

UV/TiO₂/H₂O₂ 공정을 이용한 휴믹산과 중금속 제거

The Removal of Humic Acid and Heavy Metals Using UV/TiO₂/H₂O₂

김종오* · 정종태† · 최원열**

Kim, Jongoh* · Jung, Jongtae† · Choi, Wonyoul**

Abstract

This study was conducted to evaluate the application of UV/TiO₂/H₂O₂ process for treating humic acid and heavy metals in surface water. Removal efficiency of UV/TiO₂/H₂O₂ process was much more efficient than that of UV/TiO₂ process for humic acid and heavy metals removal. The removal rate of humic acid and heavy metals increased with the increase of TiO₂ dosage and UV intensity, however decreased with more than 0.3 g/L of TiO₂ dosage. The addition of H₂O₂ as an oxidant was a positive effect for the removal rate of humic acid and heavy metals especially in the concentration of 50 mg/L H₂O₂.

Keywords : Humic acid, Heavy metal, TiO₂, Photocatalysis

요 지

본 연구는 지표수에서 휴믹산을 포함한 중금속을 제거하기 위해 UV/TiO₂/H₂O₂ 공정을 적용하여 각 실험 인자에 대한 처리효율을 실험적으로 검토하였다. 휴믹산과 중금속을 제거하는데 있어 UV/TiO₂/H₂O₂ 공정은 UV/TiO₂ 공정보다 훨씬 더 높은 제거효율을 보여 주었다. TiO₂ 주입량과 UV 세기를 증가시킴에 따라 휴믹산과 중금속 제거율은 증가했다. 그러나 0.3 g/L 이상의 TiO₂ 주입량에서는 제거율이 감소했다. 산화제로 사용된 과산화수소의 첨가는 휴믹산과 중금속 제거에 있어 긍정적인 효과를 보여주었으며 특히 50 mg/L의 과산화수소 농도에서 가장 좋은 제거효율을 나타내었다.

주요어 : 휴믹산, 중금속, TiO₂, 광촉매 반응

* 정회원, 강릉대학교 토목공학과 조교수

† 정회원, 강릉대학교 토목공학과 박사과정 (E-mail : jjt1344@hanmail.net)

** 비회원, 강릉대학교 금속재료공학과 조교수

1. 서론

각종 산업체로부터 배출되는 유독성 화합물, 농약, 중금속 등으로 인한 하천이나 지하수 및 상수원의 오염이 심각한 오염문제로 대두되고 있으며, 그 중 중금속은 생물체 내에 축적되어 생리적인 부작용을 초래하는 것으로 알려져 있다(정연태 등, 1992). 또한, 주로 동물유기체나 식물의 분해에 의해서 발생하는 용존유기탄소(DOC : Dissolved Organic Carbon)의 주요한 근원이 되는 휴믹산(Humic acid)은 수중의 오염물질인 농약, 중금속 그리고 유독성 콜로이드물질 등과 전기 화학적으로 다양한 반응에 참여하기도 하고 상당한 양의 빛에너지를 흡수하기도 한다(Robertson et al., 1999; Jochen et al., 1998). 특히 중금속과의 상호결합작용에 의해 착화합물을 형성하여 지표수뿐만 아니라 지하수를 오염시키고 정수과정에서 생성된 트리할로메탄(Trihalomethane) 전구물질의 대부분을 차지하는 것으로 알려져 있다(Scot et al., 1999).

휴믹산을 포함한 유해 중금속 이온을 제거하는 기존의 처리방법으로는 중화 및 응결침강법, 황화침전법, 이온부상법, 흡착법 및 이온교환수지 등이 있으며, 이러한 처리방법은 활성탄이나 실리카겔, 이온교환수지 등의 사용으로 인한 비효율적인 측면에서 효율적이지 못하고 어느 경우에는 침전체에 따라 여러 가지 가용성 착이온을 형성하기도 하는 등 이차적인 문제점들을 안고 있다. 고급산화법(AOP : Advanced Oxidation Process)은 OH 라디칼을 중간생성물질로 생성하여 수중 오염 유기물질을 산화처리하는 보다 진보된 수처리 기술로서, 최근 수처리에 널리 사용되고 있는 O₃에 pH를 조절하거나, 과산화수소, UV, TiO₂ 등을 첨가하여 산화력을 증대시키는 방법 등이 있다. 여러 가지 고급산화법 중 TiO₂를 이용한 광촉매 기술은 수중에 함유된 유기물과 중금속을 동시에 처리할 수 있을 뿐만

아니라 기존의 방법으로 제거가 불가능한 난분해성 물질을 분해성 물질로 전환시킬 수 있어 다른 폐수처리공정에서 전·후처리 시스템에 접목시킬 수 있고 자체 처리시설의 설치 및 운영이 쉬워 기술적으로나 경제적으로 효율성이 매우 큰 것으로 알려져 있다(김현용 등, 1999).

