

Mesoporous Titanium Oxo-Phosphate에 의한 살균제 Chlorothalonil의 광분해

최충렬 · 김병하¹⁾ · 이병목¹⁾ · 최정¹⁾ · 이인구¹⁾ · 김장억^{1)*}

경북대학교 농업과학기술연구소, ¹⁾농화학과
(2003년 11월 6일 접수, 2003년 12월 12일 수리)

Photocatalytic Degradation of Fungicide Chlorothalonil by Mesoporous Titanium Oxo-Phosphate

Choong-Lyeal Choi, Byung-Ha Kim¹⁾, Byung-Mook Lee¹⁾, Jyung Choi¹⁾, In-Koo Rhee¹⁾ and Jang-Eok Kim^{1)*} (Institute of Agricultural Science & Technology, and ¹⁾Department of Agricultural Chemistry, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea)

ABSTRACT : Titanium mesoporous materials have received increasing attention as a new photocatalyst in the field for photocatalytic degradation of organic compounds. The photocatalytic degradation of chlorothalonil by mesoporous titanium oxo-phosphate (Ti-MCM) was investigated in aqueous suspension for comparison with TiO₂ (Degussa, P25) using as an effective photocatalyst of organic pollutants. Mesoporous form of titanium phosphate has been prepared by reaction of sulfuric acid and titanium isopropoxide in the presence of n-hexadecyltrimethylammonium bromide. The XRD patterns of Ti-MCM are hexagonal phases with *d*-spacings of 4.1 nm. Its adsorption isotherm for chlorothalonil reached at reaction equilibrium within 60 min under dark condition with 28% degradation efficiency. The degradation ratio of chlorothalonil after 9 hours under the UV radiation condition (254 nm) exhibited 100% by Ti-MCM and 88% by TiO₂. However, these degradation kinetics in static state showed a slow tendency compared to that of stirred state because of a low contact between titanium matrices and chlorothalonil. Also, degradation efficiency of chlorothalonil was increased with decreasing initial concentration and with increasing pH of solution. As results of this study, it was clear that mesoporous titanium oxo-phosphate with high surface area and crystallinity could be used to photocatalytic degradation of various organic pollutants.

Key words: mesoporous titanium oxo-phosphate, photocatalytic degradation, chlorothalonil, organic pollutants.

서 론

유해성 화학물질로 오염된 토양 및 수질의 복원을 위한 방법으로서 생물학적 처리, 활성탄 흡착, 이온교환법, 습식산화 및 오존산화법 등이 활용되고 있으나 이들 공정은 처리 비용이 많이 들고 장시간 소요되는 단점이 있다¹⁻⁶⁾. 따라서 최근에 난분해성의 각종 유기오염물질을 보다 환경친화적이고 효율적으로 산화시키는 방법으로 처리하기 위하여 개발된 고급산화법(Advanced Oxidation Processes : AOP)에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다⁷⁻⁹⁾. 고급산화법은 보통의 산화공정에서 사용하는 산화제보다 더욱 강한 산화력을 가지

는 OH radical을 반응 중에 생성시켜 유해성 유기화합물들을 최종적으로 무해한 이산화탄소와 물로 산화시키는 방법이다. 이와 같은 기술로는 오존(O₃)이나 과산화수소(H₂O₂)에 자외선(Ultraviolet)을 조사하는 방법, 철염과 과산화수소를 사용하는 Fenton법, 이산화티탄(TiO₂) 등의 반도체 금속산화물과 UV를 이용한 광산화 기술 등이 알려져 있다^{7,10-15)}.

고급산화법 중에서도 TiO₂와 UV를 이용한 광촉매 반응은 간격에너지(bandgap energy, E_g) 이상의 광에너지를 TiO₂ 표면에 조사하였을 때 전자와 양공이 발생하고, 양공과 OH radical의 강한 산화력에 의해 반도체 표면에 흡착된 유기물이 분해되는 반응이다^{16,17)}. TiO₂ 광촉매 반응은 수질과 대기에 존재하는 유해성 유기화합물의 효율적인 제거방법으로서 비교적 적은 에너지를 사용하여 유기물을 제거할 수 있으며, 2차 오염물질을 유발하지 않고, 생물학적으로 난분해성인 유기

*연락처:

Tel: +82-53-950-5720 Fax: +82-53-953-7233
E-mail: jekim@knu.ac.kr

염소 화합물에 대한 광분해 효율이 높을 뿐만 아니라 온도, pH 및 오염물질 농도 등의 영향을 적게 받으며, 최종적으로 이산화탄소, 물과 같은 무기물질로 완전히 분해되므로 유기 오염물질의 새로운 제거기술로서 광범위하게 이용되고 있다^{6,11,13)}.

