

# Pt/Ti 격자형 평판 전극을 이용한 혼합 산화제 생성 및 E. coli 불활성화

정연정 · 오병수 · 박상연 · 백고운 · 강준원<sup>†</sup>

연세대학교 환경공학부

## Formation of Mixed Oxidants and Inactivation of E. coli by the Electrochemical Process using a Grid Shape Pt/Ti Electrode

Jung Yeon Jung · Oh Byung Soo · Park Sang Yeon · Baek ko Woon · Kang Joon-Wun<sup>†</sup>

Department of Environmental Engineering, YIEST Yonsei University

(Received 6 March 2006, Accepted 24 July 2006)

### Abstract

The aim of this study was to investigate characteristics of formation of mixed oxidants and some aspects of the performance of electrochemical process as an alternative disinfection strategy for water purification. The study of electrochemical process has shown free chlorine to be produced, but smaller amounts of stronger oxidants, such as ozone, hydrogen peroxide and OH radicals, were also generated. The formation of ozone and hydrogen peroxide increased with increasing electric conductivity, but was limited at conductivities greater than 0.6 mS/cm. Also, formation of OH radical was enhanced as electric conductivity was increased to 0.9 mS/cm and The steady-state concentrations of OH radical were calculated at  $1.1 \sim 6.4 \times 10^{-14}$  M. Using E. coli, inactivation kinetic studies were performed. With the exception of free chlorine, the role of mixed oxidants, especially OH radical, was investigated for enhancement of the inactivation rate.

**keywords** : Electrochemical process, Disinfection, Hydrogen peroxide, Mixed oxidants, Ozone, ·OH

## 1. 서론

염소는 취급이 간단하고 잔류농도 관리가 비교적 용이하며, 운전비용이 저렴하기 때문에 정수처리의 소독제로써 널리 사용되고 있다. 그러나 김 등(2000)의 보고에 따르면 국내 수계에서도 염소에 내성이 강한 *Cryptosporidium* oocyst와 *Giardia* cyst 등 원생동물이 검출되었고, 이들을 효과적으로 소독하기 위해서는 다량의 염소를 주입해야 하는 단점이 있다. 반면, 염소가 다량으로 주입이 될 경우 Chloral hydrate, HAAs(Haloacetic acids) 및 THMs(Trihalomethanes)과 같이 인체에 유해한 소독 부산물의 생성을 증가시킬 우려가 있어 소독 공정으로서의 염소 사용은 한계가 있다(Rook, 1974; Beller et al., 1974). 또한, 광역상수도의 경우 전문 관리인이 소독제 투입 및 정수처리를 관리하고 있으나, 간이 상수도 시설의 경우 정수처리에 기본적인 지식이 부족한 마을 주민에 의해서 소독제가 간헐적으로 투입되어 염소의 남용이 우려된다. 이러한 필요성에 의해 염소 소독을 대체할 공정에 대한 관심이 높아졌으며, 대체 소독 방법의 하나로 전기화학적 공정에 대한 연구가 활발히 진행 중이다. 전기화학적 방법을 이용한 소독은 화학 소독제를 사용하는 기존 소독 방법과는 달리 전자(electron)를 이용한

다는 점에서 환경 친화적인 공정이다. 또한, 공정의 자동화가 용이하고 운전비용이 저렴하며 염소와 함께 여러 혼합 산화제가 동시에 생산되어 소독 효과 및 유기물을 제거할 수 있다는 장점이 있다(정 등, 2005). 현재 전기 화학적 공정은 국내의 광역 상수도 재염소 시설 및 간이 상수도 시설에 설치되어 운영 중에 있다(이 등, 2005). 하지만 전기 화학적 방법으로 생성되는 산화제는 염소 생성에 대한 연구가 대부분이고, 염소 이외에 혼합 산화제의 경우, 생성 메커니즘에 대한 연구는 이루어진 바 있으나, 실제로 생성되는 혼합산화제를 각각 독립적으로 분석하여 생성되는 농도를 측정하는 연구는 아직 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 염소가 생성되지 않는 조건에서 염소 이외의 혼합 산화제를 각각 독립적으로 분석하여 혼합산화제의 생성특성 및 농도를 파악하고자 하였다. 또한, 수인성 병원세균의 지표 세균으로 쓰이는 E. coli를 대상으로 기존 염소 소독 방법과 비교하여 전기 화학적 소독 방법의 불활성화 효율을 평가하고, 전기 분해 시 생성되는 OH 라디칼이 E. coli 불활성화에 미치는 영향을 알아보고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 장치구성 및 산화제 분석

