

TiO₂를 이용한 PCE의 기상 광산화처리

Gas phase Photocatalytic Oxidation of PCE with TiO₂

조인철¹⁾ · 변종환¹⁾ · 변은숙 · 이동근 · 김성우²⁾

경상대학교 환경보전학과/화학공학과, 환경보전연구소

¹⁾경상남도보건환경연구원, ²⁾삼협자원개발(주)

(1999년 5월 12일 접수, 2000년 12월 4일 채택)

In-Cheol Cho¹⁾, Jong-Hwan Byun¹⁾, Eun-Suk Byun,

Dong-Geun Lee and Sung-Woo Kim²⁾

Kyongsang Nam-do Provincial Government Institute of Health and Environment

¹⁾Department of Environmental Protection / Chemical Engineering

Research Institute of Environmental Protection, Gyeongsang National University,

²⁾Sam Hyeob Resource Development Co., Ltd.

(Received 12 May 1999; accepted 4 December 2000)

Abstract

Gas phase photocatalytic oxidation of tetrachloroethylene (PCE) under 370 nm ultra-violet irradiation was investigated with TiO₂ catalyst.

During the photocatalytic oxidation of PCE vapor several kinds of intermediate were produced, and the reaction pathways were proposed on the basis of the production sequence of the intermediates. The intermediates in the pathways of PCE oxidation were hexachloroethane, pentachloroethane, 1, 1, 1-trichloroethane, carbon tetrachloride, dichloroacetylchloride, chloroform, 1, 1-dichloroethane, phosgene, CO, CO₂, HCl, Cl₂.

Key words : photocatalytic oxidation, PCE, tetrachloroethylene, titanium dioxide

1. 서 론

산업의 발달과 함께 각종 공장이나 설비에서 화학물질의 사용량이 증가되고 있으며, 특히, 전자 및 석유화학, 정밀화학 등에서는 많은 양의 유기용제를 사용하게 되었다.

유기용제 중 인체에 치명적이며 특정유해물질로 규정되어 있는 Trichloroethylene (TCE) 및 Perchloroethylene (PCE) 등은 수송 중 사고나 저장시설에서의

누출로 인하여 대기, 지표수, 지하수 등 다양한 경로에서 검출되고 있다(石坂信せ, 1994). 국내의 경우 TCE, PCE 등에 대한 배출규제가 없어 이들 물질에 의한 오염에 무방비 상태에 있었으나, 수질환경보전법 제정을 통하여 1993년 1월 1일부터 TCE 및 PCE의 방류수 농도를 규제하고, 1995년 대기환경보전법 개정시에는 TCE 및 PCE 등 휘발성유기화합물질(VOCs) 규제를 위한 근거를 마련하였으며, 1999년부터는 대기환경규제지역에 대하여 규제를 실시하고 있는 등, 이들 물질의 오염에 대한 규제를 점

차 강화하고 있다.

환경부가 1993년과 1994년 전국의 지하수 오염도를 조사한 결과, TCE는 0.001~83.04 mg/l, PCE는 0.001~0.24 mg/l로 검출되어, 먹는물수질기준(TCE 0.030 mg/l, PCE 0.010 mg/l)과 비교하여 TCE는 최대 2,700배, PCE는 최대 24배 높은 농도로 분석되었다. 이와 같이 일부지역의 지하수나 작업환경 중의 공기는 유기용제에 의하여 심각하게 오염되어 있으므로, 어떤 형태로든지 이를 정화해야 할 필요가 있다.

TCE, PCE 등과 같은 유기염소계 화합물질을 처리하는 방법으로는 생물학적 분해, 활성탄 흡착, 소각, 오존산화, 습식산화 등이 있는데(Blaney, 1988; Allen and Blaney, 1985), 이들 방법들은 장치설비비와 가동비가 비싸고 2차 오염물질을 생성하는 등의 문제점이 있어 오염된 공기나 지하수, 폐수 등을 처리하기에 적절하지 않다. 최근 촉매를 이용한 고급 산화법(AOP : Advanced Oxidation Process)에 대한 관심이 증대하고 있는데(설용건과 이태규, 1995), 그 중에서도 광촉매를 이용한 산화법은 태양광을 이용할 수 있고, 분해효율이 높다는 이유로 널리 연구되고 있다(Minero *et al.*, 1993; Pellizzetti *et al.*, 1993).

광촉매에는 TiO₂, ZnS, CdS 등이 있는데, 그 중에서 TiO₂는 가격이 싸며 거의 모든 조건에서 용해되지 않고 광학적, 생물학적으로 안정하다는 장점을 가지고 있기 때문에, 이것을 이용한 유해유기화합물의 완전분해를 위한 광촉매로 널리 사용되고 있다(Sakata and Kawai, 1983).

수중에서의 유기염소계 화합물질을 광촉매를 이용하여 분해하는 방법이 많이 시도되고 있으나(田中啓一, 1991), 물의 자외선 투과 방해에 따른 반응 속도 저하, 분말상태인 촉매의 회수방법 등에 문제점을 갖고 있다. 따라서, 최근에는 이러한 유기화합물질의 휘발성이 높은 점을 이용해서 수중에 녹아 있는 유기화합물질을 기상으로 이동시킨 다음 광촉매로 처리하는 방법에 관심이 증대되고 있다.

