

정수장 색수의 처리기법에 관한 연구

박송인 · 이지현 · 이해훈 · 김환범 · 안길원 · 박귀임
김양기 · 배주순 · 문 희 · 박철웅 · 오은하 · 서윤규
전라남도보건환경연구원 수질분석과

A study on colored water treatment at purification plant

S. I. Park · J. H. Lee · H. H. Lee · H. B. Kim · G. W. Ahn · K. N. Park
Y. K. Kim · J. S. Bae · H. Mun · C. U. Park · E. H. Oh · Y. G. Seo
*Water Quality Analysis Division,
Jeollanam-do Institute of Health and Environment*

Abstract

There are many reservoirs used as the source of water supply and they show various specific characteristics in water quality depend seasonal. Especially, there were not a little variations of water quality in summer, as a natural consequence it follows that stratification occurred phenomenon and changed anaerobic condition in the bottom of reservoir, and then accumulated Fe and Mn substance in soil and sediment were desolved into water, it attributes to coloration.

G purification plant located in Y gun is very small plant in which coloration occurs by Fe and Mn in every summer. Using this plant as a model, the removal methods of Fe and Mn were studied. After prechlorination plus LAS coagulation, Fe, Mn, NH₃-N were decreased from 7.290 mg/l to 0.080 mg/l, from 0.480 mg/l to 0.075 mg/l, from 0.55 mg/l to 0.04 mg/l. But THM_s was increased from 0.050 mg/l to 0.044 mg/l.

It shows that the prechlorination plus LAS coagulation treatment process in purification plant is effective to remove Fe and Mn ion.

Key Word : coloration, Fe(iron), Mn(Manganese), coagulation.

I. 서 론

우리나라에서는 전국적으로 대부분의 정수장에서 호소수를 상수원으로 사용하고 있는데, 전남지방 81개 정수장에서 사용되고 있는 수원 호소수가 59개소(72.8%)로 가장 많으며 하천수가 16개소

(19.8%), 지하수는 6개소(7.4%)가 이용되고 있다¹⁾.

호소의 성층현상에 따른 철과 망간의 용출이 상수도에 미치는 영향에 대한 연구로는 정수장에서 공급되는 수질의 망간의 농도가 0.08~0.15 mg/l에서 색수를 유발한다는 강(1995)의 보고²⁾가 있고 저층의 무산소층내 철 0.35~8.70 mg/l, 망간이

1.24~2.60 mg/l로 높게 검출된다는 배(1996)의 보고³⁾가 있다. 정수장 계통의 배수구역 전반에 걸쳐 발생한 적수의 원인이 저지에서 용출된 망간이었다는 松本治彦 등(1993)의 보고⁴⁾도 있다.

본 연구의 배경이 된 Y군 G정수장의 경우에도 매년 여름철 수도꼭지에서 색도, 탁도의 증가가 발생한다. 여름철 정수장 완속여과지 상등수 및 완속여과지 여과사는 아주 붉은 황토색을 띠며, 여과후 배수지에서 소독을 하게 되면 각 가정에서 사용하는 급수에서 색을 띠어 불쾌감을 줄 뿐만 아니라 세탁물을 착색시키는 피해를 주고 있다. 본 연구에서는 여름철 G 정수장의 색도 및 탁도의 원인을 파악하기 위해 원수, 도수관수 그리고 처리공정별로 채수한 물속의 철, 망간, 알루미늄 그리고 암모니아성질소 이온의 농도를 측정하였고 착수정에 산화제로써 클로로칼키를 투입한 후 상술한 이온들의 각 공정별 제거효과를 조사하였다.

II. 재료 및 방법

1. 수원지 수질 환경조사

유입수가 수원의 수질에 미치는 영향을 파악하기 위해 Fig. 1에서와 같이 수원지로 유입되는 2개

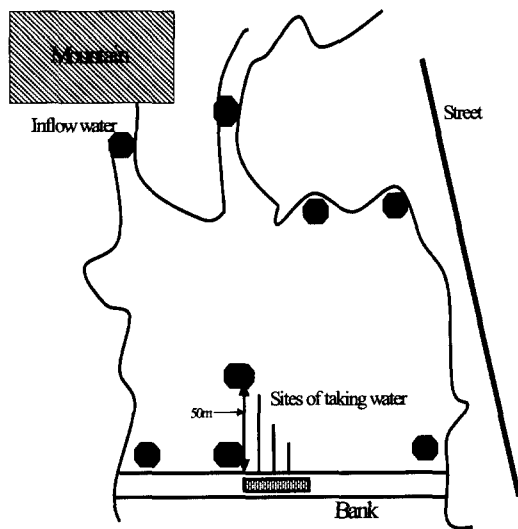


Fig. 1. Sampling sites of D reservoir.

