

전기분해 방식에 의한 혼합산화제 소독 특성 평가

Evaluation of Disinfection Characteristics for Mixed Oxidants Produced by Electro-chemical Method

이경혁* · 임재림 · 이두진 · 김성수 · 안효원

Kyung-Hyuk Lee* · Jae-Lim Lim · Doo-Jin Lee · Seong Su Kim · Hyo-Won Ahn

한국수자원공사 수자원연구원 국제상하수도연구소

(2005년 7월 19일 논문 접수; 2005년 10월 6일 최종 수정논문 채택)

Abstract

Disinfection characteristics of mixed oxidants produced by mean of electro-chemical method were evaluated. Inactivation rate of *B. subtilis* spore on the mixed oxidants were similar with that of chlorine. Based on the experimental results, activation energy of mixed oxidants and chlorine with *B. subtilis* spore at pH 8.3 were calculated as 30.8, 34.7 kJ · mol⁻¹ respectively. UV absorption spectrum of both chlorine and mixed oxidants present similar. Molar extinction coefficients of chlorine and mixed oxidants at 292nm, which is maximum absorption wavelength of OCl⁻ were 357, 377 M⁻¹cm⁻¹, respectively. Disinfectant decay rate and formation rate of THM in the S WTP filtrate also shows insignificant difference for both mixed oxidants and chlorine. In consequent, it was confirmed that high portion of chlorine presents in the mixed oxidants.

Key words: Mixed oxidants, Disinfection, Chlorine, *B. subtilis*

주제어: 혼합 산화제, 소독, 염소, *B. subtilis*

1. 서 론

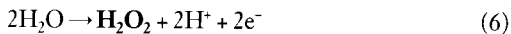
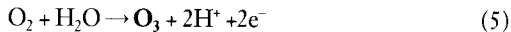
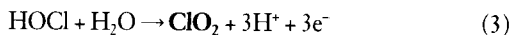
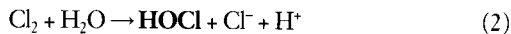
국내에서 정수 처리에 사용하는 소독제는 대부분 염소를 사용하고 있다. 하지만 염소의 경우 가스 상태로 저장하여 사용하기 때문에 세심한 관리가 필요하다. 특히 지속적인 관리가 어려운 간이상수도나 광역상수도의 재염소 공정의 경우 염소 가스를 저장하여 소독제로 사용하기에는 위험성 및 관리상 번거로

움이 있다. 따라서 현장에서 염소를 생산하여 저장 없이 사용하거나 가스 상태보다는 액체 상태로 보관하여 사용하는 것이 간이 상수도 시설이나 광역상수도 재염소 시설에 필요하다. 이와 같은 필요성에 의해 현재 소금물을 이용하여 전기화학적으로 염소를 현장에서 생산하여 사용할 수 있는 장치들이 설치되고 있다. 특히 이들 장치 중에는 염소와 함께 여러 산화제가 동시에 생산되어 기존 염소보다 더 높은 소독 효과 및 생물막 증식 억제, 소독 부산물 생성의 저감이

*Corresponding author Tel: +82-42-860-0373, FAX: +82-42-860-0399, E-mail: kh.jee@kowaco.or.kr (Lee, K.H.)

가능하다고 보고되는 장치들이 있으며, 현재 국내의 광역상수도 재염소 시설 및 간이상수도 시설에 설치되어 운영 중에 있다. 하지만 혼합 산화장치의 소독능 및 염소 이외의 혼합산화제의 농도가 명확히 명시되지 않아 기존 염소 소독과의 차이 또한 규명되지 않은 실정이다. 따라서 본 연구에서는 혼합 산화제의 소독능 및 소독 부산물의 생성정도를 염소와 비교하고, 혼합산화제에서 염소이의 산화제의 비율을 간접적으로 평가하여 보았다.