일반적으로 광촉매 반응에서 관심의 대상이 되는 흡착물은 산소, 물 및 유기물이라고 할 수 있다⁶⁾. 물은 TiO₂ 표면에 단분자층으로 먼저 화학적으로 흡착되고, 유기물은 그 위에 물리흡착 된다. TiO₂에 의한 유기물의 산화경로에는 비어있는 TiO₂ 표면의 활성점에 유기물이 흡착되어 양공에 의해 산화되는 직접경로와 광생성된 OH radical에 의해 산화되는 간접경로가 있으나 TiO₂ 표면의 활성점은 전자수용체와 물에 의해 먼저 포화됨으로 직접경로는 거의 발생하지 않는다^{16,17)}. 따라서 TiO₂의 표면적을 증가시킨다면 표면 활성점의 증가는 물론 반응초기에 유해성 유기물의 TiO₂ 표면흡착량이 증가됨으로서 분해효율을 증대시키고 분해시간을 단축시킬 수 있을 것이다.

최근에 비이온성 계면활성제를 이용하여 mesoporous 형태의 titanium oxo-phosphate(Ti-MCM)의 합성방법이 개발되어 이들의 특성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으나^{18,19)}, 그 활용성에 관한 연구는 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 Ti-MCM의 유해성 유기물의 효율적인 제거제로서의 활용가능성을 조사하기 위하여 살균제로 광범위하게 사용되고 있는 chlorothalonil의 흡착 및 광분해 특성을 규명하였다.

재료 및 방법

실험재료

살균제 chlorothalonil은 주식회사 Wako Chemical Co. (Japan)로부터 구입하였으며, 표준품을 acetone에 용해하여 100 mg/L의 모액을 제조한 다음 증류수로 필요한 농도로 희석하여 사용하였으며, chlorothalonil의 용해도를 고려하여 acetone의 농도가 5% 이상 되도록 하였다. TiO₂는 Degussa P25(BET surface area : 50 m²/g)를 사용하였다. Porous titanium 형태의 Ti-MCM을 합성하기 위한 titanium isopropoxide는 Sigma Chemical Co.(U.S.A.)에서 n-hexadecyltrimethylammonium bromide는 Aldrich Chemical Co.(U.S.A.)에서 각각 구입하였다.

실험방법

Porous titanium-oxo-phosphate의 합성

Ti-MCM의 합성은 Blanchard 등¹⁸⁾의 방법에 따라 제조하였다. Titanium isopropoxide 2.2×10⁻² mol을 70 mL의 0.5 M H₂SO₄ 용액에 녹인 다음 부형제용 계면활성제(surfactant)로 6.6×10⁻³ mol의 n-hexadecyl trimethylammonium bromide(C₁₆TMABr) 90 mL를 서서히 첨가하였다. 흰색침전물이 생성되면 즉시 감압여과하고 잔사를 증류수로 4회 세척하였다. 반응생성물의 mesoporous 내에 존재하는 계면활성제를 제거하기 위

하여 0.5 M H₂PO₄ 용액 200 mL를 첨가하여 80℃ 항온수조에서 12시간 동안 추출하였다. 반응물을 증류수와 에탄올로 세척한 후 90℃에서 12시간 건조하여 시료로 사용하였다.

Chlorothalonil의 흡착 및 분해

시료의 X-선 회절 분석은 Rigaku사 D/Max 2500으로 Ni-filter와 CuKα X-radiation을 사용하여 powder법으로 40 KV, 100 mA, scanning speed 1°/min의 조건으로 1~6°의 범위를 측정하였다.

Ti-MCM과 TiO₂에 의한 chlorothalonil의 흡착실험은 2 mg/L의 chlorothalonil 용액 5 mL에 시료 50 mg을 첨가하여 압조건에서 교반하지 않고 반응시간별로 조사하였다. 또한 흡착량은 반응 전과 후의 농도차이로 계산하였다.

