

## 광촉매공정과 초음파를 접목시킨 광촉매공정에 의한 Benomyl의 분해 비교

안상우 · 박재홍<sup>\*†</sup> · 조일형<sup>\*\*</sup> · 장순웅<sup>\*\*\*</sup>

서희건설 SOC 환경사업부

<sup>\*</sup>국립환경과학원 수질총량관리센터

<sup>\*\*</sup>경기지방공사

<sup>\*\*\*</sup>경기대학교 환경공학과

## The Comparison of Photocatalysis and Sonophotocatalysis for Benomyl Degradation

Sang-Woo An · Jae-Hong Park<sup>\*†</sup> · Il-Hyoung Cho<sup>\*\*</sup> · Soon-Woong Chang<sup>\*\*\*</sup>

SOC Environmental Business Division, Seohee Construction Co., Ltd

<sup>\*</sup>Watershed Management Research Division, National Institute of Environmental Research

<sup>\*\*</sup>New Town Development Division, Gyeonggi Innovation Corporation

<sup>\*\*\*</sup>Department of Environmental Engineering, Kyonggi University

(Received 31 October 2005, Accepted 27 April 2006)

### Abstract

Comparison between photocatalysis and sonophotocatalysis were performed in lab-scale experiments for the treatment of benomyl. The effect of operational parameters, i.e., initial benomyl concentration, TiO<sub>2</sub> concentration, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration on the degradation rate of aqueous solution of benomyl has been examined. The optimal conditions for photocatalysis and sonophotocatalysis processes were determined: initial Benomyl concentration was 3 mg/L, the concentration of TiO<sub>2</sub> was 2 g/L and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration was 1.5 mM. Under the optimal conditions, sonophotocatalysis was effective for inducing faster degradation of the benomyl.

**keywords** : Benomyl, Photocatalysis, Sonophotocatalysis

## 1. 서론

각종 산업체로부터 배출된 유기독성화합물이나, 농약으로 인한 상수원의 오염은 전 세계적인 문제점으로 대두되고 있다. 유기오염물질들은 그 양이 미량이라 할지라도 인체에 유해할 가능성이 매우 높으며, 동시에 내분비계장애라는 새로운 유해성의 등장은 화학물질 관리정책의 마련에 있어서 여러 시사점을 제기하고 있다.

내분비계 장애물질(Endocrine Disruptors)들은 그 종류가 매우 다양하며 생활에서 여러 가지 물질들에 광범위하게 사용되고 있으며 내분비계 장애물질로 분류된 물질들은 환경 중에 미량으로 존재하고 있을 지라도 인체에 미치는 영향은 간과할 수 없을 것으로 생각된다.

세계 생태보전기금(WWP)에서 내분비계 장애물질로 의심되는 67종의 목록 중 살균제로 사용되는 benomyl은 1967년 처음 합성된 carbamate계 농약으로 제조과정과 농약살포 시 직접 인체에 노출되고 있으며, 살균력이 높아 옥수수, 콩, 과일, 관상식물 및 잔디 등에 광범위하게 사용되고 있으며, 국내에서는 농약 관리법 상에 살균제로 등록되어 사용되고 있다.

Benomyl의 주된 작용기전은 잎 부위에서 나타나며, 토양에 사용할 경우 살포된 영역에서는 뿌리에서도 작용하는 것으로 알려져 있다(Osol, 1980).

Benomyl은 자연계에서의 반감기가 35일 정도(토양의 특성에 따라 큰 차이가 있음)이며 환경 조건에 따라 여러 매체를 통해 인체의 간에 확산될 수 있으며 이 과정에서 인체 독성이 더 큰 물질로 변화될 수 있다. Benomyl의 LD<sub>50</sub> 값은 5~10 g/kg이고, 발암성의 증거는 없으나, 경구 복용 시 reference dose(RfD)는 0.05 mg/kg-day로 위해성이 높으며 피부에 대한 감광이 나타나는 것으로 알려져 있다(Morgan, 1989).

독성 및 유해화합물을 처리하기 위하여 다양한 공법들이 연구되고 있는데, 그 중 AOPs(advanced oxidation processes)의 한 분야로서 태양광 또는 인공자외선램프를 사용하여 TiO<sub>2</sub>와 같은 반도체 촉매에 띠 간격(band gap) 이상의 에너지를 갖는 UV를 조사할 경우 전자 전이로 인하여 TiO<sub>2</sub> 표면에 생성되는 OH 라디칼을 이용하여 유기물질을 처리(박 등, 2004)하는 TiO<sub>2</sub> 광촉매공정이 광범위하게 사용되고 있다.

