

오존처리시 부식산의 흡광도 및 총유기탄소량 변화에 관한 연구

A Study for TOC & UV/VIS Absorbance of Humic Acid in Ozonation

김계월* 한미덕* 신성희** 이동석***
Kim, Kei-Woul Han, Mi-Duck Shin, Sung-Hee Rhee, Dong-Seok

Abstract

Experiments were performed to evaluate UV/VIS absorbance and TOC of humic acid solutions which were ozonated at different pH values. The optimum conditions for ozonation of humic acid from this study are pH 9 (buffered) and 0.84 (H₂O₂/HA, w/w) for H₂O₂ dosage.

키워드 : 부식산, 흡광도, 총유기탄소, 오존

Keywords : Humic Acid, UV/VIS absorbance, TOC, Ozonation

1. 서론

부식질(Humic Substances)은 색깔을 갖는 복잡한 음이온성 유기고분자 물질로 식물의 사체, 동물의 배설물 등이 미생물에 의한 분해로 생성되며, 유기 토양, 하천수, 해양, 분뇨처리수, 하수처리수 등에 존재하여 수중의 착색 성분을 형성하게 된다. 일반적으로 부식질은 분자량이 200~300,000 정도를 갖는 거대분자들로 구성되어 있고 화학결합, 조성 등이 완전히 규명되지는 않았지만 pH에 따른 용해도에 따라 부식산(humic acid), 풀브산(fulvic acid), 휴민(humin)으로 분류된다.[1] 이 중 부식산은 분자량이 1000~300,000에 이르는 거대분자로 알칼리영역에서 녹는 성질을 갖는다. 부식산과 풀브산은 친수성 작용기로 인한 용해도로 수질계에서 매우 중요한 의미를 갖는다.

정수 처리장에서 수환경에 편재되어 있는 부식질이 전구물질로 작용하여 염소와의 반응으로 THMs를 형성한다.[2] 그러나 아직까지 THMs이 발생하는 정확

한 메카니즘이 밝혀지지 않았고, 염소와 견줄만한 대체 소독제도 개발되지 않은 상태이므로 THMs의 발생특성연구와 발생량저감에 대한 기술을 개발하는 것이 시급한 과제이다.[3]

그 중의 하나로 오존처리에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 오존처리의 특성 및 장점을 살펴보면 아래와 같이 요약할 수 있다.

- ① 오존은 공기(또는 산소)와 전력이 있으면 현장에서 쉽게 필요량을 얻을 수 있다.
- ② 오존의 산화환원전위(oxidation reduction potential, ORP)는 불소(F)다음으로 높아서 수중의 처리 대상물을 살균, 분해하는 시간이 짧다.
- ③ 용존된 오존은 짧은 시간(반감기는 상온, 중성에서 15~20분)에 산소로 분해되며, 처리 후의 pH에는 거의 영향을 받지 않는다.
- ④ 유기화합물을 빠르게 산화·분해하여 생분해성(biodegradability)을 높인다.
- ⑤ 탈취(脫臭), 탈색(脫色) 효과가 크며 병원균에 대해서 살균작용이 강하고 바이러스의 불활성화 효과가 크다.
- ⑥ 철(Fe), 망간(Mn)의 제거능력이 크다.
- ⑦ 처리 후에 무기염 농도의 상승, 슬러지 발생,

* 강원대학교 공과대학 환경공학과

** 한국 BASF 연구소

*** 강원대학교 공과대학 환경생물공학부 조교수

유기염소 화합물의 생성같은 2차적인 오염이 없다.

⑧ 수중의 유기물질이 저분자화되어 생물학적 처리가 용이하고 생물학적 처리나 활성탄 처리와의 병용 처리시 처리효과가 높아진다.

⑨ 응집침전이나 활성탄 흡착의 전처리에 오존을 이용하면 응집제의 절감, 침강속도의 촉진, 활성탄 여과의 지속시간을 연장시킬 수 있다. 특히 응집효과의 상승으로 인한 약품투입량을 절감할 수 있다.

