

Chitin을 이용한 염색폐수 처리가능성 연구

황 성 규 · 이 한 섭* · 황 용 현**

명지대학교 화학공학과
용인대학교 환경보건학과*
동보화학(주)**

Possibility of Dyeing Wastewater Treatment using Chitin

Sung-Kwy, Hwang · Han-Seab, Lee* · Yong-Hyun, Hwang**

Dept. of Chemical Engineering, Myong-ji Univ.

**Dept. of Environmental Health, Yongin Univ.*

***Dongbo S. C. Corp. Research Ins.*

ABSTRACT

In spite of various applications of chitin derivatives from waste marine sources, commercial use of chitin has been limited due to resistance to chemicals and the absence of proper solvents. We prepared chitin through decalcification, bleaching and deproteination from *Protunus trituberculatus* shells by the application of Hackman's method. Structural and chemical properties of chitin were investigated to have proper specific surface area and particle size by IR, BET and PSA. The amount of absorbed water of chitin reached equilibrium by stirring about 15 minutes. The amount of absorbed water of the prepared chitin were large than the commercial chitin. When prepared chitin tested on dyeing wastewater, they showed better treatment efficiency in COD, suspended solid, and color tests than the commercial chitin. The adsorption capacity increased with decreasing particle size for the prepared chitin. Treatment efficiency for color was increased as the stirring rate increased. Results show the possibility of the prepared chitin from waste marine sources as a treatment system for dyeing wastewater.

I. 서론

산업 발달로 이에 따르는 부산물인 폐기물과 폐수의 양이 방대해지고 폐수가 하천에 방류됨에 따라 유기물, 부유 고형물, 영양염류 및 독성물질에 의하여 수질이 크게 악화되어 생태계에 심각한 피해를 끼치고 있다. 특히, 염색산업에서 섬유와 염색기술의 발달로 배출되는 폐수는 섬유의 종류와 염료 등에 따라 차이가 있으나 부식성 물질, 용존 고형물, 독성물질 및 염료 등을 다량 함유하고 있

다. 염료는 사용된 양의 약 10~20%가 폐수로 배출되며, 그 종류와 양이 점차 증가되는 추세에 있다¹⁾. 염료는 주로 섬유, 피혁, 직물, 종이 등에 색을 내기 위하여 사용되며 염색용액이나 최종 생성물에 가용성이다. 염색폐수는 천연 또는 합성섬유 인가에 따라 염색방법도 다르고 동종의 섬유라도 염색법 및 색에 따라서 사용하는 염료의 종류가 다르기 때문에 조성도 복잡하고 염색공정에서의 가동조건에 따라서 수질의 변동도 매우 크다. 그러므로 여러 처리법과의 조합이 고려되고 있으나

아직도 정확한 염색폐수처리 시스템이 없는 실정이다. 염색폐수에는 유기물의 함량이 높아 생물학적 처리 등을 실시하고 있으나 색 제거에는 비효율적인 것으로 나타나고 있다²⁾. AATCC의 연구보고에 의하면 여러 염료의 생물학적 분해가능성을 실험한 결과, 미생물에 의하여 10%이상이 분해되는 것이 조사대상 물질의 약 40%로 나타나 있다³⁾. 이는 미생물에 독성을 나타내거나 미생물 분해에 큰 저항성을 나타내기 때문이다. 실제, 생물학적 처리에 의한 색제거효율은 처리방법에 따라 차이는 있으나 10~60%정도로 나타나고 있다. 새로이 개발된 염료일수록 빛, 온도, 미생물 등에 안정성을 나타낸다. 이에 물리적 방법인 흡착, 응집, 침전, 여과, 부상, 산화 등이 개발되어 사용되며, 화학적 처리에는 생물학적 처리를 할 때 미생물에 독성을 나타내거나 처리가 곤란한 색의 제거를 위한 대안으로 폐수로부터 오염입자의 분리가 용이하도록 흡수, 결합을 촉진하는 석회, FeCl₃, FeSO₄, polyacryl amide계 및 polyacrylic acid계 등의 화학적 응집제가 많이 사용되고 있다⁴⁾. 염색폐수의 화학적 응집침전은 생물학적 처리에 앞서 미생물에 독성이 있는 중금속, 염료 등을 제거하고 유기물 부하를 줄여 생물학적처리 유출수의 수질 개선을 위하여 행해진다. 응집, 침전에서는 이온층의 압축, 흡착과 전하의 중화, Sweep 응집, 입자간의 결합 등의 물리, 화학적 반응이 발생한다. 무기계 응집제를 이용한 응집, 침전처리는 70~80%의 제거효율을 나타내지만 과량이 필요하며 합성고분자 응집제는 분자량이 커야만 응집력을 나타내고 교반에 의하여 점도가 감소되어 응집성능 저하와 2차 공해를 유발하는 단점이 있다. 그 밖의 오존에 의한 산화법은 시설비 및 운전 등의 문제로 경제적 부담이 크다. 또한 활성탄에 의한 흡착처리법은 수용성 염료의 제거는 효율적이나 반응성, 분산 및 vat 염료의 제거에는 비효율적이다⁵⁾. 그리고 국내 염색산업은 대부분이 규모가 작고 영세한데 반하여 활성탄의 가격은 고가이다. 이에 활성탄 이외에도 Fly ash, 실리카, 알루미늄, 백토 등이 연구되고 있다^{6~7)}. 그러나 기존의 처리 시설이 안고 있는 문제점으로는 첫째 처리시설운영 및 관리의 부재, 둘째로 부적절한 처리시설의