본 연구에서는 Fig. 1(a)와 같이 티타늄 담체에 백금으로

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.  
jwk@yonsei.ac.kr

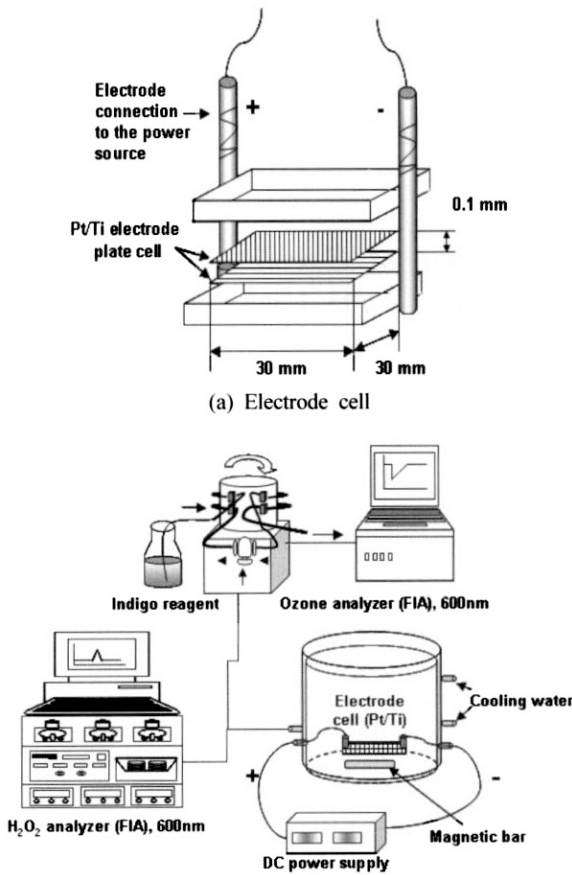


Fig. 1. Schematic diagram of the electrolysis device.

코팅된 격자무늬 평판전극을 사용하였다. 동일한 재질의 양극과 음극을 300 mL 반응기에 평행하게 이중으로 장착하였다. 직류 전류는 전류계와 전압계가 장착된 직류전원장치 (Digital electronics Co Ltd, Korea)를 사용하여 30 V로 일정하게 공급되도록 하였다. 또한, 전극 표면에 흡착되는 물질들의 영향을 방지하기 위하여 매 실험마다 전극을 초음파 세척한 후 본 실험에 사용하였다. 또한, 전기 분해 과정 동안 온도 상승을 방지하기 위해 반응기에 water jacket으로 물을 순환시켰으나, 초기 15°C에서 반응 후 약 20~22°C까지, 전기 전도도가 0.6 mS/cm 이상에서는 32°C까지 수온이 상승하였다. Fig. 1(b)에 나타난 바와 같이 분석 장치를 구성하여 전기 분해 반응에 의해 생성되는 오존과 과산화수소의 농도를 연속 흐름 주입법(FIA: flow injection analysis)를 이용하여 연속 측정하였다. 잔류오존 농도는 Indigo method로 분석하였으며(Hoigne et al., 1981), 과산화수소는 Lazarus가 제안한 형광검출법(Lazarus et al., 1985)을 기초로 한 연속 측정 장치를 통하여 실시간으로 데이터를 분석하였다(Oh et al., 2005). 또한, 이 장치는 전기 분해 과정에서 생성되는 혼합 산화제들(염소, 오존 등) 중 과산화수소만을 분리하여 검출할 수 있도록 특별히 고안된 장치이다. 혼합 산화제 분석 실험에서는 0.3 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 전해질 용액으로 하여 전기 전도도를 0.15, 0.3, 0.6, 0.9 mS/cm로 조정하였으며, 소독 실험의 경우, *E. coli* 보존 용액인 0.01 M PBS(Phosphate buffered saline; 136 mM