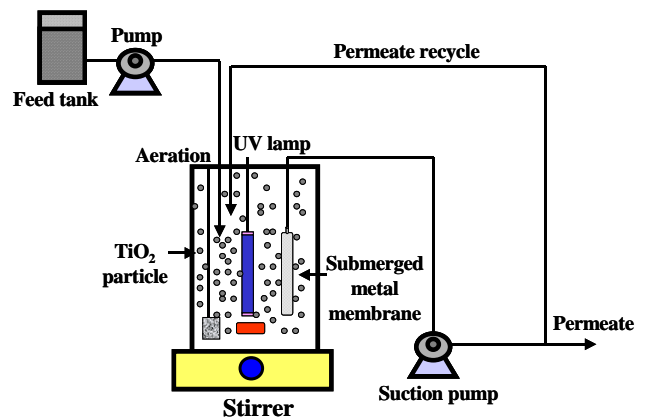


그림 1. 광촉매 반응시스템 개요도

일반적인 UV/TiO₂/H₂O₂ 시스템은 광촉매인 TiO₂를 고정시킨 반응기를 이용하는 것이어서 고농도의 난분해성 물질이 함유된 폐수에는 적용하기 힘들다. 광촉매를 현탁시켜 반응시키는 경우는 광촉매를 고정시킨 경우와는 달리 폐수의 흐름과 함께 광촉매가 흐르므로 더 많은 UV가 조사될 수 있는 기회를 제공하게 되어 반응효율이 훨씬 뛰어나다고 할 수 있다. 최근 이러한 현탁방식의 UV/TiO₂/H₂O₂ 시스템을 이용한 폐수처리에 대하여 연구를 진행하고 있다(김성준 외, 1998; 하동윤 외, 2003; 남은정 외 2001).

본 연구에서는 UV/TiO₂/H₂O₂ 공정을 이용하여 자외선 세기, 광촉매 주입량, pH, 휴믹산 농도 등에 따른 적정 처리조건을 제시하고 휴믹산이 전자공여체로서 중금속의 환원에 미치는 영향과 휴믹산과 중금속의 동시제거 가능성에 대해 실험적으로 검토하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

본 연구에 사용된 실험장치는 그림 1에 나타난 것처럼 반응기 내부에 자외선 램프를 설치하였고 자석 교반기를 이용하여 반응조를 완전혼합상태로 유지하였다. 또한 금속 막을 반응기 내부에 침적시켜 대상 시료로부터 광촉매 입자를 직접 분리할 수 있도록 설계하였다. 원통형 반응기는 아크릴 재질로 크기가 지름 182 mm, 길이 500 mm이며, 유효 용량은 3.1 L이다. 반응 동안 외부로부터 다른 빛이 투과하지 않도록 반응조 외부를 알루미늄 호일로 감싸 외부의 빛을 차단하였다. 광원은 200-280 nm의 파장영역과 254 nm에서 중심파장을 가지며 직경과 길이가 각각 22 mm, 370 mm인 16 W 자외선램프(UV-C type) 4개를 사용하였다. 또한 반응조 하부에 산기관을 설치하여 운전동안 산소공급이 가능하도록 제작하였다.

2.2 실험 및 분석방법

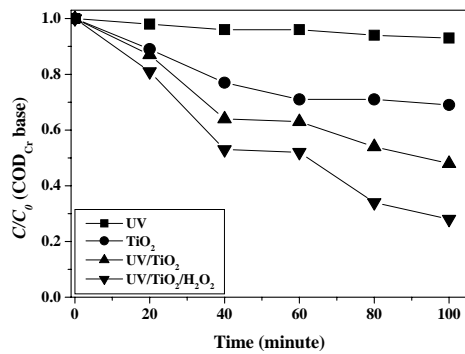
본 실험에 사용된 광촉매제는 분말 형태의 Degussa P-25 TiO_2 이며 pH는 TiO_2 를 첨가하기 전에 0.1N NaOH와 0.1N HNO_3 를 이용하여 조절하였다. 각각 사용된 중금속은 증류수 1 L에 녹여 1000 mg/L로 표준용액을 조제한 후 적절히 희석하여 사용하였으며, 휴믹산은 1 g을 0.1N NaOH 20 mL에 녹인 후 증류수를 가하여 1000 mg/L의 표준용액을 만들어 적절히 희석하여 사용하였다(남은정 등, 2001). 휴믹산과 중금속의 동시제거 실험은 용량이 3 L인 휴믹산과 중금속 수용액에 UV, TiO_2 , UV/ TiO_2 , UV/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 네 가지 공정별로 구분하여 100분 동안 공정별로 제거율을 살펴보았다. pH 변화에 따른 제거특성은 4, 7, 10으로 변화시키면서 제거경향을 살펴