혼합 산화제의 발생 원리는 소금물을 양극과 음극의 전극판 사이로 흐르면서 다음과 같은 전기 화학적 작용에 의하여 여러 가지 산화제들을 생성시킬 수 있다(Kaczur, JJ and Cawfiled, W.W., 1991). 우선 양극에서는 식 (1)~(6)과 같이 여러 산화제가 생성되고 음극에서는 주로 전자의 물분해로 수소화 수산화이온이 생성되는 것으로 알려져 있다.



이렇게 생성된 양극, 음극의 생성물은 저장 용기에 함께 혼합되어 저장하고 이를 필요에 맞게 사용하게 된다. 따라서 혼합산화제는 염소와 달리 소독 효과, 지속성, 생물막 형성 저해, 염소 냄새 감소 등의 효과가 있는 것을 알려져 있다. 하지만 현재 기술적으로 혼합된 산화제의 농도를 직접적으로 정성, 정량화하는 방법은 개발되어 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 이러한 혼합산화제의 소독 특성 등을 염소와 비교하여 염소 이외의 혼합산화제 함유 정도를 간접적으로 알아보려고 하였다.

2. 실험 장치 및 방법

본 연구에 사용된 소독제는 차아염소산 나트륨(Sodium Hypochlorite, 10%)과 A사에서 제작한 혼합산화제 발생장치에서 생산된 혼합산화액을 발생 즉시 사용하였다. 본 혼합산화제 발생기는 포화된 소금물

을 음극과 양극판 사이로 주입하여 전기 화학반응에 의해 산화제가 생성되는 장치로 본 실험에 사용된 장치는 염소농도로 약 0.7kg/일 산화제를 생산할 수 있는 규모의 장치를 사용하였다.

2.1. 실험 방법

소독제를 평가하기 위한 반응기는 직경과 높이가 각각 5cm, 3cm인 pyrex재질의 40mL petri-dish를 사용하였고 적절한 교반을 위해 교반기를 사용하여 반응기 내의 시료가 충분히 혼합되게 하였다. 1mM의 PBS(Phosphate Buffered Saline) 용액 30mL을 주입한 후 적정량의 *B. subtilis*와 소독제를 투여한 후 시간 간격을 두고 시료를 채취하여 *B. subtilis* spore 및 잔류 소독제의 농도를 측정하였다.

소독제의 잔류성 평가 실험은 S 정수장의 모래 여과수를 채취하여 serum bottle(125 ml)에 인산 완충용액(1.0M) 1ml과 함께 기포가 없게 담은 후 마개를 막고, Aluminum cap을 씌워 20°C, incubator에 옮겨 시료온도가 목표온도에 도달한 후 적정량의 소독제를 주입 하여 시간별로 소독제의 농도를 DPD방법으로 염소 농도로써 측정하였다. THMs(Trihalmethanes)의 농도는 시간 별 시료를 0.1N Na₂S₂O₃ 용액을 2~3방울 첨가한 후 EPA 551 방법에 의해 LLE(Liquid Liquid Extraction)법으로 추출한 후 이를 GC-ECD로 분석하였다(홍 등, 2004).

2.2. *B. subtilis* spore 분석

소독제에 대한 미생물의 불활성화 실험은 염소에 대해 비교적 내성이 강한 *B. subtilis*(ATCC 6633) 포자를 이용하여 평가하였다. *B. subtilis* 포자의 분석은 미국 EPA(EPA, 2004)에서 제시한 방법을 수정한 방법으로 수행하였다(이 등, 2004). *B. subtilis*는 멸균된 액체 영양배지에서 24시간 동안 37°C에서 배양하여 이를 10배 희석한 영양 평판배지에 접종하여 37°C에서 4일간 배양한 후 각 평판배지에 pH 7.0 1mM PBS 용액 5mL를 주입하여 균주를 긁어내어 미생물을 회수하였다. 이렇게 얻은 현탁액을 초음파(50kHz)를 10분 동안 조사한 후 원심분리(4,500g, 10분)한 상등액을 버리고 다시 PBS용액을 첨가하여 세척하는 과정을 3회 반복하였다. 여기서 얻어진 Pellet을 1mM PBS용액으로 다시 현탁 시킨 후 80°C에서 열처리 및

초음파 조사 후 약 10^7 CFU/mL(colony forming unit) 정도의 *B. subtilis* 포자를 얻을 수 있었다. 이렇게 준비된 *B. subtilis* 포자를 초기 농도가 10^5 CFU/mL 수준이 되도록 주입한 후 소독제를 적정량 주입하여 불활성화 영향을 살펴보았다.

