

## 오존과 광촉매를 이용한 조류 부산물중 Geosmin 제거에 관한 연구

김은호 · 성낙창 · 최용락\*†

동아대학교 환경공학과

\*동아대학교 생명자원과학부

### A Study on Geosmin Removal of Algae Byproducts by Ozonation and Photocatalysis

Eun-Ho Kim, Nak-Chang Sung and Yong-Lark Choi\*†

Department of Environmental Engineering

\*Division of Natural Resources and Life Science, Dong A University, Pusan, 604-714

#### Abstract

This study was carried out to compare ozonation with photocatalysis degradation for removal Geosmin of algae byproduct. The change of pH was decreased from 7.02 to 2.8 after contact time 480 minute for ozonation. In case of UV-germicidal lamp, pH was very quickly increased from 7.02 to 7.5, but Halogen lamp did very slowly change pH. Geosmin degradation ratio was as following, UV-germicidal lamp/TiO<sub>2</sub>(100mg/L) > UV-germicidal lamp/TiO<sub>2</sub>(50mg/L) > UV-germicidal lamp(10W) > halogen lamp(50W). Instead of TiO<sub>2</sub> suspension solution, Geosmin degradation ratio was very low using hollow bead and pellet as coated TiO<sub>2</sub>. As a result of identifying byproducts, ozonation generated three species of aldehyde such as 3-Heptanone and three species of alcohol such as Heptanal, but photocatalysis formed 1, 14-Tetradecanediol infinitesimally.

**Key words** – Photocatalysis, Ozonation, TiO<sub>2</sub>/UV, Geosmin

#### 서 론

하천수를 상수원으로 이용하는 지역에서는 계절별로 나타나는 다양한 조류종들로 인하여 여과지 폐쇄, 과도한 약품 투여, THM 등의 부산물 생성으로 정수처리에 직·간접적인 어려움을 야기시키고 있으며, 또 이들에 의해 발생하는 것으로 추측되는 이취로 민원발생이 증가하고 있는 추세에 있다[3]. 상수의 이취를 유발시키는 원인에는 여러 가지가 있으나 이중 조류나 방선균의 대사물질에 의해 자

연적으로 발생하는 냄새물질이 원인이 되는 경우 기존의 일반적인 정수처리 시스템으로는 이들을 제거하기 어려운 것으로 알려져 있으며, 수돗물에서의 이취발생은 극미량 잔류농도에서도 그 효과가 크다는 점 때문에 세계 각국에서 처리방안에 대한 연구가 다양하게 진행되고 있다[7]. 1965년 Gerber와 Lechevalier의 연구[7]로 geosmin이 구명된 후 많은 수의 조류종과 방선균류들이 Earthy와 Musty 냄새를 발생할 수 있는 것으로 조사되어 졌다. 특히 남조류인 *Anabaena* sp., *Oscillatoria* sp.와 *Phormidium* sp.이 우

† Corresponding author

접할 때 이취물질들이 빈번히 발생한다고 알려져 있다[5].

현재까지 조류나 방선균에 의해 생성되는 것으로 알려진 대표적인 이취물질은 geosmin과 2-MIB(2-methylisoborneol)가 있으며, 그 외에도 IPMP(2-isopropyl-3-methoxy-pyrazine), IBMP(2-isobutyl-methoxy pyrazine), TCA(2,3,6-trichloroanisole)가 있다[7,10].

이취를 제거하기 위한 공정으로는 활성탄[4]이나 zeolite [11], 분말활성탄[1]을 이용한 흡착제거 또는 고도정수처리 시스템의 후오존과 입상활성탄(GAC)을 이용하는 공정 또는 다단식으로 오존을 투여하고 입상활성탄으로 흡착·제거하는 공정들이 소개되어 있다. 이와 같이 기존의 정수처리공정을 보완하기 위한 고도처리시설의 도입은 엄청난 투자비용이 소요되며, 입상활성탄의 일정한 성능유지를 위해 주기적인 교체비용도 막대하게 소요되고 있는 실정이다.

반면에 고급산화공정(advanced oxidation process : AOP)은 기존의 산화제보다 월등한 산화력을 가지는 ·OH radical을 중간생성물로 생성시켜 오염물질을 제거하는 공법을 말하는 것으로 TiO<sub>2</sub>/UV, O<sub>3</sub>/UV, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fenton 산화와 electron beam irradiation 등이 있다[2, 6]. TiO<sub>2</sub>/UV 공정에서는 비교적 긴 파장의 자외선인 300~400 nm 정도의 광에너지를 TiO<sub>2</sub>에 조사하여 TiO<sub>2</sub> 표면에 ·OH radical을 생성시켜 유기물을 제거하는 방법으로 비교적 적은 에너지를 이용하여 유기물을 제거할 수 있는 잇점이 있고, 또한 자외선 에너지원으로 태양광을 이용할 경우 획기적으로 에너지를 절감할 수 있을 것으로 기대된다. 촉매로 이용된 TiO<sub>2</sub>는 회수하여 재사용하거나 담체표면에 박막을 입혀 영구사용이 가능하여 이를 이용한 활용성이 넓으며, 자연 친화적인 공법으로 각광을 받을 수 있을 것으로 생각된다[8,9,12].

