

超音波 照射에 의한 水中의 殺菌處理

손종렬 · 유병성*

고려대학교병실 보건대학 환경위생과 · B. J. 테크놀러지(주)*

Disinfection of Water by Ultrasonic Irradiation

Jong-Ryeul Sohn · Byung-Sung Ryu*

*College of Allied Health Sciences, Korea University · B. J. Technology Co., Ltd.**

Abstract

The industrial techniques of ultrasound have been used in the various fields, such as cleaning, medical surgery, emulsification, cell disruption etc. Especially the application of cell disruption was interested in the field of disinfection process in water by ultrasonic irradiation.

It has been recognized that the ultrasounds are irradiated in aqueous solution, cavitation bubbles are generated and shock waves of high temperature and pressure are emitted as the bubbles are developed and finally broken, which function as a energy source to promote reaction efficiencies of various kinds of chemical reactions such as disinfection reaction in water.

Therefore, this study was performed to apply the ultrasound for the disinfection method of infected drinking raw water and to discuss the limiting factors such as pH, sample volume and reaction temperature influenced on the removal efficiency of E. coli from experimental analysis of the results obtained in bench scale plant.

For the experiments to measure the influence of reaction parameters in the ultrasonic disinfection process, escalated reactivity of aqueous solutions was excellent when pH in aqueous solution was low, and sample volume was small. On the contrary, the reactivity of disinfection became elevated when reaction temperature was high. It was found that the rate constant of disinfection reaction was applied by Chick's law, reaction kinetics of Chick's law was irreversible and pseudo first order at all the tested conditions.

As a conclusion it appeared that the technology using ultrasonic irradiation can be applied to the treatment of disinfection in infected water which are difficult to be treated by conventional methods.

I. 서 론

급격한 산업의 발달과 도시인구의 증가로 인하여

여 생활 하수 및 공장폐수의 양적 증가로 인하여 각종 유해 오염물질 등이 상수원으로 배출되기 때문에 상수원은 이미 자정작용을 잃고 있으며, 이로

인하여 심각하게 오염되어 가고 있다.

또한, 수질 오염으로 인한 병원성 미생물의 증식은 수인성 질병을 일으키며, 이러한 수인성 질병의 원인은 대부분 식수에 기인되므로, 상수원의 오염은 집단적으로 발생되어 문제가 되고 있다. 식수 중의 미생물 특히 장내세균의 김출은 분변성 오염을 의미하는 것으로서, 이는 병원성 장내세균이나 마이리스의 존재가능성을 의미한다. 따라서, 상수도 계통에서의 병원성 미생물은 식수를 직접 마시는 사람들에게 있어서 급성 질병을 일으킬 위험이 있으며, 장기적으로 복용할 경우에는 치명적일 수 있다. 이에 대한 근본적 대책으로 미생물의 살균을 위하여 정수공정 중 소독을 해야한다.

살균은 바이러스(virus), 박테리아(bacteria) 등의 병원성 미생물로부터 인간의 건강을 보호하는 역할을 한다. 일반적으로 원수에는 집진과 여과 과정만으로도 거의 모든 오염 물질이 제거되어 먹는 물로 사용할 수 있으며, 물리 화학적 처리로는 완전하게 처리가 되지 않아 세균이 잔류하는 경우가 발생하게 된다. 이와같이 원수에 대한 미생물오염이 심각함에 따라 병원성 미생물의 살균공정이 정수처리과정에 대단히 중요한 공정이다.

현재 우리나라의 대부분 정수처리장에서 살균 공정에서는 살균지속력이 우수하고, 비교적 저렴한 살균제인 염소를 주입하여 처리하는 공정을 채택하고 있다.

염소는 가장 대표적인 살균제이고, 살균 조작 후에도 수중에 잔류함으로써 2차 오염을 방지할 수 있다. 수중에서의 염소가스는 물과 즉시 반응하여 차아염소산(HOCl)과 염산의 형태로 된다.