2.3. 기타 분석

잔류염소 농도측정은 DPD방법으로 흡광광도계(DR2010, HACH, USA)를 이용하여 측정하였으며, 파장별 소독제 농도의 흡광도는 Varian사(Cary 300) 흡광광도계를 이용하여 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. *B. subtilis* Spore의 소독능 비교

염소와 혼합산화제의 소독능을 비교 평가하기 위하여 *B. subtilis* 포자를 지표 미생물로 이용하여 평가하였다. *B. subtilis* 포자의 경우 포자를 구성하는 단백질에 의하여 소독제에 의해 불활성화가 시작되기까지 지체시간(Lag Time)이 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 불활성화 속도를 나타낼 수 있는 Kinetic 식은 Chick-Watson식을 변형한 다음의 식 (7)을 이용할 수 있다(Son et al., 2005, Cho et al., 2003).

$$\text{Log}\left(\frac{N}{N_0}\right) = -k(CT - CT_{\text{Log}}) \quad (7)$$

Fig. 1에서는 염소 및 혼합 산화제에 대한 *B. subtilis* 포자의 불활성화율을 pH 5.6과 pH 8.3에서 비교하여 나타내었다. 염소에 의한 불활성화의 경우 pH 8.3에 비해 pH 5.6에서 불활성화율이 약 3.3배 빨라지는 것을 볼 수 있는데 이는 차염소산(HOCl)이 차염소산이온(HOCl⁻)으로 해리되는 pKa 값이 7.6(@20°C)으로 pH 8.3에서는 대부분이 산화력이 약한 OCl⁻로 존재하지만 pH 5.6에서는 산화력이 OCl⁻보다 강한 HOCl로 존재하기 때문이다. 혼합산화제의 경우 pH 8.3조건에서는 염소에 비해 약 1.17배 정도 불활성화율이 높은 것으로 나타나며 이 결과는 Son 등(2003)의 연구 결과와 유사한 양상을 타나내었다. 혼합산화제의 경우 오존, 과산화수소, 이산화염소등의 염소 이외의 산화제가 존재 할 경우 낮은 pH에서 더 강한 산화력을 보이지만 본 결과에서는 염소와 유사하게

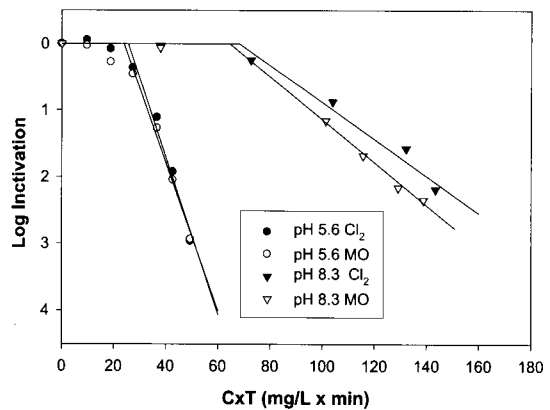


Fig. 1. Comparison of Inactivation rate of *B. subtilis* spore by chlorine and mixed oxidants.

낮은 pH에서 더 강한 소독력을 나타내고 있다. 따라서 혼합 산화제는 pH 8.3에서는 *B. subtilis* 포자에 대한 소독 효과가 약간 우수하나 pH 5.6에서는 염소와 유사함을 나타내었다.

