

## Trichloroethylene (TCE)의 광화학적 분해 및 독성 저감

박재홍<sup>†</sup>, 권수열<sup>\*</sup>

<sup>†</sup>국립환경과학원 수질총량관리센터  
404-708 인천광역시 서구 경서동 종합환경연구단지내  
한국방송통신대학교 환경보건학과  
110-791 서울시 종로구 동숭동 169번지

(2006년 8월 16일 접수; 2006년 10월 1일 채택)

## Solar Photochemical Degradation and Toxicity Reduction of Trichloroethylene (TCE)

Jae-Hong Park<sup>†</sup> and Soo Youl Kwon<sup>\*</sup>

<sup>†</sup>Watershed Management Research Division, National Institute of Environmental Research  
Environmental Research Complex, Kyungseo-Dong, Seo-Gu, Incheon, 404-170, Korea

Department of Environmental Health, Korea National Open University  
169 Dongsong-dong, Jongno-gu, Seoul, 110-791, Korea

(Received for review August 16, 2006; Revision accepted October 1, 2006)

### 요 약

지하수 오염의 주요원인 중 하나인 TCE를 태양광과 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 사용하여 광분해할 때 주요변수인 오염 물의 초기농도, TiO<sub>2</sub> 주입량, pH, 산화제로서 persulphate(S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup>) 및 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 광촉매 반응에 미치는 영향을 파악코자 하였다. 분석 결과 TiO<sub>2</sub> 주입량, pH 및 산화제를 증가시킬수록 TCE의 분해효율이 향상되었으나, TCE의 초기주입농도를 증가시킨 경우에는 분해효율이 감소되었다. 첨가제의 종류에 따른 영향을 살펴본 결과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 사용한 경우가 persulphate를 사용한 경우보다 더욱 효과적인 것으로 나타났다. 또한 상대독성에 대한 분석결과 solar/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 공정이 가장 효과적인 것으로 나타났으며 반응시간 150분에서 solar/TiO<sub>2</sub>/persulphate 공정보다 약 15%, solar/TiO<sub>2</sub> 공정보다 약 35% 낮게 나타났다.

**주제어** : 트리클로로에틸렌, 태양광, 이산화티탄, 과산화수소, 과황산염, 상대독성

**Abstract**—The photocatalytic degradation of trichloroethylene (TCE), has been investigated over TiO<sub>2</sub> photocatalysts irradiated with solar light. The effect of operational parameters, i.e., initial TCE concentration, TiO<sub>2</sub> concentration, pH and additives (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, persulphate(S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup>)) on the degradation rate of aqueous solution of TCE has been examined. The results presented in this work demonstrated that degradation of the TCE with TiO<sub>2</sub>/solar light was enhanced by augmentation in TiO<sub>2</sub> loading, pH, and adding additives but was inhibited by increase in initial TCE concentration. Also individual use of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was far more effective than using persulphate in TCE removal efficiency. Furthermore, the relative toxicity with a solar/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system was about 15% lower than with a solar/TiO<sub>2</sub>/persulphate system and about 35% lower than with a solar/TiO<sub>2</sub> system within a reaction time of 150 min, respectively.

**Key words** : Trichloroethylene (TCE), Solar light, Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>), Hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), Persulphate (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup>), Relative toxicity

\* To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: sykwon@mail.knou.ac.kr

## 1. 서 론

지하저장 시설의 균열과 부적절한 처분행위에 의해 지하수는 오염되고 있으며 오염된 지하수에서 일반적으로 발견되는 물질은 trichloroethylene (TCE)과 같은 염소계 탄화수소로서 이들 물질은 지하수 뿐 아니라 자연수 또는 음용수에서도 노출되어 발암성 또는 독성을 띌 수 있기 때문에 심각한 환경문제를 야기할 잠재성을 지닌다[1-2]. 또한 생물학적처리, 활성탄흡착, 에어 스트리핑 (air stripping), 소각등을 포함한 재래식처리공법들은 반응속도가 느리고 오염물질의 분해가 불완전한 문제가 있는 등 처리의 한계를 나타낸다[3-4].