Ti-MCM에 의한 chlorothalonil의 분해특성을 조사하기 위하여 광촉매제로 널리 알려진 TiO₂ 처리시료를 대조구로 하였다. UV source는 20 W UV 램프(254 nm, UVGL-58)를 사용하였으며, 반응기 외부를 호일로 감싸서 빛을 차단하였다. Chlorothalonil 2 mg/L가 함유된 pH 7.0의 citrate-phosphate 완충용액 5 mL를 50 mL의 glass vial에 넣은 후 Ti-MCM과 TiO₂ 50 mg을 각각 첨가하여 램프로부터 25 cm의 거리에서 반응시간별로 자외선을 조사하였다. 반응 후 용액 내에 남아 있는 chlorothalonil을 n-hexane으로 추출하여 Table 1의 조건과 같이 gas chromatograph로 분석하였다.

결과 및 고찰

Porous titanium oxo-phosphate의 특성

합성된 Ti-MCM에 인산을 처리하기 전과 후의 결정성의 변화를 조사하기 위하여 X-선 회절분석한 결과(Fig. 1) Ti/C₁₆TABr(Titanium/cethyltrimethyl ammonium bromide) mesoporous의 XRD pattern은 4.4 nm의 d-spacing을 나타내는 hexagonal phase의 특성을 나타내었다. Ti-MCM에서도 계면활성제의 chain 길이가 증가할수록 d-spacing 값이 증가하며, MCM-41에서와 같이 계면활성제의 templating 효과에 의한 것으로 알려져 있다¹⁸⁾. 내부공극의 계면활성제를 제거하기 위하여 0.5 M 인산용액으로 80℃에서 12시간 처리한 Ti-MCM

Table 1. Gas-liquid chromatographic conditions for analysis of chlorothalonil.

Instrument	Varian STAR 3800 CX gas chromatography
Detector	Electron Capture Detector
Column	J&W Scientific DB-5 (30 m×0.25 mm i.d.×0.25 μm)
Column temperature	180℃(1 min)→10℃/min→280℃(4 min)
Inject port	230℃
Detector block	300℃
N ₂ flow rate	25 mL/min
Injection volume	1.0 μL
Retention time	Chlorothalonil : 5.7 min

의 d -spacing 값은 3.2 nm로 감소하였으며 x-ray peak도 약간 broad한 경향을 나타내었다(Fig. 1, B). Branchard 등¹⁸⁾에 의하면 계면활성제로써 $\text{Ti}/\text{C}_{16}\text{TAB}$ 를 사용하여 합성된 Ti-MCM을 350°C로 열처리하였을 때, 표면적이 340 m^2/g , wall thickness 가 1.2 nm, 공극의 직경이 2.1 nm, d -spacing이 3.3 nm로서 본 연구에서 사용된 Ti-MCM의 d -spacing 값인 3.2 nm와 유사한 경향을 나타내었다. 이와 같은 결과로 볼 때, 고온 및 강산성의 수용액에 의해 Ti-MCM의 내부공극에 결합되어 있던 계면활성제가 추출되고 oxo-phosphate 형태로 변화되는 과정에서 공극이 약간 수축되었으나 그 결정성에는 변화가 없는 것으로 나타났다.

광촉매제로 사용된 TiO_2 와 Ti-MCM에 의한 chlorothalonil의 흡착특성을 조사한 결과(Fig. 2) TiO_2 에 의한 chlorothalonil의 흡착은 거의 일어나지 않았다. 반면에 Ti-MCM에 의한 chlorothalonil의 흡착율은 반응 1시간까지 28%로 급격히 증가하였으나 1시간 이후에는 흡착평형에 도달하였다. Kim 등²⁰⁾은 TiO_2 의 고정화 지지체로 사용되는 zeolite와 glass filter에 대해서는 chlorothalonil이 높은 흡착율을 나타내었으나 TiO_2 에 의한 흡착은 일어나지 않는 것으로 보고하였다. Glass filter의 경우 하전성이 거의 없는 데도 불구하고 높은 흡착율을 나타낸 것은 하전성보다는 Si-O로 구성된 표면특성에 의한 흡착으로 판단된다. Ti-MCM은 mesoporous 구조로 내부표면적 뿐만 아니라 외부표면적도 크기 때문에 chlorothalonil과 Ti-MCM 상호간의 정전기적 흡착반응보다 Ti-MCM의 표면특성에 의해 chlorothalonil의 흡착반응이 일어나는 것으로 판단된다. 즉 Ti-MCM은 산소를 가교로 titanium이 연결되어 cellwall을 형성하고, 표면에 노출된 산소와 phosphate가 결합된 구조이기 때문에 chlorothalonil의 흡착이 TiO_2 에 비해 높은 것으로 추측된다.