3.2. 소독제별 활성화 에너지 계산

혼합산화제내의 각종 산화제의 종류를 직접적으로 분석하기는 쉽지 않다. 오존 및 염소의 농도를 측정하는 방법들이 발색 시약에 의한 비색법을 사용하지만 이 경우 발색시약들이 선택적으로 한 소독제에 반응하는 것이 아니라 대부분의 소독제에 동시에 반응하므로 산화제가 혼합되어 있을 경우 단일 산화제의 농도 분석에 방해를 받는다. 따라서 간접적으로 혼합산화제내의 염소 이외의 산화제 함유 정도를 알아보기 위하여 각 반응별로 고유값을 가지고 있는 활성화 에너지(Activation energy)를 이용하였다. 본 연구에서는 *B. subtilis* 포자에 대한 염소 및 혼합산화제의 활성화 에너지를 pH 5.6과 pH 8.3에서 계산하여 보았다(Fig. 2).

염소와 혼합산화제에 대한 활성화 에너지를 계산하기 위하여 Arrenius식을 적용하였으며 Arrenius식의 양변에 log를 취하여 다음 식 (8)으로 표현 할 수 있다.

$$\text{Log}k = \text{Log}A - \frac{E_a}{2.303} \times RT \quad (8)$$

k: Rate constant(L/mol · min)

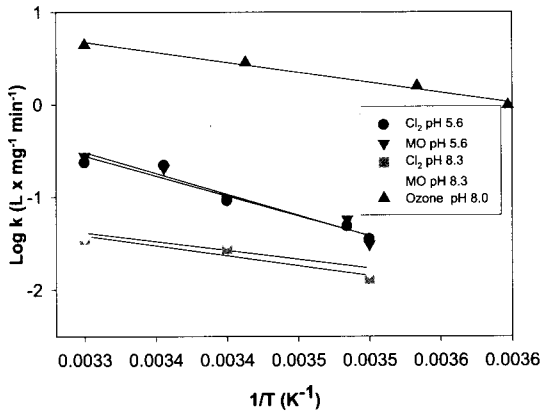


Fig. 2. Activation energy calculation for the inactivation of *B. subtilis* with Chlorine and mixed oxidants.

A: Collision Frequency Parameter(L/mol · min)

E_a : Activation Energy (Jmol⁻¹)

R: Ideal gas Constant (8.314 Jmol⁻¹K⁻¹)

T: Absolute Temperature (K)

따라서 식 (8)로부터 각 소독제에 대한 *B. subtilis* 포자의 불활성화 속도를 반응온도(T)에 대하여 나타내면 기울기로부터 활성화 에너지를 계산할 수 있다. 염소와 혼합산화제의 *B. subtilis* 포자 불활성화에 대한 활성화에너지(E_a)는 pH 8.3에서 34.7kJ · mol⁻¹, 30.8 kJ · mol⁻¹로 나타났으며 pH 5.6에서 각각 74.4, 78.9 kJ · mol⁻¹ 정도 나타났다. 따라서 염소와 혼합산화제의 *B. subtilis*의 활성화 에너지는 큰 차이가 없었으며 이를 Gunten(2003)의 연구에서 보고 한 pH 8.0에서 오존에 의한 *B. subtilis* 포자의 활성화 에너지인 42.1 kJ · mol⁻¹와 비교했을 때 큰 값을 나타내었다. 따라서 혼합 산화제 내에 오존이 존재할 경우 염소와 *B. subtilis* 포자의 활성화 에너지 값에 비해 크게 낮은 값을 나타내어야 하나 본 연구 결과에서는 염소와 유사한 활성화 에너지 값을 나타내는 것으로 보아 혼합 산화제 내에 오존이 존재할 경우 농도는 상당히 미량인 것을 간접적으로 파악할 수 있었다.