염소에 의한 살균은 강한 산화력으로 미생물의 대사과정에 중요한 미생물의 세포 내에 존재하는 효소를 산화시키는 것을 말하며, 이로 인해 살균작용이 일어나게 된다. 이러한 효소활동 방해작용은 HOCl과 OCl에 의해 발생하며, HOCl의 살균 효율이 OCl의 살균 효율보다 40~80배 정도 강하다.

또한 염소는 일반적인 살균 목적 이외에도 냄새, 맛, 색깔을 조절하고, 철분, 망간, 황화수소를 제거하며, 암모니아 유기물을 산화시키고, 필터가 막히는 것을 방지하여 주는 것으로 알려져 있으나, 과다하게 투입했을 경우 수중의 염소냄새를 발생

시키고, 투입된 염소 중 일부와 자연 생성된 부식성 유기물(Humic substances)이 결합하여, 말암성을 갖는 THMs(Trihalomethanes)등의 부산물을 생성하는 단점이 있다.

이러한 단점을 보완하고자 염소 대체물질 및 단위 공정의 개발이 시급한 실정이며, 이미 이산화염소(ClO₂), 오존 및 자외선 등을 이용한 용수의 살균 처리에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다.

그러나 이러한 살균공정은 살균지속력, 경제성 등의 문제로 인하여 제한적으로 사용되고 있으며, 하나의 공정보다는 여러 공정이 조합되어 응용되고 있으나, 아직 초보적 연구단계에 있고 운전 및 유지관리가 어려우므로 재빨리 간편한 살균처리 공정에 대한 연구가 절실히 요구되고 있다.

이에 본 연구에서는 현재 가장 많이 사용되고 있는 살균제인 염소를 대체할 수 있고, 염소가 갖는 단점을 보완 할 수 있는 새로운 살균제의 개발을 위해 초음파조사 반응에 의한 공동화 현상을 이용하여 시간과 비용을 절약할 수 있는 새로운 수처리용 살균처리 공정을 제시하고자 한다.

II. 이론적 고찰

1. 초음파의 살균

인간의 귀로 감지할 수 있는 가정주파수 영역의 음향강도는 10~12 w/m²~1 w/m²이며 초음파에서는 일반적으로 수백 w/m²~수십 kW/m²의 음향강도가 사용된다. 초음파를 액상매질 속에 조사하여 공동화 현상(Cavitation)을 일으키게 하기 위해서는 음향강도가 3.5 kW/m²이상인 강력 초음파를 사용하여야 한다.

여러가지 화학반응에 초음파를 이용할 때 그 반응도를 향상시키는 에너지원은 공동화 현상이며, 이 현상은 핵의 생성, 기포의 성장, 그리고 충분한 기포의 폭발적 파열 등의 3단계의 진행과정을 포함한다.

즉 강력 초음파를 액체 매질 속에 조사하면 매질분자가 진동을 하게 되며 분자 밀도가 큰 좁은 상태의 주기에서는 분자들간의 평균거리가 짧아지고 분자 밀도가 작은 희박한 상태의 주기에서

는 길어진다. 이때 충분히 큰 부()압의 조유평파가 조사되면 희박한 상태의 주기에서는 분자들간의 평균거리가 액체상을 유지하는 매질 분자들간의 임계거리보다 길어지 액상매질이 찢어지게 되고 그때 공동화 기포라고 불리는 공동이 생성되는 단계가 핵의 생성단계이다. 기포의 성장단계는 생성된 공동화 기포들이 부()압이 최대가 될 때까지 팽창하는 단계이다. 충분히 성장한 기포가 순간적으로 깨어지면서 압력이 수천 기압에 달하는 충격파를 생성시키는 단계가 폭발적 파괴단계이다.

따라서, 공동화 현상(Cavitation)에 의하여 형성된 기포가 다음의 정(+)의 반주기 동안 가해진 조유평파 압력에 의하여 파괴될 때 국부적인 높은 온도 상승과 파괴 압력이 발생하며 이때 발생하는 에너지에 의하여 화학반응이 촉진되는 것이다.