본 연구에서는 수중에 녹아 있는 PCE를 공기 포기를 통하여 기상으로 이동시킨 다음, 이산화티타늄(TiO₂)과 UV lamp를 이용하여 광산화 처리하고, 이과정에서 영향인자, 분해효율, 분해 중간생성물 및 최종생성물 등을 규명하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 재료

본 연구에서는 촉매로 이산화티타늄 분말(Degussa, P-25)을 사용하였고, 사용된 증류수는 순수제조장치(Barnstead사, Fistreem II Glass Still)를 통과한 증류수를 사용하였다. 광원인 UV Lamp는 4W black light(General Electric사, F4T5-BLB, 방전관길이 13 cm)를 사용하였고, 포기용 Air(유니온가스사, THC 1 ppm), 수분제거용 무수염화칼슘(片山化學工業株式會社, 95%), 그리고, 분해 중간생성물질 및 최종생성물질을 확인하기 위해 표준물질로 trans-1,2-DCE, 1,1-DCE, chloroform, carbon tetrachloride, 1,1,1-TCE 등을 사용하였다. 광산화 대상물질은 유기염소계 화합물인 PCE(TEDIA COMPANY, INC. 99.0%)를 사용하였다. PCE의 특성은 표 1과 같다.

Table 1. Properties of PCE.

Compounds	Chemical formula	Molecular weight(g)	Solubility in water (g/l)	Henry's constant (1 atm/μmol)
PCE	Cl ₂ C=CCl ₂	165.85	0.150	3.77

2.2 장치 및 분석방법

2.2.1 실험장치

실험장치는 그림 1에 나타난 것과 같이 폭기부와 광반응부로 구분할 수 있다. 폭기부는 두 가지의 형태를 사용하였다.

하나는 물에 녹아 있는 PCE를 기상으로 이행시키는 포기장치로서, 그림 1의 ③과 같으며, 다른 하나는 수분이 없을 때의 분해율을 실험하기 위하여 그림 1의 ⑪과 같이 무수염화칼슘이 들어있는 판에 air를 통과시켜 삼각 flask에 들어있는 원액의 PCE를 기상으로 이행시키는 장치이다. 광반응부에는 벽면에 1개씩 총 4개의 black light를 설치하고 반응기 안의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 온도조절장치가 연결된 2개의 heater를 설치하였다. 4개의 black light 중간에는 광촉매반응을 일으키기 위한 투명하고 내경이 4 mm인 석영관 반응기가 설치되어 있다. 석영관의 중앙에 일정량의 TiO₂ 촉매를 채

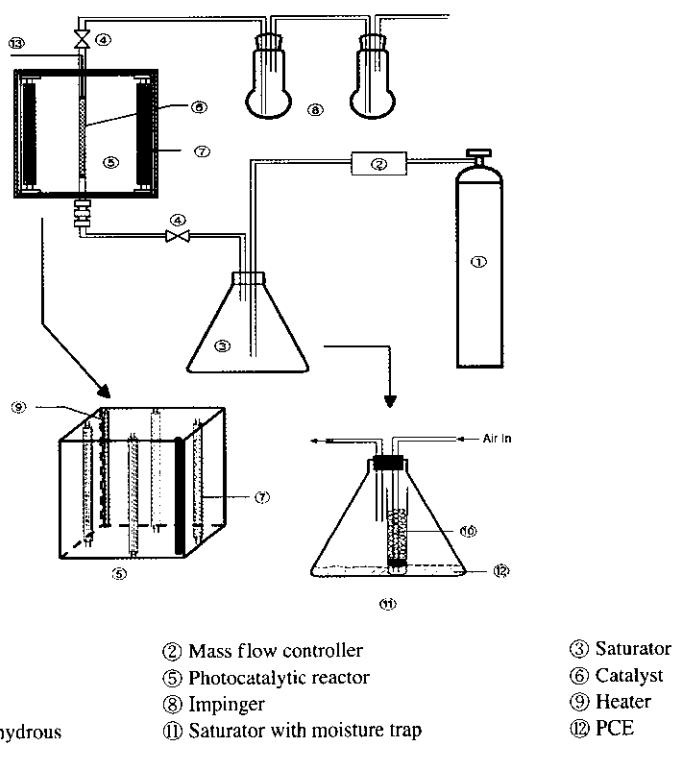


Fig. 1. Schematic diagram of a photocatalytic reactor.

우고 기상의 PCE가 통과할 수 있도록 양쪽에 유리 섬유로 막았으며, 광촉매 반응기 뒤에 HCl과 Cl₂가 스를 흡수할 수 있도록 2개의 impinger를 설치했다. 시료채취 위치로는 광촉매분해장치에 들어가기 전과 후 각각 한점을 선택했다.