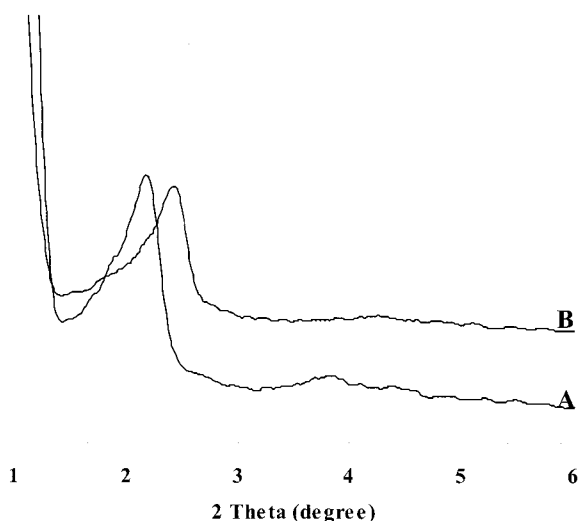


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of as-synthesized and oxo-phosphate Ti-MCM. A, As-synthesized; B, Oxo-phosphate Ti-MCM.

Ti-MCM에 의한 chlorothalonil의 분해

합성된 Ti-MCM과 TiO_2 에 의한 chlorothalonil의 광분해 효율과 광분해 속도를 상호비교하기 위하여 반응시간에 따른 chlorothalonil의 제거효율을 조사한 결과(Fig. 3) 자외선만 조사하였을 경우 반응 2시간까지 chlorothalonil의 현저한 분해가 일어났다. 그러나 6시간 이후부터는 완만한 경향을 나타내었으며 12시간 이후에는 약 25%가 분해되었다. Peterson 등²¹⁾에 의하면 UV lamp는 190~400 nm 전 영역에서 강하게 에너지를 방출함으로써 유기분자 상호간의 전자전이를 유발하여 자발적인 분해가 일어날 수 있으며, 또한 이와 같은 전자전에 의해 유기분자들의 내부재배열(internal rearrangement) 반응이 일어남으로서 유기분자가 분해된다고 보고하였다. 본 연구에서도 유기염소계 농약에 해당되는 chlorothalonil이 UV 조사만으로도 분해가 어느 정도 일어나는 것으로 나타났다.

TiO_2 에 의한 chlorothalonil의 광분해 반응은 12시간까지 거의 직선적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 반응 2시간 전까지는 오히려 UV만 조사한 경우보다 chlorothalonil의 제거율이 낮은 경향을 나타내었지만, 2시간 이후 지속적으로 증가하여 반응 12시간 후에는 96%의 제거율을 나타내었다. 이와 같은 결과는 광조사 초기에는 TiO_2 표면에 물분자는 많이 흡착되나 유기분자는 거의 흡착되지 않았기 때문으로 사료된다. 즉, 물과 산소 등의 전자수용체가 TiO_2 표면에 거의 포화 흡착된 후에 유기분자가 물리적으로 흡착되며, 이러한 경향은 TiO_2 의 표면적이 낮기 때문이다. 그러나 광조사가 진행됨에 따라 광자(proton)의 자극에 의해 다량의 물분자가 탈착되어 TiO_2 표면은 부분적으로 탈수되며 유기물의 흡착량이 점진적으로 증가하면서 그 분해량도 급격히 증가하는 것으로 알려져 있다¹⁶⁾.

Ti-MCM에 의한 chlorothalonil의 제거실험에서는 반응 1시간 동안 60% 이상 제거율이 급격히 증가하였으며 반응 3시간 후에는 90%, 6시간 후에는 99%의 높은 제거율을 나타내었다. Fig. 2의 결과에서 반응초기 30분 동안 chlorothalonil이