3.3. 소독제 흡광도 비교 평가

염소와 혼합 산화제의 성분을 분석하기 위하여 UV 흡광광도계를 이용하여 200-450nm 파장에서의 각 소독제별 흡수 스펙트럼을 비교 분석하였다. 각 소독제

Table 1. Peak Absorption Wavelengths and Molar Extinction Coefficients of Oxidants(Siddiqui, 1996)

Oxidants	Peak Absorption wavelength (nm)	Molar Extinction Coefficient (M ⁻¹ cm ⁻¹)
OCl ⁻	292	419
O ₃	258	3,200
H ₂ O ₂	240	40
ClO ₂ [*]	359.2	1,210

*정승우, 1993.

의 농도별(mol/L as Cl₂) 흡수 스펙트럼을 얻은 후 Lambert-Beer 법칙에 의하여 각 소독제의 파장별(200-450nm) 몰흡광계수를 계산하였다. Fig. 3에는 이렇게 계산한 각 소독제의 파장별 몰흡광계수를 이용하여 염소 농도를 기준으로 1.5mM(106ppm)일 때의 각 소독제의 흡수 스펙트럼을 계산하여 나타내었다. 두 소독제 모두 pH 5.6과 pH 8.3에서 흡수 스펙트럼은 큰 차이를 보이며 특히 등의 연구에서 제시한 OCl⁻의 최대 흡광 파장인 292nm에서 낮은 pH보다 높은 pH에서 흡광도가 높아지는 것으로 보아 이는 HOCl과 OCl⁻의 pH별 농도 분포 차이 때문으로 생각된다. 앞서 소독능 실험 및 활성화 에너지 결과와 같이 각 소독제의 흡수 스펙트럼을 비교 하였을 때 pH 5.6 pH 8.3에서 염소와 혼합산화제 스펙트럼이 유사하게 나타났다. 하지만 pH 5.6에서는 파장 220nm 이하에서 염소가 흡수하는 양이 높았으며 pH 8.3에서도 pH 5.6에서의 같이 파장 220nm 이하에서 염소의 흡수파장이 높았다. 또한 pH 8.3에서 최대 흡광 파장인 292nm 범위에서 혼합 산화제의 흡광도가 염소에 비해 약간 높았다. 최대 흡수 파장인 292nm에서 염소의 몰흡광계수는 356M⁻¹cm⁻¹이었으며 혼합 산화제역시 유사한 값(377M⁻¹cm⁻¹)을 나타내었다. 이는 Table 1에 제시한 앞선 연구 결과(Siddiqui, 1996)와 유사 값을 나타내었다. 따라서 혼합산화제의 구성 성분은 대부분이 염소인 것을 알 수 있으며 그림과 같이 최대 흡수파장(292nm)에서 염소와 혼합산화제의 흡광도가 약간 차이가 나는 것을 볼 수 있었다. 이 차이는 염소 이외의 미지의 산화제에 의한 차이일 수 있지만 Table 1에 나타난 바와 같이 오존, 이산화염소, 과산화수소는 최대 흡수 파장이 다르거나 몰 흡광계수가 상대적으로 낮으므로 미지의 산화제가 존재하기보다는 실험상의 오차에 의한 것으로 판단된다.

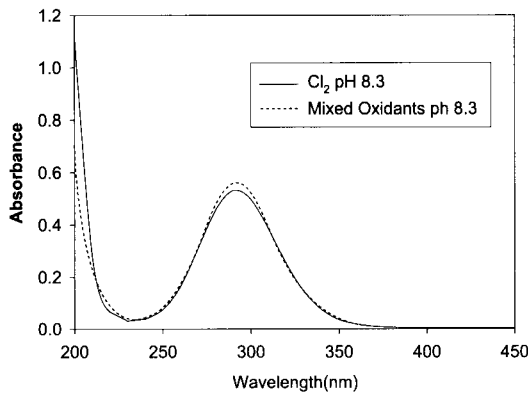
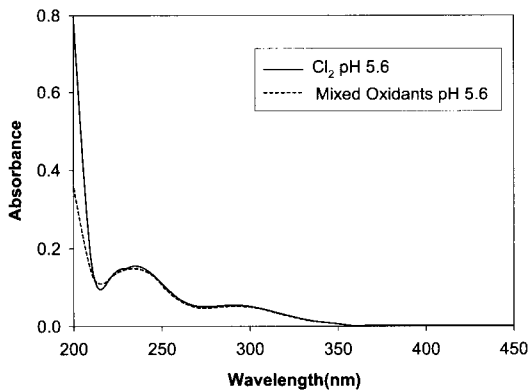


Fig. 3. UV spectrum of chlorine and mixed oxidants at pH 5.6 and pH 8.3.