이러한 공동화 현상은 매체의 특성, 반응액의 조기농도, pH, 반응 온도, 반응 압력, 조유평파의 조사시간, 음향주파수, 음향강도 등의 영향을 받는다.

본 연구에서 조유평파 조사에 의한 병원성 미생물은 조유평파 조사에 의한 공동화 현상에 의해 살균되며, 병원성 미생물의 살균은 몇 가지 중요한 메카니즘에 의한다. 순간적으로 형성되는 공동은 공동이 파괴되는 마지막 단계에서 수천 기압의 압력과 수천도의 온도를 생성하게 된다. 공동에 의한 수천 기압의 충격파는 병원성 미생물에게 물리적 파괴를 일으키며, 또한, 공동에 의한 수천도의 온도는 병원성 미생물 세포의 결합을 분해할 수 있고, 미생물의 세포와 반응할 수 있는 자유 라디칼을 생성함으로써 세포의 파괴를 일으키 살균처리된다.

조유평파조사반응에 의한 공동화 현상을 이용하여 병원성 미생물을 허용치까지 사멸시키기 위해 소요되는 시간은 살균제의 선택 및 살균처리 반응조건을 결정하기 위한 중요한 요소이며, 수중에 존재하는 세포의 수와 조유평파의 음향강도와 조사시간에 따라 결정된다. 대부분의 경우 동일한 시간간격 동안에 사멸되는 미생물의 살균율은 일정하며, 사멸된 미생물의 살균처리 반응은 미생물의 수에 대해 1차 반응이다. 이와 같은 사실은 Chick's의 식으로 나타내어지며 살아있는 미생물의 수 N과 살균제를 투여한 후의 시간 t에 대한Chick's의 세포

파괴 속도식은 아래와 같다.

$$\frac{dN}{dt} = -kN \tag{1}$$

이 식에서 소독제를 투여한 때의 시간과 그 후의 측정시간을 각각 t₀와 t라고 하고 살균처리반응 시작시간을 0으로한 t₀=0와 그 후의 측정시간 t 때의 미생물의 수를 각각 N₀와 N_t라고 하면

$$\int_{N_0}^{N_t} \frac{dN}{N} = \int_0^t -k dt \tag{2}$$

인 식분식이 얻어지고 N₀, N_t, 그리고 t와의 관계는

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -kt \tag{3}$$

또는

$$N_t = N_0 e^{-kt} \tag{4}$$

로 된다. 따라서 초기의 미생물수 N₀가 N_t까지 감소된 때까지 소요되는 시간 t는 식(1) 또는 식(2)으로부터 유도된 아래의 식(3)에 의해 산출될 수 있다.

$$t = -\frac{1}{k} \ln \frac{N_t}{N_0} \tag{5}$$

또한 실험조건에 따라 다른 값을 갖는 살균처리반응속도상수 k는 식(1)에 의해 ln(N_t/N₀)에 대해 t의 그래프로부터 결정할 수 있다. 즉 그 그래프가 Chick의 법칙에 따르는 직선이면 그 직선의 기울기가 바로 k이다.

III. 실험재료 및 방법

1. 실험재료 및 장치

1.1 시료

서울 H강의 용수를 시료로 하여 1998년 7월에서 9월까지 실험하였다. 시료 채취용 용기는 중기 멸균기로 멸균 처리된 유리용기를 사용하였고, 채

취 시간은 매일 동일한 시간인 오전 10시에 채취하였다. 시료는 상온에서 보관하고 시료채취 후 3시간 이내에 실험하였다.

1.2 실험장치

본 실험에서 사용한 초음파는 압전형 변환(piezoelectric transducer, PZT)의 진동자에 티타늄 팁(titanium tip)의 직립침촉식의 혼(horn)을 부착한 probe형으로 음향 주파수 28kHz, 음향강도: 40 W/cm²인 초음파 발생장치를 사용하였다. 또한, 반응조는 각 시료용량에 맞는 유리실린더를 반응조로하여 실험하였다.

