大韓環境工學會誌 · 논문
J. of KSEE Vol. 22, No. 5, pp. 869~877, 2000.
Journal of Korean Society of Environmental Engineers

Ozone에 의한 PAHs 오염토양 복원 연구(Ⅰ): 토양슬러리상 오존 산화

임형남 · 김지연 · 최희철

광주과학기술원 환경공학과

(1999년 12월 16일 접수, 2000년 2월 25일 채택)

Ozone Oxidation of PAHs in the Presence of Soil (Ⅰ): Ozonation of Soil Slurry Phase

Hyung-Nam Lim · Ji-Yeon Kim · Heechul Choi

Dept. of Environmental Science & Engineering, Kwangju Institute of Science & Technology

ABSTRACT

A mechanism of ozonation of simulated soil slurry contaminated by phenanthrene and benzo[a]pyrene has been studied under various conditions. The effects of soil media(BS, S, GB), radical scavenger, ozone input ratio(0.17~0.73mg/min), bicarbonate ion, and humic acid were investigated. BS showed the highest removal efficiency in media tested. The generation of OH-radical via the catalytic decomposition of ozone on active sites of the natural sand was confirmed by OH-radical scavenger experiments. The enhanced removal efficiency by OH-radical was indirectly quantified to be about 22%. As initial concentration of humic acid(as sodium salt) was increased, pseudo first-order rate constant (k_o) of phenanthrene was decreased from $1.37 \times 10^{-2}s^{-1}$ to $0.53 \times 10^{-2}s^{-1}$. The amount of ozone required to oxidize 80% of the initial mass of phenanthrene(10mg/kg) and benzo[a]pyrene(10mg/kg) was 67.2mg/kg-soil and 48.0mg/kg-soil, respectively.

Key Words : Ozone, OH-radical, PAHs, Soil Media, Radical Scavenger

요 약 문

Phenanthrene과 benzo[a]pyrene으로 오염된 토양을 슬러리상에서 오존처리시 반응메커니즘을 조사하였다. 토양내 오존주입시 OH-radical의 생성과 반응에 있어서 유 · 무기물의 영향을 알아보기 위하여 단순화된 토양매질로써 baked sand(BS), sand(S), glass beads(GB)를 택하여 실험한 결과 제거속도가 BS > S > GB 순으로 나타났다. Radical scavenger 실험을 통하여 OH-radical의 발생경향을 살펴보았는데, BS의 경우 OH-radical의 생성으로 오존과의 직접반응과 더불어 제거효율이 22% 상승됨을 알 수 있었다. Humic acid의 초기농도를 0~5 ppm으로 증가시킴에 따라 반응속도상수(psuedo first-order rate constant: k_o)가 1.37 × $10^{-2}s^{-1}$에서 0.53 × $10^{-2}s^{-1}$으로 감소하였으며, S매질상에서 PAHs의 초기농도 10mg-PAHs/kg-soil의 80%를 제거하는데 소모되는 오존 주입량은 phenanthrene의 경우 67.2mg-O_3/kg-soil였고, benzo[a]pyrene의 경우 48.0mg-O_3/kg-soil로 산정되었다.

주제어 : 오존, OH-radical, PAHs, 토양매질, Radical Scavenger

1. 서 론

유류오염토양 및 지하수 복원공정으로 현장복원기술(*in situ* remediation technology)이 경제성과 효율성의 측면에서 효과적이며 이 중 soil vapor extraction(SVE)과 bio-venting 등의 처리기술은 토양입자(soil grain)에 흡착되어 있는 휘발성 유기화합물 등에는 제거효과가 뛰어나지만 비휘발성(semi- or non-volatile)이고 생물학적으로 난분해성(non biodegradable)인 polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs)의 제거에 한계가 있는 것으로 알려져 있다.[1] 이에 대한 대안으로 오존(ozone, E^o = 2.07V), 과산화수소(hydrogen peroxide, E^o = 1.78V) 등과 같은 산화제를 이용한 현장복원기술이 제안되어 연구되고 있다.[2~7] 특히, 오존과 과산화수소는 고급산화법(Advanced Oxidation Technology: AOT) 등의 여러 연구에서 알려진 바와 같이 토양내에서 간극수(discrete water)와 철 · 망간 산화물 등의 금속산화물과의 반응으로 비선택적이고 보다 높은 산화력을 가지고 있는 OH-라디칼(hydroxyl radical: •OH, E^o = 3.06 V)을 생성할 수 있다.[3~5,8~13] 과산화수소를 토양복원에 응용한 Fenton-like oxidation은 과산화수소가 처리하고자 하는 대상물질 이외에도 토양에 존재하는 유 · 무기물과의 반응으로 인한 효율저감과 과산화수소 전달상의 문제점이 제기되었고,[3,4] 현장오존복원기술(*in situ* ozone enhanced remediation process: *in situ* OERP)의 경우 토양내에서의 오존반응메커니즘과 라디칼(radical)의 생성경로 및 반응경로 등에 대한 이해가 부족한 실정이다.[6,7]