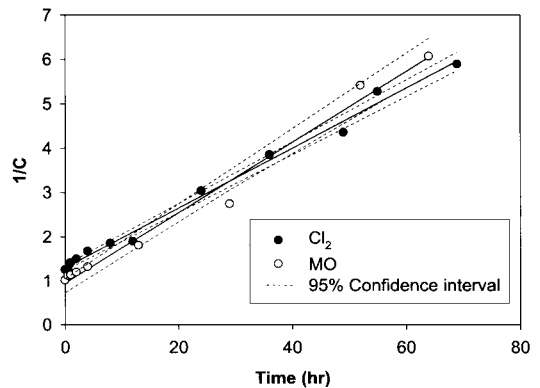
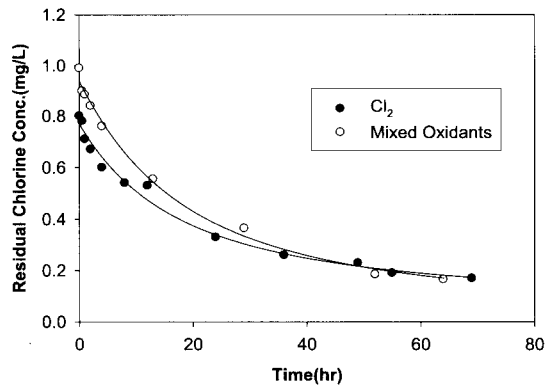


Fig. 4. Disinfectants(chlorine and mixed oxidants) Decay in the S WTP Filtrate.

3.4. 잔류성 비교 평가

염소 및 혼합산화제의 특성 중 소독제의 잔류성에 대한 비교 평가를 위해 S 정수장 모래 여과수를 채취하여 잔류 소독제의 양을 25에서 시간별로 염소농도로 측정하였다(Fig. 4). 여과수에 주입한 초기농도는 약 0.8~0.9mg/L as Cl₂였다. 소독제 주입 후 약 70시간 동안 잔류 소독제의 농도를 비교 하였을 때 각 소독제별로 초기 주입농도가 서로 다르고 특히 소독제 주입 후 40시간 이후부터는 잔류 농도가 유사하여 소독제별 잔류성을 비교하기 어려워 소독제의 분해 속도를 1차 반응과 2차 반응으로 가정하여 계산하여 비교 하였다. 소독제의 n차, 반응식은 다음 식 (9)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{d[C]}{dt} = -kC^n \quad (9)$$

n이 2일 때 식 (9)를 적분하여 풀면 다음 식 (10)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt \quad (10)$$

따라서 본 식을 이용하여 각 소독제의 분해 속도를 Plot하였을 때 1차 반응식으로 가정하였을 때 상관계수(R²)가 염소, 혼합산화제의 경우 각각 0.961, 0.986이었으며 2차 반응으로 가정하였을 때 상관계수는 염소, 혼합산화제가 각각 0.992, 0.986으로 나타났다. 따라서 소독제의 분해 속도는 1차 반응에 비해 2차 반응에 더 가까운 것으로 나타났으며 2차 반응으로 가정한 소독제의 분해 속도를 계산하기 위하여 식을 근거로 하여 1/C와 시간에 대하여 나타낸 Fig. 5에서와 같이 염소와 혼합산화제의 분해속도는 각각 0.0675mg/L · hr, 0.0796mg/L · hr로 나타났다. 따라서 분해속도는 염소에 비해 혼합산화제가 18% 정도