이 실험에서 자외선을 조사하기 위해 사용한 lamp로는 350~390 nm에서 비교적 긴 파장을 내는 4개의 black light를 사용하였으며, 이 lamp의 파장을 Mono Chromator (Acton Research Corporation)로 측정한 결과 그림 2에 나타낸 것과 같이 약 370 nm에서 주 파장을 이루고 있다.

2.2.2 분석방법

광분해 장치의 전후에서 6-port injection valve로 일정량의 시료를 직접 채취하였다. 또, HCl과 Cl₂가스의 생성을 확인하기 위하여 반응 후의 gas를 0.1 N NaOH 용액과 오르토톨리딘 염산용액이 들어있는 impinger에 흡수시켰고, CO₂를 확인하기 위하여 반

응후의 gas를 teflon bag에 포집하였다. HCl과 Cl₂가스의 분석에는 UV흡광광도계 (KONTRON Instruments, UVIKON 941 plus)를 사용하였으며, CO 및 CO₂ 분석에는 가스분석기 (KANOMAX 2322, 2132, Japan)를 사용하였다. 또한, PCE의 분해율, 중간 및 최종생성물을 확인하기 위하여 capillary column이 장착된 GC/ECD와 GC/MSD를 사용하였는데, 각각의 운전조건은 표 2에 나타내었다.

2.3 실험방법

PCE 원액 1 ml를 중류수로 채워진 1 l의 삼각 flask에 넣고 심하게 혼들 후 정치한 다음, 산기판을 넣고 포기하여 액상의 PCE를 휘발시켜 반응기내로 통과시켰다. 본 실험에 사용된 촉매로는 공기의 흐름을 원활히 하기 위해 무게비로 TiO₂ : SiO₂를 2 : 1로 섞은 분말에 중류수를 부어 100°C로 건조하여 만든 직경 0.71~1.19 mm의 granular 형태의 것을 사용하였다.

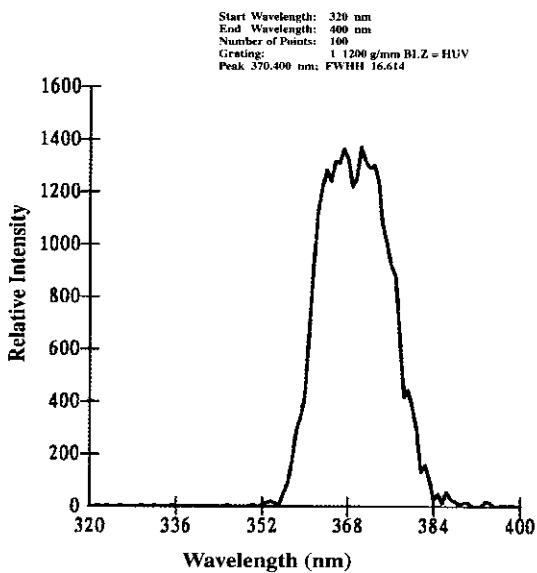


Fig. 2. Relative intensity versus wavelength for black light.

Table 2. Operating conditions of GC/ECD and GC/MSD.

Conditions	GC/ECD	GC/MSD
Column	capillary HP-1 (50 m × 0.2 mm)	capillary HP-1 (25 m × 0.25 mm)
Injector temp.	200°C	150°C
Detector temp.	250°C	170°C
Oven temp.	70°C	35°C
Carrier gas flow	1 ml/min	1 ml/min
Injection volume	10 µl	200 µl
GC model	HP-5890 Series II	HP-5972 Series
Detector	ECD	Mass Selective Detector

3. 결과 및 고찰

3.1 TiO₂를 이용한 PCE의 광분해 특성

3.3.1 빛과 촉매의 영향

자외선 없이 촉매만 존재할 경우와 촉매 없이 자외선만 조사할 경우, PCE의 기상산화반응 결과를 그림 3에 나타내었다.

자외선 조사없이 TiO₂만이 존재할 때 반응 초기에는 PCE 농도가 약 25%까지 감소하다가 30분 경과 후 부터는 다시 회복되어 60분 이상이 경과한 후에는 반응물의 초기농도와 같은 값을 나타내었

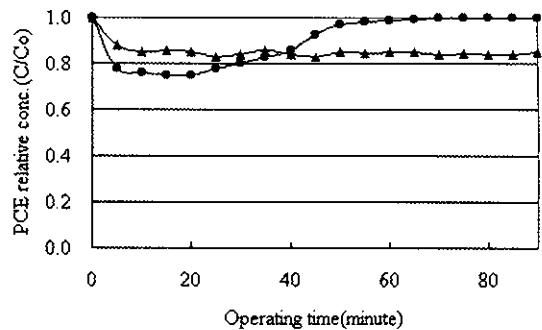


Fig. 3. Removal characteristics of PCE under the reaction with TiO₂ without UV irradiation (●), and under UV irradiation without TiO₂ (▲).