따라서, 본 연구에서는 기존의 처리방식의 한계성을 극복하기 위하여 최근 많이 연구되고 있는 AOP의 일종인 TiO<sub>2</sub>/UV를 사용하여 조류 등에 의해 생성되는 부산물중에 대표적인 이취물질인 geosmin을 제거하면서 오존에 의한 산화능도 함께 관찰하였다.

## 실험재료 및 방법

### 광촉매반응기

본 연구에 사용된 광촉매 반응기는 Fig. 1에 나타난 바

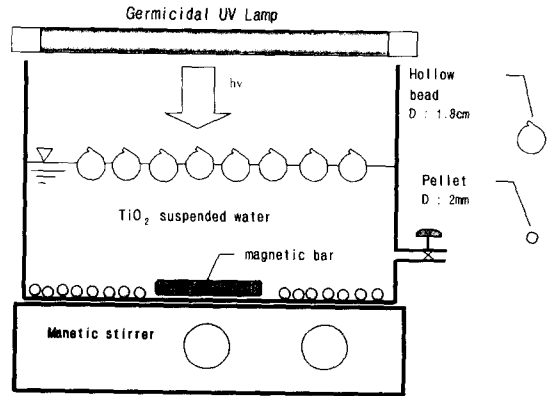


Fig. 1. Schematic diagram of photocatalytic apparatus.

와 같이 직경 30cm의 용량 4L의 원형 유리수조에 증류수와 geosmin을 일정량 투여하고 30초간 자석교반기로 교반 후 촉매인 TiO<sub>2</sub>를 주입하여 헤파시킨 후 교반속도 120 rpm으로 일정하게 유지시키면서 자외선램프(10W)와 할로겐램프(50W)를 광원으로 사용하였으며 광분해 반응을 촉진시키고 ·OH radical의 생성을 증가시키기 위해 직경 1.8cm, 직경 2mm의 유리구슬 표면에 TiO<sub>2</sub>를 고정화시킨 Hollow bead와 Pellet 등의 담체[1]를 사용하였다.

### 오존반응기

본 연구에서 사용된 오존반응기는 Fig. 2에 나타난 바와 같으며, 조용량 30L의 bench scale로 water-jacket이 설치되어 있다. 재질은 투명아크릴이며, 오존의 부식성에 대비하여 Impeller는 SUS-316L로 제작하였다. 오존접촉조는 직경 18cm, 높이 100cm이며, 기·액접촉반응의 효율을 높이기 위해 저부에 원형 diffuser를 설치하여 주입되는 오존을 효과적으로 산기시켰다. 연결튜브는 부식 및 오존과의 반응을 고려하여 실리콘 튜브를 사용하였으며, 가능한 짧게 연결하였다. 반응기 상단에는 가스배출구를 설치하였으며, 오존발생장치(Ozonizer, EO-302, Okano works, Japan, sources oxygen, density 1% 이상)는 무성 Corona 방전방식으로 air compressor로 공기를 주입하여 오존을 발생시킨 후, 유량계로 접촉조내로 주입되는 오존량을 조절하여 사용하였으며, 이때 산소유입량은 2.55m<sup>3</sup>/hr로 하였다.

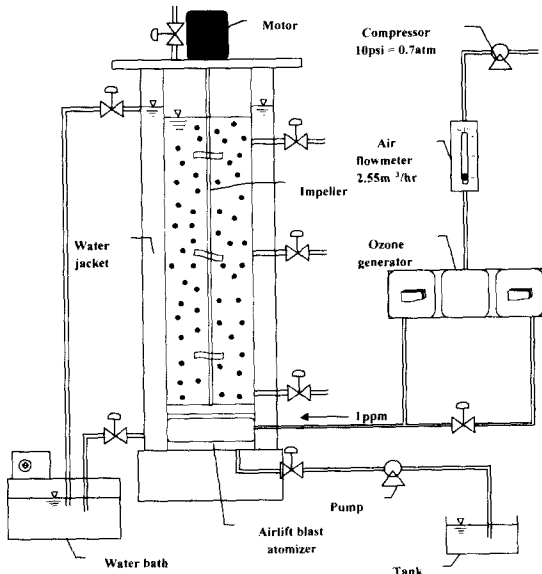


Fig. 2. Schematic diagram of ozonation apparatus.

**실험방법**

시판 geosmin 표준용액(geosmin 2mg/ml in MeOH-SIGMA)을 microsyringe를 이용하여 일정량을 증류수에 희석하여 실험에 사용하였다.

실험에 사용된 TiO<sub>2</sub>는 ① Acros社(titanium(IV) oxide, 99% anatase powder)의 powder type의 제품과 ② 속빈 유리구슬(Hollow bead)에 TiO<sub>2</sub>를 표면에 고정화시킨 형태, ③ 작은 유리구슬 알갱이(Pellet)에 TiO<sub>2</sub>를 고정화시킨 세가지 형태를 실험에 사용하였으며, 분말형태는 10~100mg/ℓ 농도로 실험하였으며, 담체에 고정화시킨 형태는 1g~5g까지 투여하여 geosmin 제거효율을 비교하였다. 실험에 사용된 광원은 10W 자외선살균램프(UV-germicidal lamp : 주파장 310 nm)와 50W 할로겐램프(Hallogen lamp)를 사용하여 광원의 세기에 의한 pH 변화와 geosmin 산화 특성을 조사하였다.

