

Ozone에 의한 유류오염토양 복원 연구 (Ⅱ): 토양 컬럼상에서의 오존 산화

최희철 · 유도윤* · 임형남** · 김광수***

광주과학기술원 환경공학과

*에코솔루션

**현대정공기술연구소 플랜트 · 환경연구부

***한국건설기술연구원 수자원 · 환경연구부

(2000년 4월 22일 접수, 2000년 8월 8일 채택)

Ozone-Enhanced Remediation of Diesel-Contaminated Soil (Ⅱ): A Column Study

Heechul Choi · Do-Yun Yu* · Hyung-Nam Lim** · Kwang-Soo Kim***

Department of Environmental Science & Engineering, Kwangju Institute of Science & Technology

**Echosolution Co.*

***Department of Plant and Environment Research, R & D Center, Hyundai Precision & Ind. Co., Ltd.*

****Department of Water Resources and Env. Engineering, Korea Institute of Construction Technology*

ABSTRACT

Column experiments were conducted by using soil columns, to investigate feasibility and efficiency of *in-situ* ozone enhanced remediation for diesel-contaminated soil. The injection of gaseous ozone into soil column revealed the enhanced decomposition of ozone due to the catalytic reaction between ozone and metal (e.g., Fe, Mn etc.) oxides as evidenced by as much as 25 times shorter half-life of ozone in a sand packed column than in a glass beads packed column. Substantial retardation in the transport of and the consumption of ozone were observed in the diesel contaminated field soil and sand packed columns. After 16 hrs ozonation, 80% of the initial mass of diesel (as diesel range organic) concentration of $800 \pm 50 \text{mg/kg}$, was removed under the conditions of the flow rate of 50mL/min and $6 \text{mg-O}_3/\text{min}$. Whereas, less than 30% of diesel was removed in the case of air injection. Analysis of the residual TPH (total petroleum hydrocarbon) and selected 8 aliphatics of diesel compounds in the inlet and the outlet of the column confirmed that diesel nonselectively reacted with ozone and then shifted to lower carbon numbered molecules. Water content also was found to be an important parameter in employing ozone to the hydrocarbon-contaminated soil.

Key Words : Decomposition of Ozone, Catalytic Reaction, Transport of Ozone, DRO, TPH

요약문

유류화합물(디젤)로 오염된 불포화층 토양에 대한 현장오존복원공정의 기초연구로, 토양조건에 따른 오존의 이동과 분해, 디젤과의 반응경향을 조사하였다. 건조상태에서 유기물을 제거한 모래와 glass beads 충전컬럼에서 기상 오존의 분해를 조사한 결과 일차반응으로 가정시 반응 속도상수값(k)이 각각 $9.9 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ 와 $4.3 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ 로 나타나 모래의 경우 철(Fe), 망간(Mn) 성분 등의 촉매작용으로 25배 가량 반감기가 짧은 것을 확인할 수 있었다. 디젤로 오염시킨 현장 토양과 모래를 컬럼에 충전하여 동일조건하에서 오존주입시 토양입자의 크기와 유·무기물의 함량 차에 의한 오존이동상에 지체효과 및 소모량의 차이를 관찰하였고, 50mL/min의 유속에서 공기만을 주입시 DRO(diesel range organic) 기준 초기 디젤총량($800 \pm 50 \text{mg/kg}$)의 30%가 제거된데 비해 오존을 6mg/min으로 16시간 주입한 결과 각각 80% 이상이 제거되었다. 오존주입시간에 따라 컬럼의 유출·입부에 잔류하는 TPH(total petroleum hydrocarbon)와 DRO 중 aliphatic계열 8개 물질들의 농도를 비교/분석한 결과, 낮은 탄소수 물질들로의 전환과정을 거쳐 유체의 흐름에 따라 컬럼 밖으로 이동됨을 확인하였고, 토양내 수분함량은 오염 토양복원에 오존을 적용시 중요한 인자임을 확인하였다.

