

미셀 한외여과(MEUF)를 이용한 질산성 질소와 인산의 동시제거 시 휴믹산의 영향

김보경 · 백기태 · 김호정 · 양지원 *

한국과학기술원 생명화학공학과 환경복원연구실

Effect of Humic Substances on the Simultaneous Removal of Nitrate and Phosphate in a Micellar-Enhanced Ultrafiltration (MEUF)

Bo-Kyong Kim · Kitae Baek · Ho-Jeong Kim · Ji-Won Yang*

National Research Laboratory for Environmental Remediation, Department of Chemical & Biomolecular Engineering,
Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST)

ABSTRACT

The effect of humic acid on the simultaneous removal of nitrate and phosphate was investigated in a micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF). At the low molar ratio of cetylpyridinium chloride (CPC) to contaminants, the removal of nitrate was lower to 50% by 100 ppm of humic acid due to the competition for binding on micelles. At the molar ratio higher than 3, however, the removal of nitrate was over 80%. Phosphate was removed over 80% at the molar ratio higher than 1. The CPC and humic acid were rejected over 99 % by UF membrane. The flux did not decrease by 100 ppm of humic acid but rather slightly increased since the humic acid adsorbed on the membrane made the membrane more hydrophilic. As a result, humic acid did not diminish the performance of MEUF in the simultaneous removal of nitrate and phosphate.

Key words : micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF), humic acid, nitrate, phosphate, cetylpyridinium chloride (CPC)

요 약 문

본 연구에서는 미셀 한외여과(Micellar-enhanced ultrafiltration, MEUF)공정으로 질산성 질소와 인산을 동시에 제거할 때 휴믹산이 공정에 미치는 영향을 살펴보았다. 계면활성제/오염물의 몰 비가 1인 경우, 질산성 질소는 미셀 표면에 휴믹산과 경쟁적으로 결합을 하기 때문에 그 제거율이 50% 로 감소하지만, 몰 비 3 이상의 계면활성제를 첨가하였을 때에는 80% 이상의 제거율을 유지하였다. 반면 인산의 경우에는, 몰 비 1 이상의 CPC 농도에서 질산성 질소와는 달리 휴믹산이 존재하지 않는 경우와 비슷한 수준인 80 % 이상의 제거율을 보였으며, 이때 CPC와 휴믹산의 제거율은 거의 99% 이상 이었다. 또한 100 ppm 농도의 휴믹산은 MEUF 공정에서 플럭스 감소에 영향을 미치지 않고 오히려 조금 증가시켰으며, 이는 막에 흡착한 휴믹산이 막의 친수성을 증가시켜 투과율을 높이기 때문인 것으로 판단된다. 이를 통해 휴믹산은 질산성 질소 및 인산을 동시 제거하는 MEUF 공정에서 제거효율을 저하시키지 않음을 확인하였다.

주제어 : 미셀 한외여과 (MEUF), 휴믹산, 질산성 질소, 인산, cetylpyridinium chloride (CPC)

*Corresponding author : jwyang@kaist.ac.kr

원고접수일 : 2003. 7. 15 게재승인일 : 2003. 9. 18

질의 및 토의 : 2003. 12. 30 까지

1. 서 론

질소와 인은 식물과 미생물의 생장에 필수적인 영양염류이다. 이런 영양염류들은 토질을 비옥하게 하기 위해 비료에 포함되거나 폐수에 섞어 미생물에 의한 분해를 촉진하는 데 이용된다. 그러나 토양에 다량 배출된 질소와 인은 지하로 흘러들어 지하수의 수질을 악화시킨다. 질소는 폐기물이나 토양, 대기중에 다양한 형태로 존재한다. 암모늄(NH₄⁺)은 양이온성을 띄어 토양에 잘 흡착되는 성질이 있다. 이 암모늄이 질산화 과정을 통해 아질산성 질소(NO₂⁻)를 거쳐 질산성 질소(NO₃⁻)의 형태로 산화되는데, 아질산성 질소와 질산성 질소는 인체에 유해한 물질로 알려져 있다. 질산성 질소의 과잉섭취는 호흡곤란을 일으키거나 발암성 물질을 만드는 것으로 알려져 있고, 특히 영아에게 청색증(blue baby syndrome)을 일으킨다. 이 질산화 과정은 주로 미생물과 산소가 충분한 불포화구역(unsaturated zone)에서 일어나지만, 형성된 질산성 질소는 음이온성을 띄어 큰 이동성을 가지고 지하수까지 스며들게 된다. 최근 지하수 내의 질산성 질소 농도의 증가는 주요한 오염원으로 부각되고 있다. 2000년도 국내의 지하수 수질 조사 결과 오염 우심 지역에서 15가지 검사항목 중 질산성 질소는 TCE(트리클로로에틸렌) 다음으로 기준 초과지점이 많은 것으로 보고되었으며, 그 유출경로는 폐기물 매립장과 도시주거 인근지역으로 부터의 생활 오수와 폐기물 침출수의 지하 침투인 것으로 나타났다. 인은 유기폐기물, 채석장, 비료나 살충제등으로부터 지하수로 유출된다. 인화합물들은 가수분해와 광물화 과정을 통해 용해성 인산으로 지하수 내에 존재하게 된다. 인산 자체는 음용수 내에서 무해하지만, 인산을 포함한 지하수가 호소나 강으로 유입되었을 경우 조류의 과대증식을 초래하여 부영양화를 일으키게 된다¹⁻³⁾.