또한, 분말 TiO<sub>2</sub>의 현탁질에 의한 geosmin의 물리적 흡착량을 조사하기 위하여 광반응이 끝난 후 GF/C filter로 여과하여 filter에 남은 TiO<sub>2</sub> 분말을 50 mL의 증류수로 3회 세척한 후 그 여액으로 Purge & Trap(퍼지트랩) 장치를 이용하여 잔류농도를 확인하였으며, 마지막으로 GF/C filter 위에 남은 TiO<sub>2</sub> 분말을 MTBE(tert-butylmethy-

lether)로 추출하여 무수황산나트륨으로 수분을 제거한 후 농축하여 질량분석기로 확인하였다. 질량분석기(GC/MSD)의 SIM(select ion monitoring) mode로 확인하였으며, 선택이온 97, 112, 125, 149, 182를 사용하였다.

그리고, 광산화반응과 오존산화반응을 비교할 목적으로 bench scale의 오존접촉조를 설치하여 일정시간동안 이취 물질인 geosmin을 오존과 반응시킨 후 산화정도를 조사하였으며, 아울러 광산화반응과 오존산화반응에 의한 부산물을 GC/MSD를 이용하여 확인하였다. 이때 사용된 GC/MSD(질량분석기)와 퍼지트랩장치의 분석조건은 Table 1에 나타난 바와 같다.

**결과 및 고찰**

**pH 변화**

Fig. 3은 오존 반응조내에 시료(증류수+Geosmin)를 넣고 오존을 접촉시킨 경우(Ozonation)와 광촉매반응기에 시료를 넣고 할로겐램프와 자외선살균램프로 빛을 조사했을 때 시간에 따른 pH 변화를 나타내었다.

오존을 접촉시킨 경우에는 접촉시간 5분부터 pH가 급속히 저하되어 60분 후에는 pH 5.02, 240분 후에는 pH 4.0, 480분 후에는 pH 2.8까지 떨어졌다.

pH 저하의 주요원인은 Generator에서 오존 발생시 순수 산소가 아닌 일반 실험실 내의 공기를 이용하여 발생된 오존을 사용하였기 때문에 공기 중의 78%를 차지하는

Table 1. The analytical conditions of GC/MSD and purge & trap

GC/MSD
- GC : Varian star 3400CX
- MSD : Varian saturn2000, EI mode
- Column : DB-5MS, 60m* ID 0.25mm * 0.25μm
- Oven temp. : Hold 10min at 40℃
- 1st rate 5℃ to 150℃
- 2nd rate 4℃ to 250℃
Purge & Trap
- Tekmar LSC-3000 purge and trap concentrator
- Purge time 8min
- Trap : # J (VOCARB 4000)
Desorb 4min(260℃), Bake 5min(260℃)

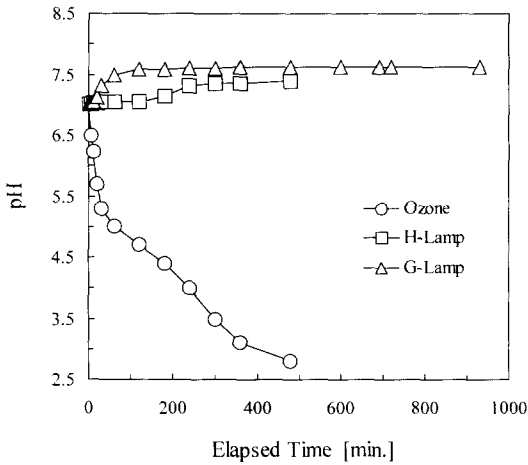


Fig. 3. Variations of pH in aqueous by ozonation and photo irradiation.

질소가 산화되어 NOx를 형성하고 공기중의 습도에 의해 HNO<sub>3</sub>가 생성되어 계속적으로 공급되었기 때문인 것으로 사료되었다.

대상시료에 할로겐램프로 빛을 조사한 경우에는 pH 변화가 초기에는 거의 없었지만 180분 후 7.02에서 7.15로 약간 상승한 후 480분 후 pH 7.39까지 서서히 증가하였다. 자외선살균램프를 사용했을 때에는 초기 pH 7.02에서 광조사 5분 후에는 pH 7.1, 60분 후에는 pH 7.5, 240분 후에는 pH 7.61, 480분 후에는 pH 7.63로 광조사시간 60분까지는 비교적 빠르게 증가하였으나 이후에는 변화가 거의 없었다. 이것은 400 nm 이상의 빛에너지를 방출하는 할로겐램프에 비해 400 nm 이하의 높은 에너지를 방출하는 자외선 살균램프가 ·OH radical 생성에 직접 관여함으로써 이것이 pH를 상승시키는 원인인 것으로 생각되며, 일정시간 경과후 더 이상의 pH 변화가 없는 것은 생성된 ·OH radical이 유기물과 반응하여 소모되기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 4는 광촉매 반응기내 시료(중류수+geosmin)를 넣은 후 TiO<sub>2</sub> 분말(TiO<sub>2</sub> Pw)과 담체에 고정시킨 Hollow bead와 pellet type의 TiO<sub>2</sub>을 자외선살균램프와 할로겐램프를 조합한 경우의 pH 변화를 보여주고 있다. TiO<sub>2</sub>를 첨가한 경우에도 일정한 에너지 이상의 빛을 조사해야만 TiO<sub>2</sub>에서 전자와 양공이 생성되어 광촉매 효과가 발생되기 때문에 TiO<sub>2</sub> 분말과 할로겐램프의 처리는 빛을 장시간