최근에는 고급산화공정(Advanced Oxidation Processes, AOPs)이 오염된 지하수, 지표수, 난분해성 유기물을 함유하는 폐수의 처리를 위한 하나의 효과적인 대안으로 대두되었다 [5-6]. 고급산화공정의 하나인 광촉매공정은 태양광 또는 인공 자외선과 촉매를 이용하여 오염물질을 분해하여 물을 정화하기 위해 사용되는 공법으로 다른 공정들과 비교할 때 분해율이 높고[7], 광촉매의 재사용이 가능하고[8], 태양광을 자외선 source로 사용가능하며[9], 반응이 실온에서 수행된다는 장점을 지니고 있다. 특히 지하수는 투명하기 때문에 빛을 산란시켜 광촉매 반응의 제한요인으로 작용할 수 있는 부유물질을 적게 함유하고 있기 때문에 광촉매분해에 의해 오염물질을 쉽게 분해할 수 있는 장점을 지니고 있다.

따라서 본 연구는 TCE로 오염된 폐수나 지하수를 처리하기 위한 연구의 일환으로 실험실규모의 광반응기를 사용하여 광촉매공정의 운전변수들이 TCE분해에 미치는 영향과 산화제로 주입된  $H_2O_2$  와 persulphate( $S_2O_8^{2-}$ )가 처리효율에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1. 실험장치

본 연구에서 사용된 광촉매 반응기는 Figure 1에 나타난 바와 같이 태양광을 투과시킬 수 있는 반응기 컬럼, 용액저장조, 교반기, 순환펌프 등으로 구성되어 있다.

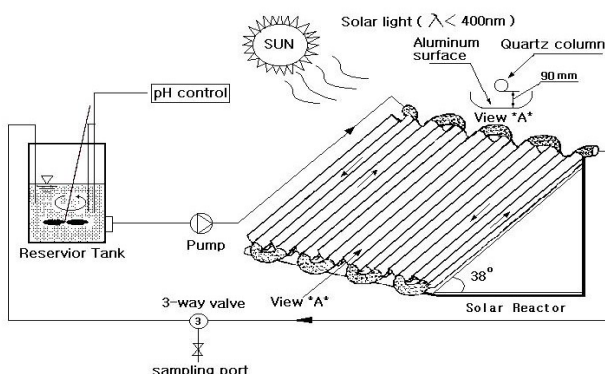


Figure 1. Schematic diagram of the photocatalytic reactor system used in this study.

용액저장조의 TCE 함유 폐수는 정량펌프 (Masterflex 7592-50, Cole-Parmer Instrument Co.)를 이용하여 반응기 컬럼으로 유입되도록 하였으며, 반응기 컬럼에서 나오는 유출수는 3방밸브 (3-way valve)를 이용하여 시료 채취와 용액 저장조로의 이송이 가능하도록 하였다. 광촉매반응에 사용된 반응기 컬럼은 태양자외선이 투과 가능한 내경 8 mm, 외경 10 mm, 길이 1,000 mm의 석영관을, 광원으로는 태양광을 적용하였다. 자외선의 조사를 극대화시키고 조사된 자외선의 반사를 최대한 유도하여 2차적으로 컬럼에 조사될 수 있도록 컬럼 하부의 반응조 바닥에는 알루미늄 재질의 UV reflector를 설치하였다. 4 L 용량의 용액저장조는 상부를 개방하고 폐수의 완전한 혼합이 이루어질 수 있도록 자석교반기(magnetic stirrer)를 사용하여 실험이 종료될 때까지 지속적으로 혼합시켰다. 실험장치의 사양과 운전조건은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Operating conditions of the photocatalytic system

| Specifications       | Values      |
|----------------------|-------------|
| Total volume (batch) | 4 L         |
| Volumetric flow rate | 1 L/min     |
| UV source            | Solar light |
| Total Quartz tube    | 8 ea        |

### 2.2. 분석방법

기체크로마토그래피(GC)로서 Agilent 6890N Gas Chromatography system과 HP 5890 series II Gas Chromatography system을 사용하였으며, 검출기로는 FID (Flame ionization detector)를 사용하였다. 분석에 사용된 컬럼은 Agilent사의 HP-5를 사용하였고, 컬럼의 길이는 50 m 이며 내경은 0.2 mm이고 컬럼의 두께는 0.33  $\mu$ m를 사용하였다. 운반기체(carrier gas)로는 99.999%의 질소를 사용하였다. 미량분