본 연구에서는 현장오존복원기술의 기초 연구로 PAHs 중 phenanthrene과 benzo[a]pyrene을 대상물질로 하여 슬러리상에서 1) 토양매질(soil media)의 종류와 오존주입비(ozone input ratio)에 따른 대상물질별 제거경향, 2) radical scavenger를 이용한 OH-라디칼의 생성정도 파악 및 3) humic substance와 bicarbonate ion의 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험재료 및 시약

Phenanthrene(Wako, 99.9%), methylene chloride(Fisher, HPLC grade), *tert*-butyl alcohol (Junsei, 99.9%), humic acid(Acros, sodium salt, 50~60%), benzo[a]pyrene(Acros, > 95%) 등이 사용되었다. 토양매질(soil media)은 대상물질의 흡착에 있어서 일정한 표면적을 가질 수 있도록 체망(seive)을 통하여 직경 355~500μm의 주문

Table 1. Characteristics of Jumunjin sand

Soil Property	Value
Porosity	0.41
Bulk Density (g/cm^3)	1.48
Specific Weight	2.5
Water Content (%)	6.3
Particle Size (μm)	355~500
Organic Matter Content (%)	0.12

진 표준사를 선별후 사용하였다. 유기물의 영향을 살펴보기 위하여 Sand(S)와 500℃에서 24시간 baking하여 유기물을 없앤 Baked Sand(BS)로 구분하였고 무기물의 영향을 알아보기 위하여 주문진 표준사와 유사한 크기인 400~600μm 범위의 glass beads(GB)를 구입하여 초순수 여과수(R>18.0MΩ/cm, Barnstead system)로 세척 후 105℃에서 24시간 건조하여 사용하였다. 주문진 표준사의 특성은 Table 1에, 오존분해에 있어서 촉매역할을 하는 것으로 예상되는 무기화합물들의 함량을 알고자 수행한 X선 형광분석(X-ray fluorescence: XRF analysis) 결과는 Table 2에 나타내었다. PAHs 의 spiking은 균일한 상태로 오염된 토양매질(BS, S, GB)을 얻기 위하여 media의 pore volume 정도의 methylene chloride에 용매가 휘발 후 원하는 농도 범위(mg of PAHs/ kg of soil media)가 되도록 대상물질(model compounds)을 용해시킨 후 상온에서 48시간 동안 휘발 및 aging을 하는 과정을 거친 후 사용하였고, 물과 토양매질의 부피비가 5 : 1인 슬러리형태로 실험을 수행하였다.

2.2. 실험장치

슬러리 실험상에서 발생하는 sampling상의 오차와 반응 후 잔류물 분포의 비균질성으로 인한 분석 오차를 줄이고 kinetic연구를 수행하기 위하여 모든 실험 당 15~20개의 50mL KIMAX® tube에 5g의 토양매질(BS, S, GB)을 상기 spiking 방법으로 초기농도가 10mg/kg 정도가 되도록 오염시킨 후 초순수 여과수(R>18.0Ω/cm : Barnsted system) 25mL를 넣어 실험을 수행하였다. 오존은 산소(99.9%)를 이용하여 오존발생기(PCI, model GL-1)에서 발생시킨 후 Fig. 1에 도시한 바와 같이

Table 2. Results of X-ray fluorescence(XRF) analysis of Jumunjin sand

Contents	Analysis Data (%-wt)	Contents	Analysis Data (%-wt)
SiO_2	90.41	MgO	< 85 ppm
Al_2O_3	5.48	K_2O	3.45
Fe_2O_3[a]	0.12	Na_2O	0.36
TiO_2	0.02	P_2O_5	0.01
MnO_2	< 74 ppm	L.O.I[b]	0.09
CaO	0.07	Total	100