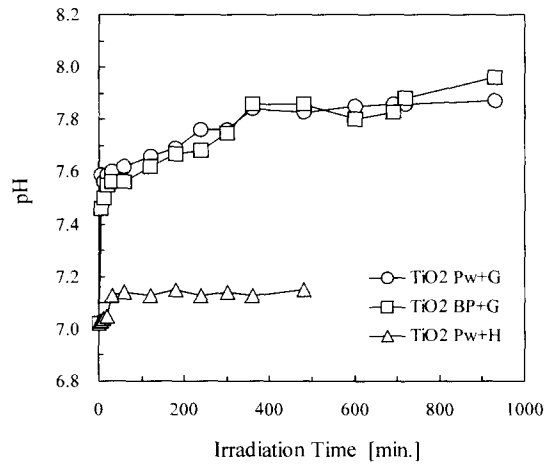


Fig. 4. Variations of pH in aqueous with TiO<sub>2</sub>-suspension by photo irradiation.

동안 조사하여도 pH 변화는 크지 않았다.

TiO<sub>2</sub> 분말과 자외선살균램프 처리에 빛을 조사한 경우는 자외선과광과 전자·양공에 의해 생성된 ·OH radical에 의한 상승효과로 pH가 급격히 증가할 것으로 예상되었지만, 최초 pH 7.02에서 빛조사 5분 후에는 pH 7.5로 상승폭이 빠르게 증가하였으나 이후 480분까지 큰 변화가 없었다. 담체에 고정화시킨 Hollow bead와 pellet type의 TiO<sub>2</sub>와 자외선 살균램프의 경우에서도 비슷한 경향을 나타내었다. 이는 TiO<sub>2</sub>에 의해 생성된 전자가 빛 에너지에 의해 생성된 ·OH radical과 재결합하여 소멸되며 TiO<sub>2</sub> 현탁액이 광투과도를 감소시켜 ·OH radical의 수율이 일정하게 생성되기 때문인 것으로 생각된다.

#### Geosmin의 산화

Fig. 5는 자외선살균램프 단독으로 그리고 TiO<sub>2</sub> 분말에 자외선살균램프와 할로겐램프를 각각 조합한 경우의 시간경과에 따른 geosmin에 대한 광분해 효과를 나타내고 있다.

자외선 살균램프만 조사한 경우에도 시간이 경과함에 따라 geosmin 제거반응이 일어남을 볼 수 있으며, TiO<sub>2</sub> 분말 50 ppm과 자외선살균램프 및 TiO<sub>2</sub> 분말 50 ppm과 할로겐램프의 광조사시간에 따른 산화력 차이를 나타내었다.

자외선살균램프와 할로겐램프를 광원으로 사용하였을 때의 제거효율을 비교해 보면 할로겐램프는 고열과 강렬

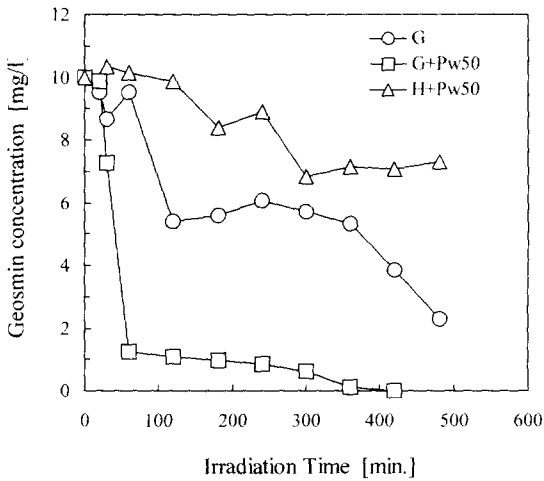


Fig. 5. The rate of reduced Geosmin concentration by photo irradiation.

한 빛을 발생(18,500룩스)하며 시료의 수온(초기 20℃에서 480분 후 43℃까지)을 계속 상승시키지만 geosmin의 분해는 480분 후에도 25% 정도밖에 제거되지 않는었다.

