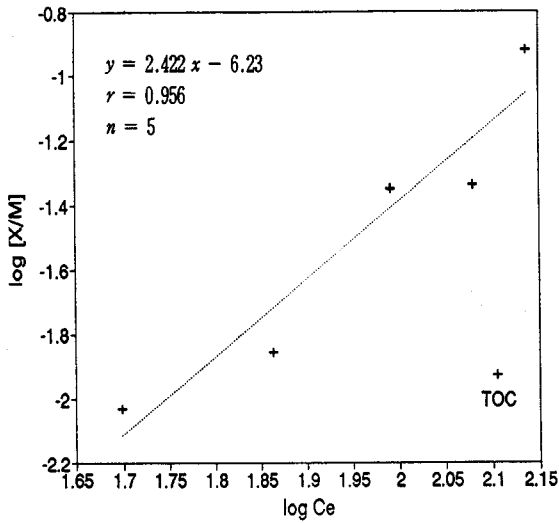


Figure 9. Obtained k and n constants in Freundlich isotherm for ozone pretreatment(pH: 7, temp.: 25 °C, contact time: 24 hr).

을 일정량씩 증가시키면서 주입하여 흡착 실험을 실시하였으며, 오존 전처리에 의한 humic acid의 활성탄 흡착 특성변화를 조사하기 위하여 20 mg-O₃/mg TOC으로 오존을 주입한 후 활성탄 흡착을 실시하여 Freundlich isotherm에서의 n, k값을 비교하였다. 오존 전처리를 하지 않은 시료를 대상으로한 실험에서는 n, k값이 각각 0.0682와 10⁻³³으로 조사되었으나, 오존 전처리를 실시한 처리수에서는 n, k값이 각각 0.4129와 10⁻⁶으로 조사되어 오존 전처리를 실시함으로써 활성탄 흡착 효율이 증가함을 확인할 수 있었으며 [10,16], 이를 Figures 8과 9에 나타내었다. 그리고 Figures 8과 9에서 Y축에 표기된 [X/M]은 단위 중량의 활성탄에 흡착된 물질의 양을 나타내고, X축에 표기된 Ce는 흡착이 일어난 후 용액중의 흡착질의 평형농도를 나타내고 있다.

그리고 humic acid에 chlorination을 실시하였을 경우 발생 가능한 부산물을 조사하기 위하여 1 mg-NaOCl/mg-TOC으로 염소를 주입한 결과 THMs(CHCl₃, CHBrCl₂, CHBr₂Cl, CHBr₃)만 검출되었을 뿐 다른 휘발성 미량 유기화합물(volatile organic compounds: VOCs)은 검출되지 않았으며, 20 mg-O₃/mg-TOC으로 오존처리를 실시한 오존처리수에서도 타 연구[1]에서 검출되었다고 보고된 알데히드류 및 케텐류는 검출되지 않았다. 그리고 Figure 10에는 chlorination의 부산물로 생성된 THMs중 chloroform의 library를 나타내었다.

4. 결 론

본 연구는 부식질중 THMs의 전구물질로 잘 알려진 humic acid를 대상으로 오존처리, 응집처리 및 활성탄 흡착처리와 같은 물리화학적 처리공정 도입에 따른 humic acid의 제거특성을 조사하고, 염소주입시 생성 가능한 부산물을 정성적으로 규명하기 위하여 실시하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

1) Humic acid 500 mg을 pH가 6.04인 증류수 1 L에 용해시켜 pore size 0.45 μm filter로 여과한 pH 9.47인 여과수에 0~20 mg-O₃/mg-TOC의 오존을 주입하였을 경우 pH가 급격히 감소하였으나 20 mg-O₃/mg-TOC이상에서는 경미한 pH 상승이 관측되었다. 그리고 humic acid를 CO₂와 H₂O로 완전히 산화시키기에 부족한 양의 오존을 주입하면 COD_{Mn}/COD_{Cr} 및 THMF/P/COD_{Cr}의 비를 증가시키는 것으로 조사되었다.

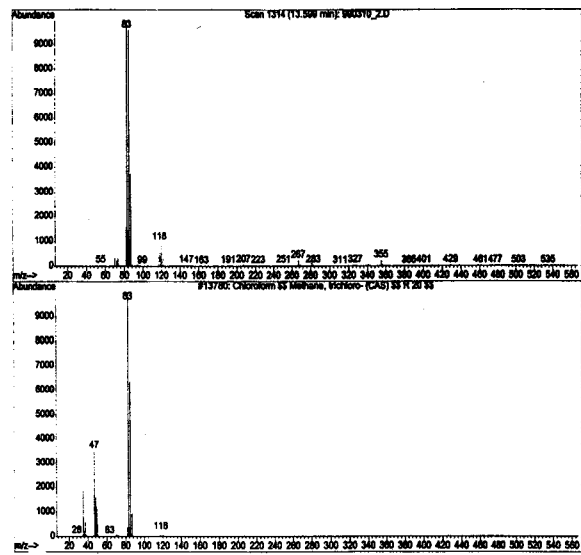


Figure 10. Detected chloroform library as by-product in chlorination of dissolved humic acid(chlorination was conducted with 1 mg NaOCl/mg TOC).