보았으며 휴믹산의 농도를 각각 20, 30, 40 mg/L로 증가시키면서 휴믹산이 중금속 환원속도에 미치는 영향을 살펴보았다. 운전 100분 동안 일정시간 간격으로 채취한 시료는 0.2 μm cellulose nitrate membrane filters로 여과하여 현탁액으로부터 TiO_2 고형분을 분리한 후 수질 오염공정시험법에 준하여 평가하였다. 휴믹산의 제거율을 평가하기 위해 COD_{Cr} (HS-3100, Humas)과 색도(DR 2010 Spectrophotometer, Hach company)의 변화를 조사하였고, 구리와 크롬의 경우, 원자흡수 분광광도계(A Analyst 100, Perkin elmer)를 이용하여 각각 파장 324.8 nm와 357.9 nm에서 3회 측정하여 그 평균값으로 분석하였다.

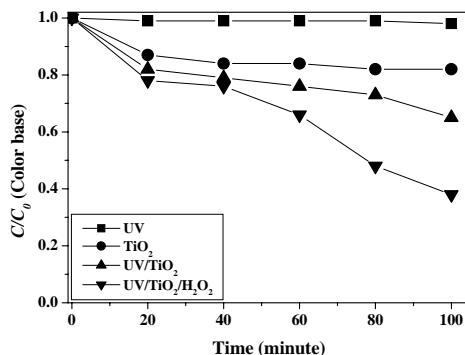
3. 실험결과 및 고찰

3.1 휴믹산과 중금속의 동시 제거

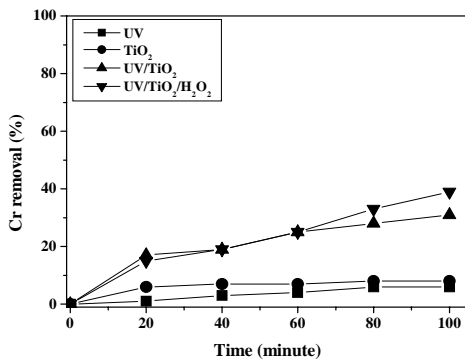
그림 2는 수용액에 중금속과 휴믹산이 동시에 존재할 때 UV, TiO_2 , UV/ TiO_2 , UV/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 의 각각의 공정에서 중금속과 휴믹산의 제거 경향을 나타낸 것이다. 외부의 빛을 차단시키고 TiO_2 만 첨가시킨 광촉매흡착 실험 결과에서 휴믹산과 중금속이 같이 존재하는 경우 UV만을 조사한 실험결과와 비교할 때 휴믹산 및 중금속의 제거율이 다소 향상된 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 Muhammad 등의 연구에서 볼 수 있는 것처럼 중금속과 휴믹산이 착화합물을 생성하거나 광촉매 표면에 각각의 물질들이 흡착되면서 중금속과 휴믹산의 일부가 제거되는 것으로 해석할 수 있다(Muhammad et al., 1998). 휴믹산과 중금속 수용액에 TiO_2 를 첨가하고 자외선을 조사한 광촉매 반응의 경우 운전 100분 후 휴믹산의 제거율은 52%(COD_{Cr}), 색도 제거율은 35%, Cr과 Cu는 각각 31%, 72%를 나타내었다.



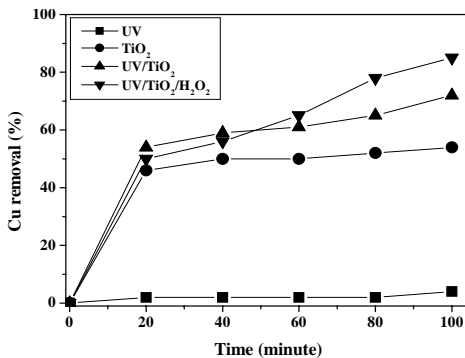
(a) COD



(b) 색도



(c) Cr



(d) Cu

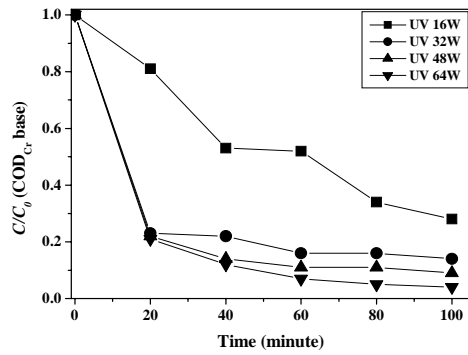
그림 2. 각각의 공정에 대한 제거율(접촉시간 100min, pH7, 자외선 세기 16W, 온도 20°C, TiO₂ 0.3g/L, 휴믹산 20mg/L, 중금속 20mg/L, 과산화수소 50mg/L)

또한 UV/TiO₂에 과산화수소를 첨가한 경우 휴믹산의 제거율은 72%(COD_{Cr}), 색도 제거율은 62%, Cr와 Cu은 각각 39%, 85%로 제거율이 증가하였다. 이는 전자와 정공의 재결합 방지 목적으로 사용되는 과산화수소가 UV에 의한 광분해로 생성되는 OH 라디칼 증가에 의한 것으로 판단된다. 또한 과산화수소가 전자와의 반응으로 OH 라디칼을 생성하거나 superoxide 라디칼과의 반응으로 생성되는 OH 라디칼의 증가로 제거효율이 향상된 것으로 판단된다.