지점 (S1, 2)에서 수질시료를 채취하였고, 수원지 주변 표층수의 균일도를 파악하기 위해 5개 지점 (S3~S7)에서 채수하였고, 수원지 내부 수질환경을 조사하기 위해 수원지 중앙부근(취수구 지점 부근)의 표층, 3, 5, 7, 9, 10, 11.5 m 수심별 7개 지점 (S8~14)에서 하이드로 채수기를 이용하여 채수하였다. 수원지 내부 수질환경의 변화를 알아보기 위해 1999년 7월 14일, 7월 23일, 7월 27일, 8월 17일까지 4회 채수하였다. 각 시료에 대해 pH, Temperature, DO는 현장에서 측정하고 Color, Turbidity, Fe, Mn, Al, NH₃-N, SO₄²⁻은 시료 운반 후 실험실에서 분석하였다.

2. 도수관내 수질조사

도수관로의 길이는 2.63 Km이고 재질은 주철관이었다. 시료채취는 농업용수 배출구와 제방으로부터 0.1, 1.2, 2.0 Km 3개지점(S15~18)에 위치한 이토구로부터 시료 채취하였다. 시험항목과 방법은 수원지 수질 조사와 동일하다.

3. 클로로칼키(Ca(OCl)₂) 처리 전·후 정수효율 파악

각 공정별 처리 효율을 파악하기 위해 착수정 (S19), Weir 유출수(S20), 배수지(S21), 수도꼭지 (S22)에서 시료를 채취하였다. 착수정에 클로로칼키를 약 10 mg/l 정도로 투입한 후 각 공정별로 시료를 채수하여 클로로칼키 처리 전·후에 대해 처리 효율을 파악했다.

4. Jar-Test

최적 응집조건을 찾기 위해 착수정에 도달하는 원수를 1 l씩 비이커에 취하여 Jar-Tester에 넣고 액체황산알루미늄(LAS)의 주입농도, 교반속도를 변화시키면서 Jar-Test를 실시하였다. 철, 망간의 제거효율 향상을 위해 정수장에서 사용중인 클로로칼키를 사용하여 전염소처리 전·후 Jar-Test를 실시하였다. 전염소처리를 하기위한 염소는 클로로

칼키를 사용했으며 실험전에 1000 mg/l로 조제하여 조제액을 일정 농도씩 증가 주입하였다. LAS 100배 희석 후 희석액을 일정 농도씩 증가 주입하였다. Jar-Test시 교반 및 정치조건은 급속교반 150 rpm/3min, 완속교반 35 rpm/10min, 정치 30 min였으며, 전염소처리시는 Fe, Mn의 산화를 위해 150 rpm/3min을 실시 후 Jar-Test를 실시하였다. 또한 전염소처리에 의한 총트리할로메탄 (THMs)의 생성능을 파악하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 수원지 주변 및 내부 수질환경조사

1.1. 수원지 유입수의 수질분석

D수원지 유입수 2지점(S1, S2)의 분석결과를 살펴보면 pH는 7.2~7.4, 용존산소는 7.8~8.4 mg/l로 상수원수 1급수 수준이었다.(1급수 pH 6.5~8.5, 용존산소 7.5 mg/l 이상) 그러나 색도는 14~15도, 탁도는 1.72~4.97 NTU로 수원지내 표층수의 색도 15도, 탁도 4.44 NTU와 비슷한 수준이었다. S1의 온도는 17.2°C였고 S2는 19.8°C였다. NH₃-N는 S1, S2 두 지점 모두 불검출이었고 SO₄²⁻은 4 mg/l였다. Al은 S1, S2 지점에서 각각 0.06 mg/l, 0.04 mg/l의 농도를 나타냈다. Fe는 각각 0.03 mg/l, 0.21 mg/l였고 Mn은 불검출, 0.036 mg/l였다. S2의 철이온의 농도는 색도를 유발할 수 있는 0.05 mg/l보다 훨씬 높은 값을 나타냈으며, 수원지에 대한 Fe, Mn의 유입부하는 S2가 더 큰 것으로 나타났다.