Table 2. Operating condition for GC

| Variables      | Conditions  |
|----------------|---|
| Carrier gas    | Nitrogen 1.0 mL/min, set to constant flow   |
| Make-up gas    | Nitrogen 30 mL/min  |
| Split ratio    | 2:1   |
| Septum         | 11mm high temp/low bleed septa (Agilent part NO:5182-3413)  |
| Inlet liner    | Split/splitless, ID 4 mm (Agilent part NO:5062-3587)  |
| Injector temp. | 270°C   |
| Detector temp. | 270°C   |
| Oven           | 40°C for 8 min, 4°C/min to 60°C, held to 3 min, 2°C/min to 70°C, held 5 min and post run 12 0°C 1 min (total time 27 min) |

석을 위하여 solid-phase microextraction(SPME) 장치는 Supelco사의 SPME manual holder를 사용했으며, fiber 역시 Supelco사의 fiber를 사용하였다. GC의 분석조건은 Table 2에 나타난 것과 같이 운반기체로는 질소를 유속 1 mL/min로 조절하여 사용하였고, make-up 기체유량은 30 mL/min으로 조절하였다. 컬럼의 온도는 초기 40°C에서 8 min을 유지하다가 4°C/min으로 승온하고, 60°C에서 다시 2 min간 유지하다가 2°C/min으로 승온하였으며, 최종적으로는 70°C에서 5 min간 유지하였다. 시료주입구와 유출부의 온도는 270°C로 하였다. Standard solution은 Sigma-Aldrich의 것을 희석하여 사용하였다.

TCE stock solution과 광촉매 처리수에 대한 생물학적정량을 Microtox Analyzer Model 500 (Azur Environmental Inc.)을 사용하여 수행하였으며 발광성 미생물인 *V. fischeri*에 대한 생물독성의 영향을 Biotox 실험을 통해 살펴보았다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 태양광 광도 측정(UV<sub>365</sub>)

태양광(파장: 365 nm)의 광도를 측정하기 위해서 광촉매반응기의 설치각도(38°)와 동일한 각도를 유지하면서 반응시간인 오전 11시 ~ 오후 1시30분까지 150분 동안 일정시간 간격으로 측정된 결과를 Figure 2에 나타내었다. 태양광의 광도는 대기의 기상조건(특히 구름의 존재 여부)에 따라 달라지는데 본 연구는 구름이 없는 맑은 기상조건에서 수행되었으며, 반응시간 동안의 광도는 2.611 ~ 3.105 mW/cm<sup>2</sup>에서 일정하게 유지되었다.

#### 3.2. TCE의 초기 농도에 따른 영향

TCE의 초기농도에 따른 광촉매 반응의 영향을 살펴보기 위해 pH를 7.0, TiO<sub>2</sub>를 1.0 g/L로 고정하고 초기농도에 따른 광분해효율과 부산물의 발생량을 살펴보았다. 초기농도가 비교적 저농도인 50 mg/L에서 제거효율이 가장 높게 나타났으며 농도가 증가할수록 제거효율은 감소되었다. 이러한 결과는 TCE의 절대량이 정해진 시간에 TiO<sub>2</sub>촉매에 의해 분해되기 때문에 고농

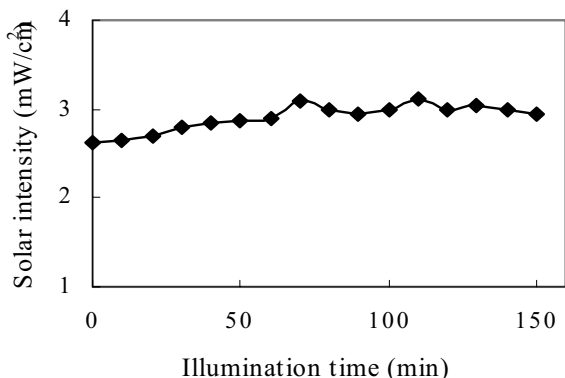


Figure 2. Solar light intensity vs. exposed time with sunlight from 11:00 a.m. to 1:30 p.m.