설계, 셋째로는 폐수량과 조성의 변동 등으로 개선이 절실하게 필요하게 되었다. 더구나 수질기준의 강화로 염색폐수가 가지는 문제점인 색도, 탁도제거가 큰 관심사이다. 또한 폐수처리장에서 용해성 염료의 경우 응집처리만으로는 색도, 탁도의 완전제거가 불가능하다. 이러한 문제해결을 위하여 물리, 화학적 방법 즉, 산화 및 환원에 의해 발색단을 제거하거나 흡착 또는 미생물에 의한 제거 방법이 연구되고 있다. 또한, 수질오염의 방지 및 보존을 위하여 무기계와 고분자 응집제에서는 볼 수 없는 장점을 가진 천연고분자 폐수처리제의 개발이 바람직하다.

꽃게 껍질에는 chitin이외에 단백질, 탄산칼슘 및 색소 등으로 구성되어 부패에 의한 악취발생, 낮은 용해도 등으로 인하여 폐기물로 취급되어 왔으나 환경과 폐자원 활용측면에서 다양한 용도로 이용되고 있다. 전세계적으로 해마다 폐기되는 chitin의 양은 15만톤으로 추산되나 산업에 이용되는 chitin양은 약 35,000톤 정도 뿐이다. 이러한 풍부한 생물자원으로써 chitin은 분자량이 100만 이상이며, 단단한 섬유상 구조를 쉽게 이룰 수 있다^{8~11)}. Chitin유도체의 국내 이용분야의 한 예로 chitin유도체는 중금속 이온에 대한 선택적 흡착능으로 중금속 흡착제¹²⁾, 폐수 처리제¹³⁾, 해수 중의 우라늄 등의 포집제¹⁴⁾ 등의 환경분야에서 요구되는 조건들을 구비하고 있으므로 용도가 더욱 확대 될 것이다.

본 연구에서는 천연고분자인 chitin을 꽃게의 껍질로부터 Hackman법을 이용, 추출하고 구조적인 특성을 연구하였으며, 이를 이용한 염색폐수 처리능력을 실험을 통하여 COD 제거율, 부유물질(이하 S.S) 제거율, 색도 등을 측정함으로써 천연고분자를 이용한 염색폐수 처리제로서의 가능성을 연구하였다.