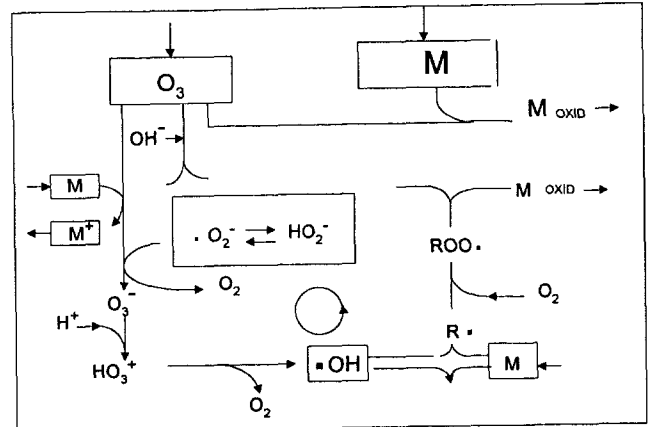
그러나 잔류살균효과에 대한 지속성이 없어서 상수에 대해서는 염소처리의 병용이 필요하다. 그리고 일부 유기물질(맛, 냄새 유발물질인 Geosmin, MIB와 THM과 같은 포화탄화수소, 농약 등)과는 느리게 반응하며, 암모니아, 염류, 불화물, 염화물 등의 유기물질과는 전혀 반응을 하지 않는 등 유기물질과의 반응이 매우 선택적인 것이 결점으로 지적되고 있다.[4]

유기물은 오존과의 반응에 의해 Ozonide를 형성시킨 후 알데하이드와 단순 유기물로 분해되며, 최종적으로 물과 이산화탄소로 산화된다. 이때 오존분자는 다양한 종류의 유기물과 유기금속 관능기류의 불포화 결합이나 방향족 고리에 작용하여 저분자물질로 분해시킨다. 즉 오존을 이용해 난분해성 유기물을 미생물에 쉽게 동화될 수 있는 중간 생성물로 산화시킬 수 있다.

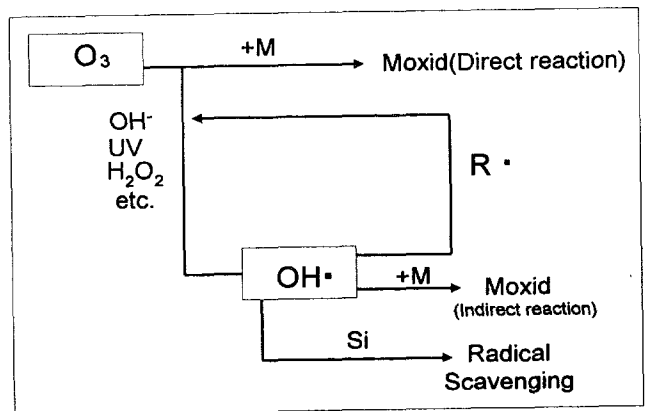
자연적으로 부식산(Humic Acid : 이후 HA로 표기)은 부분적인 방향족 구조를 형성하고 있으며 고분자성 그물구조에 결합된 휘발성 방향족 화합물도 포함하고 있다. 이러한 방향족 화합물의 농도는 오존처리를 통하여 감소하게 된다. 이 때 고분자량의 화합물들은 산화분해됨으로써 저분자량체로 나뉘어 지게 되며, 최종적으로는 분자량이 1000이하의 생물학적으로 분해가 잘 이루어지는 물질로 변화된다.[10, 11]

<Fig. 1-1>은 오존분해 메카니즘을 나타내며 <Fig. 1-2>은 오존산화에 의한 유기물 제거 경로를 나타낸다.

수처리시 오존의 단점을 보완하고 처리효율을 더 향상시킬 수 있는 방법으로 여러 가지 고급산화법(Advanced Oxidation Process:AOP)이 연구되고 있다. 수처리에 응용될 수 있는 널리 알려진 고급산화법의 종류는 $O_3/High\ pH$, O_3/H_2O_2 , O_3/UV , H_2O_2/UV 그리고 H_2O_2/Fe 시스템 등이 있다. 이들 AOP산화공정의 공통점은 직접 주입한 산화제로부터 처리효과를 기대하기 보다는 중간물질로 생성된 OH라디칼에 의



<Fig.1-1> Chain Mechanism of Ozonation



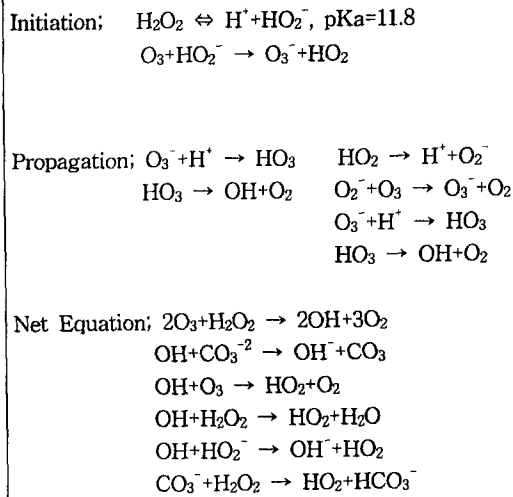
<Fig.1-2> Remove Path of Organics in Ozonation System

존하는 것이며 최종 목표는 OH라디칼의 생성농도를 극대화하는 것이다.