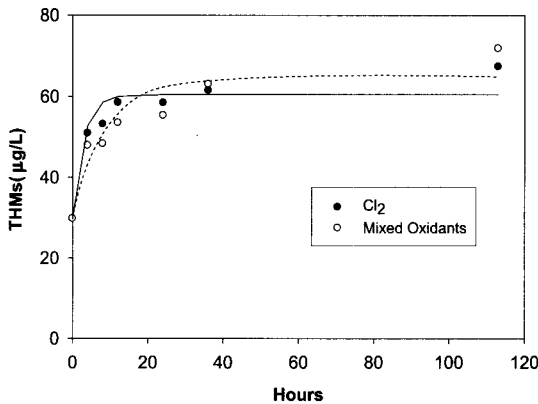


Fig. 5. Comparison of THMs Formation on Chlorine and Mixed Oxidants in the S WTP Filtrate.

빠른 것을 알 수 있다. 하지만 Fig. 4에서 나타낸 바와 같이 각 산화제의 분해 속도에 대한 95% 신뢰성 구간을 계산한 결과 염소와 혼합산화제의 분해 속도는 통계학적(95% 신뢰도 수준)으로 큰 차이를 보이지 않았다.

3.5. THM생성도 평가

염소와 혼합산화제의 잔류성 평가와 함께 대표적인 염소 소독부산물인 THM의 생성 정도를 시간 별로 측정하여 비교하였다. Fig. 5에서 나타난 바와 같이 S정수장 여과수에서 THM의 생성은 25°C에서 염소와 혼합산화제 주입 시 동일한 생성 정도를 나타내었으며 소독제 주입 후 20시간 이내에 급격하게 생성이 되며 그 이후부터 생성정도가 크지 않음을 알 수 있었다. 본 연구에서 측정된 THM 생성 결과는 Vasconcelos et al.(1996)에서 제시한 THM 생성능(Formation Potential)을 고려한 시간에 따른 THM 생성 농도 식(식 11)을 이용하였다.

$$C(t) = C_0 + (FP - C_0) \times (1 - \exp(-kt)) \quad (11)$$

$C(t)$: 시간에 따른 THM 농도($\mu\text{g/L}$)

FP : THM Formation Potential($\mu\text{g/L}$)

C_0 : THM 초기 농도($\mu\text{g/L}$)

k : 생성속도 상수(hr^{-1})

t : 시간(hr)

염소와 혼합산화제의 THM 생성 속도는 $0.35, 0.11\text{hr}^{-1}$ 로 염소 주입 후 초기에 생성되는 THM의 생성 속도는 염소가 혼합 산화제에 비해 약 3배 정도 빠르게 생성되는 것으로 나타났다. 하지만 산화제와 용존 유기물의 반응이 완료되어 생성이 완료되었을 때 THM 생성 농도(FP)는 염소와 혼합산화제에서 각각 $61, 65\mu\text{g/L}$ 로 나타나 최종 THM생성 농도는 두 산화제에서 큰 차이가 없음을 알 수 있었다.

4. 결 론

전기화학적으로 발생된 혼합산화제에 대한 특성을 소독능 및 UV 흡수 스펙트럼, 소독제 분해 속도, THM 생성 정도를 염소와 비교하여 평가하였다.

1. *B. subtilis* 포자의 불활성화 속도는 pH에 영향을 받았으며 염소와 비교하여 낮은 pH에서 유사한 불활성화 속도를 나타내었다. 혼합 산화제 및 염소에 대한 *B. subtilis* 포자의 불활성화 속도를 이용하여 반응에 필요한 각 소독제 활성화 에너지를 계산한 결과 두 산화제의 *B. subtilis* 포자에 대한 활성화 에너지는 유사함을 알 수 있었다. 오존과 *B. subtilis* 포자와의 활성화 에너지는 정도로 혼합산화제와 비교하여 큰 차이를 나타내었으며 따라서 혼합산화제에 염소이외의 산화제가 존재할 경우 *B. subtilis* 포자의 불활성화 속도에 영향을 주지 않는 상당히 극미량의 양이 존재함을 알 수 있었다.