[a] Total Fe, [b] Loss on ignition

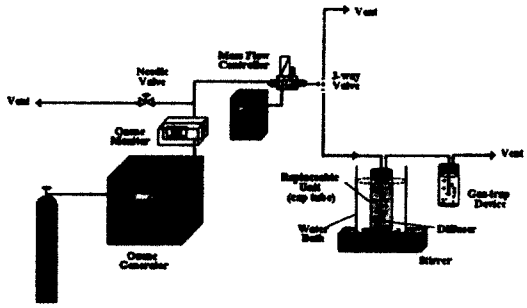


Fig. 1. Schematic diagram of replaceable soil slurry reactor.

KIMAX® tube를 교체할 수 있도록 하여 각각 해당 반응시간만큼 오존을 접촉시킨 후 2N $Na_2S_2O_3$ 1mL를 이용하여 일정 시간간격으로 반응을 종결(quenching)시켰다. 오존주입량은 발생기의 출력전압을 변화시켜가면서 발생시킨 오존을 KI(potassium iodide) 방법으로 보정한 Anseros® 오존측정기(ozomat GM series)로 모니터링하는 상태에서 mass flow controller(MFC, Rich Field Inc.)을 이용하여 유속 50mL/min(ozone & oxygen mixture)로 일정하게 주입될 수 있도록 하였다. 주입 후 반응조를 거쳐 KI solution trap장치에 포집된 오존량을 측정하여 최종적인 오존주입량(ozone dosage) 및 전달효율(trnsfer efficiency)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℃ 항온상태에서 수행되었다.

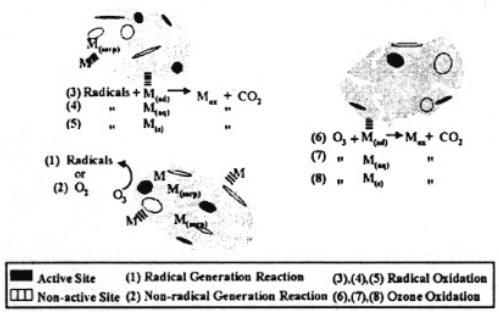


Fig. 2. Proposed mechanism of catalytic ozone reaction with organics in subsurface.

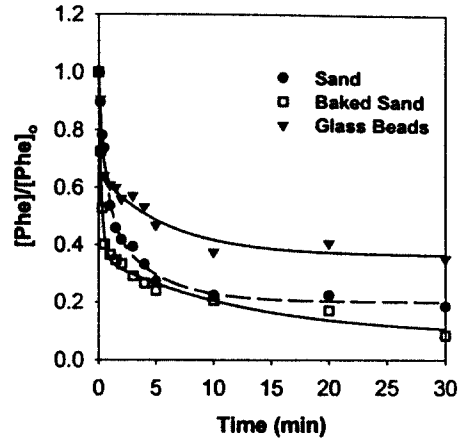
2.3. 분석방법

토양에서의 PAHs의 추출은 EPA의 초음파추출법(sonication method)을 목적에 알맞게 변형하여 이용하였다. Methylene chloride와 acetone을 추출용매로 하여 각 시간별로 오존처리 후 tube에서 별도의 분기없이 용매의 비를 1 : 1로(media mass 기준)하였고 vortex mixer shaking을 거쳐 1시간 동안 초음파추출을 하였다. Autosampler(WATERS™ 717)와 UV-흡광 분석기(Absorbance detector, Youngin, Inc.) 등으로 구성되어진 WATERS™ HPLC system을 이용하여 정량분석을 수행하였다. 분석조건으로는 Nova-Pak C18 (3.9 × 150mm, WATERS™) 컬럼이 사용되었고, column box의 온도는 40℃, water : acetonitril(65 : 35)의 isocratic mixture를 eluent로 하였으며 flow rate는 1.0mL/min, detector absorbance는 254nm였다. 이러한 분석방법을 통하여 확인된 PAHs의 회수율(recovery ratio)은 75±5%였다.