주제어 : 오존분해, 촉매반응, 오존이동, DRO, TPH

1. 서론

정제공장과 유류저장고에서의 유류누출사고와 오염물 무단방출, 오염된 공단부지 등으로 인한 토양 및 지하수 오염사례의 증가로 인하여 신속하고 효과적인 복원대책이 요구되고 있다. Pump & treat 법이나 SVE(soil vapor extraction) 또는 계면활성제(surfactant)를 이용한 토양세척법 등은 오염매체 내에서 분리해낸 오염물을 제거해야 하는 2차적인 공정을 필요로 하며 생물학적 복원의 경우 공정이 까다롭고 복원에 소요되는 시간이 상대적으로 긴 단점이 있다.¹⁻⁵⁾ 이에 비해 화학적 산화공정 중 기상의 오존을 오염된 불포화대(vadose zone)에 주입하는 현장오존복원공정(in-situ ozone enhanced remediation process)의 경우 2차 처리에 따른 비용부담이 없고, 단기간에 복원이 가능하며 유류내 존재하는 PAHs(polycyclic aromatic hydrocarbons)등과 같은 비휘발성이고 난분해성이며 인체에 유해한 물질들을 효과적으로 분해할 수 있다.⁶⁻⁸⁾ 현장오존복원공정은 기존 SVE에 공기대신 오존을 주입하는 형태로 오존 자체의 강력한 산화력($E^{\circ} =$

2.07 V)뿐만 아니라 오존의 분해경로를 통해 모든 유기물과 높은 반응성을 갖는 OH-라디칼(hydroxyl radical: $\cdot\text{OH}$, $E^{\circ} = 3.06 \text{ V}$) 등의 생성을 통한 간접적인 경로로 유기물의 분해를 기대할 수 있다.^{9,10)} 오존과 오염물과의 반응을 위해서는 먼저 오염지점까지 산화제가 용이하게 이동할 수 있어야 하는데 이러한 오존의 이동에는 토양내 수분함량과 유기물과 무기물이 큰 영향을 미친다. 유·무기물들은 오존과 반응하여 오존소모량을 증가시키기도 하고 철(Fe), 망간(Mn) 등의 금속성분과 Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) 등의 경우와 같이 오존분해상에 촉매역할을 통하여 $\cdot\text{OH}$ 등의 반응성이 높은 중간체들의 생성으로 오염물 제거상에 상승효과를 유발할 수도 있다.¹¹⁻¹⁵⁾

본 연구에서는 토양입자의 크기, 토양내 유·무기물의 함량, 그리고 함수율에 의한 오존의 소모정도와 이동상 특성을 알아보았고 가솔린(gasoline)에 비해 휘발성이 낮은 디젤(diesel)을 대상으로 하여 오존처리시의 분해양상과 제거정도를 토양충진컬럼을 이용한 실험을 통해서 살펴보았다.

2. 실험방법

2.1. 실험재료 및 시약

디젤은 L사의 시제품이 사용되었다. 오존분해 실험에 사용된 모래(주문진사)는 대상물질의 흡착에 있어서 일정한 표면적을 가질 수 있도록 체망(seive)을 통하여 직경 400~600 μ m의 것을 사용하였고 유기물의 영향을 배제하기 위하여 탈이온수(R > 18.0M Ω /cm, Barnstead system)로 세척 후 500 $^{\circ}$ C에서 24시간 가열하여 유기물을 없앤 후 사용하였다. 주문진 표준사와 유사한 조성(SiO₂)에 동일한 표면적(직경 400~600 μ m 범위)을 가지고 있는 glass beads(GB)를 구입하여 모래의 경우와 동일한 방법으로 세척 후 건조하여 사용하였다.¹⁶⁾ 현장 토양으로는 경기지역의 토양(화강풍화토)이 사용되었다. 사용된 토양의 특성은 Table 1에, 오존분해에 있어서 촉매역할을 하는 것으로 예상되는 금속산화물들의 함량을 알고자 수행한 X선 형광분석(X-ray fluorescence: XRF analysis) 결과는 Table 2에 나타내었다. 디젤의 경우는 그 자체가 액상이므로 용매없이 토양에 바로 spiking하여 mixing 후 컬럼에 주입한 후 실험을 수행하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