이와는 달리 자외선살균램프(680 룩스, 수온 20℃를 그대로 유지)를 사용하여 10 $\mu$ g/l 농도가 되도록 Geosmin을 TiO<sub>2</sub> 현탁액에 넣고 빛을 조사한 경우, TiO<sub>2</sub> 50ppm일 때 60분 경과 후 87.6%, 360분 후 98.9%, 420분 후 완전히 제거되었다. 자외선살균램프만 사용한 경우에는 60분까지는 제거반응이 일어나지 않았으나 120분 후 35%, 240분 후 45%, 420분 후 60%, 540분 후 85%가 제거되었다. Fig. 6에서는 오존과 광분해를 비교하였는데 오존에 의한 geosmin 제거효율은 초기 20분까지 83%가 제거되어 TiO<sub>2</sub> 100ppm 첨가에 따른 산화효과보다 뛰어났으나 30분 후에는 이와 같은 현상이 역전되어 60분 후 95.7%, 300분 후 99.7%, 360분 후에 완전히 제거되었다.

TiO<sub>2</sub> 현탁액 대신에 Hallow bead와 pellet type에 TiO<sub>2</sub>를 고정화시킨 형태를 사용한 경우에는 geosmin 분해율이 매우 낮았다. 이는 현탁질 상태에 비해 상대적으로 TiO<sub>2</sub> 농도가 낮기 때문으로 생각되며, 고정화시킨 박막의 TiO<sub>2</sub>의 전자·정공 생성수율을 증가시킬 수 있는 개선한 형태의 광촉매를 적용하는 것이 앞으로 해결해야할 과제라고 생각된다.

또한, Fig 5와 Fig. 6에서 동일한 자외선살균램프와 TiO<sub>2</sub>

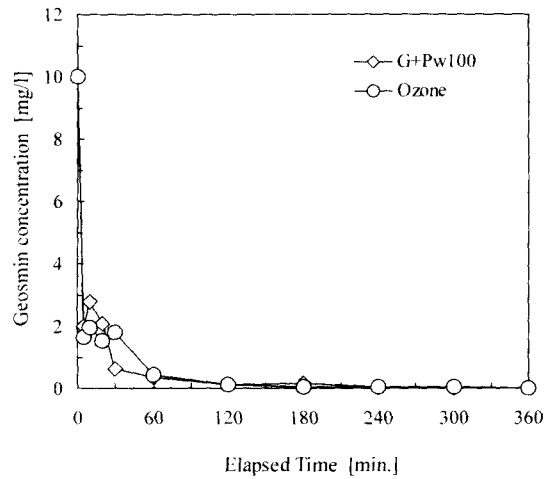


Fig. 6. The rate of reduced Geosmin concentration by oxidation and photo irradiation.

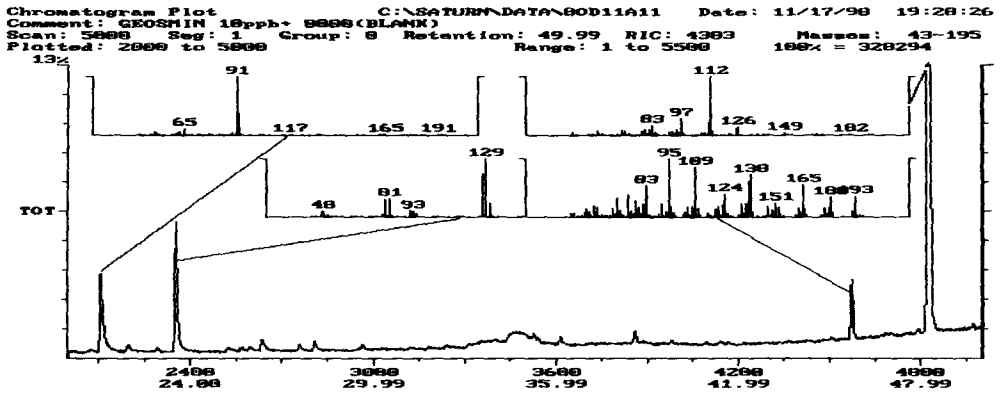
분말을 각각 50ppm과 100ppm으로 하였을시 TiO<sub>2</sub> 분말 첨가량이 많을수록 geosmin 산화효과가 우수한 것을 알 수 있다.

#### 오존에 의한 부산물

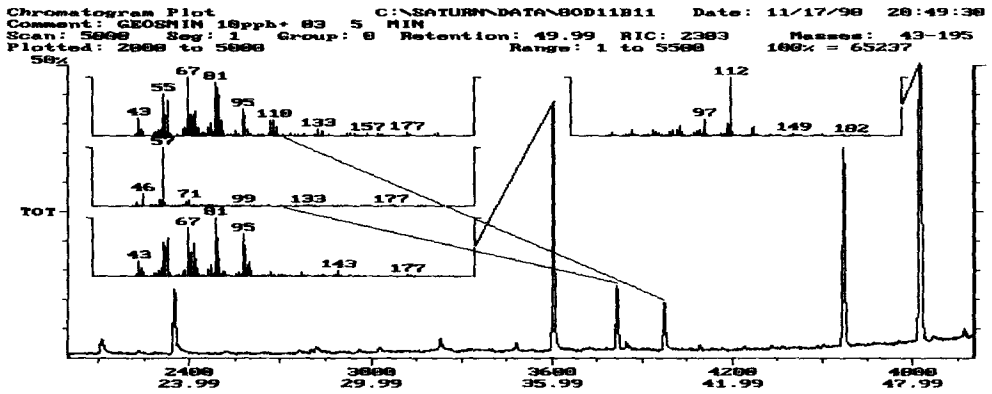
오존 접촉시간에 따른 total ion chromatogram(TIC)의 변화과정을 Fig. 7에 나타내었다. Blank에는 증류수에 geosmin만 투여하였으며, 그 이외에는 오존접촉시간 5, 30, 120, 240, 400분 경과하는 동안 오존부산물들의 생성·소멸을 나타내었다.