초음파 살균시 초음파의 공동화 현상으로 인하여 열이 발생하여 시료수가 가열되기 때문에 발생한 열을 제거하기 위해 살균처리 반응조 외부에 냉각수 순환용 water jacket을 부착하였다. 또한 온도를 설정하여 일정한 실험온도로 유지하기 위해 살균처리 반응조에는 thermosensor를 설치하고, thermosensor에는 thermocontroller를 연결하여 측정된 온도와 설정온도를 비교하여 그 결과를 냉각수 유입구에 설치한 조절밸브에 보내 밸브의 개폐를 조절하여 냉각수 탱크로부터의 냉각수의 공급량을 조절함으로써 반응조 내의 온도가 설정온도로 일정하게 유지될 수 있도록 하였다.

본 실험에 사용한 실험장치는 Fig. 1과 같다.

1.3 실험방법

수중의 대장균 실험은 미생분광리법에 준하여

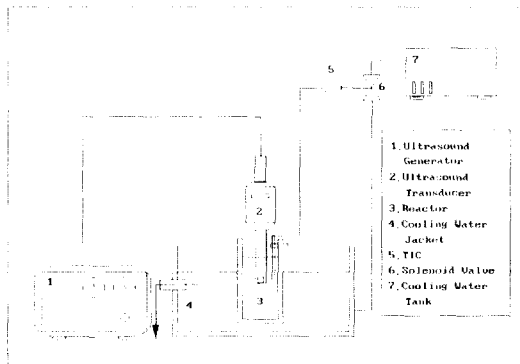


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

실험했으며, 매 측정시간별 시료수의 살균효율을 측정하기 위해서는 매 측정시 간별로 별도의 시료수를 마련하고 그것을 각각에 대해 정해진 시간 동안 초음파 조사에 의한 살균처리하여 대장균법에 의해 균수를 확인하였다.

IV. 실험결과 및 고찰

1. 초음파의 살균반응 영향인자

1.1 시료 부피의 영향

초음파반응의 대장균 살균능력에 대한 시료부피의 영향을 검토하기 위하여, 음향주파수 28kHz, 음향강도 40W/cm², pH 7±0.2 조건하에서 반응온도

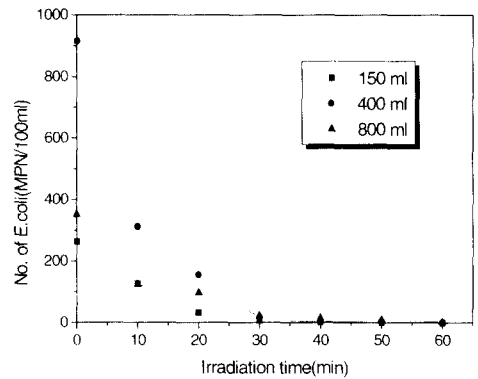


Fig. 2. Relationship of irradiation time and No. of E. coli invariable at pH 7.0±0.2, 30°C

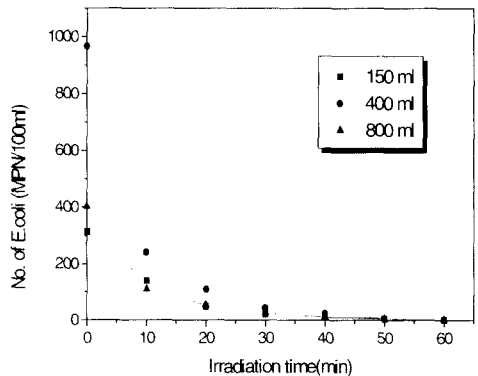


Fig. 3. Relationship of irradiation time and No. of E. coli invariable at pH 7.0±0.2, 40°C