NaCl, 2 mM KCl, 10 mM Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 1.76 mM KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)을 전해질로 사용하였다. 대상 원수는 증류수로 하였고, 전기 분해 과정에서 pH 변화를 줄이기 위해 0.1 M phosphate buffer 용액(pH 7.4)으로 초기 pH를 고정시킨 후 실험에 사용하였다.

### 2.2. *E. coli*의 배양 및 분석

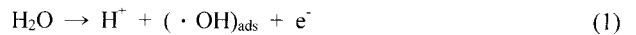
수인성 병원 세균의 지표세균으로서 *E. coli* O157:H7를 배양 실험 균주로 선정하였다. *E. coli* 균주를 LB (Luria-Bertani)-media에 접종시킨 다음 37°C incubator 에서 12 시간 배양하였다. 이렇게 배양된 *E. coli* 균액을 전기 분해 실험 시 배지의 영향을 배제하기 위해서 3000 rpm에서 10 분간 원심 분리하여 pellet만 모은 후 멸균된 0.01 M PBS로 두 번 세정하였다. 일정 시간 간격으로 시료 1 mL을 취한 다음 즉시 0.01 N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용액으로 잔류 혼합산화제의 반응을 종료시켰다. 전기분해 소독 실험 후 생존된 *E. coli* 농도는 BHIA(Brain Heart Infusion Agar, DIFCO)에 2 시간 배양한 뒤 각 plate에 자란 colony 수를 계수하였다. 모든 plate는 duplicate로 하여 산술 평균하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 오존 및 과산화수소의 생성

물의 전기 분해 시 유리염소 이외에 산화력이 높은 혼합 산화제의 생성 정도를 조사하기 위해서 전기전도도 (Electric conductivity)를 0.15, 0.3, 0.6, 0.9 mS/cm로 변화시켜 전기분해에 의해 생성되는 오존과 과산화수소의 농도를 측정하였다. 일반적으로 전기분해 시 양극에서의 산화반응과, 음극의 환원반응에 의해 다음과 같이 오존과 과산화수소가 생성되는 것으로 알려져 있다(Amadelli et al., 2000; Berl, 1939).

[Anode]



[Cathode]

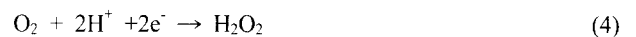
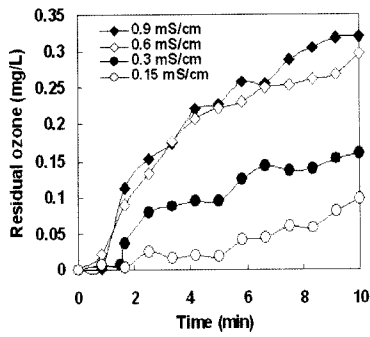
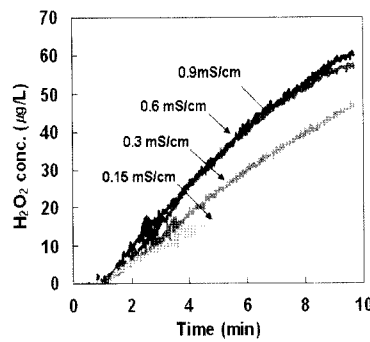