질산성 질소는 미생물학적 동화나 탈질화, 질산화 등의 생물학적처리나 이온교환, 화학적 응집 등의 화학적 처리, air stripping, 전기투석 등의 물리적 방법으로 처리하는 연구가 이루어져 왔으며, 인산은 주로 생물학적공정에서 질소와 동시에 제거하는 방법이나 금속염, 석회 등에 의한 침전, 탄소흡착 등의 방법들로 제거되었다⁴⁾. 그러나 기존의 방법들은 높은 운전비용에 비해 제거효율이 낮고, pH 조절 등의 부가적인 운전조건이 필요하거나, 또는 생물학적 처리의 경우에는 원수의 성상에 의해 제거율이 민감하게 달라지는 등의 운전상 어려움이 있으며, 특히 질산과 인산을 동시에 처리하는 연구는 미흡한 실정이다.

미셀 한외여과(Micellar-enhanced ultrafiltration, MEUF)

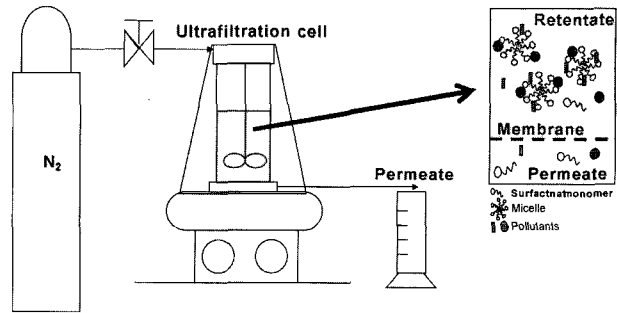


Fig. 1. Schematic diagram of micellar-enhanced ultrafiltration for remediation of groundwater contaminated by nitrate and phosphate.

공정은 계면활성제를 이용하여 한외여과수준에서 지하수 내에 용해되어 있는 작은 이온성 혹은 유기오염물을 제거하는 공정이다. 계면활성제는 임계미셀농도(CMC) 이상에서 미셀이라는 회합체를 형성한다. 이 미셀표면에 전기적인 인력에 의해 오염물이 흡착되거나 미셀내부의 소수성 부분에 소수성 오염 성분들이 용해되어 오염물의 크기를 증대시키는 효과를 가져와 한외여과 막에 의해 오염물이 제거된다(Fig. 1)⁴⁾. 현재 MEUF 공정은 중금속^{5,6)}이나 질산성 질소⁷⁻⁹⁾ 등의 이온성 오염물 및 페놀, 아질린 등의 유기오염물¹⁰⁾의 처리에 활발히 응용되고 있다. 질산성 질소와 인산은 음이온의 형태로 용해되어 있으므로 양이온성 계면활성제에 미셀의 표면에 정전기적 인력으로 흡착하게 되어 MEUF 공정에 의한 제거가 가능하다. 백 등의 최근 연구¹¹⁾에 의하면 CPC를 이용한 질산이온과 인산이온의 제거공정에서 계면활성제/오염물의 몰 비가 1, 3, 5로 증가함에 따라 질산성질소는 77%, 84%, 92%의 제거율을, 인산이온은 83%, 87%, 95%의 제거율을 각각 보였으며, 계면활성제에 의해 약간의 flux감소를 보였다.