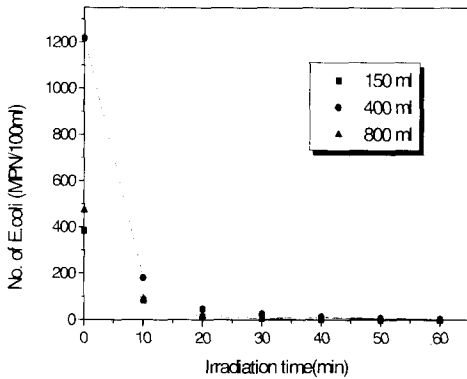


Fig. 4. Relationship of irradiation time and No. of E. coli invariable at pH 7 ± 0.2, 50°C

30°C, 40°C, 50°C로 시료부피를 150, 400, 800ml로 하여 실험하였으며, 각 시료에 대하여 초음파의 조사시간 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60분 후의 대장균 수를 계수한 실험결과는 Fig. 2, 3, 4와 같다.

Fig. 2에서 반응 온도 30°C인 경우, 시료의 부피변화에 따른 살균효율의 차이는 뚜렷하지는 않으나 세균이 거의 사멸되는 조사시간이 0~20분 사이에서 시료부피에 대한 초음파의 살균 능력은 시료부피가 적을수록 살균능력이 우수한 것으로 나타났다. 즉 시료부피의 변화에 따른 살균효율의 차이는 크지 않으나, 150ml의 시료에 대한 살균 능력이 가장 우수하며, 800ml의 살균능력이 가장 적은 결과를 보여주었다. 30분 경과 후부터는 대장균이 거의 사멸되어 살균능력에 차이가 없이 균일한 것으로 보이며, 조사시간 50분 경과 후의 살균 효율은 95% 이상으로 나타났다.

Fig. 3에서 반응온도 40°C인 경우, 시료부피의 변화에 대한 살균 효율의 영향이 크게 나타나지는 않았다. 또한, 조사시간 30분 동안 시료부피의 변화에 따른 영향은 크지 않았으며, 50분 경과 후의 살균 효율은 95% 이상으로 나타났다.

Fig. 4에서 반응 온도 50°C인 경우에서도 시료 부피의 변화에 대한 살균 효율의 영향이 크게 나타나지 않았으며, 조사시간이 40분 동안의 살균 효율은 95% 이상을 나타냈고, 40분 경과 후의 살균 효율은 99% 이상으로 대장균이 거의 모두 사멸한 것으로 나타났다.

이상의 결과에서 초음파 조사에 의한 살균은 시료부피에 대한 영향은 크지 않으며, 초음파 조사시간이 중요함을 알 수 있었다.

1.2 반응 온도의 영향

초음파의 대장균 살균효율에 대한 반응온도의 영향을 검토하기 위하여 음향주파수 28kHz, 음향강도 40W/cm², pH7±0.2에서 일정한 시료량에 대해 30°C, 40°C, 50°C에서 실험하였다. 각 시료에 대하여 초음파 조사시간별로 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60분 후의 대장균수를 계수한 결과는 Fig. 5, 6, 7과 같다.

Fig. 5에서 시료부피 150ml인 경우, 조사시간 0~30분에서 반응 온도에 대한 영향이 매우 큰 것으로 나타났다. 조사시간 10분 후의 살균효율은 반응온도 30°C일 때 52% 이었고, 반응온도 40°C일 때는 55%의 살균효율을 보였으며, 반응온도가 50°C인 경우 78%의 살균 효율을 나타냈다. 실험결과, 반응온도가 높을 경우 살균효율이 증가함을 알 수 있었다. 조사시간 30분에서 95%의 살균효율을 나타냈으며, 조사시간 50분 이상에서는 대장균이 거의 사멸함을 알 수 있었다.

Fig. 6에서 시료 부피 400ml인 경우, 시료 부피 150ml와 마찬가지로 조사시간 0~30분에서 반응온도에 대한 영향이 매우 큰 것으로 나타났다. 조사시간 30분이 경과한 후 살균 효율은 95~99%의 효율을 나타냈으며, 조사시간 50분 이후에는 대장균이 거의 사멸함을 확인할 수 있었다.