AOP공법은 수처리시 유기물질 제거에 탁월한 효능이 있을 뿐만 아니라 처리규모 및 처리목적에 따라서 다양한 처리기법으로 활용될 수 있는 것이 큰 장점이다. 이러한 AOP공법 중 하나로 오존처리시 과산화수소를 첨가하는 O_3/H_2O_2 계를 고려할 수 있다.

Hart와 Hoigne등은 과산화수소의 짝염기인 HO_2^- 가 수산화기보다 훨씬 빠르게 오존을 분해하여 OH라디칼을 생성할 수 있음을 발견하였다.[6] 초기반응의 결과로 Ozonide라디칼(O_3^-)과 HO_2^- 이 생성되며 각각 연쇄반응을 거쳐 OH라디칼을 생성하게 된다.

<Fig.1-3>은 PEROXONE AOP공법에서 OH라디칼 생성메카니즘을 도시한 것이다. 주목할 점은 과산화수소가 OH라디칼을 생성하는 개시제이면서 OH라디칼을 트랩할 수 있는 소거제로도 작용한다는 점이다. 따라서, 필요 이상의 과산화수소 주입은 오히려 유기물 제거에 역효과를 유발할 수 있다.[7]



<Fig.1-3> Ozone Decomposition Mechanism & Production Reaction at PEROXONE AOP

2. 실험 장치 및 방법

2.1. 시료 제조

부식산(HA)는 Aldrich-Chemie.H1, 675-2를 사용하였다. HA를 칭량하여 1000ppm의 모용액을 제조한 후 50배 희석하여 20ppm의 용액을 만들어 실험하였다. 시험에 사용한 증류수는 2차 증류수를 초순수 장치 Milli-Q Plus를 통과시켜 얻은 증류수를 사용하였다.

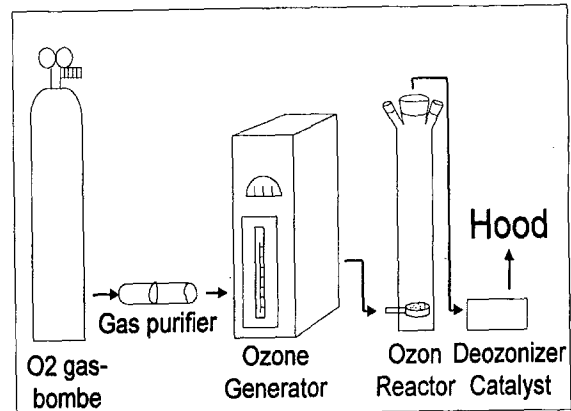
2.2. 실험 방법

오존처리는 오존발생기를 통하여 회분식으로 이루어졌다.

본 실험에서 이용된 오존생성방법은 고압기체방전에 의한 방법이다. 오존 발생장치는 Fisher사의 E502 model을 사용하였으며 실험용 고순도(99.999%)산소는 가스 필터를 통과시켜 수분과 탄화수소를 제거하고 공급하였다. 오존 접촉조는 1L용량의 파이렉스로 제작된 반응조를 사용하였으며 연결부는 오존과의 반응이나 부식을 방지하기 위하여 실리콘 튜브를 사용하였다.

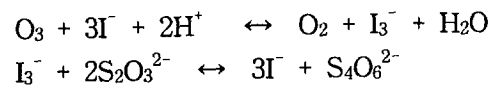
발생되는 오존의 농도측정은 Standard Method의 KI방법에 따라 기체상의 오존을 과량의 KI용액 200mL에 흡수시킨 뒤, 2N-H₂SO₄로 산성화시키고, methanol로 정제한 0.1N-Na₂S₂O₃를 사용하여 적정하였다. 염기성 용액(pH≥11)에서는 I₃⁻가 I⁻와 HOI

로 불균등화 반응을 일으키므로 산성화시킨 상태에서 실험을 수행하였다.



<Fig.2-1> Schematic diagram of ozone reactor

오존은 I⁻와 반응하여 I₃⁻를 생성하고 적갈색을 띄게 되는데 이를 0.1N-Na₂S₂O₃용액으로 적정하면 적갈색이 소멸되어 종말점을 찾는다. 반응식은 다음과 같다.



오존의 농도는 O₃로 인하여 생성된 I₃⁻를 Na₂S₂O₃로 적정하여 계산한다[8].

$$\text{Ozone Dose(mg O}_3\text{/min)} = \frac{x \times N \times 24}{T}$$

x : 적정에 소모된 0.1N-Na₂S₂O₃ (mL)

T : Iodine 용액속에 용해된 시간(min)

N : Na₂S₂O₃의 노르말 농도

전류량을 변화시켜 오존 발생량을 결정하고 산소유량을 45L/h로 조절하여 시간에 따른 HA(20ppm)의 특성변화(pH, 흡광도, TOC)를 관찰하였다.