II. 재료 및 실험방법

1. 실험재료 및 기기

Chitin 추출용 원료는 수산계 폐기물인 꽃게(Protunus trituberculatus)의 등껍질 부분을 선별하

여 증류수로 수회 세척하여 건조한 후 파쇄기를 이용 150~200mesh 정도의 분말형태로 파쇄하여 사용하였으며, 염색폐수 처리실험의 비교실험을 위하여 Sigma사의 crab shell로부터 추출한 chitin을 사용하였다. 그 밖의 chitin 추출시 사용된 무기시약과 에테르, 에탄올 등의 용매는 국산제품을 그대로 사용하였다. 실험에 사용한 염료폐수는 경기도 안산시소재 면직물 염료처리 공장의 폐수로서 분석해본 결과 원수의 pH는 약산성을 나타내고 있었으며 Cu, Cr 등의 중금속이 미량 들어있으며 BOD는 7,000ppm, COD는 12,000ppm을 나타내고 있는 진청색의 폐수를 본 실험에 사용하였다. 사용한 측정기기는 다음과 같다. 추출한 chitin에 대한 구조분석을 KBr pellet법을 이용하여 Bio-RAD FTS형 FT-IR을 사용하였다. 또한 chitin 처리횟수에 의한 비표면적(BET) 변화를 측정을 위하여 Micromeritics사의 Pulsechemisorb 2700을 사용하였으며, 추출한 chitin의 평균입자크기(PSA)는 Galai-cis-1 Particle Size Analyser를 사용하였다. 염색폐수에 chitin처리후 색도변화를 관찰하기 위하여 HACH사의 Model DR/4000 Spectrophotometer를 사용하였다.

2. Chitin의 제조

갑각류의 껍질에는 chitin 이외의 단백질, 색소, 탄산칼슘 등을 포함하고 있으므로 Hackman의 단리법¹⁵⁾을 응용하여 추출하였다¹⁶⁾. 꽃게의 등껍질을 세척 건조한 후 파쇄기를 이용하여 파쇄한 꽃게 껍질을 증류수에 청결하게 세척한 후, 감압 건조하였다.

1) 탈탄산칼슘 반응

건조시킨 꽃게껍질 200g을 실온에서 2N-HCl 수용액에 12시간 동안 침적시켜서 조직 내에 있던 탄산칼슘을 석출, 분리하여 증류수에 세척하여 CO₂와 CaCl₂로 분해시키는 탈탄산칼슘 반응을 실시하였다.

2) 탈색소 반응

탈탄산 칼슘반응을 실시한 게껍질을 10.0%-H₂O₂ 수용액으로 12시간 동안 교반하여 색소를 산화시켰다. 일반적으로 색소와 지방질은 유기용매로 처리하여 제거할 수도 있으나 탈탄산칼슘과

단백질 제거단계에서 지방질은 거의 제거되고 색소도 제거되므로 과산화수소를 사용하여 탈색소 반응을 하였다.

3) 탈단백질 반응

Chitin은 저온의 알칼리에 안정하므로 알칼리 농도, 온도 및 반응시간 등을 조절하면 조직내에 있는 단백질을 충분히 제거할 수 있다. 탈탄산칼슘과 탈색소 반응을 실시한 후 중성 처리한 chitin분말을 10℃이하의 10.0% NaOH용액에서 8시간 교반하고, 증류수로 충분히 세척하여 중성처리한 후 건조시켜서 처리횟수에 따라 약간의 차이는 있지만 약 90g 내외의 백색의 chitin분말을 얻었다. Fig. 1은 꽃게 껍질부분으로부터 chitin을 추출하기까지의 추출과정을 나타낸 것이다. 본 실험방법에 의하여 추출한 것을 chitin A, 추출법을 2회 반복 처리한 것을 chitin B, 3회 처리한 것을 chitin C 그리고 chitin D는 상용되고 있는 제품으로 명하여 실험하였다.

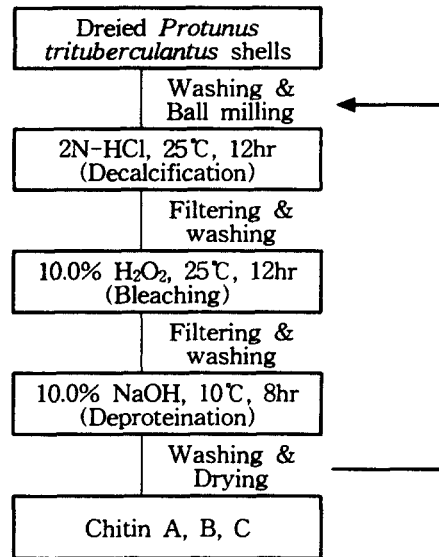


Fig. 1. Preparation of Chitin from Protunus trituberculatus shells.