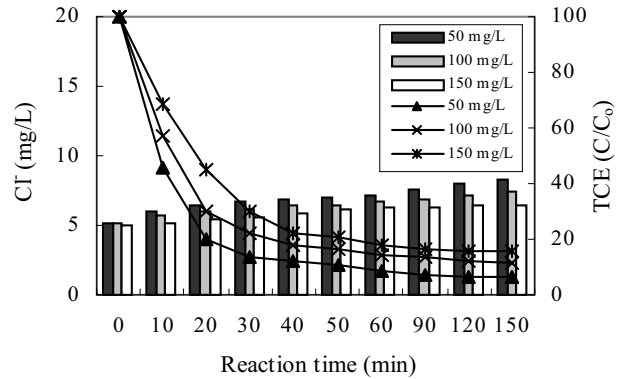


Figure 3. Effect of initial concentration on the photocatalytic degradation of TCE.

도의 TCE용액이 동일한 수준의 C/C<sub>0</sub>으로 도달하는데 저농도의 TCE용액 보다 소요되는 시간이 더 오래 걸리기 때문에 이러한 결과는 Poullos and Aetopoulou[10]등 많은 연구결과에서도 보고되고 있다. 부산물로서 Cl<sup>-</sup>의 농도를 측정된 결과에서도 초기의 농도가 낮을수록 광분해가 증가하였고, Cl<sup>-</sup>의 농도도 높게 측정되었다.

#### 3.3. pH 변화에 따른 영향

pH는 TiO<sub>2</sub> 표면전하에 영향을 미치며 또한 redox reaction의 potential을 변화시키기 때문에 오염물질의 흡착, TiO<sub>2</sub>의 reactivity, reaction rate를 제어하는 중요한 factor로 작용할 수 있다. 따라서 TCE의 광촉매반응에 미치는 pH의 영향을 파악하기 위하여 TCE 농도를 100 mg/L, TiO<sub>2</sub>를 1.0 g/L로 고정하고 pH를 2.0, 7.0, 10.0으로 조정하여 광산화반응을 수행하였다(Figure 4).

Park et al.[11]에 의하면 광촉매 반응은 pH가 증가 할수록 표면의 OH<sup>-</sup> 이온의 양이 증가함으로써 활성이 좋아지는 것으로 알려져 있으며, 본 연구결과에서도 Figure 4에서 보는 바와 같

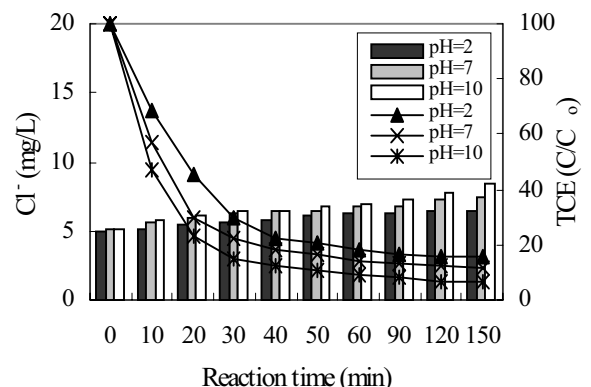


Figure 4. Effect of pH on the photocatalytic degradation of TCE.

이 pH가 알칼리성 상태인 pH 10.0에서 광분해 효율이 가장 우수한 것으로 나타났다. 이는 pH가 증가함에 따라 식 (1)에서와 같이 표면의 active OH group이나 H<sub>2</sub>O와의 반응에 의해 OH radical의 생성이 증대됨으로써 TCE의 분해가 촉진되는 것으로 판단된다. 산성과 중성의 pH영역에서는 산성에서의 제거율이 다소 높게 나타났다. Cl<sup>-</sup> 농도를 측정된 결과에서도 알칼리성 조건에서 광분해 효율이 높게 측정되었다.