2) 용존성 humic acid의 응집특성을 조사하기 위하여 500 mg/L의 humic acid에 PAC 160 mg/L을 주입한 결과 TOC는 168 mg/L에서 130 mg/L로 감소하였으며, COD_{Cr}는 24%가 제거되었으나 색도는 단지 5%만이 제거되었다. 그러나 색도는 83 mg-O₃/min의 오존 주입량과 50 min의 접촉시간으로 95% 이상이 제거되었으며, 이러한 결과는 오존이 humic acid에 의한 색도 유발물질을 선택적으로 그리고 우선적으로 산화 제거시킨 결과로 판단되었으며, 색도는 오존 접촉시간에 대해 1차반응으로 제거되었고, 이때 반응속도상수값 k는 0.067 min⁻¹로 조사되었다.

3) 수온을 25 °C로 조절하여 humic acid의 활성탄 흡착 실험을 실시한 결과 Freundlich isotherm에서 n, k값은 각각 0.0682와 10⁻³³으로 조사되었으나, 오존을 20 mg-O₃/mg-TOC으로 전처리한 후 흡착실험에서는 n, k값이 각각 0.4129와 10⁻⁶으로 조사되어, 오존 전처리를 실시함으로써 활성탄 흡착 효율이 증가함을 확인할 수 있었다.

4) humic acid에 chlorination을 실시하였을 경우 발생 가능한 생성물을 조사한 결과 THMs(CHCl₃, CHBrCl₂, CHBr₂Cl, CHBr₃)만 검출되었을 뿐 다른 휘발성 미량 유기화합물은 검출되지 않았으며, 20 mg-O₃/mg-TOC으로 오존처리를 실시한 오존처리수에서도 알데히드류 및 케텐류와 같은 부산물은 검출되지 않았다.

참 고 문 헌

1. 韓國水資源公社, “高度淨水處理工程에 관한 研究”, (1991).
2. 육근성, “水中의 humic acid 分離”, 韓國分析科學會誌, 1, 494 (1996).
3. 孫晉彦, 相澤貴自, “洛東江 水質汚染 解析과 保全對策 시스템 研究 -THM과 THMF 特性을 中心으로-”, 東亞大學校環境問題研究所 研究報告, 2, 41(1992).
4. J. Musterman, “Ozonation of Volatile and Semi-Volatile Compounds for Groundwater Treatment”, Chemical Oxidation, Technologies for the 9th, Proceeding of the First International Symposium, 1, 130(1991).
5. Standard Methods For Examination of Water and

- Wastewater, 17th, (1996).
6. H. Sugimitsu, S. Okazaki, T. Moriwaki, "Decomposition of Ozone in Aqueous Solution", Preceeding of the 9th Ozone World Congress, 1, 97(1989).
 7. R. G. Rice, A. Netzer, Ann Arbor, "Mechanisms, Rates and Selectivities of Oxidation of Organic Compounds Initiated by Ozonation in Water", *Handbook of Ozone Technology and Application*, 1, (1981).
 8. 東和技術, "公定試驗方法(水質編)", (1995).
 9. Bruno Langlais, David A. Reckhow, Deborah R. Brink, "Reaction with Aquatic Humic Substances", *Ozone in water Treatment*, Cooperative Research Report, 55(1991).
 10. R. A. Sierka, G. L. Amy, J. Renna, Preceeding of the 9th Ozone World Congress, New York, NY, USA, 1, 1(1989).
 11. Bruno Langlais, David A. Reckhow, Deborah R. Brink, "Treatment for Color Removal", *Ozone in water Treatment*, Cooperative Research Report, 55(1991).
 12. Bruno Langlais, David A. Reckhow, Deborah R. Brink, "Oxidation of Synthetic Chemicals", *Ozone in water Treatment*, Cooperative Research Report, 31(1991).
 13. E. R. Lehan, D. A. Reckhow, Preceeding of the 9th Ozone World Congress, New York, NY, USA, 2, 177(1989).
 14. Y. Richard, P. Jacq, Preceeding of the 9th Ozone World Congress, New York, NY, USA, 1, 113(1989).
 15. H. Paillard, E. LeFebvre, B. Legube, Preceeding of the 9th Ozone World Congress, New York, NY, USA, 1, 148(1989).
 16. 北川陸夫, "科學と工業", 32, 177(1958).