Fig. 2는 전기분해 시 전기전도도의 변화에 따른 오존과 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)의 생성 경향을 나타낸 그래프이다. 먼저 오존 및 과산화수소의 생성 시 염소 생성에 의한 영향을 배제하기 위해서 전해질로서 0.3 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하였으며, 전기전도도를 0.15, 0.3, 0.6, 0.9 mS/cm로 변화시켜 오존과 과산화수소의 생성 농도를 측정하였다. Fig. 2(a)에



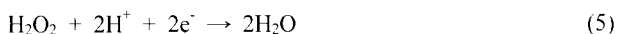
(a) Ozone



(b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

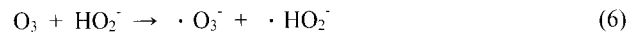
**Fig. 2.** Formation of ozone and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as a function of electric conductivity in DW by electrolysis, Electrolyte = 0.3 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH = 7.4, Applied voltage = 30 V.

0.1 M phosphate buffer를 이용하여 pH 7.4로 조정된 증류수에서 반응 시간과 전기전도도의 변화에 따른 오존의 생성 농도를 나타내었다. 전기전도도가 0.15 mS/cm로 고정하였을 때, 반응 시간이 증가함에 따라 오존 농도가 증가하여 10분 반응 시간 동안 0.1 mg/L의 오존이 생성되었다. 또한 전기 전도도가 증가함에 따라서 생성되는 오존 농도 역시 증가하는 경향을 나타내었으나, 0.6 mS/cm 이후부터 전기 전도도가 증가해도 오존 생성율은 더 이상 증가하지 않았다. 동일한 실험 조건에서 과산화수소의 농도를 측정해 본 결과, 오존 생성과 마찬가지로 수 중 전기전도도가 증가할수록 과산화수소의 생성이 증가되었으며, 역시, 전기전도도 0.6 mS/cm 이 후, 전기전도도가 증가하더라도 과산화수소의 생성율은 일정하였다(Fig. 2(b)). 그러나 생성된 과산화수소의 농도는 10분 반응 시, 최대 약 60 µg/L로 측정되어, 오존 농도에 비해 낮은 농도로 생성되었다. 즉, 전기분해 시, 전기 전도도가 과산화수소의 생성에 영향을 주는 것으로 나타났다. 양극에서는 식 (4)와 같이, 과산화수소가 산소 분자와 수소이온 및 전자의 반응에 의해 생성되는 동시에 다음 식 (5)와 같이 2 mole의 전자(e<sup>-</sup>)를 받아 물 분자로 환원된다. 따라서 전기 전도도의 증가에 따라 전자(e<sup>-</sup>)의 양이 증가하여 과산화수소가 물 분자로 환원되기 때문으로 판단된다(Berl, 1939).



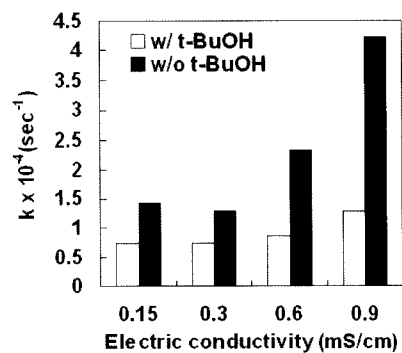
또한, 오존 생성의 경우도 과산화수소의 생성 경향과 유

사한 생성 경향이 관찰되었다. 전기전도도가 높아짐에 따라 식 (3)의 반응으로 인해 양극에서 오존의 생성이 증가하는 동시에 음극에서 과산화수소의 생성 역시 증가되며, 과산화수소의 짝염기인 hydroperoxide ion(HO<sub>2</sub><sup>-</sup>)의 농도가 증가하게 된다. 따라서 양극에서 발생된 오존이 수중에 용존되어 식 (6)과 같이 hydroperoxide ion(HO<sub>2</sub><sup>-</sup>)과 반응하여 ·O<sub>3</sub><sup>-</sup>로 분해되기 때문에 전기 전도도가 높은 경우 오존 농도가 더 이상 증가하지 않는 것으로 판단된다(Staehelein et al., 1981).