3. Chitin의 염색폐수에 대한 흡착실험

본 실험에서는 일반적인 회분식 반응제거법을 사용하였다. 즉, 실온에서 채취해온 염색폐수를 100

배 회석한 중성 pH의 염색용액 100ml를 각각의 비이커에 넣고 처리횟수에 따라 추출한 chitin 2.0g을 각각 넣어서 Jar test기를 이용하여 30분간 180rpm에서 교반한 후 여과분리하고 상등액을 취하여 S.S 제거율, COD 제거율, 색도 등을 다음방법에 의하여 측정하였다.

1) 함수율 측정

추출한 Chitin에 대한 함수율 측정방법은 Tea bag 법을 이용하였다. 즉, 시료 2.0g을 포함한 Tea bag 외부의 과잉수분을 데시케이터를 이용하여 제거한 후, 중류수에 20분간 침지하여 중류수에 침지된 Tea bag의 무게를 측정하고 이를 3회 반복 측정하고 다음의 식을 이용하여 평균값으로 결정하여 함수율을 계산하였다.

Water content on dry basis(%) =

$$(W_s - W_d) / W_d \times 100$$

W_s : 함수시의 무게

W_d : 건조시의 무게

2) 부유물질(Suspended Solid) 측정¹⁷⁾

Chitin 처리 염료폐수에 대한 S.S의 측정은 정지되어 있는 상등액을 분리하여 무게를 알고 있는 GFC filter로 1μm이상의 입자를 여과하여 50℃, 3시간 동안 건조시킨 후의 무게를 측정하였고 S.S 제거율은 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$Removal\ efficiency\ of\ S.S\ (\%) = \frac{A - B}{A} \times 100$$

A: 초기 폐수의 S.S 무게

B: Chitin 처리수의 S.S 무게

3) COD(Chemical Oxygen Demand) 측정¹⁸⁾

Chitin 염료폐수에 대한 COD 측정은 시료에 과망간산칼륨 일정량을 넣고 일정시간 가열반응시키고, 소비된 과망간산칼륨으로부터 산소의 양을 측정하는 방법으로 실시하였다. Chitin 처리 염료폐수에 대한 COD와 COD 제거율은 다음의 식을 이용하여 계산하였다.

$$COD(0mg/l) = (b-a) \times f \times (1000/V) \times 0.2$$

a : 표준 시험 적정에 제거된 0.025N-과망간산

산 칼륨용액(ml)

b : 본 시험 적정에 제거된 0.025N-과망간산 칼륨용액(ml)

f : 0.025N-과망간산 칼륨용액 역가 (factor)

V : 시료의 양(ml)

$$Removal\ efficiency\ of\ COD\ (\%) = \frac{A - B}{A} \times 100$$

A: 초기 폐수의 COD

B: Chitin 처리수의 COD

4) 색도(Color)의 측정¹⁹⁾

색도란 탁도가 제거된 다음에 물의 색을 의미한다. 색의 강도가 높은 산업폐수에서 색은 원천적으로 콜로이드성 물질이거나 부유물질로 발생된다. 색도의 측정단위는 Unit 또는 C.U.이며, 클로로백금 이온형태에서 1mg/l 백금에 의한 색도를 1도(1C.U.)로 정의한다. 색도를 측정하는 표준방법으로 보통 기기를 이용하는데 Tristimulus법과 Spectrophotometric법이 있다. 미국의 ADMI사는 상기방법의 변법인 ADMI Tristimulus Filter법을 개발하여 백금-코발트 표준물질의 색과 다른 시료에서도 시각적인 색상에 관계없이 간단히 색도차이 또는 단일 색도차이를 계산할 수 있도록 하였다. 색도측정은 추출한 chitin과 교반속도를 변화시켜 실험한 후 chitin 처리 염료폐수를 Spectrophotometer에 넣고 다음의 Adams-Nickelson 색도 공식에 의하여 색도를 측정하였다.

$$Color(degree) = \frac{(F)(DE)}{b}$$

F : 표준액의 보정계수

DE : 시료의 색차값

b : 흡수셀의 길이(cm)

III. 결과 및 고찰

1. 제조한 Chitin의 특성

수산계 폐기물인 꽃게 껍질에는 chitin만이 존재

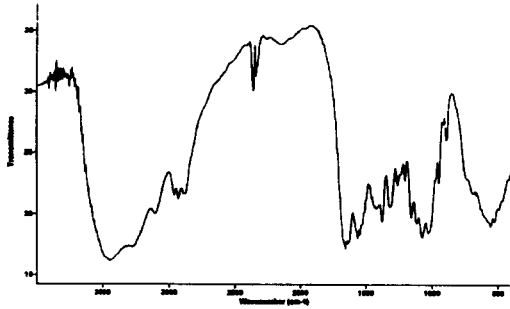


Fig. 2. IR spectra of chitin.