오존 자가분해 속도 측정에는 2.5L 내부용적에 pyrex 재질의 원통형 컬럼이 사용되었고, 오존분해나 디젤제거실험시에는 내부용적이 56.5 \pm 2mL인 pyrex와 teflon 재질의 컬럼을 여러 개 준비하여 해당 반응시간이 경과후에는 시료를 채취한 뒤 다른

Table 2. Result of X-ray fluorescence (XRF) analysis of sand (Jumunjin, Korea) and soil (Kyunggi, Korea)

Contents	Analysis Data (%-wt)	
	Jumunjin Sand	Soil
SiO ₂	90.41	66.25
Al ₂ O ₃	5.48	15.26
Fe ₂ O ₃ ^a	0.12	6.96
TiO ₂	0.02	0.97
MnO	< 74ppm	0.08
CaO	0.07	0.47
MgO	< 85ppm	1.90
K ₂ O	3.45	2.76
Na ₂ O	0.36	0.19
P ₂ O ₅	0.01	0.09
L.O.I. ^b	0.09	5.03
Total	100	99.95

^a Fe₂O₃: Total of Fe, ^b L.O.I. : Loss on Ignition

것으로 교체해 가는 cyclic batch reactor system으로 실험을 수행하였다. 토양시료를 컬럼에 충전함에 있어서 5개층으로 분할하여 충전하며, 매층마다 진동(tapping)에 의해 압밀하는 방식으로 충전하여 1.35~1.5g/cm³의 현장밀도를 갖도록 하였다. 컬럼내 잔류하는 오존은 진공펌프로 pore volume의 수 배를 KI(potassium iodide)용액에 포집하여 습식으로 분석하였고, 오존은 산소(99.9%)를 이용하여 오존발생기(국내 챔프사 또는 PCI, model GL-1)에서 발생시킨 후 Fig. 1에 도시한 바와 같이 일련의 토양컬럼을 교체할 수 있도록 하여 각각 해당 반응시간만큼 오존을 접촉시킨 후 잔류물을 분석하였다. 오존주입량은 발생기의 출력전압을 변화시켜가면서 발생시킨 오존을 KI(potassium iodide) 방법

Table 1. Characteristics of sand (Jumunjin, Korea) and soil (Kyunggi, Korea)

Soil Property	Test Method	Soil	Jumunjin Sand
Organic Matter Content (%)	Miller et al., 1992	4.37	0.12
Porosity (%)	Miller et al., 1992	45.6	40.8
Bulk Density (g/cm ³)	KSF 2308	1.34	1.48
Specific Weight	ASTM D2216-92	2.66	2.5
Water Content (%)	ASTM D422-63, D421-85	8.39	6.3
Particle Size (mm)	Standard Method 209 D	Silty Sand [*]	0.6~0.8

* Coarse sand(4.75~0.25mm) = 50%, fine sand(0.25~0.05mm) = 25%, silt(0.05~0.005mm) = 21%, clay(< 0.005mm) = 4%

Fig. 1. Experimental set-up.

으로 보정한 Anseros[®] 오존모니터(ozomat series) 또는 UV-spectrophotometer로 모니터링하는 상태에서 flow meter 또는 MFC(mass flow controller, Rich Field Inc.)을 이용하여 유속 50mL/min (ozone & oxygen mixture)로 일정하게 주입될 수 있도록 하였다. 주입 후 반응조를 거쳐 KI 용액에 포집된 오존량을 측정하여 최종적인 오존주입량(ozone dosage)을 산정하였다. 실험장치에 사용된 모든 유체배관 및 밸브(Swagelok[®]), 연결부위는 Teflon[®], glass 또는 stainless steel 재질을 사용하여 흡착 및 부식의 영향을 배제할 수 있도록 하였고, 모든 실험은 25±2°C 항온상태에서 수행되었다.