오존은 직접반응과 ·OH radical에 의한 간접적인 두 가지 방식으로 유기물산화에 관여하게 되며, 직접반응에 의해 생성된 것으로 판단되는 알데히드류 3종과 알코올류 3종 등의 생성이 두드러지게 나타나고 있음을 확인할 수 있다.

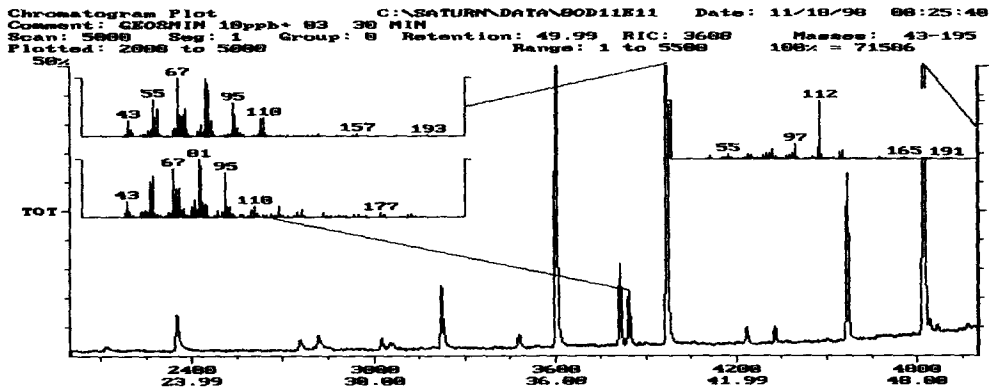
이것은 geosmin 뿐만 아니라 수중에 공존하고 있는 여러 가지 유기물들이 오존에 산화되어 생성되는 중간부산물로서 ·OH radical에 의한 간접반응 보다는 오존 자체의 산화력에 의한 직접반응이 관여되었음을 간접 확인시켜 주는 것으로 생각된다. 오존 접촉시간별 수질을 채취하여 질량분석기와 퍼지트랩 장치를 사용하여 분석한 결과에 나타난 부산물의 종류는 Table 3에 나타내었다.



(Blank)

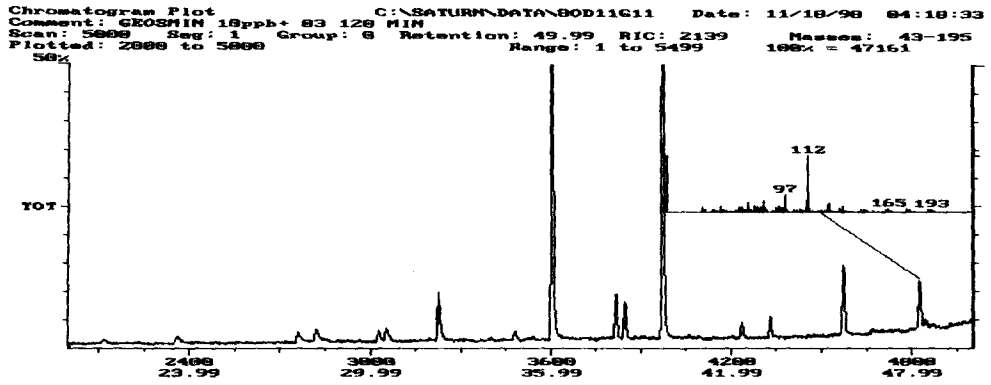


(5min.)

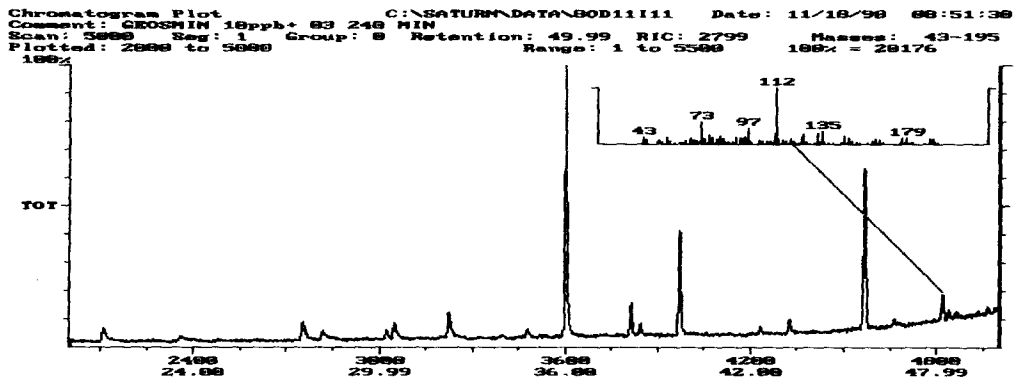


(30min.)