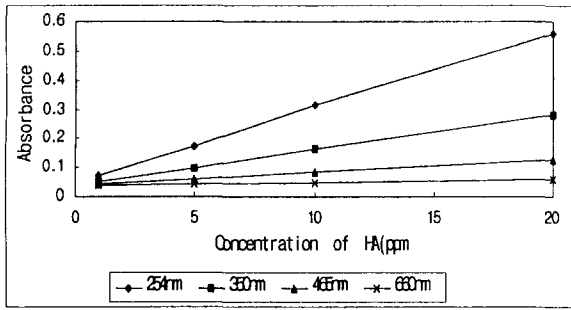
3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 오존처리 전의 HA의 특성

(1) HA의 농도별 흡광도 변화

부식산의 흡광도를 측정하였을 때 UV/VIS 스펙트럼은 특정파장에서의 흡수봉오리를 나타내지 않고 파장이 짧아짐에 따라 흡광도가 증가

하는 경향을 나타낸다.

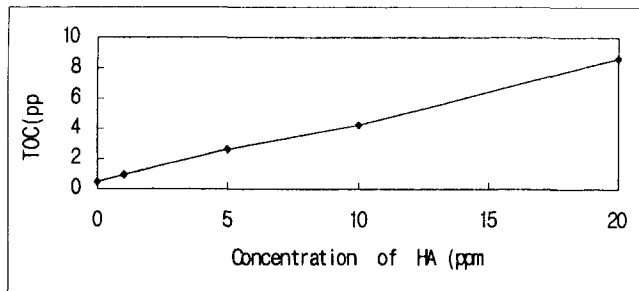


<Fig.3-1> Absorbance of HA

<Fig.3-1>에서 보는바와 같이 흡광도의 변화는 부식산의 상대적인 농도를 결정하는데 임의의 파장에서의 흡광도를 이용할 수 있음을 보여준다. 이는 HA가 여러 가지 화학적 기능기를 갖는 물질로 흡광도가 연속적으로 변하기 때문이다. 즉 흡광도를 나타내는 모든 파장에서 Lambert-Beer법칙이 적용되나 부식산의 산도에 따른 형태변화로 흡광도가 달라질 수 있고 pH 감소에 따라서 감소하는 것으로 알려져 있다.[9]

(2) HA의 농도별 TOC의 변화

<Fig. 3-2>에서 보는 바와 같이 부식산의 농도가 증가할수록 TOC의 분석농도도 선형적으로 증가하는데 이러한 관계는 TOC의 측정으로 부식산의 농도를 정량할 수 있음을 나타낸다.



<Fig.3-2> Relationship of TOC with HA

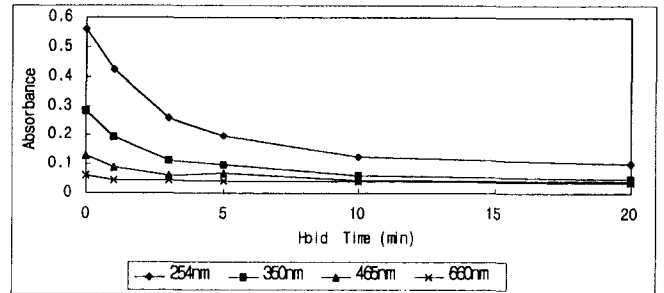
3.2. 오존처리 후의 HA의 특성변화

본 실험에서는 흡광도가 줄어드는 것과 TOC값으로써 생물학적인 분해를 설명하고자 한다.

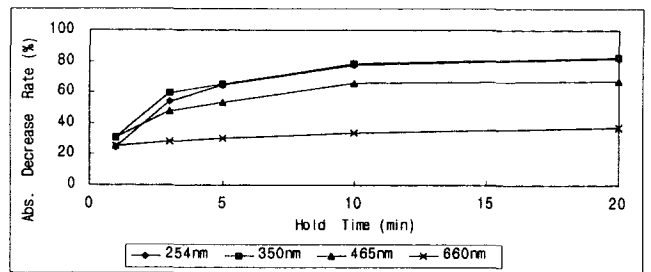
(1) HA의 흡광도 변화

<Fig. 3-3>은 20ppm의 부식산 용액을 1분, 3분, 5분, 10분, 20분으로 오존처리(오존주입량 : 6.72mgO₃/min)하여 흡광도 변화를 관찰한 것이다. 반응시간에 따른 흡

광도는 점차 감소하며 10분 이상에서는 변화가 매우 적다. 이것으로 보아 10분 처리시 흡광을 유발하는 물질이 거의 산화된 것으로 볼 수 있다. 5분까지는 흡광도가 급격하게 변화하는 것을 확인할 수 있다. 이때 각 파장별 흡광도의 감소율을 살펴보면 <Fig. 3-4>에서 보는 것과 같다. 350nm에서 흡광도의 감소율이 가장 큰 것을 볼 수가 있다.