하는 것이 아니고 탄산칼슘, 색소, 단백질 등이 존재하므로 화학적 처리방법인 Hackman의 단리법¹⁵⁾을 이용하였다. 제조한 키틴의 IR 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었는데 3200~3500cm⁻¹부근에서 O-H stretching과 1650cm⁻¹부근에서 C=O stretching과 amide I, amide II의 vibration을 확인

Table 1. BET Surface Area and GMPS by the Major Structural Features of Chitin

Sample No.	Specific Surface Area[m ² /g]	GMPS[μm] ^(a)
Chitin A	24.43	19.37
Chitin B	31.84	18.69
Chitin C	34.82	18.25
Chitin D ^(b)	2.78	N/E ^(c)

(a) GMPS : Geometric Mean Particle Size
 (b) Chitin D : Chitin from Crab shells of Sigma Chem. Co.
 (c) N/E : Not Evaluated because irregular particle size

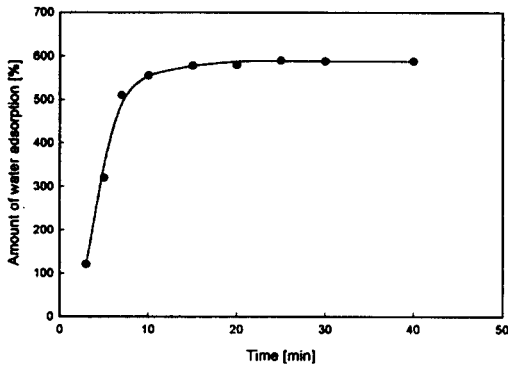


Fig. 3. Relation between the amount of water adsorbed as a function of time by Chitin C at 25°C.

할 수 있었다. 또한 3260, 3100cm⁻¹부근과 1150cm⁻¹부근에서 N-H bending stretching에 의한 특성흡수대를 확인할 수 있었다.

Table 1에는 chitin의 비표면적을 나타내었는데, 비표면적의 경우, chitin D보다도 꽃게로부터 추출한 chitin을 반복 처리횟수에 따라 비표면적이 증가하였으며 입자크기는 시료가 중류수에 팽윤되는 것을 고려하여 15초간 분산시킨 후 즉시 측정하고 이를 3회 반복 측정하여 그 평균값으로 결정하였으나 처리횟수에 따라서 약간 감소하였다. 이는 chitin분자내의 사슬이 반복처리 과정에서 분자사슬이 절단되며 저분자화되어 비표면적이 증가하는 것으로 설명할 수 있으며 비표면적의 증가와 입자크기의 감소는 중금속흡착제 또는 폐수처리제로 이용시 흡착 및 반응할 수 있는 부위를 증대시켜서 흡착능 향상에 대한 가능성을 나타낸다고 생각된다.

Fig. 3과 Table 2는 염색폐수에 대한 chitin의 흡수능을 확인하기 위하여 중류수를 이용하여 Tea bag법으로 chitin의 함수율을 측정해본 결과 중류수에 침지시간이 15분이상이면 함수율이 최대에 이르고 더 이상 증가하지 않았으며, 본 실험방법에 의하여 추출된 chitin들이 chitin D보다 함수율이 높았다.