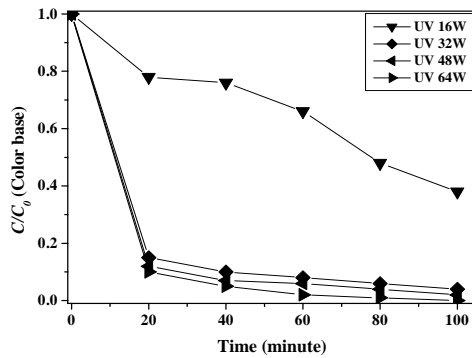
따라서 휴믹산과 중금속이 공존하는 혼합수용액의 경우 UV/TiO₂/H₂O₂ 공정은 형성된 착화합물이나 TiO₂ 표면에 흡착된 두 물질을 제거하는데 있어 효율적인 동시제거 가능성을 확인할 수 있었다.

3.2 자외선 세기의 영향

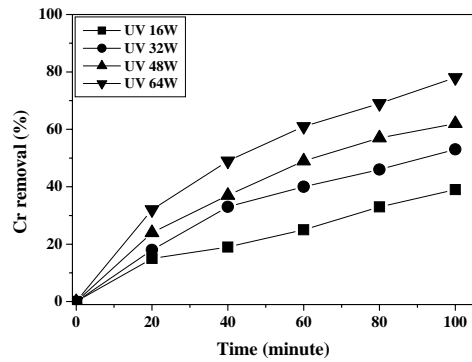
중금속 및 휴믹산의 광촉매 반응에 자외선 세기가 미치는 영향을 조사하기 위하여 자외선의 세기를 16W, 32W, 48W, 64W로 변화시킨 실험 결과를 그림 3에 나타내었다. 중금속의 경우 그림 3(c)와 (d)에서 자외선 세기를 16W에서 64W로 증가시키기에 따라 중금속 제거율이 증가하였으며 64W에서 UV 접촉시간 100분 후 크롬과 구리의 제거율은 각각 78%, 100%였다. 특히 구리의 경우 반응시간 20분 만에 자외선 세기 32W 이상에서 85%가 분해되었다. 자외선 세기가 증가할수록 휴믹산 또한 광촉매 반응에 따른 분해효율이 증가하는 것으로 나타났으며 반응시간 100분 후 자외선의 세기 16W, 32W, 48W, 64W에서 휴믹산 제거율(COD_{Cr} base)은 각각 72%, 86%, 91%, 96%였으며 색도 제거율은 각각 62%, 96%, 98%, 100%였다. 또한 전반적으로 16W를 제외한 32W, 48W, 64W에서는 반응시간 20분 만에 75%이상 분해되고 지속적으로 분해율이 증가하는 것을 확인할 수 있었으며 이는 시간



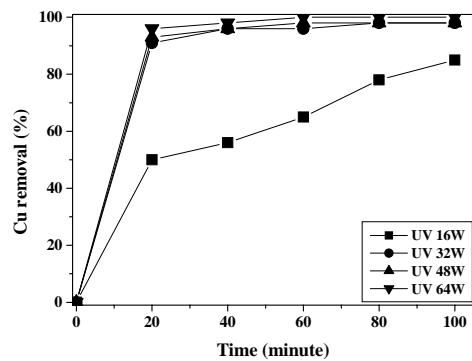
(a) COD



(b) 색도



(c) Cr



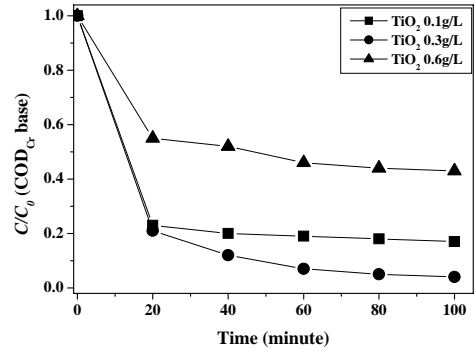
(d) Cu

그림 3. 자외선 세기에 대한 제거율(접촉시간 100min, pH7, 온도 20°C, TiO₂ 0.3g/L, 휴믹산 20mg/L, 중금속 20mg/L, 과산화수소 50mg/L)

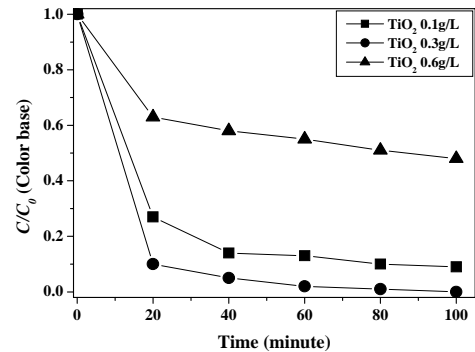
이 경과됨에 따라 자외선이 광촉매인 TiO₂의 광학적 활성을 증대시킨 것과 과산화수소 분해를 촉진시켜 분해효율이 급격하게 증가한 것으로 판단된다.