본 연구에서는 MEUF 공정이 실제 지하수 처리에 응용될 때 휴믹 물질이 공정의 효율에 미치는 영향을 알아보았다. 휴믹물질(humic substances)은 자연계에 존재하는 동·식물의 잔여물들이 분해되는 과정에서 미생물의 작용으로 형성되는 천연 고분자 물질로서 토양, 지하수, 상수, 침출수, 폐수 등 어느 곳에서나 형성되는 환경 유기물질이다. 휴믹물질은 유사한 성질을 가진 다양한 화합물들의 불균질 혼합물로서 구조적으로 매우 복잡하며, 생성환경(발생, 지역적 특성, 식생, 기후 등)에 따라 각기 다른 특성을 가진다. 특히, 휴믹 물질은 분자내 다양한 작용기를 포함하고 있어 환경 오염물질인 중금속 및 유기성 유해물질들과 큰 반응성을 가지고 이들의 자연계에서의 거동에 중요한 영향을 미친다. 따라서 환경학자에게 있어서 휴믹물질은 환경 유기물로서의 물질 자체의 기본 특성 뿐

만 아니라 오염물질의 자연계에서의 확산의 주요 매개체로서 중요한 연구대상이 된다. 휴믹 물질은 그 자체로 발암성 물질인 THM(trihalomethane)을 형성하는 전구체일 뿐 아니라, 생물학적으로 난분해성이므로 수처리 시 2차 생물학적 처리를 거친 유출수 내에 잔존하여 한외여과 과정 중에 막의 오염으로 인한 심한 플럭스 저하를 초래하는 것으로 알려져 있다¹²⁻¹⁴⁾. 이런 휴믹 물질의 MEUF 공정에 대한 저해효과에 관한 연구는 미비한데, 휴믹산의 막 오염 유발과 다전해질점으로 인한 미셀과 오염물의 결합 저해 등의 영향이 가능하다.

따라서 본 연구에서는 MEUF 공정을 통해 지하수 내의 질산성 질소와 인산을 동시에 제거하는 과정 중 지하수 내 포함되어 있는 휴믹산 성분이 공정에 미치는 영향을 조사하였다. 오염물의 제거율 및 플럭스 변화, 유출수 수질을 측정하여 휴믹산과 공정의 성능과의 관계를 알아보았다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료 및 장치

실험에 사용된 질산성 질소와 인산은 각각 sodium nitrate(NaNO_3)와 sodium phosphate(Na_3PO_4)로 Sigma-Aldrich(St. Louis, USA)에서 구입하였다. 계면활성제는 cetylpyridinium chloride(Sigma-Aldrich, USA)를 별도의 정제 과정 없이 사용하였다. 첨가된 휴믹산(Sigma-Aldrich, USA)은 나트륨 염의 형태를 사용하였다.

Fig. 1은 본 실험에 사용된 회분식 한외여과 시스템의 전체 공정도이다. 여과 장치는 400 ml 용량의 dead-end filtration 형태로 모델은 Amicon 8400(USA)이었다. 사용된 막은 차단분자량이 3,000(YM3), 10,000(YM10)의 regenerated cellulose 재질의 막(Millipore, USA)이었으며, 막의 유효면적은 0.00454 m^2 였다.

2.2. 실험방법 및 분석

인공적으로 질산염, 인산염, 휴믹산으로 동시에 오염시킨 폐수에 계면활성제 CPC를 첨가한 뒤, 12시간 동안 25°C 에서 충분히 교반하여 미셀과 오염물의 흡착이 평형 상태를 이루도록 하였다.

여과는 Fig. 1의 한외여과 장치로 실온에서 질소를 이용하여 2 bar의 압력으로 진행되었으며, 여과 중 막의 오염을 최소화하기 위해 160 rpm의 속도로 교반시켰다. 먼저 상대 플럭스 측정을 위해 증류수의 한외여과를 시행하였다. 일정시간 동안의 증류수의 유출량을 측정하여, 동일한 여과 조건 하에서 질산성 질소, 인산이온, 휴믹산으로

오염된 용액을 CPC로 처리한 여과 플럭스와 비교하여 상대값을 계산하였다.

일정시간마다 채취된 유출수에 대해서, UV/VIS spectrophotometer(HP 8452A, USA)를 사용하여 질산성 질소와 CPC, 휴믹산의 농도를 측정하였으며, 인산이온의 농도는 T-P kit(Humas, Korea)를 이용하여 분석하였다. 질산성 질소와 CPC, 휴믹산에 대한 UV/VIS spectrophotometer의 측정파장은 각각 232 nm, 258 nm, 400 nm였다.