2.3. 분석방법

토양에서의 디젤의 추출은 EPA의 초음파추출법(sonication method)을 목적에 알맞게 변형하여 이용하였다. Methylene chloride 또는 acetone을 추출용매로 하였고 *o*-terphenyl을 내부표준물질(internal standard)로 사용하였다. 이러한 추출법을 적용시 디젤의 회수율은 83±3%로 조사되었다. 디젤의 분석은 Varian사의 GC-FID (Model No. 3400)를 이용하였다. Capillary 컬럼을 이용하였고 정량분석을 위해 디젤분석중 검출되는 TPH(total petroleum hydrocarbons)의 모든 피크를 합산한 수치와 정확도를 높이기 위해 DRO(diesel range organics)중 탄소수가 10부터 24개까지의 alkane류중 짝수 탄소수를 갖는 dodecane(C₁₀)부터 tetradecane(C₂₄)까지 8개 alkane류의 피크넓이만 합산한 수치를 이용하였다. 탄소수가 10개(C₁₀: dode-

cane)부터 24개(C₂₄:tetradecane)까지의 alkane류 중에서 짝수개의 탄소수를 갖는 8개 DRO(diesel range organics)의 검출량에 대한 합산값으로 나타냈는데 이는 단일탄소 결합으로 이루어진 alkane류는 디젤내에서 약 65~85%를 차지하는 주요 물질군이고 오존과의 반응성은 디젤내 다른 종류의 물질들에 비해 상대적으로 낮아서 전체적인 디젤구성물질들의 제거경향을 대표할 수 있기 때문이다. 실험에 앞서 사용된 디젤(시제품) 중의 선정된 DRO는 supelco사의 표준용액(standard)을 이용하여 확인 및 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 토양컬럼에서의 오존자가분해

토양내의 금속산화물에 의한 오존분해경향을 조사하기 위해서 모래(주문진사)와 모래와 조성(SiO₂)은 비슷하나 무기물을 함유하고 있지 않은 glass beads(GB)을 매질로 사용하였다. 사용된 주문진사는 철(Fe)과 망간(Mn) 등을 각각 0.12%-wt와 74ppm 가량 함유하고 있으며 유기물의 영향을 배제하기 위하여 탈이온수로 수회 세척후 550°C에서 24시간 가열하여 유기물(0.12%-wt)을 없앤 후 사용하였다. Pyrex 재질에 2.5L의 내부용적을 갖는 컬럼에 동일한 조건으로 토양매질을 충전후 오존가스를 주입하고 컬럼의 입구와 출구를 막은 후 해당 시간별로 잔류하는 오존을 KI 용액으로 포집하여 잔류오존을 산출하였다. Fig. 2는 토양컬럼내 오존자가분해 속도를 나타내고 있다. 모래와 GB로 충전된 컬럼에서의 오존의 분해는 일차반응으로 가정시 높은 상관관계($r^2 \geq 95$)를 보였고 반응속도상수(k)는 각각 $4.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ and $9.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 로 모래의 경우 GB와 비교해 25배 정도 반감기가 빠른 것으로 나타났다. 이는 사용된 모래와 GB의 직경은 0.4~0.6mm로 상호 유사하나 모래의 경우 표면특성으로 인해 반응 표면적이 약 30% 정도 넓은 것을 감안하더라도 큰 수치인데 이는 GB에 비해 모래의 경우 Table 2에 나타낸 바와 같이 철(Fe)과 망간(Mn) 등의 금속산화물이 오존분해상에 촉매작용으로 인