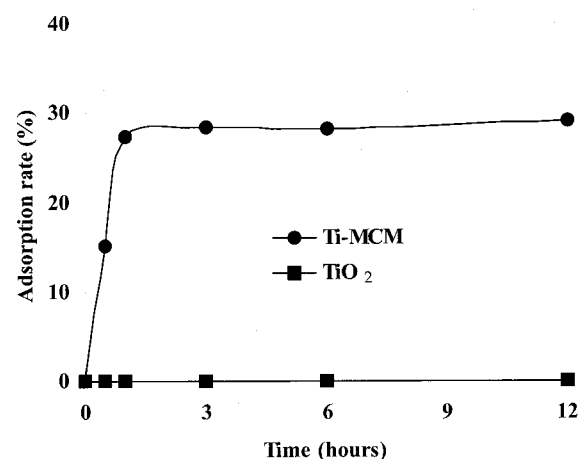


Fig. 2. The adsorption kinetics of chlorothalonil by TiO_2 and Ti-MCM under the dark condition.

Ti-MCM의 표면에 빠른 속도로 흡착되기 때문에 제거율이 급격히 증가한 것으로 판단되며, 30분 이후에는 Ti-MCM에 의한 광분해가 일어나는 것으로 판단된다. 광촉매체에 의한 유기물의 산화경로에는 활성점에 유기물이 TiO₂ 표면에 흡착되어 양공에 의해 산화되는 직접경로와 광생성된 OH radical에 의해 산화되는 간접경로가 있으나 TiO₂ 표면의 활성점은 전자수용체와 물에 의해 먼저 포화 흡착되므로 직접경로는 발생하지 않는 것으로 알려져 있다^{16,17}. 그러나 Ti-MCM은 높은 표면적과 많은 활성점을 보유하고 있으므로 chlorothalonil이 TiO₂ 표면에 흡착되어 양공에 의해 산화되는 직접경로에 의한 분해가 일어남으로서 TiO₂에 비해 매우 빠른 kinetics를 나타내는 것으로 추측된다.

이상의 결과로 볼 때, Ti-MCM은 반응초기에 chlorothalonil의 흡착반응이 빠르게 일어나고 이로 인하여 광분해 반응이 가속화되는 것으로 판단된다.

일반적으로 수중의 오염물질의 처리에 있어서 오염물질의 초기농도가 중요한 인자로 작용하게 된다. Ti-MCM의 광촉매 반응에서 chlorothalonil의 초기농도가 광분해 반응에 미치는 영향을 조사한 결과(Fig. 4) chlorothalonil의 초기 농도가 낮을수록 동일한 조건하에서 광촉매 반응에 의한 제거율이 높은 경향을 나타내었다. Chlorothalonil 농도가 2 mg/L 이하인 경우, 반응시간 6시간 후에는 거의 99% 이상이 제거되었으나 5 mg/L에서는 89%의 제거율을 나타내었다. 이러한 결과는 Kim 등²¹이 TiO₂를 이용한 linear alkylbenzene sulfonates (LAS)의 제거에 관한 연구결과와 같이 chlorothalonil의 초기 농도가 증가할수록 제거율이 낮아지는 것은 반응물질인 chlorothalonil의 농도가 높을수록 반응에 필요한 OH radical이 상대적으로 부족해지며, 이와 동시에 chlorothalonil의 분해반응에 의한 중간생성물이 촉매표면에 흡착되어 chlorothalonil의 흡착을 방해하기 때문으로 추측된다. 이와 같은 결과는 Ryu

등²¹이 TiO₂에 의한 diazinon의 광분해 반응에서 초기농도가 낮을수록 분해율이 증가한 결과와 일치하였다.

따라서 Ti-MCM을 이용한 반응계에서 반응초기 chlorothalonil의 농도가 광분해에 미치는 영향은 TiO₂ 반응계와는 다른 것으로 판단된다. TiO₂는 거의 대부분이 외부표면으로 구성되어 있으므로 광촉매 반응은 일차적으로 물분자가 광촉매체의 표면에 흡착되면서 일어난다. 그러나 Ti-MCM은 주로 내부표면이 전체 표면적의 대부분을 차지하고 있으므로 그 반응성은 매우 상이할 것으로 판단된다.