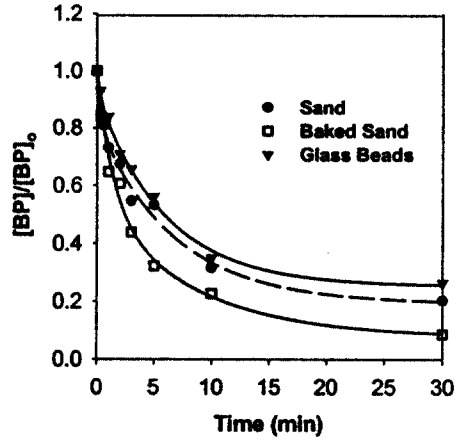
3. 결과 및 고찰

3.1. 토양매질의 영향

토양매질(BS, S, GB) 별로 실험한 결과 phenanthrene과 benzo[a]pyrene의 제거속도는 동일조건에서 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 BS(Baked Sand) > S(Sand) > GB(Glass Beads)의 순서였다.



(a)



(b)

Fig. 3. Effects of simulated soil media on the removal of phenanthrene (a) and benzo[a]pyrene, (b) by ozonation. Ozone dosage was 5.0×10^{-4} mmol/min, initial PAHs concentration was 10mg/kg at 25℃.

Phenanthrene의 경우 BS를 media로 하여 실험한 결과 5.0×10^{-4}mmol/min으로 오존 주입시 초기량의 60%가 반응시작 1분 이내에 제거되었고 총 30분 반응 후 90% 이상의 제거율을 보인 반면에 GB media의 경우 반응시작 1분후 25%의 제거율과 총 65%의 제거율을 나타냈다.

배기오존처리에서 사용되는 충진물(촉매)효율에 대한 기존의 연구[14,15]에서 밝혀진 바에 의하면 모래의 경우도 Al_2O_3, Fe_2O_3와 MnO_2 등이 모래의 주성분인 SiO_2와 결합한 형태인 실리카-알루미나(SiO_2 ·

Al_2O_3) 등으로 인하여 오존분해에 있어서 촉매활성을 띄고 있는데, BS와 S media의 경우 이와 유사한 반응경로를 통하여 생성된 OH-radical이 PAHs의 분해속도를 증가시켰다고 예상되어 radical scavenger를 통한 실험을 수행하였다(Fig. 4). Fig. 2에 제시한 바와 같은 경로를 통하여 단순히 오존이 소모되는지 아니면 OH- radical을 생성하는지의 여부는 현재 여러 무기물을 대상으로 연구되고 있으며 여러 이론(異論)이 있는 실정이다. 본 연구에서는 Table 2에 나타낸 XRF 분석결과에서 알 수 있듯이 무기물을 일정량 포함하고 있는 단순화된 토양으로써의 BS, S media와 무기물의 영향을 배제할 수 있는 GB media와의 비교를 통하여 토양내 오존을 주입시 OH-radical의 생성 및 토양내 오염물(PAHs) 제거상의 역할을 파악하는데 목적을 두었으며 각각의 무기물에 대한 세부 실험은 하지 않았다. Fig. 3(a)에 나타난 바와 같이 BS와 S media의 차이는 주문진 표준사의 토양유기물(Soil organic matter)이 0.12%(by weight, Table 1)이었음을 고려할 때 S media의 경우 오존 및 OH-radical을 소모하는 물질이 baking을 통해 유기물을 없앤 BS media에 비해 상대적으로 많은 관계로 반응속도가 느렸으리라고 사료된다.

3.2. Radical Scavenger(*tert*-butyl Alcohol)의 영향

BS, S의 경우 sand의 오존분해상의 활성점(active site)으로 인하여 OH-radical 생성량 및 생성속도가 증가했으리라는 가정하에, OH-radical 생성여부 및 생성정도를 간접적으로 측정하기 위하여 radical scavenger로 *tert*-butyl alcohol ($k_{M,\cdot OH} = 5.9\times10^8\ M^{-1}S^{-1}$, $k_{M,O3} = 0.003M^{-1}S^{-1}$)을 이용한 실험을 수행하였다. Phenanthrene을 대상물질로 BS media에서 실험을 수행하였고, *tert*-butyl alcohol과 phenanthrene의 초기량은 각각 21×10^{-2}mmol, 28×10^{-5}mmol에서 ozone dosage는 5.0×10^{-4} mmol/min (25ml 액상기준으로 0.96mg min^{-1} L^{-1})으로 하였다. 총 반응시간인 30분 동안 주입된 오존량은 15.0×10^{-3}mmol으로, *tert*-butyl alcohol 초기량은 OH-radical의 quenching에 충분한 양이었다고 판단된다. Fig. 4에 도시한 바와 같이 GB media에서의 phenanthrene 제거경향과 Baked sand에서 *tert*-butyl alcohol의 존재시의 제거경향이 비슷함을 알 수 있는데, 이 결과를 통하여 3.1에 언급한 BS, S media와 GB media에서 phenanthrene 제거상의 차이가 오존이외의 부수적인 산화제에 의한 효과 즉, OH-radical 등의 영향임을 알 수 있었다. Baked sand에서 radical scavenger의 유무에 따른 제거 추세선의 차이를 통해 OH-radical이 phenanthrene의 제거에 22% 정도 상승효과를 가져왔다는 것을 간접적으로 정량할 수 있었다.