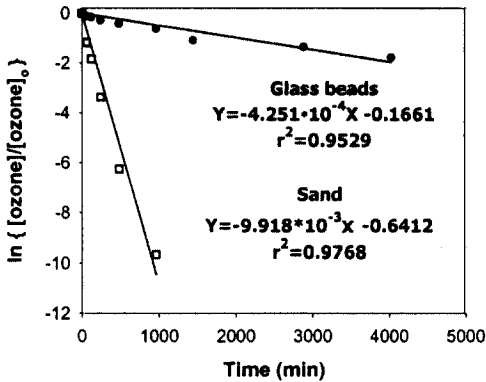


Fig. 2. Decomposition of ozone in soil column.

한 것으로 사료된다. 기존의 연구에 의하면 자연상의 모래와 토양내 함유되어 있는 금속산화물 등이 오존분해상에 촉매역할을 할 수 있음이 입증된 바 있다.¹³⁻¹⁵⁾

3.2. 토양컬럼에서의 디젤오존산화

토양의 특성에 따른 디젤의 오존산화경향을 살펴 보기 위해서 현장토양(경기지역)과 모래(주문진사)를 대상으로 실험을 수행하였다. 초기 디젤농도는 $800 \pm 50 \text{ mg/kg}$, 함수율은 8.4%-wt였고 오존은 50mL/min의 유속에서 6mg/min으로 주입하였다. 각각 디젤로 오염된 모래와 실토양으로 충전된 컬럼에서 오존의 파과(breakthrough)를 측정할 결과 모래의 경우 1시간 정도 경과 후 파과된 반면 실토양의 경우 8시간 이후 파과점이 관찰되었다. 파과점 이후 모래의 경우 컬럼출구에서의 오존농도가 점차 증가하여 14시간 경과시에는 주입농도의 50% 가량이 배출되었고 실토양의 경우는 25% 가량이 배출됨이 관찰되었다. 이와 같이 모래와 비교하여 실토양에서 오존의 소모가 많고 이동이 지체되는 이유는 Table 1과 2에 나타낸 바와 같이 실토양이 모래에 비해 오존을 소모하거나 분해를 촉진하는 유·무기물 함량이 높고 입자가 작으므로 반응표면적이 넓은데 그 원인이 있는 것으로 사료된다.

Fig. 3. 4는 오존주입시간에 따라 컬럼 유입부와 유출부에서 채취된 현장토양과 모래에 잔류하는 DRO의 농도를 시간에 따라 나타내고 있다. 컬럼 유입부에서 dodecane(C_{10})의 경우 오존 주입 시작 후

Fig. 3. (a) Residual of DRO profile in inlet, (b) Residual of DRO profile in outlet. Flow rate was 50mL/min, conc. of ozone was 119mg/L, initial conc. of diesel was $800 \pm 50 \text{ mg/kg}$ -sand (as DRO), organic matter content was 0.12(%), and moisture content was 6.3%-wt at 25°C.

2시간 이내에 90% 이상이 휘발 및 산화에 의하여 제거되는 반면 컬럼의 유출부에서 모래의 경우 초기에는 오히려 초기량의 약 24% 가량 증가추세를 보인다 2시간을 기점으로 초기량의 60% 미만으로 급속하게 감소하였다. 이는 C_{10} 보다 분자량이 큰 DRO들이 오존에 의하여 산화되어 적은 탄소수의 물질로 분해되고 또는 이것들이 유체의 흐름으로 인하여 컬럼 유출부로 이동한 것으로 보인다. 현장토양에서도 C_{10} 의 경우 이와 경향은 비슷하나 오존주입 시작 후 25% 가량 증가하다 1시간 이후 모래에서와는 달리 감소하는 속도가 느렸는데 이는 실토양의 입자가 작으므로 인해 C_{10} 의 이동이 지체된 것