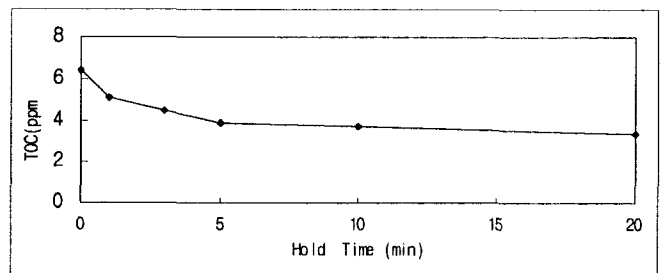
<Fig. 3-3> Absorbance Variation With Hold Time



<Fig. 3-4> Absorbance Decrease Rate With Wavelength

(2) HA의 TOC 변화

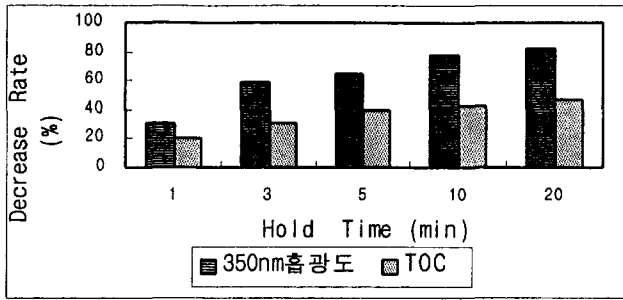
오존주입량 6.72mg O₃/min에서의 TOC의 변화를 살펴보면 <Fig. 3-5>와 같다.



<Fig. 3-5> TOC Variation With Hold Time

20ppm의 HA를 20분동안 오존처리 하였을 경우 흡광도(350nm)는 약 82% 감소한데 비하여 TOC는 약 47% 감소하였다.

350nm의 흡광도 감소율과 TOC제거율을 비교해보면 <Fig. 3-6>과 같다. 흡광도에 비하여 TOC감소율이 낮은 것으로 나타난다.



<Fig.3-6> TOC and Absorbance Decrease Rate

이러한 결과는 부식산을 오존처리 할 경우, 고분자 유기물을 저분자 물질로 분해시켜 줌으로써 흡광도가 크게 감소하는 반면 TOC 총량감소는 그보다 상대적으로 적음을 나타낸다.

3.3. pH에 따른 HA의 오존처리

오존은 물속에서 매우 불안정하여 연쇄반응으로 자기분해되어 hydroperoxide radical($HO_2\cdot$), superoxide radical($O_2\cdot^-$), ozonide radical($O_3\cdot^-$)같은 중간생성물을 생성한다. 이 과정에서 반응성이 더 큰 화학종인 OH라디칼을 생성하게 된다. 이때 오존 분자의 분해 메카니즘은 pH, UV, 오존농도, HCO_3^- , CO_3^{2-} 등의 영향을 받는다.[12]

pH가 증가함에 따라 오존분해가 가속화되며, 수산화기 외에 수중에 함유되어 있는 금속이온이나 유기물에 의해서도 분해가 시작된다.

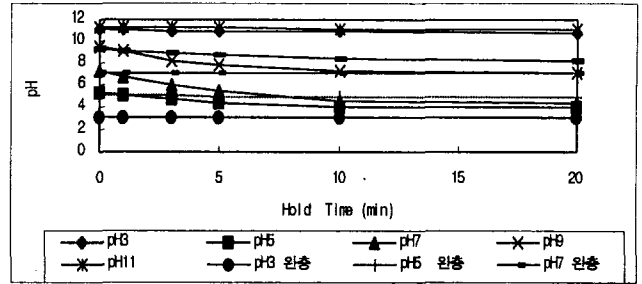
한편 O_3 /high pH AOP에서의 OH라디칼 생성면에서 본다면 pH가 증가할수록 오존분해가 가속화되어 더욱 많은 OH라디칼이 생성된다. 그러나 pH를 높인다고 반드시 높은 OH라디칼 농도를 유지할 수는 없다. 그 이유는 pH를 높임에 따라 OH라디칼의 소모 반응이 더욱 증가될 수 있기 때문이다.