1.2. 수원지 주변 표층수의 수질분석

수원지 주변 5개 지점과 취수구 바로 윗 지점의 표층수의 각 항목별 수질분석 결과, 채수한 6개 지점의 수온은 모두 25~27°C로 여름철 표층수의 온도 상승현상을 관찰할 수 있었다. pH는 9.4~9.6이었다. DO는 9.9~12.1 mg/l로 포화농도 (25°C에서 8.14 mg/l, 26°C에서 7.99 mg/l, 27°C에서 7.87 mg/l)보다 높았다. Fe는 0.12~0.13 mg/l, Mn은 검출되지 않는 것으로 보아 S3~S8은 우천시 Fe의 부하가 상당히 있을 것으로 여겨진다.

1.3. 수원지 내부 수질분석

수원지 내부 수질의 변화를 알아보기 위해 4회 채수하여 분석한 결과는 Tab. 1에 나타났다. 수심별 수질분석 결과로부터 3m와 5m에서 pH, DO, NH₃-N, Fe, Mn의 평균값이 각각 9.0, 7.1, 8.5 mg/l와 2.2 mg/l, 불검출과 0.27 mg/l, 0.05 mg/l와 0.17 mg/l, 0.01 mg/l와 0.102 mg/l로 가장 좋은 수질을 나타냈다. 또한 취수구 주변 10m와 11.5m에서는 pH, DO, NH₃-N, Fe, Mn의 평균값이 각각 6.7과 6.6, 0.6 mg/l와 0.6 mg/l, 0.47 mg/l과 0.53 mg/l, 1.86 mg/l와 1.97 mg/l, 0.403 mg/l와 0.403 mg/l로 혐기성 상태이며, Fe, Mn등 중금속의 용출이 큰 상태로 나타났다.

2. 농업용수 이토구 및 도수관로 이토구 수질검사

수원지 댐 하부의 농업용수 이토구와 도수관내 3지점 이토구의 수질분석결과, DO는 0.5~0.2 mg/l로 수원지내 10~11.5 m와 비슷한 혐기성 상태였으며, 수온은 도수관 시작지점의 수온 18.1°C로부터 도수관 끝지점의 수온 20.0°C로 도수관을 통과하면서 1.9°C증가하였으며, NH₃-N는 0.61~0.60 mg/l 그리고 Mn은 0.437~0.327 mg/l로 DO와 같은 혐기성 상태였다. Fe의 경우는 수원지내 수심 10m, 11.5m에서 각각 1.86 mg/l, 1.97 mg/l의 농도가 도수관 끝지점에서 8.35 mg/l로 증가되어 관부식의 영향이 큰 것으로 나타났다.

3. Jar-Test - LAS 응집 실험

LAS만을 사용한 Jar-Test에서 LAS 주입농도는 20, 25, 30, 35, 40, 45 mg/l로 증가시키면서 실시하였고 그 분석결과는 Tab. 3과 같다. LAS주입농도 35 mg/l, 40 mg/l에서 탁도의 제거율이 좋았으며, 육안관찰시 이 주입농도의 상등액이 투명하였다. 보다 정밀한 비이커 상등부 수질 분석결과에서 LAS 주입농도 35 mg/l가 가장 좋게 나타났다. 그러나 이 경우 원수 중 Fe는 7.290 mg/l에서 0.277 mg/l로 처리 효율이 좋았으나 원수에서 각각 0.55

Tab. 1. The Water Qualities of reservoir D depending on Depth.

(Date : 1999. 7. 11~8. 18)