### 3.2. OH 라디칼 생성

전기분해에서 오존, 과산화수소 등 혼합산화제 존재 시 OH 라디칼의 생성량을 조사하기 위해서 10 mM *t*-BuOH의 첨가 유무에 따른 *p*CBA의 제거율을 평가하였다. *p*CBA는 오존과의 반응속도는 0.1 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> 이하로 매우 느리나, OH 라디칼과의 반응속도가 빨라(5 × 10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>) 생성되는 OH 라디칼의 농도를 간접적으로 측정할 수 있는 지표로 알려져 있다(Yao et al., 1991). Fig. 3은 Tertiary butyl alcohol(*t*-BuOH, 10 mM)의 첨가 유무에 따른 *p*CBA의 제거 속도를 의사 일차 반응 속도로 나타낸 그래프이다. Fig. 3에서와 같이 *t*-BuOH을 첨가하였을 경우 그렇지 않은 경우에 비해 제거 속도가 약 2.7배 증가하였다. *t*-BuOH은 OH 라디칼의 scavenger로 알려진 물질로서(Staehelein et al., 1985) 과량의 *t*-BuOH이 존재할 경우 생성되는 OH 라디칼과 빠르게 반응하여 *p*CBA의 제거를 억제하고, 주로 전자에 의한 직접 산화에 의해 *p*CBA가 제거되기 때문에 *t*-BuOH을 첨가하지 않았을 경우에 비해 *p*CBA의 제거 속도가 느린 것이다. 이러한 결과는 물을 전기분해하는 동안 OH 라디칼의 생성을 입증하는 간접적인 증거이다.



**Fig. 3.** Degradation of *p*CBA in the presence and absence of *t*-BuOH in DW, [*p*CBA]<sub>0</sub> = 5 µM, [*t*-BuOH] = 10 mM, Electrolyte = 0.3 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH = 7.4, Electric conductivity = 0.6 mS/cm, Applied voltage = 30 V.

또한, *t*-BuOH의 존재 유무에 따른 *p*CBA 제거 속도 차이로 전기분해에 의해 생성되는 OH 라디칼의 농도 ([OH]<sub>ss</sub>)를 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\begin{aligned} d[pCBA]/dt &= -k_{OH,pCBA}[OH \cdot][pCBA] \\ &= -k_o[pCBA] \end{aligned}$$

$$\therefore [OH \cdot]_{ss} = k_o/k_{OH,pCBA}$$

여기서, 이미 알고 있는 OH 라디칼과 pCBA의 2차 반응 속도 상수( $k_{OH,pCBA} = 5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )와 두 조건(*t*-BuOH 존재 유무)에서 측정된 의사 일차반응 속도( $k_o$ )를 이용하여 정상상태(steady state)의 OH 라디칼 농도를 계산하였다 (Fig. 4).

그 결과, 전기전도도가 0.15 mS/cm에서 0.3 mS/cm로 증가할 때  $1.1 \sim 1.4 \times 10^{-14} \text{ M}$ 로 OH 라디칼의 농도는 큰 차이를 보이지 않았으나, 0.9 mS/cm로 증가함에 따라 OH 라디칼의 생성농도 또한 약  $6 \times 10^{-14} \text{ M}$ 로 증가하였다. OH 라디칼은 유기물과 비선택적으로 반응하고, 강한 산화력을 가지고 있어 난분해성 유기물 분해에 효과적이며, 높은 소독력을 보여 정수 처리에 각광받고 있는 물질이다(Hoigne et al., 1975). 따라서 전기분해에 의한 OH 라디칼의 생성은 전기 화학적 공정을 대체 수 처리 방법으로 적용할 때 큰 장점이 될 수 있다는 측면에서 중요한 의의를 가진다.