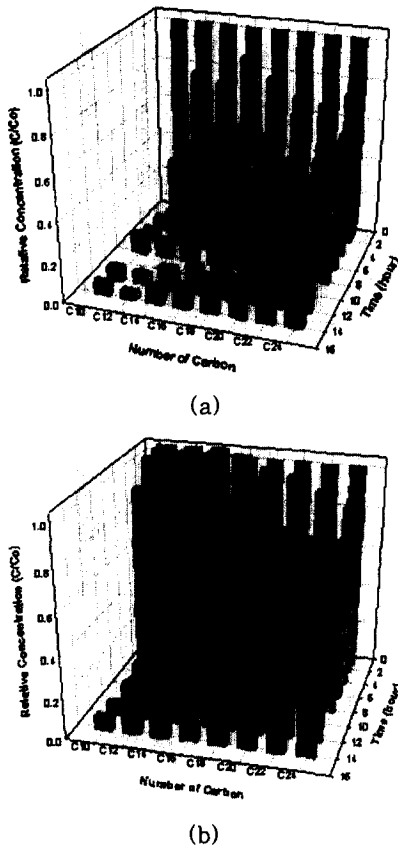


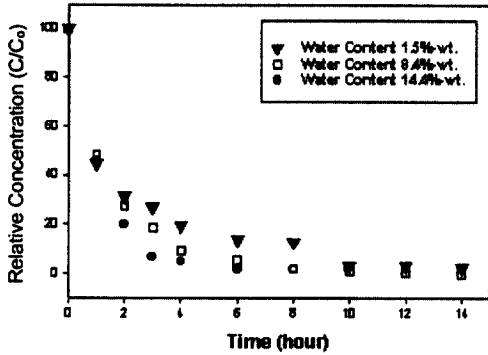
Fig 4. (a) Residual of DRO profile in inlet, (b) Residual of DRO profile in outlet. Flow rate was 50mL/min, conc. of ozone was 119mg/L, initial conc. of diesel was 800±50mg/kg-soil (as DRO), organic matter content was 4.37(%) and moisture content was 8.4%-wt at 25°C.

로 보인다. 이의 컬럼 유입부의 C₁₂~C₂₄ 범위의 DRO들은 고르게 제거되는 경향을 보였고 1시간 반응 후 모래의 경우가 초기량의 40% 이상, 실토양의 경우 17% 이상으로 모래의 경우 제거속도가 상대적으로 빨랐다. 이들 물질중 모래의 경우 C₁₂~C₁₈, 실토양의 경우 C₁₂~C₁₆ 범위의 물질들이 유출부에서 2시간 전후로 다소 증가하는 경향이 보이다가 C₁₀의 경향과 비슷하게 실토양컬럼의 유출부에서 모래의 경우에 비해 상대적으로 느리게 제거됨이 관찰되었다. 총 14시간 오존처리 후 반응초기와 전체적인 제거상의 경향이 상이한 것으로 나타났음에도 불구하고 유출부와 유입부의 전체 DRO의 제거량의 평균

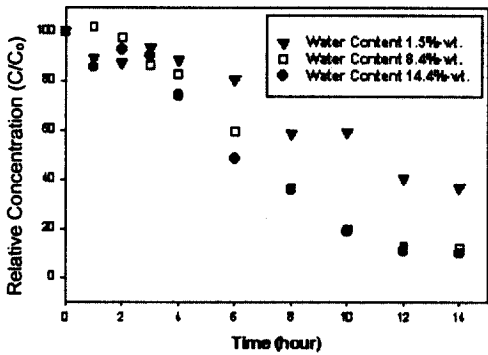
값은 모래와 실토양의 경우 각각 83.0%와 78.7%로 산출되었다(16시간 기준 각각 80% 이상). 동일 조건에서 공기만을 주입시 실토양의 경우 유출·입부의 평균값이 약 30% 미만으로 나타나 나머지 분을 만큼은 오존산화에 의한 영향임을 알 수 있었다. GC-분석시 나타나는 TPH(total petroleum hydrocarbons) peak들의 총합의 경우도 DRO와 유사한 제거효율을 보였다(결과는 나타내지 않음). Alkane류와 오존의 반응부산물로는 alcohols, aldehydes, ketons, carboxylic acids류 등으로 보고된 바 있는데 DRO가 제거됨에 따라서 TPH량도 동시에 감소함은 오존에 의해 완전히 산화된 물질들 이외에도 반응부산물들이 컬럼에 잔류하지 않고 밖으로 배출되었음을 의미한다고 볼 수 있다.