다. 이것은 화학반응에 의해 PCE가 분해되는 것이 아니라, TiO₂ 표면에 PCE가 흡착되어 그 농도가 감소하였다가 TiO₂ 표면에 PCE의 흡착이 포화된 이후부터는 더 이상의 흡착이 진행되지 않기 때문인 것으로 추정된다(中一誠과 吉良麥, 1994). 반면에 TiO₂없이 자외선을 조사한 경우는 10분 경과 후에 PCE의 약 15%가 감소한 이후 그 감소폭이 계속 유지되었다. 따라서, 이후의 PCE 분해율은 반응기 내부가 정상상태에 도달한 30분이 경과한 후에 측정된 값이다. 이때, PCE의 농도 감소와 함께 중간생성물로 carbon tetrachloride, phosgene 등이 함께 검출되었으나, 자외선 조사없이 TiO₂만으로 처리할 때는 이러한 중간생성물이 관찰되지 않은 사실로 미루어 볼 때, 자외선이 존재하여야만 PCE가 광화학적으로 분해되는 것으로 믿어진다.

3.3.2 자외선 강도의 영향

TiO₂ 0.2 g, 유속 6.05~6.37 ml/min일 때 자외선의 강도에 따른 PCE의 제거율을 비교함으로써 자외선 강도에 대한 영향을 살펴보았다. 그림 4에서 보는 바와 같이, 반응초기 5분까지 95.5%의 PCE가 제거되었으며 그 이후 95.9%의 제거율은 계속 유지되었다. 따라서, PCE가 광촉매인 TiO₂의 광산화분해작용에 의해 효과적으로 산화분해됨을 알 수 있고 carbon tetrachloride (CCl₄), phosgene (COCl₂) 등이 중간생성물질로 검출되었다.

그림 4의 결과를 살펴보면, PCE의 유입농도가 28~31 ng/10 µl에서 black light의 세기가 2.0 mW/cm²일 때 82.3%, 3.5 mW/cm²일 때 95.9%, 4.6 mW/cm²일 때 98.5%의 제거율을 보였다.

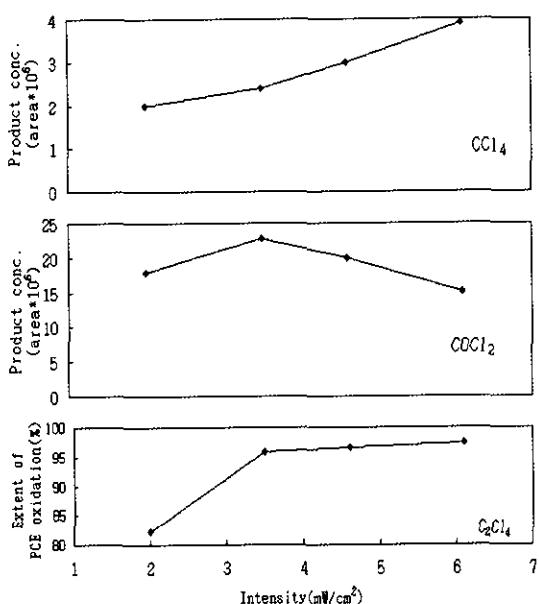


Fig. 4. The degradation extent of PCE and product extent of intermediate for photocatalytic degradation.

cm²일 때 96.6%, 6.1 mW/cm²일 때 97.3%의 분해율을 보이고 있다. 이와 같이 TiO₂/UV 존재 하에서의 기상광촉매 반응에 의해 불과 수 mW의 낮은 자외선 강도에서 수초의 짧은 접촉시간에 PCE의 대부분이 산화분해되었다. 또한 생성물을 살펴보면, 포스겐의 생성은 자외선 강도 3.5 mW/cm²까지 증가하다가 다시 감소하는 반면, carbon tetrachloride는 자외선 강도에 따라 조금씩 증가함을 알 수 있다. 그러나, 다음의 그림 7의 결과에서 보듯이 촉매와 반응물의 접촉시간을 증가시키게 되면 CCl₄의 생성은 다시 감소된다.

3.3.3 반응 접촉시간의 영향

반응기의 구조상 포기하기 위해 주입하는 공기의 양이 작아 미세한 유량의 조절이 쉽지 않았기 때문에, 유량은 일정하게 두고 석영관 반응기 내의 촉매의 양을 달리하여 촉매 충진층의 부피를 변화시킴으로써 촉매와 반응물간의 접촉시간을 조절하였다(표 3).

모든 접촉시간에 대해 C₂Cl₆, COCl₂, CCl₄가 공통적으로 검출되었으며, 가장 짧은 접촉시간인 0.8 sec에서는 공통적으로 검출된 성분외에 1,1,1-trichloroethane과 함께 미량의 CHCl₃도 검출되었다.

Table 3. Some residence times employed for the experiments of PCE photocatalytic oxidation.

Weight of packed catalyst (g)	Flow rate (ml/min)	Length of packed catalyst (cm)	Residence* time (sec)
0.05	6.24	0.7	0.8
0.1	6.07	1.4	1.7
0.2	6.17	2.6	3.3
0.4	6.19	5.1	6.0
0.6	6.18	8.1	9.6

* Residence time = length of packed catalyst × area / Flow rate.