Fig. 7에서 시료부피 800ml인 경우에도, 시료 부피 150ml, 400ml와 마찬가지로 조사시간 0~30분에서 반응온도에 대한 영향이 매우 큰 것으로 나타났다. 조사시간 30분 경과 후 살균 효율은 93~97%로 나타났으며, 조사시간 50분 이후에는 대장균이 거의 사멸됨을 보여주었다.

이상의 결과에서 초음파 조사에 의한 살균능력은 반응온도가 높을수록 우수함을 알 수 있었다.

1.3 pH의 영향

초음파의 대장균 살균 효율에 대한 pH의 영향을 검토하기 위하여, 음향 주파수 28kHz, 음향강도 40W/cm², 시료 부피 400ml, 반응온도 50°C의 조건

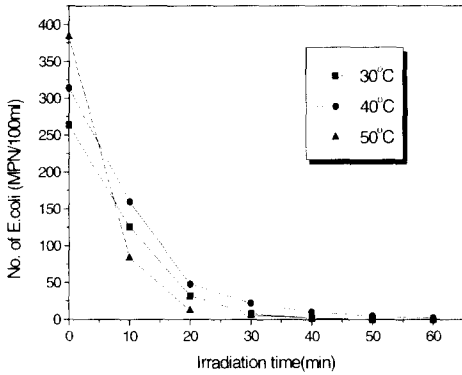


Fig. 5. Number of E. coli versus irradiation time for sonolysis as a variable temperatures (pH 7±0.2, 150ml)

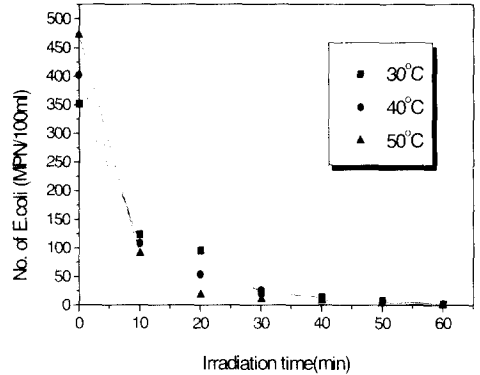


Fig. 7. Number of E. coli versus irradiation time for sonolysis as a variable temperatures (pH 7±0.2, 800ml)

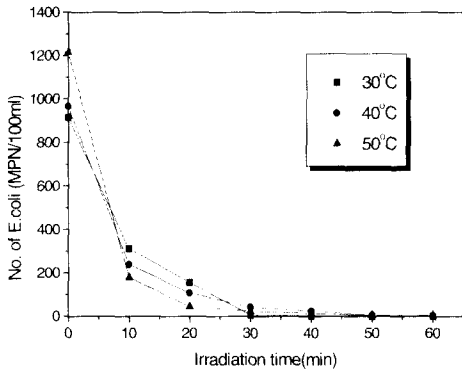


Fig. 6. Number of E. coli versus irradiation time for sonolysis as a variable temperatures (pH 7±0.2, 400ml)

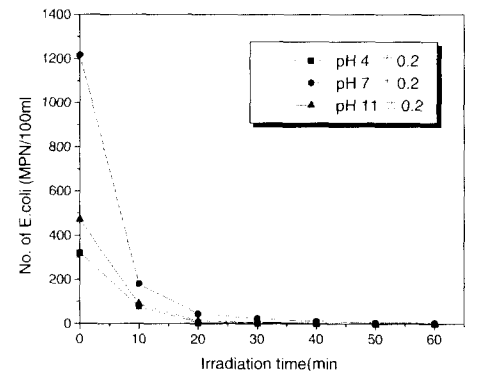


Fig. 8. Number of e. coli versus irradiation time for sonolysis as a variable pH(50°C, 400ml)

하에서, pH를 산성인 4±0.2, 중성조건인 7±0.2, 알칼리성 조건인 11±0.2 로 조절하여 실험했는데, 산성조건으로 조절하기 위해 황산(H₂SO₄)을, 알칼리성 조건으로 조절하기 위해 가성소다(NaOH)을 사용하였다. 각 pH조건별 시료에 대하여 조사시간 60분 동안 10분 간격으로 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 분 후의 대장균수를 개수한 결과는 Fig. 8과 같다.