3.4. TiO<sub>2</sub> 주입농도에 따른 영향

TiO<sub>2</sub> 촉매 주입량이 TCE 광촉매산화반응에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 pH를 10.0, 초기 TCE의 농도를 100mg/L로 고정하고 촉매의 주입량을 0.5, 1.0, 1.5 g/L로 변화시켜 가며 실험을 수행하였다(Figure 5). 일반적으로 광촉매 주입량이 증가할수록 TCE와 광촉매의 접촉이 증가하게 되어 흡착 및 광분해율이 증가하며, TCE의 제거율도 향상된다. 하지만 촉매량이 과다하게 주입되게 되면 촉매자체가 태양광의 투과를 방해하는 screen effect에 의해 효율이 감소하기도 한다[12]. 본 실험에서 적용된 광촉매 주입량의 범위 즉 0.5 ~ 1.5 g/L의 영역에서는 Figure 5에서 보는 바와 같이 주입량이 증가할수록 제거 효율도 높게 나타났다. Cl<sup>-</sup>의 농도를 측정된 결과에서도 촉매주입량이 가장 높은 1.5 g/L에서 광분해효율이 가장 높게 측정되었다.

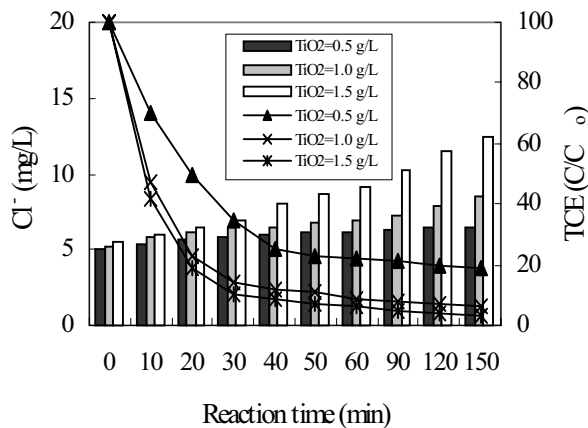
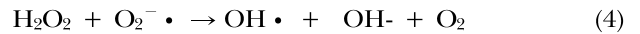
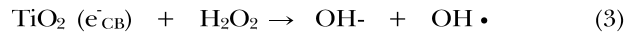


Figure 5. Effect of TiO<sub>2</sub> on the photocatalytic degradation of TCE.

3.5. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입에 따른 영향

광촉매 반응은 hydroxyl radicals (OH•), superoxide ions (O<sub>2</sub><sup>-</sup>•), hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 같은 활성화산소종(active oxygen species)의 존재시에 반응이 더욱 촉진되는 것으로 알려져 있다[13-15]. TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 광촉매 반응은 식(2) ~ 식(4)[16]와 같이 진행되는데 반응과정에서 생성된 활성화산소종(hydroxyl radicals (OH•), superoxide ions (O<sub>2</sub><sup>-</sup>•))에 의해 TCE의 산화분해가 촉진된다. 따라서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 주입함으로써 광촉매반응을 더욱 촉진시켜 TCE의 제거효율을 향상시키고 동일한 제거효율을 나타내는데 소요되는 반응시간을 단축

시킬 수 있다.



활성화산소 종을 발생시켜 광촉매 반응을 촉진시키기 위해 TiO<sub>2</sub>에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가하여 TCE의 광분해반응을 수행하였을 때의 TCE 제거율과 부산물농도를 측정하였다. pH를 10.0, 초기 TCE의 농도를 100 mg/L, 촉매의 주입량을 1.0 g/L로 고정하여 실험한 결과를 Figure 6에 나타내었다.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 주입하지 않은 경우의 실험결과(TCE 100 mg/L, pH 10.0, TiO<sub>2</sub> 1.0 g/L)와 비교할 때 반응효율은 현저하게 증가하였으며 동일한 제거효율을 나타내는데 소요되는 반응시간은 오히려 현저히 감소시킬 수 있는 것으로 나타났다. 반응의 부산물로 생성되는 Cl<sup>-</sup>의 발생량도 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 주입량 증가에 따라 증가하였으며 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 주입하지 않은 경우의 실험결과와 비교할 때 2.4 ~ 4.1배 증가하였다.