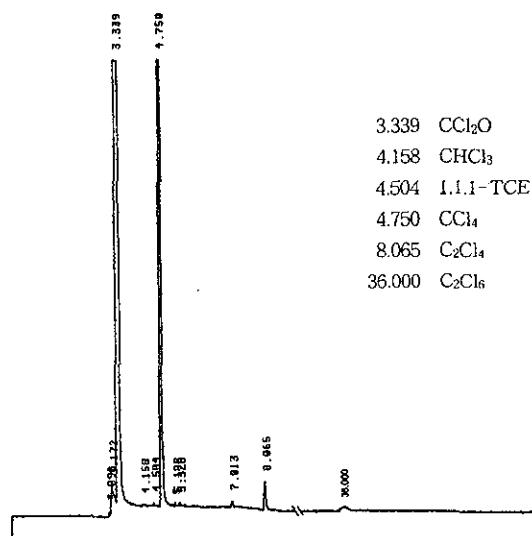


Fig. 5. GC chromatogram obtained after photocatalytic oxidation of PCE with 1.7 sec residence time.

oroethane이 미량 검출되었다. 접촉시간 1.7 sec에서는 공통적으로 검출된 성분과 미량의 1,1,1-trichloroethane과 함께 미량의 CHCl₃도 검출되었다. 접촉시간 1.7 sec에서의 GC 크로마토그램을 그림 5에 나타내었다. 가장 긴 접촉시간 9.6 sec에서는 공통적으로 검출된 성분외에 미량의 C₂HCl₅가 검출되었다(그림 6). 이들 중간물질들은 모두 PCE의 분해과정에서 생성되는 물질로서 접촉시간 변화에 따른 중간물질의 거동으로부터 PCE의 산화분해과정을 유추해 볼 수 있다. 그림 7에는 반응접촉시간에 따른 PCE의 광산화 분해율과 생성물 농도의 변화를 나타내었다. 그림에서 보듯이 반응접촉시간이 약 2초 이상일 경우 PCE의 99% 이상이 제거됨을 알 수 있고, 중간생성물로 확인된 COCl₂, CCl₆, CCl₄의 농도

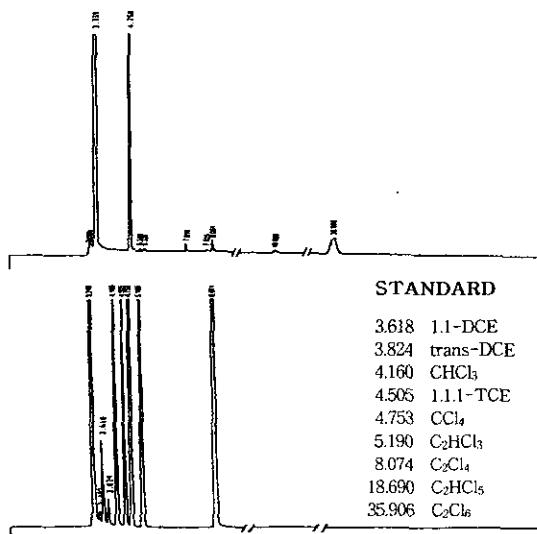


Fig. 6. GC Chromatogram obtained after photocatalytic oxidation of PCE with 9.6 sec residence time (The chromatogram in the bottom denotes the same standard materials for the identification of products).

도 반응접촉시간의 증가에 따라 감소함을 알 수 있다. 이는 PCE의 광산화 분해반응의 경우는 반응접촉시간을 어느 수준 이상으로 유지시켜 주면 PCE 모두를 이산화탄소, 물 및 염소이온으로 산화시킬 수 있는 가능성을 나타내고 있다. 실제 Hussain *et al.* (1993) 등은 반응접촉시간을 증가시켰을 때 유기화학적 중간물질이 검출되지 않았음을 보고하였다.

그림 8에는 반응접촉시간 9.6 sec로 측매층을 통과한 기체를 두 개의 impinger를 이용하여 물에 흡수시킨 후의 GC 크로마토그램(아랫부분)과 물에 흡수시키지 않은 경우의 크로마토그램(윗부분)과 비교하였다. 물에 흡수시킨 후에는 반응중간물질로 검출되었던 성분 중 대부분이 물에 흡수되어지고 소량의 CCl₄만이 존재하였다.

이와 같이 본 실험에서 발생되는 phosgene과 같은 중간생성물은 원 반응물질인 PCE보다도 환경에 더 나쁜 영향을 줄 수 있는 것도 있지만 수분이 존재하면 다음의 반응 (1)과 같이 쉽게 가수분해될 수 있다.