Fig. 8에서 pH의 영향은 중성 조건(pH7±0.2)에서의 살균 효율보다 산성 조건(pH4±0.2)인 경우의 살균 효율이 가장 우수한 것으로 나타났으며, 알칼리성 조건(pH11±0.2)인 경우가 중성조건(pH7±0.2)보다 우수한 살균효율을 보여주었다. 조사시

간 30분 경과 후 살균 효율은 98~99%로 나타났으며, 조사시간 50분 이후에는 대장균이 거의 사멸되었다.

이상의 결과에서 초음파 조사에 의한 살균능력은 pH의 범위가 산성일 경우 가장 우수함을 알 수 있었다.

1.4 살균반응 속도상수 k 의 결정

본 실험에서 초음파에 의한 살균반응원리를 확인하는데 대단히 중요한 세포파괴속도인 살균반응 속도상수를 결정하기 위하여 Chick's의 법칙에 의한 1차 반응으로 보고, 음향 주파수 28kHz, 음향

Table 1. The reaction rate constant(κ) of Chick's law for various reaction parameters

pH	Temp. (°C)	Sample volume(ml)	Reaction rate constant(κ)(min ⁻¹)
4 ± 0.2	50	400	0.1797
		150	0.1283
		400	0.1252
7 ± 0.2	30	800	0.0819
		150	0.0979
		400	0.0838
	40	800	0.0828
		150	0.1315
		400	0.0906
11 ± 0.2	50	800	0.0904
		400	0.1335
		400	0.1335

강도 40W/cm 인 초음파를 조사하여 각 실험 조건 별 살균반응속도상수 κ 를 결정한 결과는 Table 1. 과 같다.

Table 1.에서와 같이 각 조건에 대한 살균반응속도상수는 0.0819~0.1797(min⁻¹) 범위를 나타냈다. 따라서, 시료 부피가 작을수록, 반응 온도가 높을수록, pH가 산성인 경우 세포파괴속도인 살균반응속도상수가 커짐을 알 수 있었다.

이상의 살균효율 영향인자에 대한 실험결과 시료의 부피가 작을수록, 반응온도가 높을수록, pH 범위가 산성인 경우 살균효율이 우수하고, 살균반응속도가 빨라짐을 알 수 있었다.

V. 결 론

본 연구에서 초음파 조사반응에 의한 수중의 병원성미생물인 대장균의 살균처리에 대한 실험을 각 조건별로 검토하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 초음파 조사에 의한 살균능력은 시료부피가 작을수록 우수하였으나, 시료부피별로 크게 차이가 나타나지 않았으며, 초음파 조사시간이 중요함을 알 수 있었다.
2. 초음파의 음향주파수 28KHz, 음향강도 40

W/cm²에서 각 실험조건에서 영향인자인 반응온도에 대한 초음파의 살균능력은 반응온도가 높을수록 우수함을 알 수 있었다.

3. 초음파에 의한 살균능력의 영향인자인 pH는 산성조건일 때가 중성, 알칼리성 조건보다 살균효율이 높은 것으로 나타났다.
4. 초음파를 이용한 Chick's 법칙에 의한 각 조건에 대한 살균반응속도상수는 0.0819~0.1797 (min⁻¹)범위로 나타났으며, 시료부피가 작을수록, 반응온도가 높을수록, pH가 낮을수록 살균반응속도상수가 큼을 알 수 있었다.