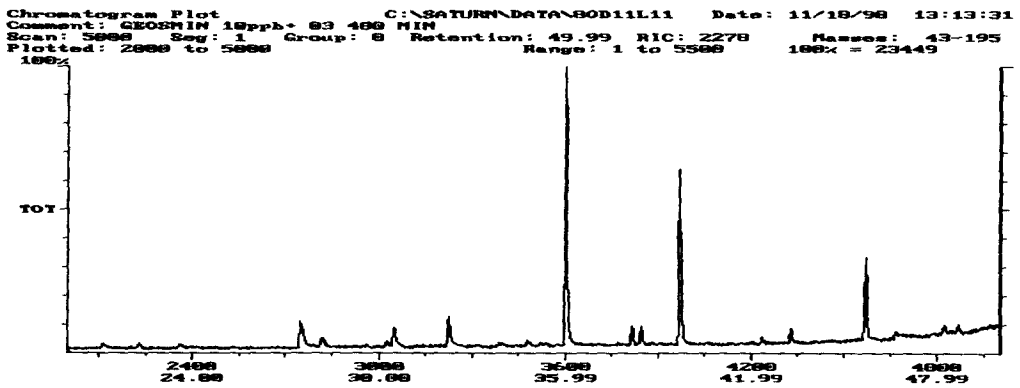
오존과 광촉매를 이용한 조류 부산물중 Geosmin 제거에 관한 연구



(120min.)



(240min.)



(400min.)

Fig. 7. Variation of total ion chromatogram(TIC) with ozone contact time.

Table 3. Compounds name of by-products by ozonation in aqueous

Compounds name	Structure	CAS# & M.W.	Toxicity Data
3-Heptanone	<chem>CCCC(=O)CC</chem>	106-35-4 114	-
Heptanal	<chem>CCCCCC=O</chem>	111-71-7 114	LD <sub>50</sub> Orally in rats : 1.67g/kg
6-Hepten-1-ol, 3-methyl	<chem>CC(C)C=CCCCO</chem>	4048-32-2 128	-
2-Dodecenal	<chem>CCCCCCCC=CCCC=O</chem>	4826-62-4 182	-
1,14-Tetra decane-diol	<chem>CCCCCCCC(O)CCCC(O)CCCC</chem>	19812-64-7 230	-
1-Hexene-3-ol	<chem>CCCC(O)C=C</chem>	4798-44-1 100	-

광분해에 의한 부산물

광분해 및 촉매반응에 의한 부산물 생성여부를 확인하기 위하여 이전의 오존접촉시간과 동일한 조건으로 실험을 행하였다. 그러나, 오존접촉시간과는 달리 Fig. 8에 나타난 바와같이 광조사시간 120분 후에 1, 14-tetradecanediol이 극미량 생성된 것 외에는 광반응에 의한 부산물이 확인되지 않아 오존을 투여한 경우와 대비가 됨을 알 수 있다. 이같은 이유는 TiO<sub>2</sub>의 표면에서 발생하는 전자·정공으로 생성된 강력한 ·OH radical에 의해 geosmin과 수중에 공존하고 있는 여러 가지 유기물들이 중간분해단계를 거치지 않고 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 무기화로 진행되기 때문

에 부산물이 거의 생성되지 않는 것으로 생각되었다.

TiO<sub>2</sub> 분말에 의한 Geosmin 흡착량

TiO<sub>2</sub> 분말에 의한 Geosmin의 물리적 흡착량을 조사하기 위하여 광반응 시간별 (5분, 30분, 60분, 480분)로 시료를 채취하여 GF/C filter로 여과한 후 filter에 남은 TiO<sub>2</sub> 분말을 50mL의 증류수로 3회 세척한 후 세척액을 퍼지트랩장치를 이용하여 잔류농도를 확인하였는데 TiO<sub>2</sub> 표면 세척액에서는 5분동안 빛을 조사하였을 때 geosmin이 trace로 잔류하고 있으나 나머지 경우에는 검출되지 않았다. 이와 병행하여 GF/C filter에 남은 TiO<sub>2</sub> 분말을 geo-

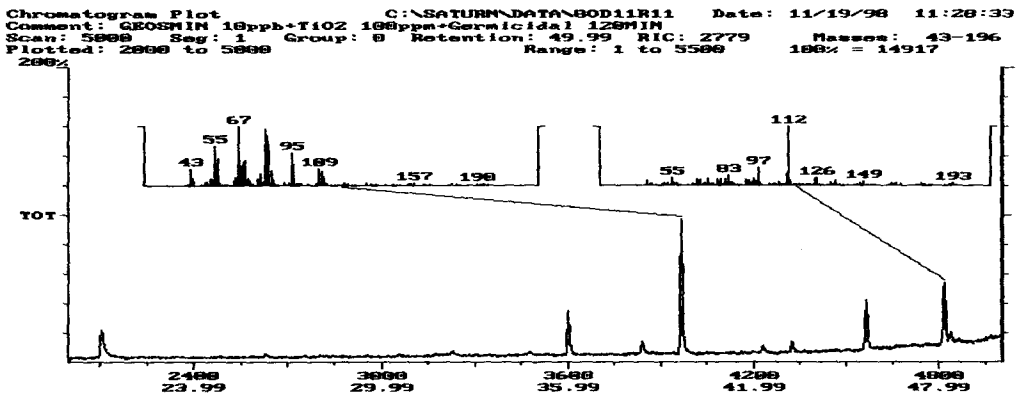


Fig. 8. Variation of total ion chromatogram(TIC) in photocatalysis time(120min.).