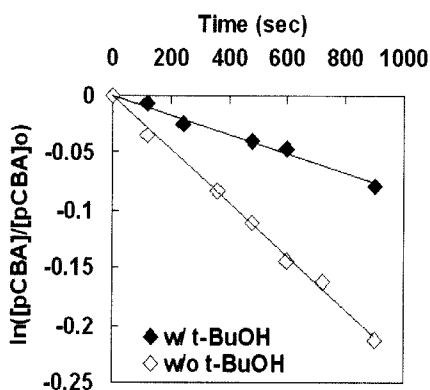


Fig. 4. Pseudo first-order rates for the elimination of pCBA in the presence and absence of *t*-BuOH in DW,  $[pCBA]_0 = 5 \mu\text{M}$ ,  $[t\text{-BuOH}] = 10 \text{ mM}$ , Electrolyte = 0.3 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , pH = 7.4, Applied voltage = 30 V.

### 3.3. *E. coli* 불활성화

수인성 질병 세균의 지표세균으로 일반적으로 사용되고 있는 *E. coli*를 대상으로 염소 이외에 오존 및 과산화수소, OH 라디칼 등 전기분해에 의해 생성되는 혼합 산화제에 의한 소독 효과를 평가하였다. 일반적으로 염소이온( $\text{Cl}^-$ )이 함유된 물을 전기분해 할 때, 양극 산화반응에 의해서 유리 염소( $\text{HOCl}$ )가 생성된다(Kraft et al., 1999). 소독 실험 시 대상원수(중류수)에 *E. coli*가 부유되어 있는 0.01 M phosphate buffered saline(PBS) 용액 1 mL를 주입하여 소독 실험을 진행하였기 때문에 전체 시료에는 약 16.3 mg/L의 염소이온( $\text{Cl}^-$ )이 존재하게 되며, 결과적으로 전기분해가 진행되는 5분 동안 약 0.22~0.34 mg/L의 유리염소( $\text{HOCl}$ )가 생성되었다. 그러나 동일한 반응 시간 동안 잔류 오존과 과산화수소를 측정할 결과, 두 산화제 모두 검출되

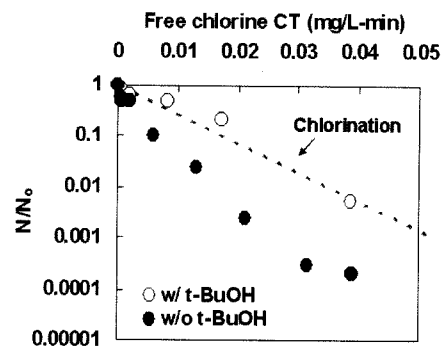


Fig. 5. Inactivation of *E. coli* in the presence and absence of *t*-BuOH,  $N_0 = 2 \sim 9 \times 10^4 \text{ CFU/mL}$ , Electrolyte = 0.01 M PBS, pH = 7.4, Temp. = 15°C, Applied voltage = 30 V. Electric conductivity = 77  $\mu\text{S/cm}$ .

지 않았다. Fig. 5에 *t*-BuOH 첨가 유무에 따른 *E. coli*의 불활성화율을 나타내었다. 일반적으로 소독제의 미생물 소독능을 평가할 때 CT(소독제 농도 × 접촉시간)의 개념을 사용하므로 본 연구에서도 *E. coli* 불활성화율을  $\text{HOCl CT}$  값으로 표현하여 기존 염소 소독에 의한 불활성화 효율과 전기분해에 의한 미생물 소독 효과를 비교하였다. 그 결과, *E. coli*는 전기 분해에서 염소 소독에 비해 더 빠르게 불활성화 되었다. 예를 들면, 염소 소독에서는 2 log(99%)의 *E. coli*를 불활성화 시키기 위해 약 0.035 mg/L-min의 염소 CT가 요구되었으나(Kaneko, 1998), 전기 분해(w/o *t*-BuOH)에서는 약 0.017 mg/L-min으로 기존 염소 소독과 비교하여 전기 분해 소독 시 현저히 빠른 불활성화율을 보였다.