Ti-MCM을 이용한 chlorothalonil의 광분해 반응에서 수용액의 pH가 광분해 반응에 미치는 영향을 조사한 결과 pH 7까지 반응용액의 pH가 증가할수록 반응속도가 증가하는 경향을 나타내었다(Fig. 5). Bahnmann 등²²은 pH 변화에 따라 TiO₂ 표면의 관능기가 산성 영역에서는 TiOH⁺로 염기성 영역에서는 TiO⁻로 주로 존재하며, TiO₂ 광촉매 반응에 있어서 pH가 높을수록 정전기적 인력에 따라 표면흡착이 용이하게 되므로 반응효율이 증가한다고 하였다. 또한 염기성 영역에서는 OH⁻ 이온에 의해 valence band의 양공이 포착되어 conduction band의 전자가 양공과의 재결합을 방해하므로 보다 많은 OH radical이 생성되어 chlorothalonil의 분해가 촉진되고, 산성 영역에서는 conduction band에 포착된 산소가 O₂ radical을 생성시켜 수중의 H⁺ 이온과 반응하여 OH radical의 분해를 촉진한다고 하였다.

일반적으로 chlorothalonil은 pH 9.0 이상에서 가수분해가 일어나는 것으로 알려져 있으나 Ti-MCM에 의한 광촉매 반응에서는 pH 5~7 사이에서 가장 높은 경향을 나타내었다.

Ti-MCM 및 TiO₂를 chlorothalonil과 12시간 동안 자외선 하에서 반응시킨 후 GC chromatogram을 나타낸 결과(Fig. 6) chlorothalonil retention time은 5.7 분대로 확인되었다. TiO₂를 12시간 처리하였을 때 chlorothalonil의 peak는 뚜렷하게

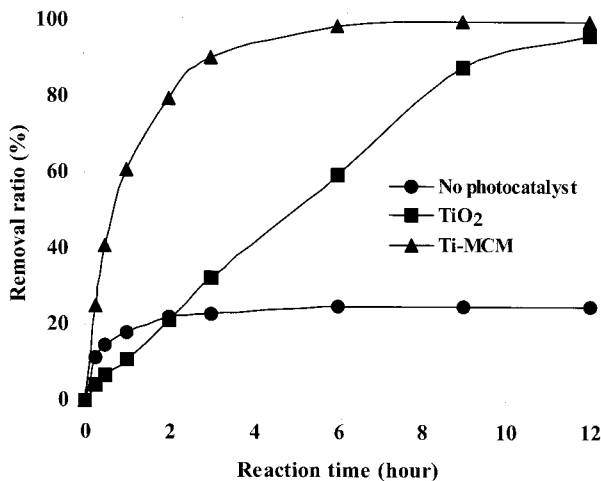


Fig. 3. Effect of reaction time on removal rate of chlorothalonil by Ti-MCM and TiO₂ under UV radiation. (C₀, 2 mg/L; Volume, 5 mL; UV wavelength, 254 nm; pH 7; Ti-MCM and P₂₅, 50 mg)

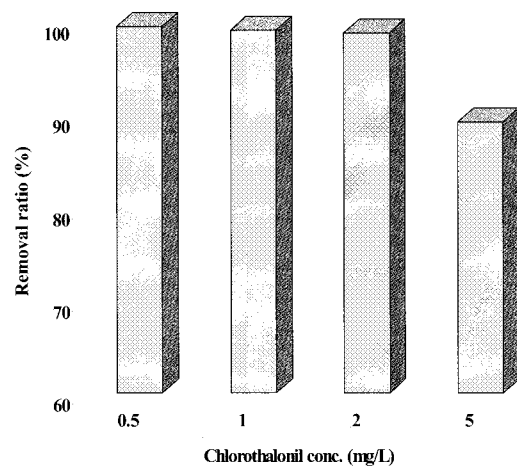


Fig. 4. Effect of initial concentration on removal rate of chlorothalonil by Ti-MCM under UV radiation. (UV wavelength, 254 nm; pH 7; Ti-MCM and TiO₂, 50 mg; Reaction time, 6h)

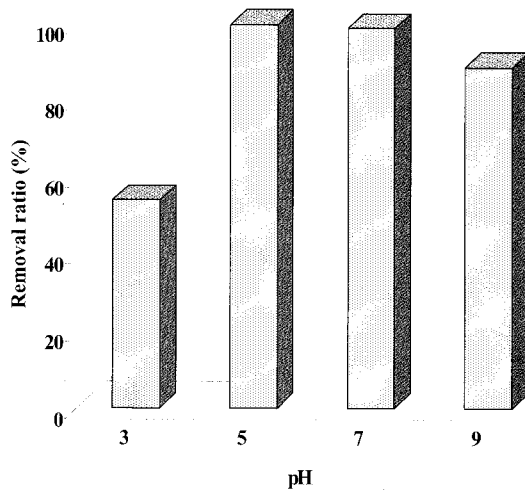


Fig. 5. Effect of initial pH on removal rate of chlorothalonil by Ti-MCM under UV radiation. (C_0 , 2 mg/L; UV wavelength, 254 nm; Ti-MCM, 50 mg; Reaction time, 6h)