구체적으로 설명하면, 자연수에서 탄산염과 중탄산염의 농도분포는 pH에 의존하며($pK_a=10.3$) pH를 높일수록 중탄산염에서 탄산염으로 전환된다. OH라디칼과 탄산염의 반응속도는 중탄산염의 반응속도보다 수십 배 빠르기 때문에 pH를 높일 경우 OH라디칼 생성면에서는 이점이 있지만 OH라디칼 소모도 증가한다.[13]

(1) 오존처리의 pH 변화

20ppm HA의 초기 pH를 pH3, pH5, pH7, pH9, pH11, 완충pH3, 완충pH5, 완충pH7, 완충pH9, 완충pH11로 변화를 주어 오존주입량 5.76mg O_3 /min로 실험을 하였다.

<Fig. 3-7>에서 보여주듯이 처리가 진행될수록 pH가 감소한다. 이는 오존이 수중의 유기물과 반응을 하게 되면 유기물을 산화시켜 유기산을 형성하기 때문인 것으로 생각된다.

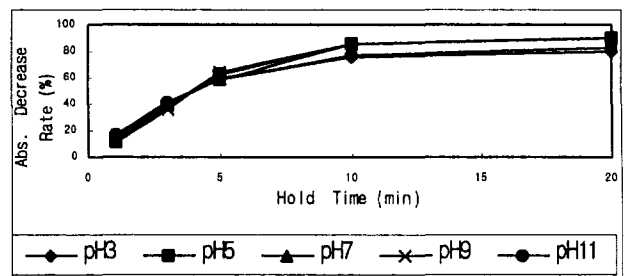


<Fig. 3-7> pH Variation with Hold Time

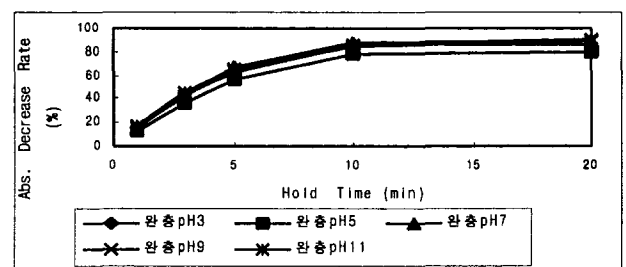
위의 그림과 같이 pH5, pH7, pH9의 경우에는 pH의 감소폭이 큰 반면에, pH3, pH11과 같은 극한 pH에서는 완충제를 첨가하였을 때와 같이 pH의 변화폭이 매우 작은 것을 볼 수 있다.

(2) pH에 따른 UV흡광도 변화

20ppm HA 시료의 pH를 변화시켜, 오존처리(오존주입량: 5.76mg O_3 /min)로 실험한 결과 흡광도(350nm) 감소율을 비완충pH와 완충pH에서 각각 살펴보면 <Fig. 3-8>, <Fig. 3-9>와 같다.



<Fig.3-8> Absorbance Decrease Rate with pH



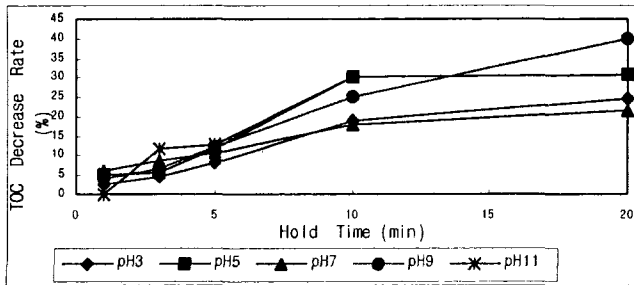
<Fig.3-9> Absorbance Variation with Buffer pH

<Fig. 3-8>에서 보면 pH 9일 경우에 흡광도 감소율이 가장 높다. 완충용액의 경우에서도 완충pH 9에서 가장 높은 흡광도 감소율을 보이고 있음을 <Fig.

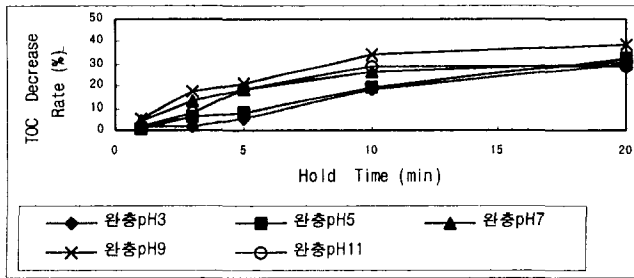
3-9>에서 확인할 수 있다. 이로써 오존처리시 pH가 높은 알칼리 영역에서 더 높은 처리효율을 보이지만 pH가 9이상인 경우(pH 11)엔 오히려 흡광도 감소율이 낮아졌다.