3.3 광촉매 양에 의한 영향

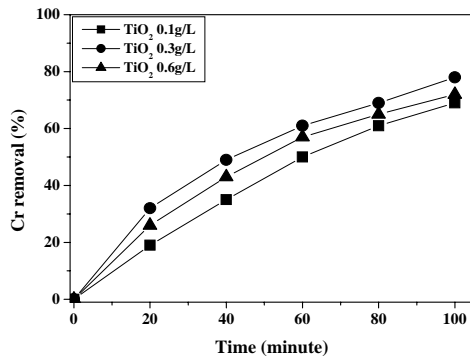
광촉매 산화반응에서 촉매량은 반응속도와 관계가 있다. 광촉매의 주입량이 너무 적으면 OH 라디칼이 생성되는 광촉매 표면적이 감소하므로 분해효율이 감소할 수 있다. 그러나 촉매량이 너무 많으면 촉매가 탁도 유발물질로 작용하여 UV 투과를 방해하기 때문에 분해효율을 감소시킨다. 즉, 일정 수준까지는 촉매량의 증가에 따라 반응속도도 증가되지만 그 이상에서는 반응속도의 증가를 기대하기는 어렵다. 결국 반응에 필요한 적절한 촉매량의 주입은 광촉매 산화시 반응 효율에 중요한 영향을 미치며 불필요한 촉매의 주입을 방지할 수 있으므로 적정주입량에 대한 조사가 필요하다.



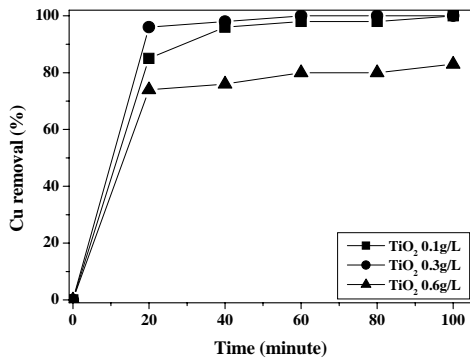
(a) COD



(b) 색도



(c) Cr



(d) Cu

그림 4. 광촉매량에 대한 제거율(접촉시간 100min, pH 7, 온도 20°C, 자외선 세기 64W, 휴믹산 20mg/L, 중금속 20mg/L, 과산화수소 50mg/L)

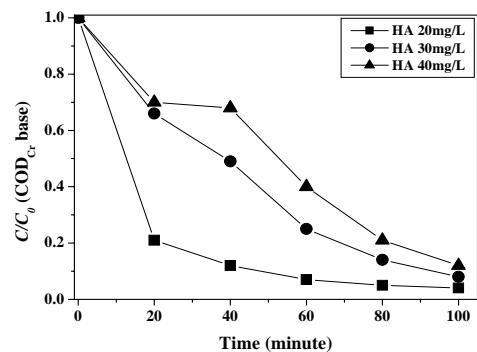
중금속과 휴믹산 수용액의 UV/TiO₂/H₂O₂ 처리 시 적정 광촉매 주입량을 결정하기 위하여 광촉매 주입량을 0.1g/L, 0.3g/L, 0.6g/L로 변화시켜 처리 특성에 대한 실험결과를 그림 4에 나타내었다. 그림 4(a), (b)에서 광촉매량을 0.1g/L에서 0.3g/L로 증가시킨 경우 휴믹산 제거율 및 색도제거율이 증가하였고 특히 0.3g/L에서 반응시간 100분 후 휴믹산 제거율과 색도제거율은 각각 96%, 100%로 가장 높았다. 그러나 광촉매 주입량을 0.6g/L로 증가시킨 경우 제거율이 현저하게 감소하는 것으로 나타났다. 그림 4(c), (d)의 중금속 제거특성에서도 광촉매 주입량 0.3g/L에서 가장 높은 제거율을 보여주었으며 그 이상의 농도에서는 제거율이 감소하는 경향을 보여주었다. 이것은 광촉매가 광에너지를 완전히 흡수할 수 있을 때까지는 광촉매 양의 증

가에 따라 반응속도도 증가하지만 그 이상의 광촉매 양에서는 광촉매 자체가 광촉매 표면에 도달하는 광에너지를 차단하는 효과에 의해 광분해 효율이 증가하지 않은 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 광촉매 주입량을 0.3g/L로 하는 것이 적절한 것으로 판단되었다.