질산성 질소와 인산이온의 제거율은 다음과 같이 계산하였다.

$$R(\%) = \left[1 - \frac{C_p}{C_i} \right] \times 100$$

여기에서 R은 제거율, C_i 는 유입수 내의 농도, C_p 는 유출수 내의 농도를 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 질산성 질소 및 인산이온의 제거

차단분자량이 10,000(YM10)인 막과 3,000(YM3)인 막에서의 질산성 질소 및 인산이온의 제거율을 시간에 대한 함수로 나타내었다(Fig. 2). 제거율은 첨가된 CPC의 양에 따라 차이를 보이는데 오염물의 총 몰 수와 CPC의 몰 수의 비가 1:1, 1:3, 1:5로 증가할 때, 질산성 질소의 제거율은 YM10, YM3에서 모두 52%, 83%, 89%로, 인산이온은 83%, 96%, 96~99%로 점점 증가하였다. 이는 일반적으로 MEUF 공정에서 계면활성제의 몰 수/오염물의 몰 수가 증가할수록 제거율도 증가하는 경향과 일치하였다. 이를 휴믹산이 없는 경우(11)와 비교하면 몰 비 3이상에서는 비슷한 제거율을 보였으나, 몰 비 1의 경우에는 질산성 질소가 77%에서 52%로 제거율이 25% 이상 현저히 감소하였음을 알 수 있다. 이는 용액의 pH 조건(약 pH 10)하에서 휴믹산의 산성작용기들이 수소이온이 해리되어 음이온성을 띄게 되고, 낮은 농도의 CPC가 첨가된 경우, 휴믹산의 음이온성 작용기들이 질산성 질소와 서로 경쟁적으로 미셀표면에 흡착하기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 충분한 농도의 CPC가 첨가된 경우, 휴믹산의 존재 유무와 관계없이 질산성 질소는 비슷한 정도로 제거되었다. 실제로 MEUF 공정을 적용할 경우, 첨가되는 CPC의 양은 질산성 질소가 충분히 제거되는 몰 비 5 이상이므로, 휴믹산으로 인한 제거율 감소는 무시할 수 있을 것으로 판단된다.

반면에 인산의 경우, 휴믹산이 존재할 때, 존재 하지 않

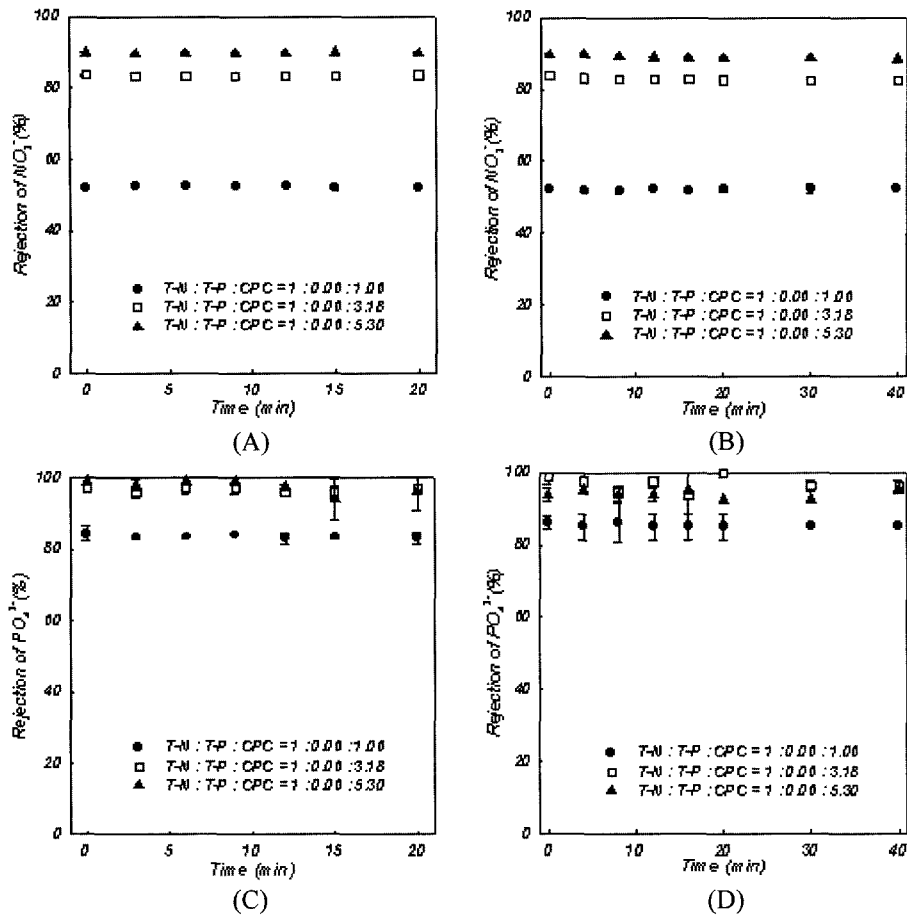


Fig. 2. Removal of nitrate and phosphate in micellar-enhanced ultrafiltration. (A) Nitrate with MWCO of 10,000 (B) Nitrate with MWCO of 3,000 (C) Phosphate with MWCO of 10,000 (D) Phosphate with MWCO of 3,000.