(3) pH에 따른 TOC 변화

20ppm HA 시료의 pH를 변화시켜 오존처리(오존주입량 : 5.76mgO₃/min)하였을 경우의 TOC 변화를 비완충pH와 완충pH조건에서 비교하여보면 <Fig.3-10> 과 <Fig. 3-11>과 같다.



<Fig.3-10> TOC Decrease Rate with pH



<Fig.3-11> TOC Decrease Rate with Buffer pH

pH에 따른 TOC의 감소율을 살펴보면 완충pH의 경우에는 완충pH 9에서 20분을 처리하여 주었을 때 가장 좋은 TOC의 감소율을 보인다. 또한 완충제를 사용하지 않은 경우에도 완충 pH와 마찬가지로 pH 9에서 가장 좋은 TOC감소율을 보였다.

pH가 매우 높을 경우에는 OH라디칼 생성 반응이 활발한 만큼 소모반응도 크기때문에 흡광도에서와 같이 극한pH조건(pH 11)에서보다 pH 9에서 TOC 감소율이 높은 것으로 생각된다.

3.4. O₃/H₂O₂계에 의한 HA의 오존처리

(1) 과산화수소(H₂O₂)의 첨가에 따른 pH의 변화

2.8% H₂O₂(초기pH:4.29)를 20ppm HA에 첨가하여 오존처리(오존주입량 : 8.64mgO₃/min)하였을 경우 처

리시간에 따른 시료 용액의 pH 변화를 살펴보면 <Table 3-1>와 같다.

H₂O₂의 첨가량이 증가할 경우 시료의 pH가 조금 낮아지나 그 차이는 매우 작으며, 전체적으로 시료의 pH는 6.5-6.7이며 오존처리함에 따라 점차 감소하여 4.05까지 감소하였다.

<Table 3-1> pH Variation in O₃/H₂O₂ System

time(min)	0mL	0.2mL	0.6mL	1.0mL	2.0mL
0	6.67	6.67	6.58	6.5	6.51
1	6.25	6.25	6.15	6.19	6.3
3	5.09	5.07	5.02	5.16	5.11
5	4.43	4.43	4.5	4.48	4.55
10	4.16	4.14	4.16	4.14	4.12
20	4.11	4.1	4.1	4.05	4.07

3.4.2. H₂O₂ 첨가에 따른 흡광도 변화

H₂O₂(2.8%)를 20ppm HA시료에 농도별로 첨가하여 오존처리(오존주입량 : 8.64mgO₃/min)하였을 때 350nm에서의 UV흡광도의 감소율을 보면 <Table 3-2>과 같다.

<Table 3-2>Absorbance Decrease Rate(%) in O₃/H₂O₂ System

time(min)	0mL	0.2mL	0.6mL	1.0mL	2.0mL
1	15.82	16.48	15.36	14.21	12.7
3	46.05	47.18	47.74	45.53	45.03
5	67.28	67.99	69.09	67.66	66.97
10	80.38	80.18	80.42	79.85	80.23
20	81.66	81.26	81.89	81.44	80.66

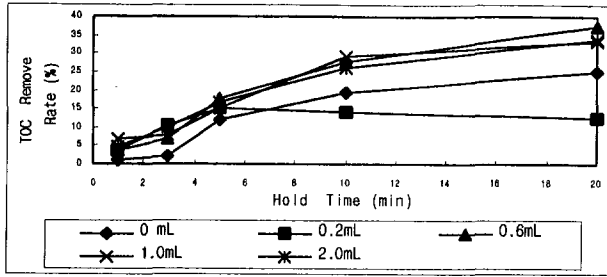
H₂O₂첨가 후 오존처리에 의한 흡광도의 감소율은 전반적으로 12-80%를 나타내고 있다. <Table 3-2>에서 보는 바와 같이 H₂O₂첨가량에 따라 큰 변화는 나타나지 않고 있다. 그러나 H₂O₂첨가량 0.2mL와 0.6mL에서 다소 높은 감소율을 보이고 있으며 0.6mL 이상을 첨가했을 때에는 오히려 흡광도 감소율을 저하시키고 있음을 보여준다.

3.4.3. H₂O₂첨가에 따른 TOC 변화

H₂O₂(2.8%)를 20ppm HA시료에 첨가하여 오존처리(오존주입량 : 8.64mgO₃/min)하였을 때의 TOC의 제거율을 보면 <Fig.3-12>와 같다.

H₂O₂첨가후 오존처리에 의한 TOC제거율은 오존처리시간에 따라 전반적으로 10-40%를 나타내고 있다. <Fig.3-12>에서 보는 바와 같이 H₂O₂첨가량에 따라 그리 큰 변화는 나타나고 있지 않다.