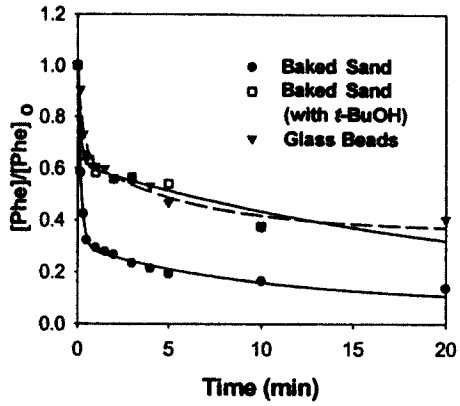
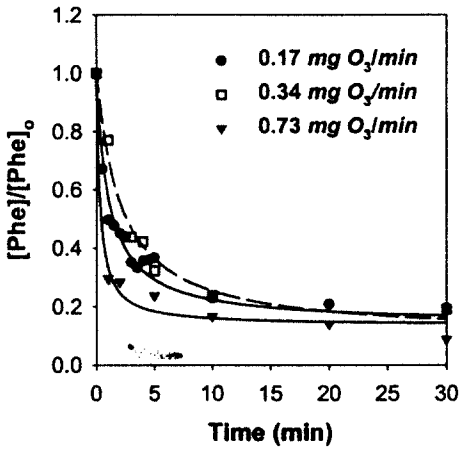


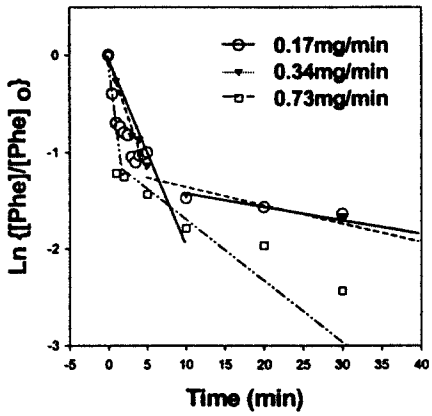
Fig. 4. Effects of radical scavenger(*tert*-butyl alcohol) at a BS media. Ozone dosage was 5.0×10^{-4}mmol/ min, initial radical scavenger concentration was 21×10^{-2}mmol,/25mL-water, initial PAHs concentration was 10 mg/kg at 25℃.

3.3. 오존주입비(Ozone Input Ratio)의 영향

Phenanthrene과 benzo[a]pyrene을 대상물질로 하여 S media에서 오존주입비를 0.17, 0.34, 0.73 mg/min으로 바꾸어 가며 제거경향을 살펴보았다. Fig. 5, 6(b)는 semi-log값을 plot한 결과로써 biphasic pseudo first-order로 나타낼 수 있었는데 이는 세부실험이 필요하겠으나 균질(homogeneous)한 액상에서의 반응과는 달리 대상물질이 토

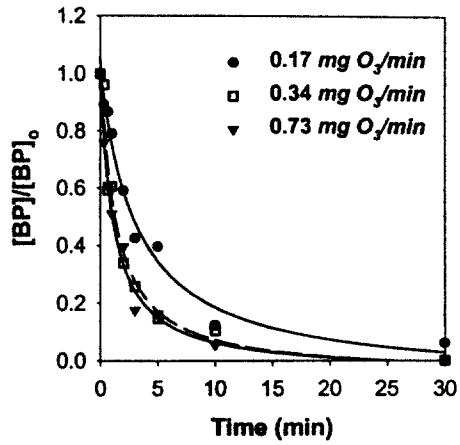


(a)