Sites	Items No.	pH	Temp. (°C)	DO (mg/l)	Color (Degree)	Turbidity (NTU)	NH ₃ -N (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Fe (mg/l)	Mn (mg/l)	Al (mg/l)
Site 8 (표층)	1	9.4	26.1	12.1	14	4.87	ND	4	0.12	ND	0.14
	2	9.5	27.5	10.8	15	3.69	ND	5	0.08	ND	0.10
	3	9.4	26.6	9.9	15	4.60	ND	4	0.14	ND	0.16
	4	9.3	26.2	12.0	14	4.60	ND	4	0.14	ND	0.12
	Mean	9.4 ±0.01	26.6 ±0.31	11.2 ±0.83	15 ±0.5	4.44 ±0.199	ND	4 ±0.3	0.12 ±0.001	ND	0.13 ±0.001
Site 9 (3 m)	1	9.1	25.6	8.4	15	3.55	ND	4	0.05	ND	0.12
	2	9.2	27.2	8.9	16	2.50	ND	5	0.03	0.020	0.13
	3	9.0	26.4	8.5	18	3.22	ND	4	0.06	0.009	0.25
	4	8.8	26.4	8.2	19	3.61	ND	4	0.06	0.011	0.30
	Mean	9.0 ±0.02	26.4 ±0.25	8.5 ±0.07	17 ±2.5	3.22 ±0.194	ND	4 ±0.3	0.05 ±0.000	0.010 ±0.0000	0.20 ±0.006
Site 10 (5 m)	1	7.0	24.0	2.7	16	1.82	0.29	3	0.15	0.089	0.09
	2	7.2	24.9	2.7	13	1.43	0.22	5	0.22	0.098	0.13
	3	7.0	24.4	1.6	16	1.70	0.30	5	0.17	0.110	0.14
	4	7.1	24.7	1.8	15	1.57	0.27	3	0.16	0.111	0.12
	Mean	7.1 ±0.01	24.5 ±0.12	2.2 ±0.26	15 ±1.5	1.63 ±0.021	0.27 ±0.001	4 ±1.0	0.17 ±0.000	0.102 ±0.0001	0.12 ±0.000
Site 11 (7 m)	1	7.1	21.9	1.8	23	6.32	0.32	3	0.66	0.136	0.17
	2	7.2	22.5	2.0	22	6.19	0.27	4	0.64	0.130	0.14
	3	7.1	22.8	1.4	26	6.43	0.33	5	0.65	0.128	0.13
	4	7.0	21.6	1.6	25	6.38	0.28	4	0.65	0.130	0.16
	Mean	7.1 ±0.01	22.2 ±0.23	1.7 ±0.05	24 ±2.5	6.33 ±0.008	0.30 ±0.001	4 ±0.5	0.65 ±0.000	0.131 ±0.0000	0.15 ±0.000
Site 12 (9 m)	1	7.1	21.8	1.8	44	6.24	0.48	4	1.99	0.411	0.22
	2	7.1	22.8	2.1	38	6.46	0.43	5	1.72	0.389	0.20
	3	7.1	22.9	1.5	41	6.65	0.49	4	1.83	0.393	0.21
	4	7.0	21.7	1.8	41	6.45	0.48	3	1.94	0.407	0.21
	Mean	7.1 ±0.00	22.3 ±0.31	1.8 ±0.05	41 ±4.5	6.45 ±0.02	0.47 ±0.001	4 ±0.5	1.87 ±0.011	0.400 ±0.0000	0.21 ±0.000
Site 13 (10 m)	1	7.3	20.0	0.7	45	7.77	0.47	4	1.81	0.399	0.15
	2	7.1	20.3	0.6	47	8.37	0.48	4	1.88	0.420	0.16
	3	7.4	19.4	0.6	37	8.57	0.47	5	1.89	0.392	0.15
	4	7.4	19.5	0.5	39	8.37	0.46	4	1.86	0.401	0.14
	Mean	7.3 ±0.12	19.8 ±0.14	0.6 ±0.01	42 ±17.0	8.27 ±0.090	0.47 ±0.000	4 ±0.25	1.86 ±0.001	0.403 ±0.0001	0.15 ±0.000
Site 14 (11.5 m)	1	7.2	20.4	0.7	45	9.78	0.55	5	1.88	0.388	0.14
	2	7.1	20.2	0.6	49	9.35	0.49	4	2.00	0.431	0.17
	3	7.2	19.4	0.6	41	9.97	0.53	4	1.97	0.393	0.15
	4	7.3	19.6	0.6	49	9.90	0.55	4	2.03	0.400	0.14
	Mean	7.2 ±0.01	19.9 ±0.17	0.6 ±0.00	46 ±11.0	9.75 ±0.058	0.53 ±0.001	4 ±0.25	1.97 ±0.003	0.403 ±0.003	0.15 ±0.000

Tab. 2. The Raw Water Qualities used at Jar-Test.

(Unit : mg/l)					
items	NH ₃ -N	Fe	Mn	Al	THM _s
raw water	0.55	7.290	0.480	0.18	0.000

mg/l, 0.480 mg/l인 NH₃-N와 Mn의 Jar-Test 결과는 0.46 mg/l, 0.366 mg/l로 처리효율이 낮았으며, 특히 Mn의 경우는 별도의 처리가 필요한 것으로 나타났다.