참고 문헌



<Fig.3-12> TOC Remove Rate in O₃/H₂O₂ System

그러나 H₂O₂첨가량 0.6mL와 1.0mL에서 다소 높은 감소율을 나타내고 있으며 1.0mL이상 H₂O₂를 첨가했을 때에는 오히려 TOC제거율이 낮아짐을 볼 수 있다. 이러한 결과는 흡광도 감소에서와 마찬가지로 H₂O₂첨가에 의한 pH의 감소에 따른 것으로 생각된다. 결론적으로 오존처리시 HA농도에 비해 과량의 H₂O₂가 첨가될 때는 오히려 오존분자에 의한 직접반응 및 OH라디칼 반응에 저해요인이 된다고 볼 수 있다.

4. 결론

본 실험에서 수용액중의 부식산(HA)을 오존처리한 결과를 요약하면 다음과 같다.

- ① 고분자 유기물인 HA가 CO₂와 H₂O로 완전히 산화되지 않고 저분자의 유기산으로 분해되면서 pH를 감소시키는 요인이 된다. TOC와 흡광도가 오존과의 접촉시간이 경과함에 따라 감소하였으나 흡광도의 감소율이 TOC 제거율보다 컸다. 이는 오존 주입에 의해 유기물의 절대량도 감소하고 유기물 구조도 변화함을 의미한다.
- ② 초기 pH를 변화시키며 오존처리를 한 결과 TOC 제거율과 흡광도 감소율 모두 완충pH에서 가장 좋았다. 그 이유는 pH를 높임에 따라 OH라디칼의 생성 반응이 빨라지기는 하지만 그것과 더불어 소모 반응도 증가를 하기때문에 pH 11에서보다도 pH9에서 더 높은 제거율을 보이는 것으로 생각된다.
- ③ 과산화수소의 첨가량을 달리하여 오존처리를 한 결과 H₂O₂/HA의 무게비가 0.84(w/w)에서 TOC(37%)와 흡광도(82%)의 제거율이 가장 좋은 것으로 나타났다. 이것은 과산화수소가 OH라디칼을 생성하는 개시제뿐 아니라 OH라디칼의 소거제로도 작용하기 때문인 것으로 생각된다. 따라서, 필요 이상의 과산화수소 주입은 오히려 유기물 제거에 역효과를 유발할 수 있다는 것을 알 수 있다.

- [1] F.J. Stevenson, *Humus Chemistry - Genesis, Composition, Reactions*, Wiley New York, USA, 1994.
- [2] S.D. Boyce, and J.F. Hornlg, "Reaction Pathways of Trihalomethane formation from the halogenation of dihydroxyaromatic model compounds for Humic acid", *Environ. Sci. Technol.*, **17**, pp.202-211, 1983.
- [3] C. Vogt, and S. Regli, "Controlling trihalomethanes while attaining disinfection", *AWWA*, **73**, pp.33, 1991.
- [4] A.W. Conzoer, "Use of Ozone for Water Purification". *Civil Engrg.*, **Vol.11, No.12**, pp.701, 1941.
- [5] W.H. Glaze, J.W. Kang, "Chemical models of advanced oxidation processes," in *Proceedings of a Symposium on Advanced Oxidation Proceses, Toronto, Canada, June*, pp.4-5, 1990.
- [6] W.H. Glaze, J.W. Kang & D.H. Chapin, "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation," *Ozone Sci. & Eng.*, **9**, pp.335, 1987.
- [7] 강준원, 박훈수, 옥지훈, "오존, 과산화수소, UV를 이용한 고급산화기법 개발-M정수장의 semi-pilot실험을 중심으로-," *대한환경공학회지*, **18**, pp.827, 1996.
- [8] 권숙표, 정용, 조희재, "상수 중 Trihalomethane생성에 관한 연구," *연세대학교 환경공해연구소 연구논문집*, 1989.
- [9] 민왕기, 고영송 등, "오존처리에 의한 Humic acid BDOC 생성에 관한 연구," *한국수질보전학회지*, **12**, pp.267, 1996.
- [10] 신항식, 임재립 등, "O₃/H₂O₂ 산화처리와 생물학적 처리에 의한 Trichloroethylene 제거," *한국수질보전학회지*, **12**, pp.63, 1996
- [11] 최동진, 박중현, 박희경, "Humic acid를 포함한 상수의 오존처리에 따른 Aldehyde류의 생성에 관한 연구," *대한환경공학회지*, **20**, pp.385, 1998.
- [12] 육근성, 김용하, "물 중의 Humic acid분리," *분석과학*, **9**, pp.118, 1996.
- [13] 강준원, "고급산화법(AOP)의 수처리 응용," *첨단환경기술*, **1**, pp.5, 1994.