는 경우¹¹⁾와 비교하여 제거율이 거의 비슷하거나 약간 증가하는 현상을 나타내었다. 이는 주어진 실험환경인 pH 10 근방에서 인산이 HPO_4^{2-} 또는 PO_4^{3-} 의 이온형태로 존재하여¹⁵⁾ 인산의 전하세기가 (-2)나 (-3)이므로, 질산성 질소의(-1)의 전하세기나 휴믹산의 음이온성 작용기가 가지는(-1)의 전하세기 보다 훨씬 강하여 인산이 질산성 질소 및 휴믹산보다 우세하게 미셀 표면에 흡착할 수 있기 때문이다.

3.2. 유출수 내의 휴믹산

휴믹산은 수백에서 수만의 다분산성 분자량을 가진 친수성, 비정형성 물질이다. Fig. 3에서 볼 수 있듯, 100 ppm의 휴믹산은 MEUF 공정에서 99% 이상 제거되었다. 이러한 결과는 휴믹산의 성분 중 고분자량의 휴믹 성분은 막에 의해 여과되고, 저분자량의 휴믹 성분은 질산성 질소와 인산의 경우와 마찬가지로 CPC의 미셀에 흡착, 용해를 일으켜 제거되기 때문이다. 실제로 휴믹산은 분자 내

에 하이드록실기(RO^-)와 카르복실기(RCOO^-)등의 작용기들이 있으므로, 높은 pH 조건에서 수소이온이 해리되면 음이온성을 띌 수 있다. 이러한 음이온성은 CPC 미셀이 가지는 표면전하의 양이온성과 정전기적 인력을 갖게 된다. 또한 휴믹산은 비극성 물질과 소수성 친화력을 가지는 것으로 알려져 있는데¹⁴⁾, CPC의 미셀 내부와의 소수성 친화력으로 인한 결합도 가능하다. 결국 MEUF 공정은 목표오염물인 질산성 질소, 인산과 함께 휴믹산까지 하나의 공정에 의해 동시에 제거할 수 있다.

3.3. 계면활성제 제거

오염물의 제거와 함께 유출수 내의 계면활성제의 농도도 중요한 고려사항이다. 계면활성제의 제거는 경제적인 측면에서도 중요할 뿐 아니라, 유출수 내의 계면활성제는 COD 증가 등의 2차 오염을 일으킬 수 있기 때문이다. Fig. 4의 (a)와 (b)는 MEUF 공정의 운전 시 CPC의 제거율을 나타낸다. 휴믹산이 존재하는 경우, CPC는 거의

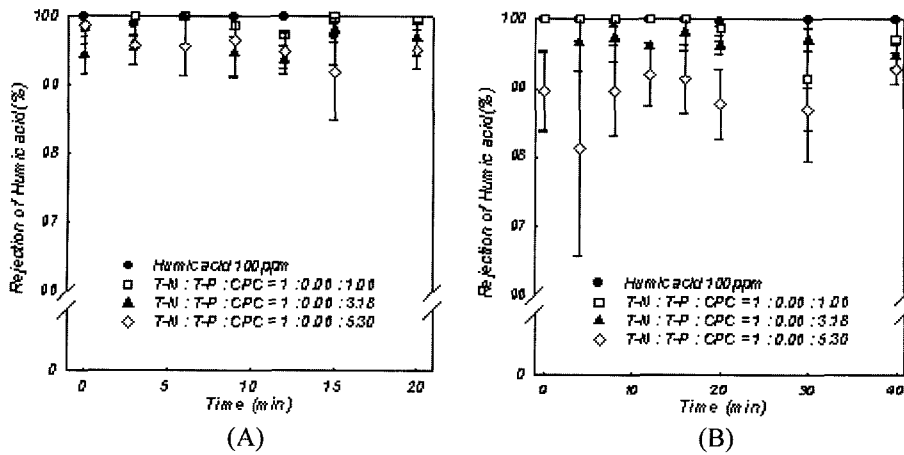


Fig. 3. Rejection of humic acid in micellar-enhanced ultrafiltration. (A) Humic acid with MWCO of 10,000 (B) Humic acid with MWCO of 3,000.