Ca(OCl)₂와 LAS를 사용한 응집실험에서 Ca(OCl)₂는 2, 4, 6, 8, 10 mg/l로 증가시켜 주입하며 산화 및 분해반응을 유도시킨 후 LAS 35 mg/l를 주입하여 실시한 Jar-Test 분석결과는 Tab. 3과 같다. Ca(OCl)₂ 농도를 증가시키기에 따라 NH₃-N, Fe, Mn의 농도가 크게 낮아졌으며, Ca(OCl)₂ 10 mg/l 주입시 가장 좋은 결과를 나타냈다. 그러나 THM_s의 경우는 증가하는 결과를 나타냈으나 먹는물수질 기준인 0.1 mg/l보다는 2배 이상 낮은 결과를 나타내 혐기성 상내의 물에서 humic acid의 생성량이 많아지고 염소 투입시 THM_s의 크게 증가했지만 크게 문제될 정도는 아닌 것으로 나타났다.

4. Ca(OCl)₂ 와 LAS 투입 현장 적용 실험

수도꼭지 색수 발생의 요인이 되는 정수장에

Jar-Test를 통해 얻은 전염소 투입 방법이 효과적일 수 있는가를 알아보기 위해 G정수장에서 현장 적용 실험을 하였다. LAS만을 사용한 처리 방법의 경우는 7월 17일 채수한 시료이며, Ca(OCl)₂와 LAS를 사용한 처리방법을 적용한 후 공정별 채수한 시료는 8월 18일 채수한 시료이다. 현장 적용시 약품 투입 농도는 Ca(OCl)₂ 10 mg/l, LAS 35 mg/l였으며, Ca(OCl)₂의 산화를 촉진하기 위해 착수정에서는 Ca(OCl)₂ 투입한 후 급속교반기를 가동하였으며, 급속교반 과정 후 LAS는 착수정 Weir에서 낙하되는 물 위에 투입하였다. 투입된 LAS는 착수정 Weir에서 낙하되면서 생성된 난류 및 급속여과지로 이동하는 과정에서 급속응집반응을 하고 급속여과기에서는 생성된 Floc은 침전되고 이 월류수는 완속여과지로 보내지고 여과된 물은 배수지로 보내지면서 정수처리가 완성된다. Tab. 4에서 나타내는 바와 같이 Ca(OCl)₂ 사용 전·후 정수처리과정에서 생성된 정수의 분석결과 NH₃-N, Fe은 제거 효과가 있는 것으로 나타났으나 Mn의 경우는 Jar-Test의 결과치 보다는 산화 및 제거효율이 낮은 것으로 나타났다.

Tab. 3. The Results of Jar-Test by LAS.

(Unit : mg/l)						
LAS	Ca(OCl) ₂	NH ₃ -N	Fe	Mn	Al	THM _s
20	-	0.43	0.333	0.384	0.11	0.001
25	-	0.42	0.334	0.380	0.13	0.002
30	-	0.42	0.323	0.372	0.09	0.000
35	-	0.46	0.277	0.366	0.13	0.002
40	-	0.50	0.287	0.363	0.14	0.003
45	-	0.43	0.326	0.386	0.20	0.001
	2	0.44	0.101	0.204	0.18	0.007
	4	0.41	0.083	0.168	0.16	0.015
35	6	0.20	0.074	0.127	0.15	0.021
	8	0.07	0.070	0.104	0.15	0.031
	10	0.04	0.083	0.075	0.16	0.044

Tab. 4. The Effects of Treatment on Process(before and after treatment of $\text{Ca}(\text{OCl})_2$).

(Date : before(1999. 7. 14), after(1999. 8. 18))

Sites	Items	pH	Color (Degree)	Turbidity (NTU)	$\text{NH}_3\text{-N}$ (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	Fe (mg/l)	Mn (mg/l)	Al (mg/l)	R. C. (mg/l)	THM _s (mg/l)
Site 19	before	6.7	81	9.15	0.57	7	7.39	0.482	0.18	ND	ND
	after	6.6	160	14.5	0.52	4	7.10	0.386	0.22	0.0	0.002
Site 20	before	6.2	53	46.6	0.53	18	5.16	0.477	0.14	ND	ND
	after	6.2	32	4.32	0.32	21	2.00	0.240	0.19	0.6	0.010
Site 21	before	6.2	5	0.7	0.29	17	0.32	0.316	0.04	0.8	0.025
	after	6.1	4	0.40	0.15	16	0.08	0.114	0.05	0.4	0.009
Site 22	before	6.2	5	0.62	0.29	17	0.35	0.295	0.05	0.1	0.026
	after	6.2	4	0.72	0.15	15	0.09	0.118	0.06	0.3	0.024
Removal Effect(%)	before	-	93.8	92.3	49.0	-	95.7	39.8	77.8	-	-
Removal Effect(%)	after	-	97.5	97.2	71.2	-	98.9	69.4	72.7	-	-