Table 2. Degree of Water Adsorption by Chitin at 25°C

Sample No.	Degree of Water Adsorption[%]
Chitin A	664
Chitin B	590
Chitin C	588
Chitin D	520

2. Chitin의 염색폐수처리 효과

염색폐수의 일반적인 특성은 색도, COD, 온도 등이 매우 높으며 S.S농도는 낮은편이다²⁰⁾. 오염원의 대부분은 원료에서 추출되는 불순물과 생산공정에서 사용된 화학약품이 주류를 이룬다. 이러한 오염원은 생산되는 섬유의 형태가 계절과 유행 등의 변화에 따라서 변화하므로 발생하는 폐수의 양과 특성을 표준화하기가 매우 어렵다. 보통 염

Table 3. Removal Efficiency of S.S by Chitin at 25°C

Sample No.	Removal Efficiency of S.S [%]
Chitin A	98.9
Chitin B	99.2
Chitin C	99.4
Chitin D	99.2

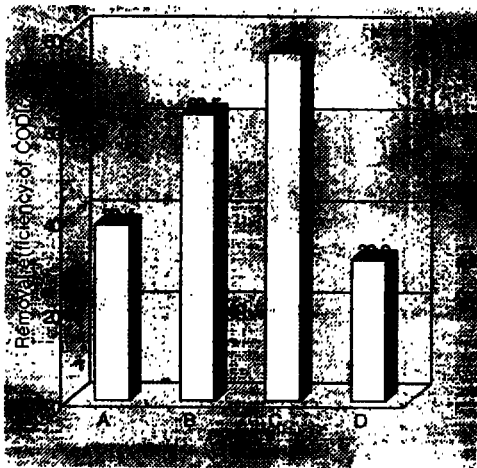


Fig. 4. Removal Efficiency of COD by Chitin at 25°C.

색폐수의 오염물질은 부유성물질, 콜로이드성 물질과 용해성물질의 3가지로 나눈다. Table 3에는 염색폐수에 대한 1 μ m 이상의 입자 크기를 가진 부유물질 제거율의 변화를 나타낸 결과인데 추출 횟수에 큰 차이가 없이 대부분이 높은 S.S 제거율을 나타내고 있다.

Fig. 4는 chitin 처리 염색폐수에 대한 COD 제거율 변화를 나타낸 것이다. 초기 염색폐수의 100배 희석용액의 COD는 7.76ppm이었고 chitin 처리액의 COD는 오히려 상승하였다. 이는 chitin은 일종의 β -2-acetamide-2-deoxy-D-glucose 단위로 이루어진 polysaccharide이므로 그자체의 COD로 인하여 증가되는 것으로 생각되지만 여과, 분리하여 상등액의 COD 제거율은 chitin의 처리 횟수에 비

례하여 증가되었다.

염색폐수가 일반폐수와 다른점은 용존물질 가운데 색소에 대하여 높은 제거율을 요구한다는 점이다. 염색폐수에서의 색도제거는 폐수처리과정 중 어렵고도 복잡하다. 특히 염색폐수는 한가지 방법만으로 해결하기가 쉽지 않으며 오염원의 정확한 특성 파악, 기존 처리시설과의 연계성 및 경제성을 고려하여 신중하게 결정되어야 한다. 본 실험에서는 ADMI변법을 이용한 Adams-Nickelson 색도식을 사용하였는데 초기 염색폐수의 100배 희석용액의 색도는 245ADMI였으나 chitin 처리에 의한 염색폐수의 색도는 일반적인 방출수 기준(60~80ADMI)내에 적용될 만큼 크게 감소하는 것으로 나타났다. Fig. 5에 나타내었듯이 chitin의

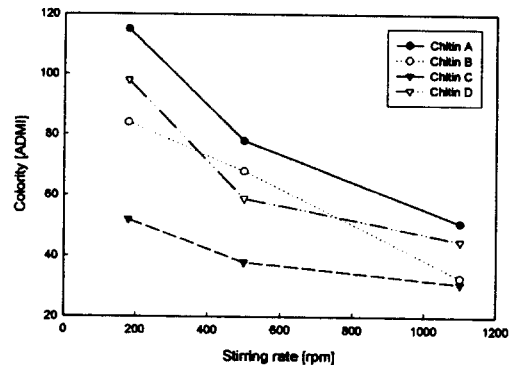


Fig. 5. Removal Efficiency of Color(ADMI) by Chitin at 25°C.

처리횟수에 따르는 색도 제거효과 차이는 그다지 크지 않았으나 교반속도에 따르는 색도 제거효과는 비례하는 것으로 나타났다.