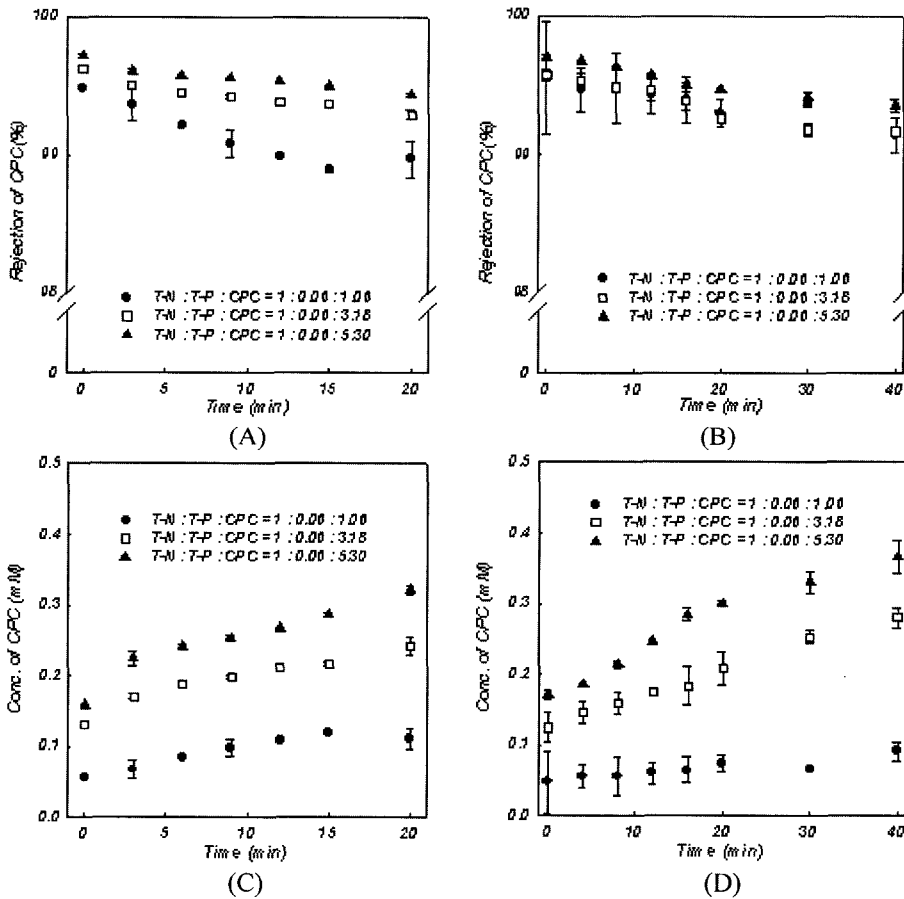


Fig. 4. Rejection of CPC and concentration of CPC in the permeate of micellar-enhanced ultrafiltration. (A) Rejection of CPC with MWCO of 10,000, (B) Rejection of CPC with MWCO of 3,000, (C) Concentration of CPC in permeate with MWCO of 10,000, (D) Concentration of CPC in permeate with MWCO of 3,000.

100%에 이르는 제거율로 막에 여과된다. 이는 첨가된 CPC의 농도가 미셀 형성을 위한 임계농도(0.9 mM)보다 훨씬 높아서 대부분의 CPC분자가 미셀을 형성하여 막의

세공을 통과하지 못하기 때문이다. 특히 휴믹산의 존재는 미셀 형성에 참여하지 못하고 몇 개의 분자로 형성된 ad-micelle까지 흡착하여 그 제거율을 더 향상시키는 효과를

나타내었다. Fig. 4의 (C)와 (D)는 각각 YM10 과 YM3의 막에서의 CPC의 유출농도를 보여준다. 첨가하는 계면활성제의 농도가 증가할수록 제거율은 증가하였으나 막을 통과하는 계면활성제 분자의 양 또한 증가하여 유출수내의 CPC의 농도는 높아졌다. 유출수 내의 CPC 농도는 시간에 따라 증가하여 CPC/오염물의 몰 비가 5 일때 0.3 mM까지 증가하였다. 이는 YM10의 막을 사용한 경우, 휴믹산이 존재하지 않는 경우¹¹⁾와 비교하여 15%정도 감소된 농도이며, YM3에서는 휴믹산의 유무와 관계없이 유출되는 CPC의 농도가 비슷하였다. 이는 휴믹산이 YM3와 YM10 사이의 세공 크기를 가진 CPC분자 및 ad-micelle들을 흡착하여 제거하는 역할을 한다는 것을 의미한다.