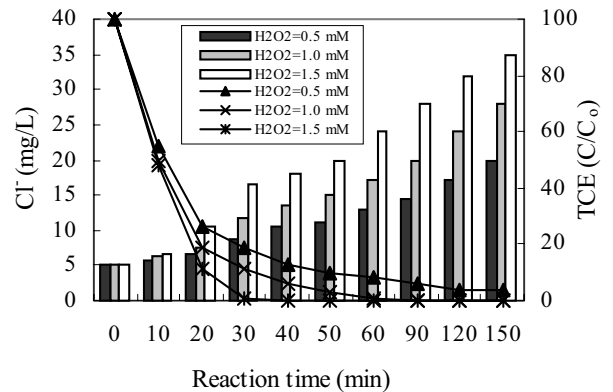
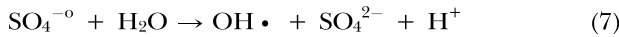
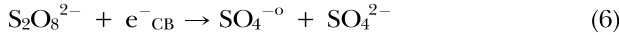


Figure 6. Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on the photocatalytic degradation of TCE.

3.6. Persulphate(S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup>) 주입에 따른 영향

광촉매반응에서 persulphate의 주입 또한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 마찬가지로 반응 system의 효율을 향상시킬 뿐만 아니라 persulphate를 주입하지 않았을 때와 비교하여 반응시간을 단축시킬 수 있는 것으로 알려져 있으며, TiO<sub>2</sub>-persulphate 반응은 식(5) ~ 식(7)과 같은 반응과정을 따른다[17]. 광촉매반응에 있어서 persulphate의 주입 또한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 주입한 경우와 마찬가지로 반응과정에서 생성된 활성화 산소 종에 의해 반응이 촉진되며, 이로 인해 TCE의 제거효율 향상 및 반응시간의 단축을 유도할 수 있다. 따라서 일반광촉매공정(태양광/TiO<sub>2</sub>)에 의한 오염물의 무기화(분해)율이 작을 때는 persulphate나 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 주입함으로써 보다 효율적으로 오염물의 제거를 유도할 수 있을 것으로 판단된다.





pH를 10.0, 초기 TCE의 농도를 100 mg/L, 촉매의 주입량을 1.0 g/L로 고정하여 실험한 결과를 Figure 7에 나타내었다. Persulphate 를 주입하지 않은 실험결과 (TCE 100 mg/L, pH 10.0, TiO<sub>2</sub> 1.0 g/L)와 비교할 때 반응효율은 증가하였으며 동일한 제거효율을 나타내는데 소요되는 반응시간은 감소되는 것으로 나타났다. 반응의 부산물로 생성되는 Cl<sup>-</sup>의 발생량도 persulphate의 주입량 증가에 따라 증가하였으며 persulphate 를 주입하지 않은 경우의 실험결과와 비교할 때 2.1 ~ 3.1배 증가하였다.

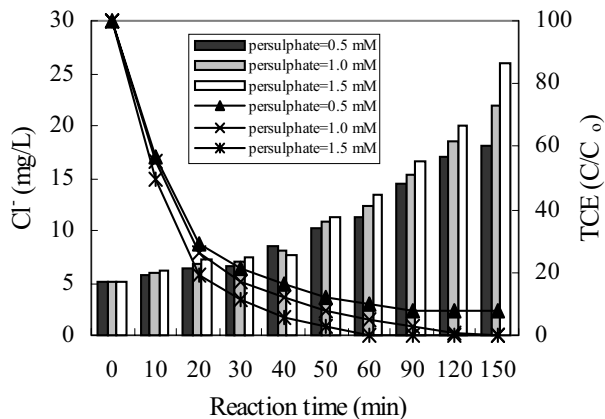


Figure 7. Effect of persulphate(S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) on the photocatalytic degradation of TCE.