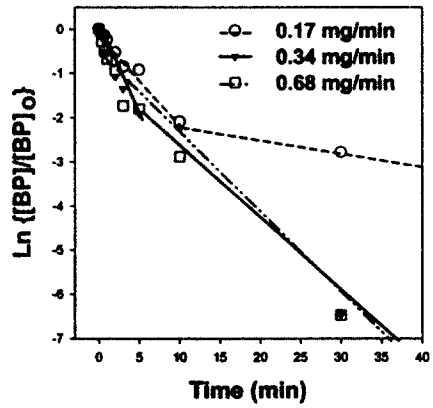


(b)

Fig. 5. Effects of ozone input ratio on the removal of phenanthrene at a sand media, a initial PAHs concentration of 10mg/kg,and at 25℃.



(a)



(b)

Fig. 6. Effects of ozone input ratio on the removal of benzo(a)pyrene at a sand media, initial PAHs concentration of 10mg/kg at 25℃.

양에 흡착(sorption)되어 있으므로, 오존 전달상에 차이가 있을 수 있고, 토양슬러리에서 오존주입시 OH-radical(생성물) 발생속도가 오존분해에 의존하고 오존(반응물)분해가 흡착과 피독(aging)의 관점에서 촉매이론을 따른다면 phase I에서 OH-radical의 생성이 집중적으로 이루어지는 것이 원인으로 사료된다.[11~13,16~18] 각각의 경우에 있어 k_o 값들은 Table 3에 나타내었는데, phenanthrene의 경우 오존주입비가 0.17과 0.34mg/min에서는 유사 1차 반응속도 상수(pesudo first-order rate constant: k_o)가 큰 차이가 없었고, 0.73mg/min에서 phase I, II에서 제거속도가 증가하는 경향을 보였다. Benzo(a)pyrene의 경우 전반적으로 phenanthrene의 경우와 유사하였으나 주입비가 0.34와 0.73mg/min의 경우 phase II에서 k_o가 높게 나타났다.

3.4. Bicarbonate와 Humic Substance의 영향

Bicarbonate 이온농도를 0, 0.07, 0.35mM로 바꾸어 가면서 실험을 수행하였다. pH 범위는 6.8~7.2였다. Fig. 7에 도시한 대로 0.07과 0.35mM에서는 반응속도에 거의 차이가 없는 것으로 나타났

Table 3. Pseudo first-order rate constants for biphasic linear regression

Phenanthrene(1.1×10^{-2}mM)	Phase I	Phase II	
Ozone Input Ratio(mg/min)	$k_o\times10^3 s^{-1}$	$k_o\times10^4 s^{-1}$	r^2
0.17[a]	3.8(10min)	3.0	0.95
0.34	3.5(5min)	2.7	0.83
0.73	20.0(1min)	6.5	0.96
Benzo[a]pyrene(0.79×10^{-2}mM)	Phase I	Phase II	
Ozone Input Ratio(mg/min)	$k_o\times10^3 s^{-1}$	$k_o\times10^4 s^{-1}$	r^2
0.17[a]	3.5(10min)	5.8	1(two points)
0.34	7.0(5min)	31.7	0.98
0.73	11.7(1min)	32.1	0.98

[a] Transfer Efficiency = 14.1%

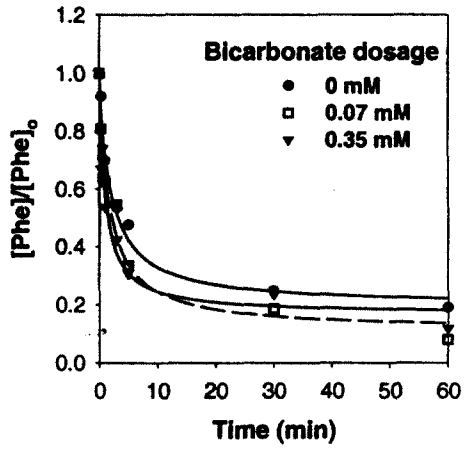


Fig. 7. Effects of bicarbonate ion on the removal of phenanthrene at a sand media. Ozone dosage was 5.0×10^{-4} mmol/min, initial concentration of PAHs was 10mg/kg at 25℃.