* ND : Not Detected

R.C. : Residual Chlorine

V. 결 론

1. 색수의 요인이 되는 Fe은 유입수 중 S2 지점이 수원지에 미치는 영향이 큰 것으로 나타났으며, 수심별 수질 분석결과는 수심 5m부터 심층으로 갈수록 혐기성화가 발생하고 이로 인해 $\text{NH}_3\text{-N}$, Fe, Mn의 농도가 서서히 증가하는 것을 볼수 있었다. 용존산소농도가 높아서 혐기성화가 발생하지 않은 수심 3~5m 부근의 물이 상수원수로 이용하기에 가장 좋은 것으로 나타났으며, 심층수는 약산성 및 혐기성 상태이며, $\text{NH}_3\text{-N}$, Fe, Mn등 농도가 높아 상수원수로 적절하지 않는 것으로 나타났다.
2. 심층의 혐기성화로 인해 형성된 부식성이 큰 약산성의 원수가 도수관로에 유입됨에 따라 도수관로의 부식이 일어나서 착수정에서 철, 망간이 취수구 부근보다 높았다.
3. 도수관로 중간에 위치한 3개의 이토구에서 채취한 시료 역시 혐기성화된 심층수와 수질학적 성질(pH, 온도, DO, $\text{NH}_3\text{-N}$ 등)이 비슷하여 심층수가 취수되고 있음을 확인하였다. 수원지에서 가

장 먼(정수장에서 가장 가까운) 이토구의 철이온의 농도는 8.35 mg/l로 증가하므로써 도수관(주철관)의 부식이 착수정 원수의 수질에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

4. 액체황산알루미늄(LAS) 최적 주입농도는 35 mg/l였고 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 와 LAS를 동시에 처리하는 것이 색도, $\text{NH}_3\text{-N}$, Fe, Mn제거에 효과적인 것으로 나타났다. 그리고 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 를 이용한 전염소처리가 현장 적용시도 효과적인 것으로 나타났다.
5. 여름철 색수 요인이 되는 고농도 철, 망간의 착수정 유입을 근본적으로 차단하기 위해서는 이들 농도가 낮은 상층부의 부식성이 적은 물이 취수될 수 있도록 이동식 취수시설설치 등이 필요한 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. 전라남도 : 전남통계, 1998.
2. 강인숙 : 망간농도에 따른 색수발생 검토. 광주광역시 수질검사소 수질관련세미나집. p. 5~22,

- 1995.
3. 강인숙, 조영관, 배석진 : 동북수원지의 수온성층화에 따른 망간과 철의 농도 변화에 관한 연구. 광주광역시상수도사업본부 수질검사소, 1996.
 4. 宋本治彦 : 2. 강인숙, 1995. 망간농도에 따른 색수발생 검토. 광주광역시 수질검사소 수질관련 세미나집, 1993.
 5. 영광군 : 정수시설 설치 및 운영관리현황, 1998.
 6. 김덕찬, 유명진 : 환경화학. 동화기술. p. 25~31, 1991.
 7. 장준영 : 환경수질관리기사. 성안당. p. 1-140~1-153, 1990.
 8. 정우용 : 상수처리-정수의기술. 도서출판 동화기술, 1995.
 9. 환경부 : 먹는물수질관리지침서 p. 196~200, 216~222, 1998.
 10. 일본수도협회 : 일본상수시험방법 해설. p. 314~318, 1991.
 11. Robert B. Williams, Gordon L. Culp : Hand book of public water system. p.633~644, Culp/Wesner, 1994.
 12. Edward A. Bryan, George P. Fulton & George C. Budd : Disinfection alternatives for safe drinking water. P. 102~108, Van Nostrand Reinhold, 1992.
 15. John E. Van Benschoten and Wel Lin : Kinetic modeling of manganese(II) oxidation by chlorine dioxide and potassium permanganate, *Environmental Science & Technology*. Vol 26. P. 1327~1333, 1992.
 16. Philippe Van Cappellen, Eric Viollier and Alakendra Roychoudhury : Biochemical cycles of manganese and iron at the oxic-anoxic transition of stratified marine basin(Orca basin, Gulf of Mexico). *Environmental Science & Technology*. Vol 32. P. 2931~2939, 1998.