3.3. 토양내 수분의 영향

토양내 수분함량의 영향을 알아보기 위하여 수분함량을 1.5, 8.4, 14.4%-wt로 변화시켜가며 실험을 수행하였다. 초기 디젤농도는 DRO를 기준으로 1432±50mg DRO/kg-soil이었고, 유량은 50mL/min, 오존농도는 119mg/L(±5%)인 조건하에서 실험을 수행하였다. Fig. 5에서 보듯이, 수분함량 변화에 따라 유입부 및 유출부에서 매우 다른 양상을 나타내고 있는데, 유입부는 수분함량이 증가함에 따라 DRO 제거속도가 다소 감소하는 경향을 보이지만 총 14시간 오존주입시(총오존주입량은 약 5,000mg), 세 경우 모두 96~99% 정도의 제거율을 보였다. 그러나 유출부의 경우 수분함량이 1.5%인 경우 60%의 제거율을 보이는데 비해 8.4%의 조건에서는 85% 정도의 상대적으로 높은 제거속도를 나타냈다. 이는 오존 BTC에서도 알 수 있듯이(Fig. 6) 8.4% 이상의 조건에서는 오존의 이동이 용이하여 후반부까지 오존이 잘 전달되는데 원인이 있는 것으로 사료된다. 이는 수분함량이 높은 경우 유효공극을 줄이고, 토양유기물(SOM)과 무기물과 오존의 반응을 통한 오존이 소모되는 기회를 줄여 오존소모가 줄어들고 컬럼 후반부까지 전달되어 상대적으로 디젤과 반응기회가 증가한데 있다고 사료된다.



(a) Inlet



(b) Outlet

Fig. 5. Removal of diesel (DRO) in natural soil packed column under the various water contents 1.5%, 8.4% and 14.4%. Flow rate was 50mL/min, conc. of ozone was 119mg/L, initial conc. of diesel was $1,432 \pm 50$ mg/kg-soil(as DRO), and organic matter content was 4.37% at 25°C.

4. 결 론

- 1) 모래에 포함되어 있는 무기물이 오존분해를 촉진하여 유기물을 없앤 모래(주문진사)에서의 오존반감기가 이와 비슷한 조성과 입자크기에 무기물을 함유하지 않은 glass beads(GB)에 비해 일차반응속도상수값(k)이 각각 $9.9 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ 와 $4.3 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ 로 25배 가량 빨랐다.
- 2) 토양매질의 입자가 작고 유·무기물의 함량이 많을수록 오존이동상에 지체효과 및 소모량 증가가 관찰되었고, 50mL/min의 유속에서 오

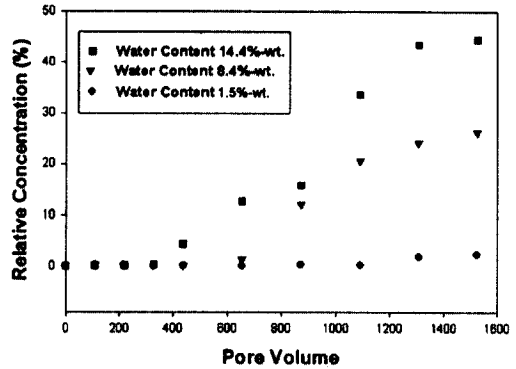


Fig. 6. Breakthrough curves (BTCs) of ozone under various conditions of water contents: Flow rate was 50mL/min, conc. of ozone was 119mg/L, initial conc. of diesel was $1,432 \pm 50$ mg/kg-soil(as DRO), and organic matter content was 4.37% at 25°C.