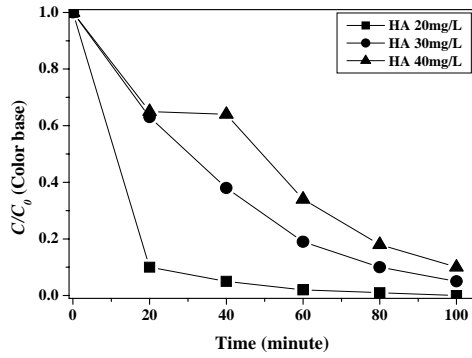
3.4 휴믹산 농도의 영향

그림 5는 중금속의 농도를 20mg/L로 고정시키고 휴믹산의 농도를 20 ~ 40mg/L로 변화시켜가며 중금속 제거율을 살펴본 실험 결과이다. 크롬과 구리의 제거율은 휴믹산의 농도가 20mg/L에서 가장 높은 제거율을 보여주었고 휴믹산의 농도가 20mg/L보다 높을 경우에는 점차적으로 제거율이 감소되는 결과가 나타났다. 휴믹산 제거율 역시 휴믹산의 농도 20mg/L에서 휴믹산 제거율은 96%(COD_{Cr} base), 색도 제거율은 100%의 제거율을 나타내었고 휴믹산의 농도가 증가할수록 제거율이 감소하는 경향을 보여주었다.

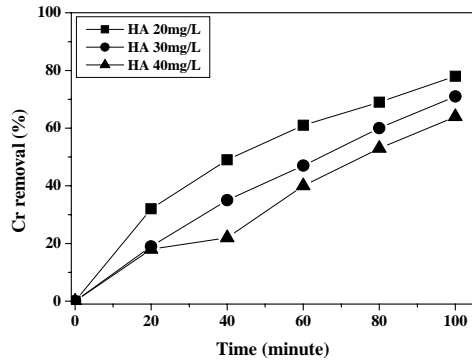
이는 유기물이 일정수준 이상 농도에서는 정공소비체(Hole scavenger)로 작용하여 전자와 정공의 재결합(Recombination)을 감소시킴으로써 반응효율을 증가시키지만 그 이상의 유기물 농도에서는 효과가 감소하고 오히려 유기물 자체가 내부필터(Internal filter)로 작용하여 자외선을 강하게 흡수함으로써(김현용 등, 1999), 광



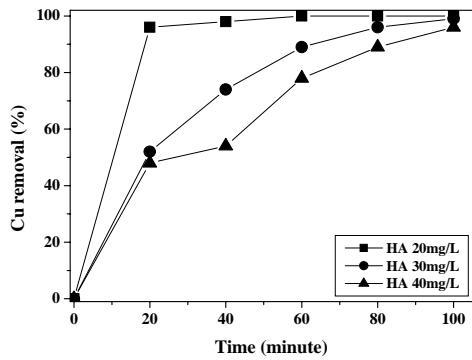
(a) COD



(b) 색도



(c) Cr



(d) Cu

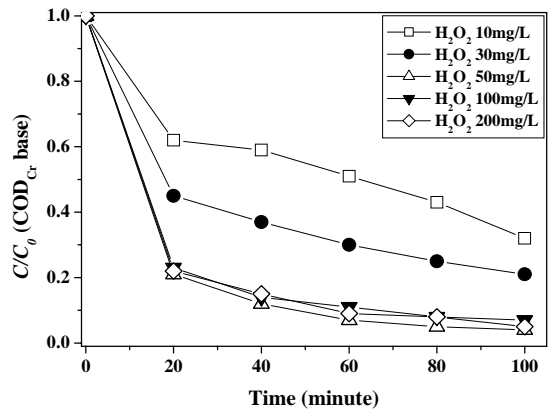
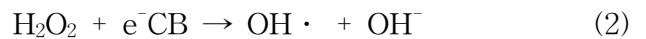
그림 5. 휴믹산 농도변화에 대한 제거율(접촉시간 100min, pH 7, 온도 20°C, 자외선 세기 64W, TiO₂ 0.3g/L, 중금속 20mg/L, 과산화수소 50mg/L)

촉매로서 작용하는 TiO₂가 빛을 받아들이는 면적이 감소하여 과산화수소 첨가에도 불구하고 전체 반응효율이 줄어드는 것으로 판단된다.