smin의 회수율이 가장 높은 유기용제인 MTBE로 추출한 후 무수황산나트륨으로 수분을 제거하고 농축하여 질량분석기로 확인한 결과 geosmin이 모두 검출되지 않아 TiO<sub>2</sub> 표면에서의 geosmin의 물리적 흡착능은 일어나지 않는 것으로 평가되었다.

## 요 약

오존과 TiO<sub>2</sub> 광촉매에 의한 geosmin의 제거 특성에 대하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 오존처리시 pH 변화는 초기 pH 7.02에서 480분 후에는 pH 2.8까지 지속적으로 저하되었고, 자외선살균램프를 사용한 경우에는 초기 pH 7.02에서 광조사 60분 후 pH 7.5까지 빠르게 변화하였다. 할로겐 램프를 광원으로 사용한 경우에 pH 변화가 가장 느리게 나타났다.

Geosmin 분해율을 비교해 보면 할로겐램프(50W) < 자외선살균램프(10W) < 자외선살균램프 + TiO<sub>2</sub> 현탁액(농도 50 ppm) < 오존(잔류농도 0.7ppm) ≤ 자외선살균램프 + TiO<sub>2</sub> 현탁액(농도 100ppm)의 순으로 나타났다. TiO<sub>2</sub> 현탁액 대신에 Hollow bead와 pellet type에 TiO<sub>2</sub>를 고정화시킨 형태를 사용한 경우에는 geosmin 분해율이 매우 낮았다. 이는 현탁질 상태에 비해 상대적으로 TiO<sub>2</sub> 농도가 낮기 때문으로, 고정화시킨 막막의 TiO<sub>2</sub>의 전자·정공 생성수율을 증가시킬수 있는 효율적 형태로의 개발이 앞으로 해결해야 할 과제라고 생각된다. 부산물 생성여부를 확인한 결과 오존을 처리한 경우에는 3-heptanone 등 3가지의 알데히드류와 heptanal 등 3가지의 알코올류가 부산물로 생성되었으나, 광촉매반응에 의해서는 1, 14-tetradecanediol의 부산물만이 극미량 생성되어 광촉매 산화반응은 중간분해단계를 거치지 않고 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 무기화가 이루어져 산화효율이 오존보다 높은 것을 알 수 있었다.

## 참 고 문 헌

1. Ashok Vapma, P. E and G. Rip. 1978. Biological activated carbon and its use in treating drinking water.
2. Brian R. 1997. Photocatalytic treatment of humic substance in drinking water. *Wat. Res.* **31**(5), 1223-1226.
3. Doris V. Sweet. 1988. Registry of Toxic Effects of Chemical Substances.
4. Hwang, Gap-Soo and Jae-Chul, Chang. 1999. The removal of THMs by GAC from chlorine-treated purified water and its characteristics. *Kor. J. Hlth. Soc.* **25**(2), 31-38.
5. Kang, Joon-Wun, Hoon-Soo, Park and Kwang-Ho, Choei. 1995. Photocatalytic degradation of organic pollutants over a TiO<sub>2</sub> semiconductor. *J. KSEE* **17**(3), 283-294.
6. Kim, Young-Hee. 1998. Photodegradation effect of several photocatalysts and inorganic anions in the photodegradation of TCE. *Chinju National University. Environmental Problems Research Institute* **1**, 140-150.
7. Kim, Young-Ung. 1997. Removal efficiency of adsorption and water treatment process to odor compounds (IBMP, IPMP). *The Report of Water Quality Research Institute of Pusan* **3**.
8. Kormann, C. D. W. Bahnmann, and M. R. Hofmann. 1991. Photolysis of Chloroform and Other Organic Molecules in Aqueous TiO<sub>2</sub> Suspensions. *Environ. Sci. Technol.* **25**(3), 494-500.
9. Kim, Hyun-Yong and Il-Hyoung, Cho. 1999. A study on the factors of the photocatalytic degradation of humic acid using TiO<sub>2</sub>. *Kor. J. Hlth. Soc.* **25**(2), 26-30.
10. Lee, Chun-Sik. 1998. A study on removal characteristics of benzene by photodegradation. *Chinju National University. Environmental Problems Research Institute* **1**, 117-129.
11. Ryn, Dong-Choon and Sang-Goo, Kim. 1998. Water treatment characteristics by granulated complex molecular sieve(zeocarbon). *The Report of Water Quality Research Institute of Pusan* **3**, 16-39.
12. Tadashi Mastsunaga and Mina Okochi. 1995. TiO<sub>2</sub>-mediated photochemical disinfection of Escherichia coli using optical fibers. *Environ. Sci. Technol.* **29**(2), 501-505.
13. The merck Index. 1996. Twelfth Edition.