또한, 전기분해 반응 동안 생성되는 OH 라디칼이 *E. coli*의 불활성화에 미치는 영향을 평가하기 위해서 *t*-BuOH를 첨가하였다. 그 결과, *t*-BuOH를 첨가한 경우, 염소소독에서와 동일하게 *t*-BuOH를 첨가하지 않은 경우에 비해 *E. coli*가 느리게 불활성화 되었다. 앞서 설명한 바와 같이 *t*-BuOH는 OH 라디칼의 생성을 억제하는 scavenger로서 *t*-BuOH를 첨가하였을 경우 과량의 *t*-BuOH이 OH 라디칼과 빠르게 반응하여 전기분해 과정에서 생성된 OH 라디칼을 소모한다. 따라서 *t*-BuOH를 첨가하였을 경우, OH 라디칼의 영향이 배제되기 때문에 *t*-BuOH이 존재하지 않는 조건에 비해 *E. coli*가 상대적으로 느리게 불활성화 된다.

Cho(2002) 등은 오존 소독을 이용하여 *Bacillus subtilis* 포자의 불활성화 경향을 평가한 연구에서 *t*-BuOH이 존재할 경우 오존 분해의 중간 생성물로 생성된 OH 라디칼이 *t*-BuOH과의 반응으로 빠르게 소모되어 *Bacillus subtilis* 포자의 불활성화가 느려지며, 이는 OH 라디칼이 미생물의 불활성화에 영향을 미친다는 간접적인 증거라고 보고하였다.

따라서 이러한 결과는 전기분해에 의한 미생물 소독과정에서 염소 이외에 다른 혼합 산화제, 특히, OH 라디칼의 영향이 복합적으로 작용하여 미생물을 불활성화시킴을 의미한다.

## 4. 결론

본 연구에서는 염소가 생성되지 않는 조건에서 전기화학적 공정으로 물을 전기분해할 때 생성되는 혼합산화제를

측정하고, 이러한 혼합 산화제가 미생물 불활성화에 미치는 영향을 살펴보기 위해 수행되었다.

1. 전기 분해 시 생성되는 오존과 과산화수소를 각각 측정하였으며, 전기 전도도의 증가에 따라 생성되는 오존과 과산화수소의 농도 또한 증가하였으나, 일정 전기 전도도 0.6 mS/cm 이상에서는 더 이상 증가하지 않았다.
2. *t*-BuOH의 첨가 유무에 따른 pCBA의 제거율의 차이로 부터 생성되는 OH 라디칼의 농도를 간접적으로 측정할 결과, 전기 전도도가 높아질수록 생성되는 OH 라디칼의 농도 또한 증가하였으며, 정상상태의 OH 라디칼 농도는  $1.1 \sim 6 \times 10^{-14}$  M로 계산되었다.
3. 전기화학적 공정에서 기존 염소에 의한 소독 공정에 비해 현저히 빠른 *E. coli*의 불활성화율을 나타냈으며, 동일한 전기분해 반응조건에서 OH 라디칼의 scavenger인 *t*-BuOH 첨가 한 결과, *E. coli*가 상대적으로 느리게 불활성화 되었다. 이로써, 전기화학적 공정에서의 소독 작용은 염소이외에 생성되는 혼합산화제, 특히 OH 라디칼의 영향이 복합적으로 작용됨을 확인하였다.