IV. 결론

수산계 폐자원인 꽃게의 껍질을 탈탄산칼슘, 탈색소와 탈단백질 반응을 통하여 처리횟수에 따르는 chitin을 추출하여 이에 대한 구조적 특성을 연구하고 이들을 이용하여 천연고분자를 이용한 염색폐수 처리효과를 연구하였다.

1. Chitin을 반복처리하는 횟수에 따라 비표면적이 증가하였으며 입자크기는 약간 감소하였다. 이는 chitin 분자내의 사슬이 반복처리 과정에서 분자사슬이 절단되며 저분자화되어 비표면적이 증가하는 것으로 설명할 수 있다.

2. Chitin의 흡수능을 확인하기 위하여 Tea bag법을 이용하였는데 중류수에 대한 침지시간 20분이상이면 최대의 흡수율을 나타내었다.

3. Chitin 처리에 의한 염색폐수에 대한 부유물질(S.S) 제거율의 변화는 chitin 처리횟수에 큰 차이가 없이 대부분이 높은 제거율을 나타내며 chitin 처리액의 COD는 오히려 상승하였는데 chitin 자체의 COD로 인하여 증가되는 것으로 생각되며 결과적으로 COD 제거율은 chitin의 처리횟수에 비례하여 증가되었다. 염색 폐수처리에서 가장 어려운 색도는 chitin의 처리횟수와 색도 제거효과에 큰 영향을 나타내지는 않았으나 교반속도에 따르는 색도제거는 비례하는 것으로 나타나며 일반적인 방출수 기준(60~80ADMI)내에 적용될 만큼 감소하였다.

본 실험을 통하여 수산계 폐자원이며 천연고분자인 chitin을 이용한 염색폐수 처리제로의 가능성을 확인하였으며 염색폐수는 성상, 조건, 제품에 따라 다양한 종류의 염색폐수가 있으므로 처리공정, 경제성과 폐수의 pH 등에 관련하여 좀더 폭넓은 연구를 시행하여보아야 할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. S. M. Doshi, Water Pollution in Textile Industry, *Ind. Text. J.*, vol. 92, No. 12, 75(1982).
2. P. B. DeJohn, R. A. Hutchins, Treatment of Dye Waste with Granular Activated Carbon, *Textile Chemist and Colorist*, 8(4), 52(1976).
3. W. I. Michael, Techniques for Decoloring Mill waste water, *J. Am. Textile Chem. & Colorists*, 6(8), 29(1974).
4. E. D. Schroeder, Water and Wastewater Treatment, Int. Student Ed., MecGraw-Hill, 136(1977).
5. A. Hwebert, Schlesinger, Pollution control in Textile Mills, *Industrial Pollution control Handbook*, (1971).
6. 幾野重遠, 活性炭素利用に衣る有色廢水の處理法, *水處理技術*, vol. 13, No. 11, 53(1982).
7. V. J. Poots, G. Mckay, The Removal of Acid Dye from Effluent using Natural Adsorbent, *Water Research*, vol. 10, 1061(1976).
8. M. M. Brzeski, A. Ramisz, *Advances in Chitin and Chitosan*, C. J. Brine Eds., Elsevier Applied Science, New York, 79(1990).
9. R. A. A. Muzzarelli, *Chitin*, Pergamon press, Oxford, 5(1977).
10. 차월석, 나재운, *생물공학 News 총설*, 2(4), 307(1995).
11. S. Hirano, *Chitin and Chitosan*, Skjak-Braek Ed., Elsevier Applied Science, 37(1988).
12. 차월석, 김종수, 조배식, *한국공업화학회지*, 9(4), 504(1998).
13. 정병욱, 정택상, *한국공업화학회지*, 9(3), 451(1998).
14. K. S. Choi, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, 33, 55(1990).
15. R. H. Hackman, *J. Bio. Sci.*, 7, 168(1954).
16. 황용현, 정덕채, *한국유화학회지*, 15(1), 35(1998).
17. D. E. Andrew, S. C. Lenore, *Standard Methods for the Examination of Water and Waste water*, 19th Ed., A.P.H.A., Washington D.C., 2540(1995).
18. *ibid*, 5220(1995).
19. *ibid*, 2520(1995).
20. 이상호, 섬유염색 가공업의 폐수처리 문제점과 그 개선책, *중앙환경신문*, 서울, 9(8), 31(1995).