감소되었으며, 4.6과 3.5 분대의 새로운 peak는 chlorothalonil로부터 chloride가 분리된 중간 대사산물에 의한 것으로 판단된다. Ti-MCM으로 12시간 반응시킨 후에 GC로 분석한 결과 5.7 분대의 chlorothalonil의 peak는 전혀 검출되지 않았다. 또한 4.6과 5.4 분대의 중간생성물로 추정되는 새로운 peak가 관찰되었으나 매우 낮게 나타났다.

이상의 결과로 볼 때, Ti-MCM은 TiO_2 에 비해 높은 표면적과 내부공극을 보유하고 있으므로 반응초기에 유기화합물의 표면흡착량을 증가시킴으로서 분해시간의 감소와 분해효율을 높일 수 있으므로 유해성 화합물의 효과적인 제거제로서 활용 가능성이 클 것으로 판단된다.

요 약

Mesoporous titanium oxo-phosphate(Ti-MCM)은 기존의 유기성 오염물질의 광분해제로 널리 이용되고 있는 TiO_2 에 비해 표면적이 매우 넓은 장점이 있다. 그러므로 본 연구에서는 Ti-MCM에 의한 chlorothalonil의 흡착 및 광분해 특성을 TiO_2 와 비교하였다.

합성된 Ti-MCM은 hexagonal 형태로 d -spacing이 4.1 nm 이었다. 암조건에서 TiO_2 에 의한 chlorothalonil의 흡착은 거의 일어나지 않았으나, Ti-MCM에 의한 흡착은 반응 1시간까지 28%로 급격히 증가하여 흡착평형에 도달하였다. UV 조사 하에서 반응 9시간 후의 TiO_2 와 Ti-MCM에 의한 chlorothalonil의 제거율은 각각 88%와 100%로 나타났다. 그러나 정치상태에서의 광분해 속도는 chlorothalonil과 Ti-MCM 사이의 낮은 접촉에 의한 반응성의 감소로 느린 경향을 나타내었다. 또한 Ti-MCM에 의한 chlorothalonil의 분해효율은 용액의 초기 농도가 낮을수록, pH 7까지 반응용액의 pH가 높을수록 증가하였다.

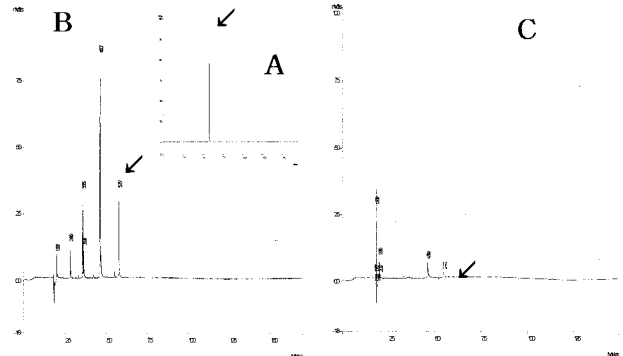


Fig. 6. GC chromatograms of chlorothalonil degradation by TiO_2 and Ti-MCM under UV radiation. (C_0 , 2 mg/L; Ti-MCM, 50 mg; Reaction time, 12h) A, Control; B, TiO_2 ; C, Ti-MCM

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단 중점연구소 지원사업(KRF-2000-005-G00001)에 의해 수행되었음.