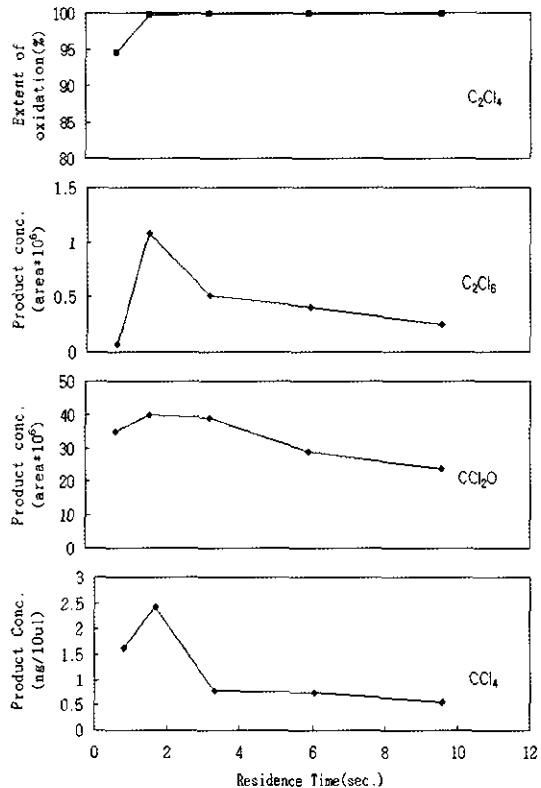


Fig. 7. Changes in the extent of PCE (■) photocatalytic oxidation and product concentrations (◆) with residence time.

따라서 phosgene의 경우 간단한 세정장치로 제거할 수 있다.

반응 후의 기체를 0.1 N NaOH 흡수액에 통과시켜 흡광광도계로 분석한 결과 HCl의 존재를 확인할 수 있었고, 기체를 가스분석기로 분석한 결과 CO와 CO₂의 생성도 확인할 수 있었다. 생성된 CO와 CO₂의 비(CO/CO₂)는 약 1/10,000 정도였다. 또한 오토토톨리딘 염산용액을 이용하여 기체 중의 Cl₂를 분석한 결과 Cl₂의 생성을 확인할 수 있었다.

위에서 확인된 반응중간물질들을 바탕으로 PCE의 분해경로를 구성해 보았다. Nimlos *et al.* (1993a, b)와 Hung and Marinas (1997)이 제안한 바와 같이, 초기에는 수증기로부터 형성된 OH radical이 PCE 분자들을 공격하여 분해시키면서 염소원자를 만들어내고, 다시 반응 (2)와 같이 염소원자와 반응을 해서 pentachloroethyl 라디칼을 생성한다.

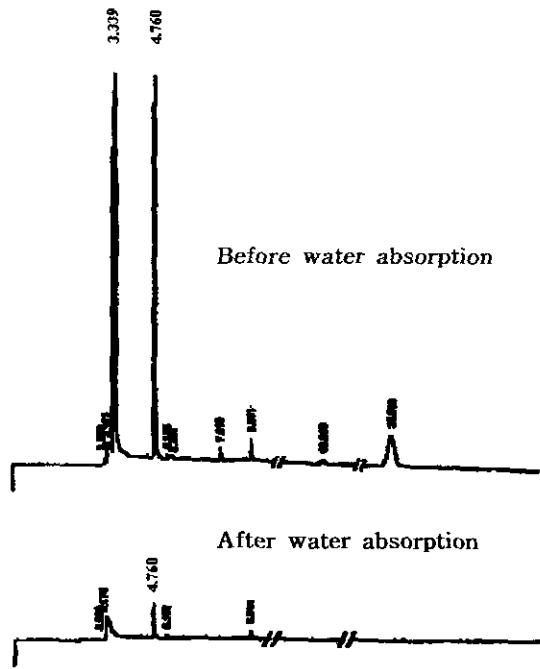
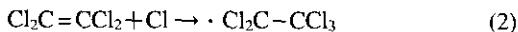
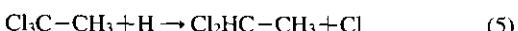
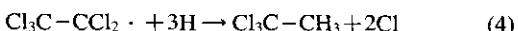
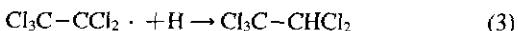


Fig. 8. GC chromatograms obtained after photocatalytic oxidation of PCE with 9.6 sec residence time (The chromatogram in the bottom was obtained after being absorbed with water).



pentachloroethyl 라디칼은 수소원자와 반응하여 반응 (3), 반응 (4), 반응 (5)와 같이 연쇄적으로 pentachloroethane, 1,1,1-trichloroethane, 1,1-dichloroethane을 형성하여,



반응 (6)과 (7)에 따라 원자상태의 산소와 또는 염소원자들과 반응하여 pentachloroethoxy 라디칼과 hexachloroethane을 생성한다.

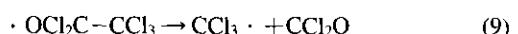


반응 (6)에서 형성된 pentachloroethoxy 라디칼은 반

응 (8)과 같이 염소원자들을 방출하고 수소원자와 결합해서 dichloroacetylchloride를 생성한다.



Pentachloroethoxy 라디칼은 또한 반응 (9)와 같이 C-C 결합이 끊어져 trichloromethyl 라디칼과 phosgene을 생성시킨다.