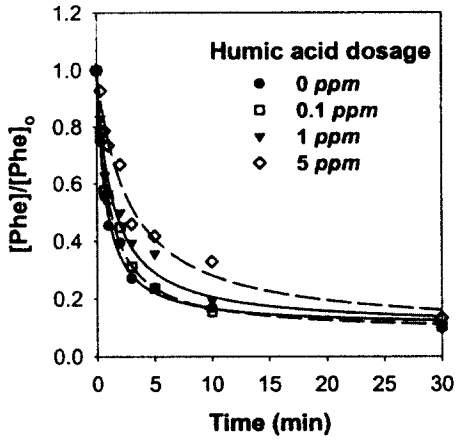
고, 전반적으로 bicarbonate 이온 존재시 반응속도가 다소 증가함을 나타냈는데 이 범위에서의 bicarbonate 이온은 radical scavenger로서의 역할이 미미하고 해당 반응시스템에서 promotor로 작용한 것으로 사료된다.

Humic acid(sodium salt)를 기준으로 0.1, 1, 5 ppm에서 실험을 한 결과 Fig. 8에 나타난 바와 같이 humic acid의 농도가 증가할수록 k_o가 감소하였고, 실험과정에서 오존처리특성 중 하나인 초기 갈색 수용액의 탈색효과를 관찰할 수 있었다. Fig. 8(b)는 초기 반응시작 후 1분까지의 결과를 semi-log로 plot한 결과로 pseudo first order로 가정시 humic acid의 농도가 0에서 5ppm으로 증가할 때 k_o가 $1.37\times10^{-2}s^{-1}$에서 $0.53\times10^{-2}s^{-1}$으로 감소되는 것으로 나타났다.

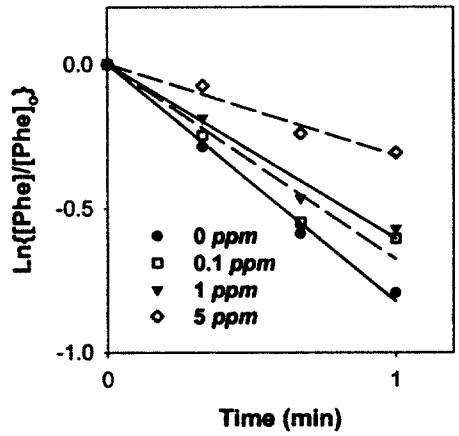
4. 결 론

현장 오존복원기술(*in situ* ozone enhanced remediation process: *in situ* OERP)의 적용에 앞서 PAHs로 오염된 토양을 슬러리상에서 오존처리한 연구의 결과로 얻어진 결론은 다음과 같다.

1) 토양슬러리상에서 토양매질(BS, S, GB) 별로 실험한 결과 phenanthrene과 benzo[a]-pyrene의 제거속도는 동일조건에서 BS > S > GB순이었다. 이는 sand (BS, S)에 함유된 금속산화물(e.g., FeOOH, MnO_2, TiO_2, α-Fe_2O_3, etc.)과 실리카-알루미나($SiO_2\cdot Al_2O_3$) 등으로 예상되는 일종의 활성점(active site)에서 오존이 분해되며 생성된 OH-radical의 영향임이 확인되었다. Phenanthrene을 대상물질로 하여 BS media, 오존주입량(ozone dosage) 5.0×10^{-4}mmol/min의 조건에서 초기량의 60%가 반응시작 1분 이내에, 총30분 반응 후 90% 이상의 제거율을 보였고 GB media의 경우 동일 조건에서 1분후 25%, 총 65%의 제거율을 나타냈다.
2) Radical scavenger 실험을 통하여 토양슬러리상에서 오존주입시 OH-radical 생성이 촉



(a)



(b)

Fig. 8. Effects of humic acid on the removal of phenanthrene at a sand media. Ozone dosage was 5.0×10^{-4}mmol/min, initial concentration of PAHs was 10mg/kg at 25℃.

진될 수 있음을 확인하였고, radical scavenger의 유무에 따른 PAHs(phenanthrene)의 제거경향의 차이를 통해 토양슬러리상에서 주어진 조건하에 오존주입시 발생된 OH-radical이 PAHs(phenanthrene)제거에 22% 정도 상승효과를 가져왔다는 것을 간접적으로 정량할 수 있었다.