### 3.7. 독성저감효과

광촉매산화에 따른 상대적인 독성저감 효과를 파악하기 위하여 태양광/TiO<sub>2</sub> (TCE=100 mg/L, TiO<sub>2</sub>=1 g/L, pH=10.0), 태양광/TiO<sub>2</sub>/persulphate (TCE=100 mg/L, TiO<sub>2</sub>=1 g/L, pH=10.0, persulphate=1.5 mM), 태양광/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (TCE=100 mg/L, TiO<sub>2</sub>=1 g/L, pH=10.0, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1.5 mM)의 세 가지 공정에 대하여 살펴본 결과 Figure 8에서 보는 바와 같이 산화제를 주입한 공정이 독성저감 효과가 높았으며, 특히 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 주입한 경우(태양광/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)가 독성저감에 가장 효과적인 것으로 나타났다. 이는 발광성 미생물인 *V. fischeri*에 독성을 야기하는 TCE가 가장 많이 제거된 태양광/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>공정이 독성저감 효과가 가장 좋게 나타난 결과이다. 반응시간이 증가함에 따라 독성저감효과도 공정별로 큰 차이를 나타내었으며, 반응시간 150분에서 상대독성은 태양광/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>공정의 경우 약 15%(85%저감), 태양광/TiO<sub>2</sub>/persulphate공정은 약 30%(70%저감), 태양광/TiO<sub>2</sub>공정은 약 50%(50%저감)로 각각 감소되었다. 이에 따라 독성저감 효과가 가장 우수한 태양광/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>공정은 태양광/TiO<sub>2</sub>/persulphate공정에 비해 약 15%, 태양광/TiO<sub>2</sub>공정에 비해 약 35% 더 낮은 독성을 나타내었다.

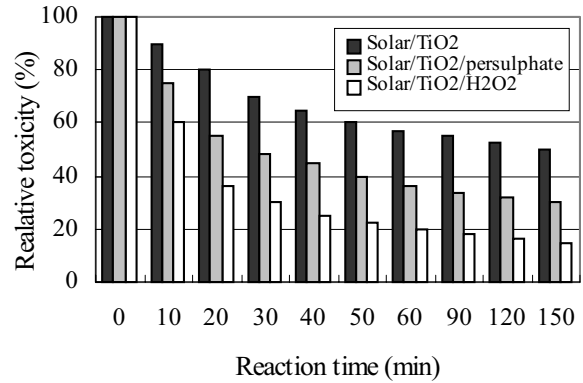


Figure 8. Relative toxicity reduction.

## 4. 결론

지하수오염의 상당부분을 차지하고 있는 TCE 를 고급산화공정의 한 분야인 TiO<sub>2</sub> 촉매와 태양광을 매체로 한 광촉매 반응을 이용하여 광분해시킬 때, TCE의 주입농도 변화, 광촉매의 투입량 변화, pH조건, 산화제 주입에 따른 영향을 살펴본 결과, TCE 주입농도가 낮을수록 반응효율은 증가되었으며, 광촉매의 투입량이 증가할수록 제거율도 일정범위 내에서는 높게 나타났다. 또한 pH가 증가할수록 알칼리영역에서 광촉매의 활성이 증가하고, 제거율이 증가하는 것으로 나타났다.

또한 산화제를 주입할 경우 hydroxyl radicals (OH·), superoxide ions (O<sub>2</sub><sup>-</sup>·), hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 같은 활성화산소 종(active oxygen species)을 생성하여 처리효율이 급격히 상승되었으며, 동일한 처리효율을 나타내는 반응시간도 첨가제를 주입하지 않을 경우에 비해 상당부분 단축시킬 수 있는 것으로 나타났다. 첨가제의 종류에 따른 영향을 살펴본 결과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 사용한 경우가 persulphate(S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>)를 사용한 경우보다 효과적인 것으로 나타나 적절한 첨가제의 선택 또한 처리효율 향상에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

상대독성에 대한 분석결과 solar/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 공정이 가장 효과적인 것으로 나타났으며, 반응시간 150분에서 solar/TiO<sub>2</sub>/persulphate 공정보다 약 15%, solar/TiO<sub>2</sub> 공정보다 약 35% 낮게 나타났다.

따라서 광촉매반응을 이용하여 TCE로 오염된 실제폐수나 지하수 등의 처리시에 적절한 초기반응농도, pH 및 광촉매의 주입을 통해 효과적으로 TCE를 분해하여 무기화시킬 수 있을 것으로 판단된다. 아울러 원활한 무기화가 이루어지지 않을 경우 첨가제를 주입함으로써 처리효율의 증대와 반응시간의 단축을 유도할 수 있어 보다 효과적으로 TCE 함유폐수를 처리할 수 있을 것으로 판단된다.