존을 6mg/min으로 16시간 주입한 결과 각각 초기 DRO(diesel range organics) 중 8개 alkane류의 초기총량(800 ± 50 mg/kg)의 80% 이상이 제거되었다. 오존주입에 따라 DRO 물질들이 비선택적으로 반응하는 것과 탄소수가 높은 DRO에서 낮은 탄소수로의 전환이 관찰되었다.

- 3) 토양컬럼내 수분함량을 1.5, 8.4, 14.4%-wt로 변화시켰을 때 오존 유입지점에서는 총오존 주입량이 약 5,000mg일 때 97% 이상의 제거율을 나타내었으나, 유출지점에서는 수분함량 8.4% 이상범위에서 제거효율이 상승하였는데 이는 수분으로 인해 오존과 토양내 유·무기물과의 반응에 의한 오존소모가 줄어들어 컬럼 후반부까지 오존의 전달율이 증가한데 따른 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 건교부/한국건설기술연구원 건설기술 연구개발사업과 한국과학재단 목적기초연구 지원금에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Calabrese, E. J. and Kostecki, P. T., Hydrocarbon Contaminated Soils, Volume I, Lewis Publishers(1991).
2. 건설기술연구원, 탄화수소화합물로 오염된 지반환경기술 개발연구(1997).
3. EPA, Field Application of In-Situ Remediation Technologies: Chemical Oxidation, 542-R-98-008, September(1998).
4. EPA, Tech Trends, EPA 542-N-99-003, May, Issue, No. 33(1999).
5. Lin, S. and Gurol, M. D., "Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: Kinetics, mechanism, and implications," *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1417~1423(1998).
6. Masten, S. J. and Davies, S. R., "Efficacy of in-situ ozonation for the remediation of PAH contaminated soils," *J. Contam. Hydrology*, **28**, 327~335(1997).
7. Masten, S. J., "Use of in-situ ozonation for the removal of VOCs and PAHs from unsaturated soils," in *Proceedings of the symposium on soil venting*, Houston, Texas, pp. 29~53(1991).
8. Hsu, I-Yuan, The Use of Gaseous Ozone to Remediate the Contaminants in the Unsaturated Soils, Ph. D. thesis, Michigan State Univ.(1995).
9. Glaze, W. H. and Kang, J. W., "Advanced oxidation processes for treating ground-water contaminated with TCE and PCE: Laboratory studies," *Journal of AWWA*, May, Vol. 57~63(1988).
10. Staehelin, J. and Hoigne, J., "Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions," *Environ. Sci. & Technol.*, **19**(12), 1206~1213(1985).
11. Vel Leithner, N. Karpel, "Effect of catalysts during ozonation of salicylic acid, peptides and humic substances in aqueous solution," *Ozone Sci. & Eng.*, **21**, 261~276(1999).
12. Gracia, R., "Study of the catalytic ozonation of humic substances in water and their ozonation by-products," *Ozone Sci. & Eng.*, **18**, 195~208(1998).
13. Ouederni, A. A., Ratel, R. S. and Mora, J. C., "New catalyst for residual ozone destruction in gaseous effluent," in *Proceedings of the 10th Ozone World Congress*, Monaco, March(1991).
14. Limvorapituk, Q., Reactivity of ozone in porous media: ozone decomposition, Ph. D. thesis, Asian Institute of Technology, Bangkok, Thailand(1991).
15. Li, W. and Oyama, S. T., "Mechanism of ozone decomposition on a manganese oxide catalyst. 2. Steady-state and transient kinetic studies," *Journal of the American Chemistry Society*, **120**(35), 9047~9052 (1998).
16. 건설기술연구원, 오존과 bioslurry를 이용한 유기화합물 오염토양/지하수 통합 복원기술 개발, pp. 23~24(1999).