형성된 trichloromethyl 라디칼은 반응 (10), (11), (12)와 같이 염소, 산소, 수소원자와 반응하여 각각 carbon tetrachloride, phosgene, chloroform을 생성한다.



그리고, 반응 (9)와 (11)에서 생성된 phosgene은 앞서 서술했듯이 반응 (13), (14)에 따라 분해된다.



이상과 같이 PCE의 광촉매분해에서 GC/ECD 및 GC/MSD로 확인한 물질을 바탕으로 그림 9에 분해 경로를 제안하였다.

3.3.4 수분의 영향

그림 1의 ⑪과 같이 삼각 flask에 PCE를 넣고, 35°C의 수조에서 기화시켜 기화된 PCE가스가 무수 염화칼슘을 통과하여 수분이 제거된 상태에서 광반응기로 주입하였다. 이때 반응시간이 6.2 sec일 때 분해율은 9.8% 정도로 아주 낮았으나. 수증 포기시에는 수분을 함유하고 있어 이때의 PCE 분해율이 99% 이상이었다는 것과 비교하면 큰 차이를 나타내고 있음을 알 수 있다. 岡村와 村林(1995)이 수분의 존재유무에 따라 분해율에 큰 차이를 보인다고 보고한 것과 일치한다. 이는 기상에서의 광촉매 반응에 있어 적당한 수분의 존재가 PCE의 분해에 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 그러나 반응 후의 생성물을 GC/MSD로 확인한 결과(그림 10) 수분이 존재할 때와 거의 유사한 양상을 나타내고 있다.

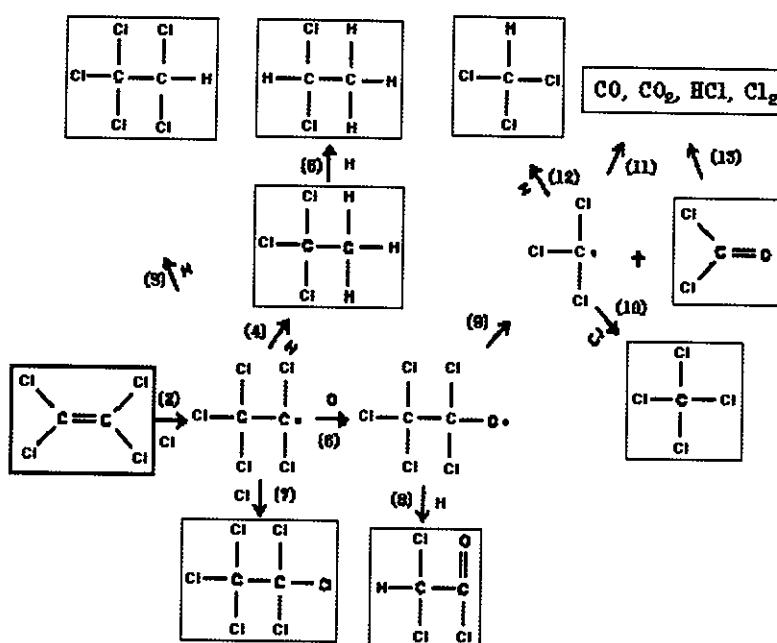


Fig. 9. Proposed predominant reaction pathways for the photocatalytic degradation of PCE vapor.

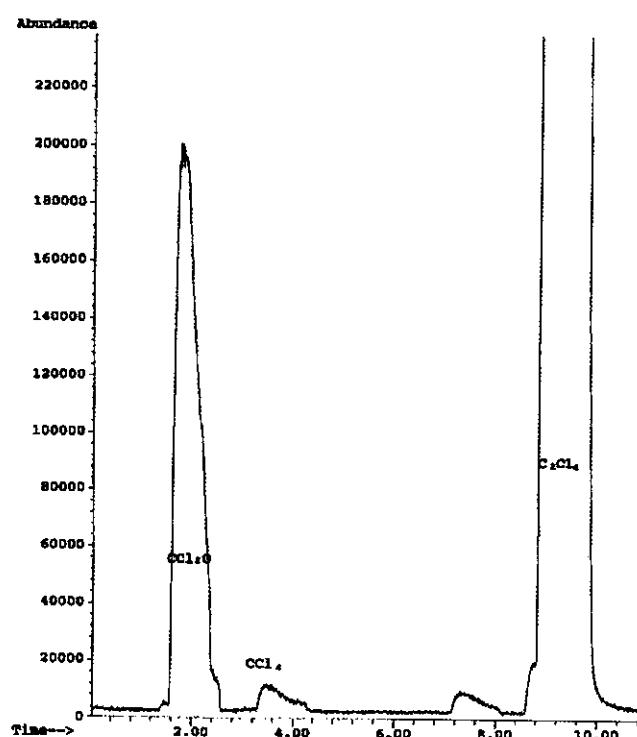


Fig. 10. A typical chromatogram obtained after PCE photooxidation with dry air.