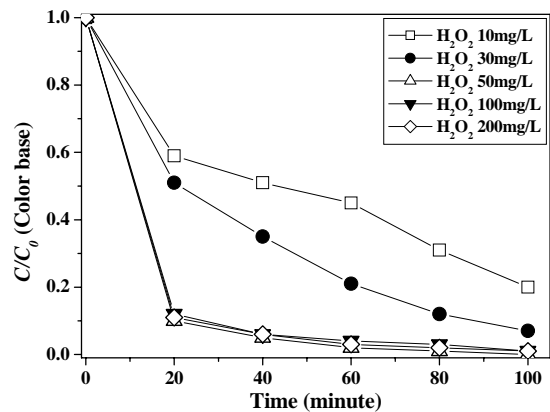
3.5 과산화수소 농도의 영향

광촉매 산화공정으로 유기물질을 처리하는 경

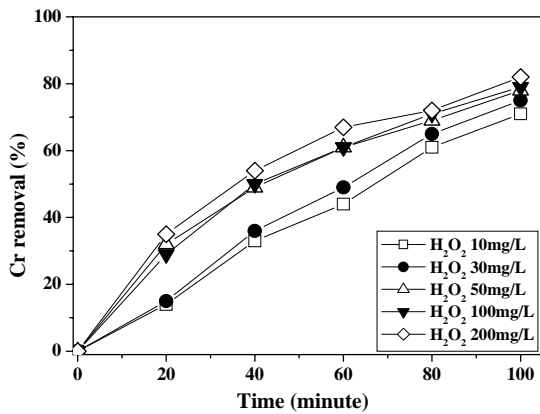
우 광촉매의 전도대로 전이된 전자와 가전자대의 정공과의 재결합을 방지하면 반응속도와 반응효율을 증가시킬 수 있다. 이러한 정공과 전자의 재결합 방지의 목적으로 사용되는 산화제로는 산소와 과산화수소가 일반적이며, 과산화수소는 산소에 비해 뛰어난 전자수용 능력을 가지므로 재결합 방지에 보다 효과적이다. 과산화수소에 의해 생성되는 OH 라디칼로는 UV에 의한 광분해로 생성되는 OH 라디칼(식 (1)), 전자와의 반응으로 생성되는 OH 라디칼(식 (2)) 그리고 superoxide 라디칼과의 반응(식 (3))에서 생성되는 OH 라디칼 등이 있다.



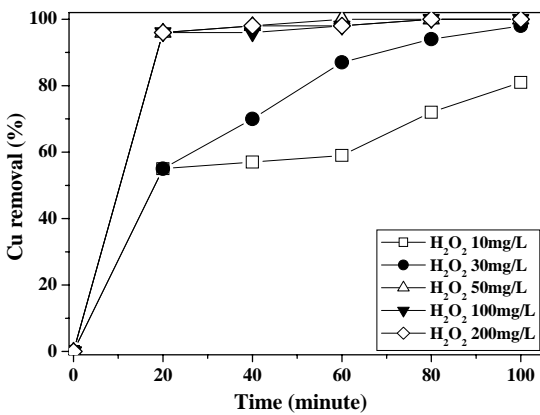
(a) COD



(b) 색도



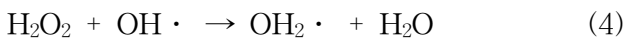
(c) Cr



(d) Cu

그림 6. 과산화수소 농도변화에 대한 제거율(접촉시간 100min, pH 7, 온도 20℃, 자외선 세기 64W, TiO₂ 0.3g/L, 중금속 20mg/L, 휴믹산 20mg/L)

그러나 동시에 과산화수소가 과다 투입될 경우, 생성된 OH 라디칼을 소모하는 소비제 역할(식 (4))도 하기 때문에 반응조건에 따라 적정 투입량이 존재하는 것으로 알려져 있다(하동운 등, 2003).



따라서 과산화수소의 적정 투입농도를 구하기 위해 과산화수소의 농도변화에 따른 처리특성을 검토하였다. 그림 6은 과산화수소의 투입량을 10mg/L, 30mg/L, 50mg/L, 100mg/L, 200mg/L로 변화시키면서 반응시간에 따른 중금속과 휴믹산 혼합 수용액의 제거효율을 나타낸 것이다. 그림

6에 나타난 바와 같이 첨가된 과산화수소의 농도 증가에 따라 중금속 및 휴믹산의 제거효율이 증가하지만 50mg/L 이상의 과산화수소 투입농도에서는 제거율의 큰 차이는 보이지 않았다. 휴믹산의 경우 운전 100분 동안 과산화수소 투입농도에 따른 휴믹산 및 색도 제거율은 50mg/L에서 각각 96%(COD_{Cr})와 100%로 가장 높았으며 200mg/L에서는 각각 95%(COD_{Cr})와 99%의 제거율을 나타내었다. 중금속의 경우 크롬과 구리 제거율은 50mg/L에서 각각 78%와 100%, 200mg/L에서는 각각 82%와 100%의 제거율을 보여주었다.

이와 같이 과산화수소의 농도를 증가시켜도 처리효율이 증가하지 않은 것은 과산화수소가 적정 농도 이상 존재하면 투입되는 과산화수소가 OH 라디칼 생성에 사용되지 않고 OH 라디칼의 소비제로 작용하기 때문인 것으로 판단된다. 결과로부터 중금속과 휴믹산 혼합 수용액을 처리하는데 있어 과산화수소의 적정 투입농도는 50mg/L인 것으로 판단된다.