2. 혼합산화제와 염소의 UV 흡수 스펙트럼(200-450nm)은 pH 5.6과 8.3에서 유사하게 나타났으며 pH 8.3에서 최대 흡수 파장이 292nm에서의 흡광도가 혼합산화제가 약간 높았다. 오존, 과산화수소, 이산화염소의 최대 흡수파장과 비교 하였을 때 최대흡수 파장에서 혼합산화제의 농도가 더 높은 이유는 실험상의 오차로 사료된다.

3. 각 소독제별 분해 속도 상수 및 소독 부산물인 THM의 생성 정도는 두 산화제가 유사한 속도를 나타내었으며 S정수장 여과수를 대상으로 평가한 결과 THM의 생성능(Formation Potential)은 염소와 혼합산화제에서 각각 $61, 65\mu\text{g/L}$ 로 나타나 THM 생성에 있어서 염소와 혼합산화제 모두 유사한 생성능을 나타냄을 알 수 있었다.

4. 이론적으로 전기화학적으로 생성된 혼합산화제에는 오존, 과산화수소, 이산화염소 및 기타 미지의 산화제가 생성이 될 수 있다. 하지만 본 연구에서 평가한 소독제별 *B. subtilis*의 불활성화를 및 활성화 에너지, UV 흡수 스펙트럼, 그리고 소독제 분해-소독 및 THM 형성정도를 바탕으로 볼 때 혼합산화제에 분포하는 염소이외의 산화제는 존재 하더라도 소독과정에서 차아염소 주입 시와 뚜렷한 차이를 나타낼 수 없을 정도로 상당히 극미량이 존재는 것으로 판단된다. 따라서 추후 혼합산화제별 각 물질의 낮은 농도를 정밀하게 평가하는 연구가 필요할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 수처리 선진화사업단에서 주관하는 ECO-STAR Project(고품질 수도물공급을 위한 관망 시스템 최적관리 기술개발)의 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

이경혁, 채선하, 임재림, 최재현, 안효원 (2004) 정수처리를 위한 *Bacillus subtilis* Spore의 자외선 소독 특성 평가. 대

- 한환경공학회지, **26**(12), pp. 1389-1394.
- 정승우, 최희철, 강준원, 김종배, 최승일 (1993) 이산화염소에 의한 페놀 제거 및 살균. *대한상하수도학회지*, **6**(2), pp. 24-33.
- 홍지혜, 손진식 (2004) 활성슬러지공정과 고도처리공정에 따른 하수처리수의 소독부산물 생성에 관한 연구. *대한환경공학회지*, **26**(12), pp. 1380-1384.
- Cho, M., Chung, H.M., and Yoon, J.Y. (2003) Quantitative Evaluation of the Synergistic Sequential Inactivation of *Bacillus subtilis* Spores with Ozone Followed by Chlorine, *Appl. Environ. Microbiol.*, **37**(10), pp. 2134-1526.
- Mohaed S. Siddiqui (1996) Chlorine-Ozone Interactions: Formation of Chlorate, *Water Research*. **30**(9), pp. 2160-2170.
- Son, H.J., Cho, M., Kim, J.E., Oh, B.T., Chung, H.M., Yoon, J.Y. (2005) Enhanced disinfection efficiency of mechanically mixed oxidants with free chlorine, *Water Research*, **39**(4), pp. 721-727.
- Urs von Gunten (2003) Ozonation of Drinking water: Part II. Disinfection and By-product Formation in Presence of Bromide, Iodide or Chlorine. *Water Research*, **37**(7), pp. 1469-1487.
- U.S. EPA (2003) Ultraviolet Disinfection Guidance Manual, EPA 815-D-03-007, pp 335-340.
- AWWA Research Foundation and American Water Works Association (1996) Characterization and Modeling of Chlorine Decay in Distribution Systems, AWWARF, pp. 179-190.