3) Phenanthrene의 경우 오존주입비(ozone input ratio)가 0.17과 0.34mg/min에서는 k_o에 큰 차이가 없었고, 0.73mg/min에서는 phase I, II에서 k_o가 증가하는 경향을 보였다. Benzo[a]pyrene의 경우 전반적으로 phenanthrene의 경우와 유사하였으나 input ratio가 0.34와 0.73mg/min의 경우 phase II에서 k_o가 높게 나타났다.

4) 0.07~0.35mM 범위의 bicarbonate 이온 농도에서 bicarbonate가 없는 경우에 비해 제거속도가 다소 증가하였는데 이 농도범위에서는 bicarbonate가 radical scavenger보다는 promotor로 작용한 것으로 사료되며, 0~5ppm으로 humic acid의 초기농도가 증가할수록 phenanthrene의 경우 k_o가 $1.37\times10^{-2}s^{-1}$에서 $0.53\times10^{-2}s^{-1}$으로 감소되는 것으로 나타났다.

사 사

본 연구는 건교부/한국건설기술연구원 건설기술연구개발사업과 광주과학기술원 환경모니터링 신기술 연구센터를 통한 한국과학재단 우수연구센터 지원금에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Edward J. Calabrese and Paul T. Kostecki, Hydrocarbon Contaminated Soils, volume I, Lewis Publishers(1991).
2. 최희철, 지재성, 유도윤, 탄화수소화합물로 오염된 지반환경기술 개발연구, KICT(1997).
3. Prasad K. C. and Watts R. J., "Depth of Fenton-like oxidation in remediation of surface soil," *J. Envir. Eng.*, **123**(1), 11~17(1997).
4. Richard J. Watts and Samuel E. Dilly, "Evaluation of iron catalysts for the Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils," *J. Hazar. Mat.*, **51**, 209~224(1996).
5. Shu-sung Lin and Mirat D. Gurol, "Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: Kinetics, mechanism, and

implications," *Envir. Sci. Tech.*, **32**, 1417~1423(1998).

6. Susan J. Masten and Simon H. R. Davies, "Efficacy of in-situ ozonation for the remediation of PAH contaminated soils," *J. Contam. Hydrology*, **28**, 327~335(1997).
7. Susan J. Masten, "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. William H. Glaze and Joon-Wun Kang, "Advanced oxidation processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE: Laboratory studies," *Journal of AWWA*, May, 57~63(1988).
9. Glaze W. H., Kang J. W., and Chapin D. H., "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation," *Ozone Sci & Eng.*, **9**(4), 335~352(1987).
10. Johannes Staehelin and Jurg Hoigne, "Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions," *Envir. Sci. Tech.*, **19**(12), 1206~1213(1985).
11. N. Karpel Vel Leithner *et al.*, "Effect of catalysts during ozonation of salicylic acid, peptides and humic substances in aqueous solution," *Ozone Sci & Eng.*, **21**, 261~276(1999).
12. R. Sracia *et al.*, "Study of the catalytic ozonation of humic substances in water and their ozonation by-products," *Ozone Sci & Eng.*, **18**, 195~208(1998).
13. I-Yuan Hsu, The Use of Gaseous Ozone to Remediate the Contaminants in the Unsaturated Soils, Ph. D. thesis, Michigan State Univ.(1995).
14. Ouederni, A. A., Ratel, R. S., and J. C. Mora, "New catalyst for residual ozone destruction in gaseous effluent," in *Proceedings of the 10th Ozone World Congress*, Monaco, March(1991).
15. Qwanruedee Limvorapituk, Reactivity of ozone in porous media: ozone decomposition, Ph. D. thesis, Asian Institute of Technology, Bangkok, Thailand(1991).
16. Li, W. and S. T. Oyama, "Mechanism of ozone decomposition on a manganese oxide catalyst. 2. Steady-state and transient kinetic studies," *Journal of the American Chemistry Society*, **20**(35), 9047~9052(1998).
17. Imamura, S., M. Ikebata, T. Ito, and T. Ogita, "Decomposition of ozone on a silver catalyst," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **30**(1), 217~221(1991).
18. Hoon-Soo Park, Characterization Method of Drinking Raw Water Using Ozone Decomposition Rate for Ozonation Process, Ph. D. thesis, Yonsei Univ.(1999).