4. 결론

난분해성 자연 유기화합물인 휴믹산과 중금속 처리 방법으로 UV/TiO₂/H₂O₂ 공정을 이용한 실험결과를 다음과 같이 정리할 수 있다.

- (1) 중금속 및 휴믹산 제거 실험에서 단지 UV 조사나 TiO₂ 첨가에 의한 실험보다 UV/TiO₂를 동시에 적용한 광촉매 반응 실험이 보다 효율적으로 중금속 및 휴믹산을 제거하는 것으로 나타났으며, 휴믹산과 중금속 동시 처리공정으로서 적용가능함을 확인 할 수 있었다.
- (2) 휴믹산이 공존한 중금속 제거실험에서 단지 중금속만 존재한 경우와 비교 했을 때 구리만 제거율이 상승했고 그 외에는 크게

변화가 없었다. 또한 UV/TiO₂ 공정에 과산화수소를 첨가 할 경우 UV/TiO₂ 공정에 비해 보다 높은 제거효율을 얻을 수 있었으며, 휴믹산과 중금속 동시제거 공정으로서 적합한 공정임을 알 수 있었다.

(3) 자외선 세기가 증가할수록 광촉매 활성의 증가로 인한 중금속 및 휴믹산의 제거율이 증가하였다.

(4) 광촉매 양을 0.1g/L에서 0.3g/L로 증가시킨 경우 중금속 및 휴믹산의 제거효율이 전반적으로 증가했지만 0.6g/L부터 중금속 및 휴믹산의 제거율이 감소하였다.

(5) 휴믹산의 농도가 20mg/L보다 증가할 경우 중금속 및 휴믹산의 제거율은 감소하

는 것으로 나타났다.

(6) 산화제로 사용된 과산화수소의 첨가는 전반적으로 휴믹산과 중금속의 광촉매 활성을 증대시켜 제거효율을 증가시켰지만 과산화수소의 농도를 50mg/L보다 증가시킨 경우 제거효율의 차이는 없는 것으로 나타났다.

5. 감사의 글

본 연구는 산업자원부 지역 R&D 클러스터 구축 사업(No. RTI05-01-02)과 일부 지역혁신 인력양성사업의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

(접수일 : 2005. 8. 4 심사일 : 2005. 9. 1 심사완료일 : 2005. 10. 18)

참고문헌

1. 김성준, 신성권(1990), 광촉매 현탁식 UV/TiO₂/H₂O₂ 시스템을 이용한 Chlorinated Acetaldehydes의 분해, *대한환경공학회지*, Vol. 21, No. 2, pp. 263~275
2. 김현용, 조일형, 이홍근(1999), TiO₂를 이용한 Humic Acid의 광촉매분해에 대한 영향인자에 관한 연구, *한국환경위생학회지*, Vol. 25, No. 2, pp. 26~30.
3. 남은정, 보일형, 최중욱, 이민환, 이홍근(2001), TiO₂를 이용한 Humic Acid와 중금속 동시 제거, *한국물환경학회지*, Vol. 17, No. 2, pp. 179~190.
4. 정연태, 박승택, 최민규, 김정중, 김재민, 최봉규, 한두석, 우원홍, 위인선(1992), 몇 가지 중금속(Cr, Hg 및 Cd)이 배양 섬유모세포에 미치는 세포독성에 관한 연구, *한국독성학회지*, Vol. 8, No. 1, pp. 119~129.
5. 하동윤, 조순행(2003), UV/H₂O₂와 TiO₂ 광촉매 산화에 의한 염색폐수의 처리효율 비교, *대한환경공학회지*, Vol. 25, No. 9, pp. 1123~1131.
6. Robertson, A. P. and Leckie, J. O.(1999), Acid/Base, Copper Binding and Cu²⁺/H⁺ Exchange Properties of a Soil Humic Acid, an Experimental and Modeling Study, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 33, No. 4, pp. 786~795.
7. Jochen Vogl and Klaus G. Heumann(1998), Development of an ICP-IDMS Method for Dissolved Organic Carbon Determination and Its Application to Chromatographic Fractions of Heavy Metal Complexes with Humic Substances, *Analysis Chem.*, Vol. 70, No. 10, pp. 2038~2043.
8. Muhammad S. V. and Allen P. D(1998), Adsorption of Pb(II), EDTA and Pb(II)-EDTA onto TiO₂, *J. Colloid & Interface Science*, Vol. 198, No. 1, pp. 18~26.
9. Scot A. Senseman, Terry L. Lavy, John D. Mattice and Edward E. Gbur(1995), Influence of Dissolved Humic Acid and Ca-Montmorillinite Clay on Pesticide Extraction Efficiency from Water Using Solid-Phase Extraction Disks, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 29, No. 3, pp. 456~467.