참고 문헌

- Podkoscilny, P., Dabrowski, A. and Marijuk, O. V. (2003) Heterogeneity of active carbon in adsorption of phenol aqueous solutions, *Appl. Surf. Sci.* 205, 297-303.
- Camel, V. and Bermond, A. (1998) The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment, *Wat. Res.* 32, 3208-3222.
- Hu, J. Y., Aizawa, T., Okubo, Y., Morita, T. and Magara, Y. (1998) Adsorptive characteristics of ionogenic aromatic pesticides in water on powdered activated carbon, *Wat. Res.* 32, 2593-2600.
- Graham, N. Chu, W. and Lau, C. (2003) Observations of 2,4,6-trichlorophenol degradation by ozone, *Chemosphere*, 51(4), 237-243.
- Gonzalez-Pradas, E., Villafranca-Sanchez, M., Del Rey-Bueno, F., Urena-Amate, M. and Fernandez-Perez, M. (2000) Removal of paraquat and atrazine from water by montmorillonite-(Ce or Zr) phosphate cross-linked compounds, *Pest Manag. Sci.* 56, 565-570.
- Ryu, S. P. and Oh, Y. K. (2000) The study for photodegradation of diazinon using TiO_2 photocatalyst, *J. Kor. Environ. Sci. Soc.* 9, 151-158.
- Menssa, P. E., Mak, M. K. S. and Longford, C. H. (1988) A study of the photodecomposition of different polychlorinated biphenyls by surface modified titanium(IV) oxide particles, *Environ. Tech. Letters*, 9, 825-832.
- Lackhoff, M. and Niessner, R. (2002) Photocatalytic atrazine degradation by synthetic minerals, atmospheric,

- aerosols, and soil particle, *Environ. Sci. Technol.* 36, 5342-5347.
9. Antonaraki, S., Androulaki, E., Dimotikali, D. Hiskia, A. and Papaconstantinou, E. (2002) Photolytic degradation of all chlorophenols with polyoxometallates and TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* 148, 191-197.
 10. Park, J. W., Lee, S. E., Rhee, I. K. and Kim, J. E. (2002) Transformation of the fungicide chlorothalonil by fenton reagent, *J. Agric. Food Chem.* 50, 7570-7575.
 11. Fukahori, S., Ichihura, H., Kitaoka, T. and Tanaka, H. (2003) Photocatalytic decomposition of bisphenol A in water using composite TiO₂-zeolite sheets prepared by a papermaking technique, *Environ. Sci. Technol.* 37, 1048-1051.
 12. Ormad, P., Cortes, S., Puig, A. and Ovelleiro, J. L. (1997) Degradation of organochloride compounds O₃ and O₃/TiO₂, *Wat. Res.* 31, 2387-2391.
 13. Pramauro, E., Vincenti, M., Augugharo, V. and Palmisano, L. (1993) Photocatalytic degradation of monuron in aqueous TiO₂ dispersions, *Environ. Sci. Technol.* 27, 1790-1795.
 14. Podkoscielny, P., Dabrowski, A. and Marijuk, O. V. (2003) Heterogeneity of active carbon in adsorption of phenol aqueous solutions, *Appl. Surf. Sci.*, 205, 297-303
 15. Graham, N. Chu, W. and Lau, C. (2003) Observations of 2,4,6-trichlorophenol degradation by ozone, *Chemosphere*, 51(4), 237-243
 16. Turch, C. S. and Ollis, D. F. (1990) Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxy radical attack, *J. Catalysis*, 122, 178-185.
 17. Chen, D. and Ray, A. K. (1998) Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension, *Wat. Res.* 32, 3223-3234.
 18. Blanchard, J., Schüth, F., Trens, P. and Hudson, M. (2000) Synthesis of hexagonally packed porous titanium oxo-phosphate, *Micropor. and Mesopor. Mater.* 39, 163-170.
 19. Jones, D. J., Aptel, G., Brandhorst, M., Jacquin, M., Jimenez, J. J., Lopez, A. J., Torres, P. M., Piwonski, I., Castellon, E. R., Zajac, J. and Roziere, J. (2000) High surface area mesoporous titanium phosphate: synthesis and surface acidity determination, *J. Mater. Chem.* 10, 1957-1963.
 20. Kim, J. H., Nam, C. D. and Kim, B. K. (1996) Photocatalytic degeneration of chlorothalonil using TiO₂ supported in matrices, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.* 7, 750-756.
 21. Peterson, D., Watson, D. and Winterlin, W. (1990) Destruction of pesticides and their formations on water using short wavelength UV light, *Bull. Environ. Contamin. Toxicol.* 44, 744-750.
 22. Kim, H. J., Oh, Y. K. and Ryu, S. P. (2002) A study on the removal of LAS using TiO₂ photocatalyst, *J. Kor. Environ. Sci. Soc.* 11, 757-763.
 23. Bahnemann, D., Bockelmann, D. and Goslich, R. (1991) Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions, *Solar Energy Mater.* 24, 564-583.