3.4. 상대 플럭스

MEUF 공정의 경제성은 운전 동력비, 막의 투과플럭스와 수명에 의해 크게 좌우된다. 특히 공정의 처리용량은 한외여과의 플럭스와 직접적인 연관이 있어 플럭스의 향상은 막처리 공정의 중요한 과제 중 하나이다. 막의 오염은 막 표면이나 세공 내에 오염물질이 누적되어 투과 플럭스를 감소시키는 것으로 정의되며 이는 처리수의 특성이나 운전조건에 따라 그 형태가 매우 다양하다¹⁶⁻¹⁸⁾. 일반적으로 휴믹산은 정수 처리 시 막의 오염을 유발하여 여과 플럭스를 감소시키는 물질로 알려져 있다. 본 연구에서 각각 다른 조건에서 수행한 실험들에서의 플럭스를 비교하기 위하여 증류수의 플럭스에 대한 상대플럭스를 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과 100 ppm의 휴믹산이 존재하는 경우 공정의 상대플럭스는 YM10에서 0.7~1.0, YM3에서 0.8 이상이었으며, 이는 휴믹산이 존재하지 않는 경우와 비슷하거나 오히려 약간 증가한 수치이다. 이

런 현상은 100 ppm의 휴믹산이 공정의 플럭스에 영향을 미치는 것보다 MEUF공정에 사용된 CPC의 영향이 크기 때문이며, 휴믹산이 막에 흡착되면 오히려 막의 친수성을 증가시켜 플럭스를 향상시키는 것으로 생각된다. 따라서 MEUF 공정에서 휴믹산의 존재로 인한 효율의 저하 없이 질산성 질소 및 인산이온을 제거할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 MEUF 공정을 이용하여 질산성 질소와 인산을 동시에 제거할 때, 오염 지하수 내에 공존하는 휴믹산이 공정의 효율에 미치는 영향에 대해 알아보았다. 양이온성 계면활성제인 CPC가 사용되었으며 CPC의 몰 수/총 오염물의 몰 수의 비가 1, 3, 5가 되는 경우 각 물질의 제거율과 플럭스 변화를 측정하였다. 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 100 ppm의 휴믹산은 MEUF 공정에서 질산성 질소 및 인산의 제거에 크게 영향을 미치지 않았다. 비록 CPC의 몰 수/총 오염물의 몰 수에 대한 비가 1이었을 때, 질산성 질소의 제거율이 휴믹산이 존재하지 않을 때에 비해 25%정도 감소하였으나, 3 이상의 몰 비에서는 거의 비슷한 제거율을 보였다. 실제 MEUF공정에서 사용될 계면활성제의 농도는 충분히 높으므로 휴믹산에 의한 오염물의 제거율 감소는 없을 것으로 사료된다.
- 2) 휴믹산은 높은 pH 조건에서 음이온성 작용기를 가짐으로써 MEUF 공정 중 정전기적 인력을 통해 양이온성 전하를 띠는 미셀 표면과의 흡착이 일어나 한외여과를 통해 제거되는 부가적인 효과를 나타내었으며, 또한 CPC의 제거도 다소간 향상되었다.

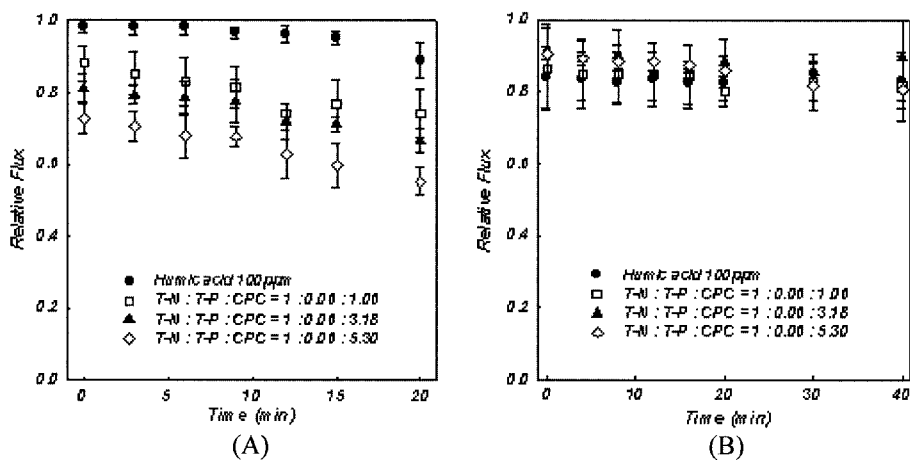


Fig. 5. Relative flux of micellar-enhanced ultrafiltration. (A) MWCO of 10,000 (B) MWCO of 3,000.