## 감 사

본 연구는 2004년도 후기 한국방송통신대학교의 학술연구비 지원사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사의 뜻을 표함

니다.

### 참고문헌

- Guy, G., Werner, A., Christof, H., and Rene, P.S., "Corrinoid-mediated reduction of tetrachloroethene, trichloroethylene and trichlorofluoroethene in homogeneous aqueous solution mechanisms," *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 253-260 (1997).
- Chung, H.H., and Benito, J.M., "Role of chlorine and oxygen in the photocatalytic degradation of trichloroethylene vapor on TiO<sub>2</sub> films," *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 562-568 (1997).
- Maciej, H., Joanna, G., and Antoni, W.M., "Photocatalytic purification of soil contaminated with oil using modified TiO<sub>2</sub> powders," *Solar Energy*, **66**(6), 395 - 399 (1999).
- John, C.C., Junbiao, L., David, W.H., and David, L.P., "Photocatalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons in water," *Water Res.*, **31**, 429-438 (1997).
- Utset, B., Garcia, J., Casdo, J., Domenech, X., and Peral, J., "Replacement of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by O<sub>2</sub> in Fenton and photo-Fenton reactions," *Chemosphere*, **41**, 1187-1192 (2000).
- Nogueira, R. F. P., and Guimaaes, J. R., "Photodegradation of dichloroacetic acid and 2, 4-dichlorophenol by ferrioxalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system," *Water Res.*, **34**, 895-901 (2000).
- Park, J. H., Choi, E., Cho, I. H., and Kim, Y. G., "Solar light induced degradation of Trichloroethylene (TCE) using TiO<sub>2</sub>: Effect of solar light intensity and seasonal variations," *J. Environ. Sci. Health*, **A38**, 1915-1926 (2003).
- Cho, I. H., Kim, H. Y., and Zoh, K. D., "Detoxification of Trechloroethylene (TCE) using solar light/TiO<sub>2</sub> in a UV-concentration radiation system," *J. Water Env. Technol.*, **1**, 37-42 (2003).
- Matthews, R. W., and McEvoy, S. R., "Destruction of phenol in water with sun, sand, and photocatalysis," *Solar Energy*, **49**, 507-413 (1992).
- Poulios, I., and Aetopoulou, I., "Photocatalytic Degradation of the Textile Dye Reactive Orange 16 in the Presence of TiO<sub>2</sub> Suspension," *Environ. Technol.*, **20**, 479-487 (1999).
- Park, J. H., An, S. W., and Chang, S. W., "Photocatalytic Degradation of Atrazine and PCP Using TiO<sub>2</sub>," *J. Korean Soc. Water Qual.*, **20**(6), 577-582 (2004).
- Park, J. H., Cho, I. H., and Kim, Y. G., "Solar Light-Induced Degradation of Reactive Dye Using Photocatalysis," *J. Environ. Sci. Health*, **A39**(1), 159-171 (2004).
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., and Bahnemann, D. W., "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis." *Chem. Rev.*, **95**(1), 69-96 1995.
- Serpone, N., Pelizzetti, E., and Hidaka, H., Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier, Amsterdam, 1993, pp. 225.
- Bahnemann, D., Cunningham, J., Fox, M. A., Pelizzetti, E., Pichat, P., and Serpone, M., Aquatic Surface Photochemistry, CRC Press, Boca Raton, FL, 1993, pp. 261.
- Malato, S., Blanco, J., Richter, C., Braun, B., and Maldonado, M. I., "Enhancement of the Rate of Solar Photocatalytic Mineralization of Organic Pollutants by Inorganic Oxidizing Species," *Environmental*, **17**, 347-356 (1998).
- Minero, C., Pelizzetti, E., Malato, S., and Blanco, J., "Large Solar Plant Photocatalytic Water Decontamination: Degradation of Atrazine," *Solar Energy*, **56**(5), 411-419 (1996).