본 연구결과에 의하면 초음파조사에 의한 수중의 살균처리 방법은 일반적 염소 살균방법과 다르게 냄새나 부산물의 생성 없이 수중에서의 미생물을 살균처리 할 수 있으며, 시간과 비용을 절약할 수 있는 우수한 살균처리 공정임을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Riley N. Kinman, Ronald F. Layton : Jour. AWWA, June, 298-302, 1976.
2. Jepson, J. D. : Disinfection of Water Supplies by Ultraviolet Radiation. Water. Treatment. and Exam., 22:3:175, 1973.
3. Craig Vogt and Stig Regh' : Jour. AWWA, Jan. 33-40, 1981.
4. Rip G. Rice, C. Michael Robson, G. Wade Miller, Archibald G. Hill : Jour. AWWA, Jan. 44-57, 1981.
5. John C. Hott, Edwin E. Geldreich : Jour. AWWA, Jan. 41, 1981.
6. Rorbert M. Clark : Jour. AWWA, Feb. 89-93, 1981.
7. 김남진, 이진하 : 상수시험방법, 동화기술, 460-472, 1993.
8. Chick, H. : An Inverstigation of the Law of Disinfection. Jour. Hygiene, 8:92, 1908.
9. Teefy, S. M., Singer, P. C. : Performance and Analysis of Tracer Tests to Determine

- Compliance of a Disinfection Scheme with the SWTR, *Jour. AWWA*, 82:12:88, 1990.
10. Desmond F. Lawler Philip C. Singer : *Jour. AWWA*, 67-76, 1993.
 11. Freed, D., Walker, W. F. : *Cavitation and Multiphase Flow Forum 1984*, Hoyt, J. W., Ed. American society for Mechanical Engineers, New York, 1, 1984.
 12. S. Fogler, D. Barnes : *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 7, 222, 1968.
 13. E. C. Couppis, G. E. Klinzing : *AIChE J.*, 20, 485, 1974.
 14. D. S. Kristol, H. Klotz, R. C. Parker, *Tetrahedron Letts.*, 22, 907, 1981.
 15. J. L. Luche : *L'actualite chimique*, 21, 1982.
 16. P. Boudjouk : *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 31, 78, 1983.
 17. T. J. Mason : *Ultrasonics*, 24, 245, 1986.
 18. K. S. Suslick : *Modern Synthetic Methods*, 4, 1, 1986.
 19. D. Bremner : *Chem. Br.*, 22, 633, 1986.
 20. R. S. C. : *Sonochemistry Symposium, University of Warwick, 1986; Ultrasonics*, 25, Jan. 1987.
 21. J. P. Lorimer, T. J. Mason : *J. Chem. Soc., Chem. Soc. Revs*, 16, 239, 1987.
 22. J. Lindley, T. J. Mason : *J. Chem. Soc., Chem. Soc. Revs*, 16, 275, 1987.
 23. A. J. Fry, D. Herr : *Tetrahedron Lett.*, 19, 1721, 1978.
 24. M. A. Margulis, *Russ : J. Phys. Chem.*, 50, 1, 1976.
 25. Riesz, P., Berdahl, D., Christman, C. L. : *Environ. Health Perspec.*, 64, 233, 1985.
 26. Starchesvskii, V. L., Vsilina, T. V., Grindel, L. M., Margulis, M. A., Mokryi, E. N. : *Zh. Fiz. Khim.*, 58, 1940, 1984.
 27. Valitov, R. B., Galiakhmetov, R. N., Kurochkin, A. K., Margulis, M. A. : *Zh. Fiz., Khim.*, 59, 2973, 1985.
 28. Henglein, A., Herburger, D., Gutierrez, M. : *J. Phys. Chem.*, 96, 1126, 1992.
 29. Yu, T. J., Sutherland, R. G., Verrall, R. E. : *Can. J. Chem.*, 58, 1909, 1980.
 30. Hatate, Y., Keura, T. I. : et al., *J. Chem. Eng., Jpn.*, 14, 38, 1981.
 31. Kruus, P. : *Ultrasonics*, 25, 20, 1987.
 32. Donaldson, D. J., Farrington, M. D., Kruus : P., *J. Phys. Chem.*, 83, 3130, 1979.
 33. Kruus, P. : *Ultrasonics*, 21, 201, 1983.
 34. Kruus, P., Patraboy, T. J. : *J. Phys. Chem.*, 89, 3379, 1985.
 35. Fujiwara, H., Kunio, G. : *Kobun. Ronbun.*, 39, 481, 1982.