3) 휴믹산의 존재는 MEUF 공정의 플럭스를 휴믹산이 존재하지 않는 경우와 동일하거나, 오히려 조금 상승시키는 결과를 초래하였다. 이는 막표면에 흡착한 휴믹산이 막의 친수성을 향상시켜 물의 투과량을 증가시키는 역할을 하기 때문인 것으로 보인다.

4) MEUF를 이용한 질산성 질소와 인산의 동시 제거공정에서 함께 존재하는 휴믹산은 공정의 효율을 저하시키지 않았다.

사 사

본 연구는 21세기 프로티어 연구개발사업인 수자원의 지속적 확보기술개발사업단의 연구비 지원(과제번호 4-1-1)과 과학기술부의 국가지정연구실사업의 연구비 지원(과제번호 M1-0203-00-0001)에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- G. Tchobanoglous, F. L. Burton, "Wastewater Engineering", 4th edition, McGraw-Hill, Inc., New York pp. 652-730 (2002).
- D. H. F. Liu, B. G. Liptak, "Groundwater and Surfacewater Pollution", 1st edition, Lewis publishers, USA, pp. 52-62 (2000)
- 환경부, "환경백서", Seoul, pp. 449-477 (2001).
- K. Baek, H.-H. Lee, J.-W. Yang, "Micellar-enhanced ultrafiltration for simultaneous removal of ferricyanide and nitrate", *Desalination*, **158**, pp.157-166 (2003).
- K. Baek, B.-K. Kim, H.-J. Cho, J.-W. Yang, "Removal characteristics of anionic metals by micellar-enhanced ultrafiltration", *Journal of Hazardous Materials*, **99**(3), pp. 303-311 (2003).
- C.E. Butler, F.K. Hayes, "Micellar solubilization of noaqueous phase liquid contaminants by nonionic surfactant mixtures : Effects of sorption, partitioning and mixing", *Wat. Res.*, **32**, pp. 1345-1354 (1998).
- 백기태, 김보경, 김호정, 양지원, "MEUF에 의한 질산성 질소 제거에 관한 연구", *한국지하수토양환경학회지*, **8**(2), pp. 36-43 (2003).
- E. Yildiz, T. Pekdemir, B. Keskinler, A. Cakici, G. Akay, "Surfactant-mediated separation processes : surfactant-enhanced crossflow filtration in nitrate removal from water", *Trans. IChemE.*, **74**, pp. 546-553 (1996).
- G. Morel, A. Graciaa, J. Lachaise, "Enhanced nitrate ultrafiltration by cationic surfactant", *J. Membrane Sci.*, **56**, pp. 1-12 (1998).
- S. Ahmadi, L.K. Tseng, B. Batchelor, S.S. Koseoglu, "Micellar enhanced ultrafiltration of heavy metals using lecithin", *Sep. Sci. Technol.*, **29**, pp. 2435-2450 (1994).
- K. Baek, B.-K., Kim, J.-W. Yang, "Application of micellar-enhanced ultrafiltration of nutrients removal", *Desalination*, **156**, pp. 137-144 (2003).
- S.W. Krasner, J.-P. Croue, J. Buffle, E.M. Perdue, "Three approaches for characterizing NOM", *J. Am. Water Works. Assoc.*, **82**, pp. 66-79 (1996).
- C.-F. Lin, T.-Y. Lin, O. J. Hao, "Effects of humic substance characteristics on UF performance", *Wat. Res.*, **34**(4), pp. 1097-1106 (2000).
- R. Artinger, G. Buckau, S. Geyer, P. Fritz, M. Wolf, J.I. Kim, "Characterization of groundwater humic substances: influence of sedimentary organic carbon", *Applied Geochemistry*, **15**, pp. 97-116 (2000).
- V. L. Snoeyink, D. Jenkins, "Water Chemistry", *John Wiley & sons*, pp. 134-145 (1980).
- 김형수, "막면 세균 증식에 의한 막오염에 관한 연구", *대한상하수도학회지*, **13**, pp. 36-41 (1999).
- 조재원, 정연규, 김승현, "막여과공법에 의한 자연유기물 제거 및 플럭스 감소", *대한환경공학학회지*, **21**(6), pp. 1119-1127 (1999).
- G.F. Crozes, J.G. Jancenglo, C. Anselman J.M. Laine, "Impaction of ultrafiltration operating condition on membrane irreversible fouling", *J. Membr. Sci.*, **124**, pp. 63-76 (1997).