## 사 사

이 논문은 2005 학년도 연세대학교 학술연구비의 지원과 한국과학재단의 국제 협력 연구 사업(F01-2005-000-10178-0)의 지원에 의해 이루어진 것이며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- 김혜선, 윤제용, 염철민, 국내 상수원수 및 하수에서 *Cryptosporidium*과 *Giardia* 포낭 검출, *한국물환경학회지*, **16**(5), pp. 585-594 (2000).
- 이경혁, 임재림, 이두진, 김성수, 안효원, 전기분해 방식에 의한 혼합산화제 소독 특성 평가, *상하수도학회지*, **19**(5), pp. 625-631 (2005).
- 정준선, 탁용석, 윤제용, 전기화학적 방법을 통한 소독: 원리와 적용, *첨단환경기술*, **11**, pp. 57-65 (2005).
- Amadelli, R., Battisti, D., Girenko, D. V., Kovalyov, S. V. and Velichenko, A. B., Electrochemical Oxidation of *trans*-3,4-dihydroxycinnamic Acid at PbO<sub>2</sub> Electrodes: Direct Electrolysis and Ozone Mediated Reactions Compared, *Electrochem. Acta*, **46**(2-3), pp. 341-347 (2000).
- Beller, T. A., Lichtenberg, J. J. and Kroner, R. C., The Occurrence of Organohalides in Chlorinated Drinking Water, *J. AWWA.*, **66**(12), p. 703 (1974).
- Berl, E., A New Aathodic Process for the Production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Trans. Electrochem. Soc.*, **139**(76), pp. 359-378 (1939).
- Cho, M., Chung, H. M. and Yoon, J. Y., Effect of pH and Importance of Ozone Initiated Radical Reactions in Inactivating *Bacillus subtilis* spore, *Ozone Sci. Engin.*, **24**, pp. 145-150 (2002).
- Cho, M., Lee, Y. H., Chung, H. M. and Yoon, J. Y., Inactivation of Escherichia coli by Photochemical Reaction by Ferrioxalate at Slightly Acidic and Near-natural pHs, *Water Res.*, **70**(2), pp. 1129-1134 (2004).
- Hoigne, J. and Bader, H., Ozonation of Water: Role of Hydroxyl Radicals as Oxidizing Intermediates, *Science*, **109**, p. 4216 (1975).
- Hoigne, J. and Bader, H., Determination of Ozone in Water by the Indigo Method, *Water Res.*, **15**(4), pp. 449-456 (1981).
- Kaneko, M., Chlorination of Pathogenic *E. coli* O157, *Wat. Sci. Technol.*, **38**(12), pp. 141-144 (1998).
- Kraft, A., Stadelmann, M., Blaschke, M., Kreysig, D., Sandt, B., Schroder, F. and Rennau, J., Electrochemical Water Disinfection Part I: Hypochlorite Production from Very Dilute Chloride Solutions, *J. Appl. Electrochem.*, **29**, pp. 861-868 (1999).
- Lazrus, A. L., Kok, G. L., Gitlin, S. N., Lind, J. A. and McLaren, S. E., Automated Fluorometric Method for Hydrogen Peroxide in Atmospheric Precipitation, *Anal. Chem.*, **57**, pp. 917-922 (1985).
- Oh, B. S., Kim, K. S., Kang, M. G., Oh, H. J. and Kang, J. W., Kinetic Study and Optimum Control of the Ozone/UV Process Measuring Hydrogen Peroxide Formed In-situ, *Ozone Sci. Eng.*, **27**(6), pp. 421-430 (2005).
- Rook, J. J., Formation of Haloforms During Chlorination of Natural Water, *Treat. Exam.*, **23**, p. 234 (1974).
- Staehehn, J. and Hoigne, J., Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ion and Hydrogen Peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, pp. 676-681 (1981).
- Staehehn, 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), pp. 1206-1213 (1985).
- Yao, C. C. D. and Haag, W. R., Rate Constants for Direct Reactions of Ozone With Several Drinking Water Contaminants, *Water Res.*, **25**(7), pp. 761-773 (1991).