또한, 위의 모든 실험에서 CCl₄가 검출되고 있는데, Hung and Marinas(1997)이 조사한 실험조건에서는 사염화탄소를 기상광분해하였으나 두드러진 분해율이 나타나지 않았다고 보고하고 있다. 이는 사염화탄소가 분해중간물질이 아닌 화학적으로 안정한 최종생성물로 보여진다. 따라서 PCE를 기상광분해함에 있어 반응시간, 빛의 세기, 수분 등의 조건을 적절히 고려하여 사염화탄소의 생성을 최대 억제하는 것이 이후의 과제이다.

4. 결 론

액상 중의 PCE를 포기하여 기상으로 이행시켜 생성된 가스를 주파장 370 nm의 자외선과 TiO₂를 이용하여 분해하는 과정에서 영향을 주는 인자, 분해효율 및 중간생성물질들을 검토한 결과 아래와 같은 결과를 얻었다.

1. UV, UV+TiO₂에 의한 PCE 분해효율은 각각 15.0%, 95.5%로 나타나 370 nm 부근의 근자외선을 이용할 경우 촉매를 병행하여 처리하는 것이 효과적인 것으로 분석되었다.

2. TiO₂ 광촉매를 이용한 PCE의 산화 분해율은 유입농도가 2.8~3.1 ng/μl, 반응시간이 3.6 sec일 때, 빛의 세기 2.0~6.1 mW/cm²에서 82.3~97.3%로 나타났으나, 3.5 mW/cm² 이상의 강도에서는 분해율이 완만하게 증가함으로써, 어느 정도 이상에서는 빛의 강도에 정비례하여 분해율이 증가하는 것은 아님을 알 수 있었다.

3. 6.1 mW/cm²의 광세기에서 PCE의 유입농도가 2.6 ng/μl일 때 9.6 sec의 반응시간에서 99.8%의 분해율을 얻었으며, 분해에 따른 중간 및 최종생성물로는 hexachloroethane, pentachloroethane, 1,1,1-trichloroethane, carbon tetrachloride, dichloroacetylchloride, chloroform, 1,1-dichloroethane, phosgene, CO, CO₂, HCl, Cl₂ 등이 있음이 밝혀졌다.

4. 수분이 존재하지 않는 경우와 수분이 존재하는 경우의 광촉매에 의한 분해율이 각각 10%, 99% 이상으로 상당한 차이를 나타내, 수분의 존재가 분해율에 매우 큰 영향을 주는 것으로 나타났다.

5. 기상 광촉매반응에서 생겨나는 중간물질 및 최종생성물질은 간단한 수세척 장치로 대부분 제거할 수 있었다.

참 고 문 헌

- 설용전, 이태규(1995) 광촉매에 의한 환경정화, 촉매, 11, 58~68.
- 石坂信せ (1994) 熊本市における地下水汚染とその対策について, 水環境學會誌, 17, 91~95.
- 中一誠一郎, 吉良麥(1994) 光が関わる觸媒化學, 23, 日本化學會編, 學會出版センター, 52~60.
- 岡村和雄, 村林眞行(1995) トリクロロエチレンの氣相および液相における光分解, 環境と測定技術, 22(5), 36~44.
- 田中啓一(1991) 有機鹽素化合物の處理方法, 水處理技術, 32, 61~65.
- Allen, C.C. and B.L. Blaney (1985) Techniques for treating hazardous wastes to remove volatile organic constituents, Hazardous waste Management, 35, 841~848.
- Blaney, B.L.(1988) Alternative techniques for managing solvent wastes, Hazardous Waste Management, 36, 275~285.
- Hung, C.H. and B.J. Marinas (1997) Role of Chlorine and Oxygen in the Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene Vapor on TiO₂ Films. Environ. Sci. Technol., 31(2), 562~568.
- Hussain, A.E., B. Brian, D. Dale, H. Wendy, P. Tony, and S. Joan (1993) Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, 719~725.
- Minero, C.E. Pelizzetti, S. Malato, and J. Blanco(1993) Large Solar Plant Photocatalytic Water Decontamination -Degradation of Pentachlorophenol. Chemosphere, 26, 2103~2119.
- Nimlos, M.R., W.A. Jacoby, D.M. Blake, and T.A. Milne (1993a) Direct Mass Spectrometric Studies of the Destruction of Hazardous 2, Gas-Phase Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene over TiO₂ : Products and Mechanisms. Environ Sci. Technol., 27, 732~740.
- Nimlos, M.R., W.A. Jacoby, D.M. Blake, and T.A. Milne (1993b) In Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Ollis, D.F., Al-Ekabi, Eds., Elsevier Science Publisher: Amsterdam, The Netherland, 387~392.
- Pellizzetti, E., C. Minero, P. Piccinini, and M. Vincenti (1993) Phototransformations of Nitrogen-Containing organic Compounds over irradiated Semiconductor – Metal Oxides–Nitrobenzene and Atrazine over TiO₂ and ZnO, Coordination Chemistry Reviews,

125, 183–193.
Sakata, T. and T. Kawai (1983) Photosynthesis and photo-catalysis with semiconductor powder, In Energy

Resource through photo-chemistry and catalysis,
Edited by M. Gratzel, Academic press, Inc., New
York, 331.