Sonophotocatalysis는 앞에서 언급된 기존의 광촉매 공정에 초음파를 결합한 형태(Kaneko et al., 2002)로서 초음파의 기계적 효과에 기인한 물질전달의 증가, 입자크기의 감소(Lindley, 1997; Mason, 1992)등 초음파 효과와 음향파의 공기와 기체가 희박해지는 (rarefaction)주기 동안에 액체

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.

jhong@korea.ac.kr

내에서 미세한 기포가 형성되는 공동화(cavitation)현상(Lindley, 1997; Harada et al., 2001)이 일어날 때 물이 해리되면서 자유 라디칼과 같은 반응성 화학종이 발생하는 화학적 효과에 의해 유기성 오염물질을 처리하는 공정이다. 기존의 광촉매 공정에 초음파를 결합함으로써 반응율이 더욱 빨라지고, 촉매표면에서 반응물과 생성물의 물질전달이 보다 원활하게 되어 OH라디칼 형성이 더욱 유리하게 됨으로써 기존의 광촉매 공정보다 더욱 효과적으로 유기물을 분해할 수 있어 페놀류(Szewczyk, 1997), 염료(Stock et al., 2000)등 다양한 분야에 적용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 benomyl을 대상물질로 하여 기존의 광촉매공정(photocatalysis)과 기존의 광촉매공정에 초음파를 접목시킨 공정(sonophotocatalysis)에 대한 효과를 살펴보고자 한다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1. 실험장치

본 연구에서 사용된 광촉매 반응기는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 자외선 램프와 초음파장치로 구성된 반응기와 TiO<sub>2</sub>촉매가 용액내에서 침전되지 않도록 현탁액형태로 혼합시킬 수 있는 송풍장치로 구성되어 있다.

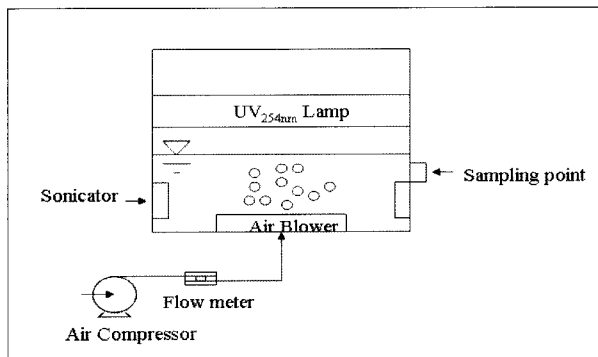


Fig. 1. Schematic diagram of the batch type sonophotocatalytic reactor system.

Sonophotocatalysis 장치는 35×20×10 cm의 크기로 유효 부피가 5 L이고 50~60 Hz, 117 V, 4.1 amp로 운전되어 초음파를 발생시키는 장치로 온도조절장치를 통해 운전되는 동안 폐수의 온도를 15°C로 고정하였다. TiO<sub>2</sub>는 2 L의 폐수에 직접 주입하여 현탁액의 상태로 폐수 내에서 혼합되어지며, 폐수표면의 2 cm 상부에 254 nm의 중심파장을 갖는 직경 15 mm, 길이 280 mm의 40 W UV<sub>254</sub> Lamp (Sankyo Denki Co., Ltd)를 설치하여 폐수표면에서 자외선을 조사하였고 자외선강도는 자외선 lamp와 폐수표면과의 거리와 동일한 lamp 2 cm 하부에서 측정하였다. Photocatalysis 실험은 초음파를 발생시키지 않는 상태로 sonophotocatalysis 실험방법과 동일한 조건하에서 실험을 수행하였다. Photocatalysis와 sonophotocatalysis system의 운전 조건을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Operation condition of the photocatalysis and sonophotocatalysis

Volume	5 L
UV wavelength (UV-C)	254 nm
UV intensity	6.630 mW/cm <sup>2</sup>
Total UV Lamp	2 ea
Sonication	50~60 Hz, 117 V, 4.1 amp, 190 W
TiO <sub>2</sub>	1, 2, 3 g/L
Benomyl	3, 4, 5 mg/L
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5, 1.0, 1.5 mM

### 2.2. 시료의 전처리 및 분석

Benomyl (Fig. 2)은 환경 및 생태계에서 carbendazim으로 가수분해되기 때문에 환경 내에 존재하는 benomyl을 직접 정량 분석하기는 매우 어려우며, 실제 시료 분석 과정에서 benomyl이 지속적으로 carbendazim으로 변형될 수도 있어 carbendazim도 동시에 정량해야 한다.

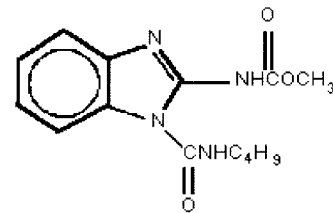


Fig. 2. Chemical structure of Benomyl.

따라서 시료 중의 benomyl을 모두 carbendazim으로 분해시킨 다음 두개의 amino group을 모두 메틸 유도체화 시켰으며(신 등, 2002) 미량분석을 위하여 SPME(solid-phase microextraction)를 이용하였다. 시료의 전처리과정은 시료 50 mL를 취하여 분액깔대기에 담고 6 N HCl로 pH 2 이하로 조절한 후 진탕하였으며, trisodium citrate dihydrate를 약 6 g 정도 넣어 pH 3.5~4 정도가 되도록 조정하였다. 여기에 염화나트륨 70 g을 넣어 용해시킨 후, 다시 dichloromethane 25 mL 넣어 5분간 진탕한 후 dichloromethane 층을 취하고 요오드화메탄 50 µL와 아세톤 100 µL를 각각 넣어 90°C에서 1시간 반응시키고 냉각시킨 후 유도체화 반응을 시키며, 이 후 SPME를 이용하여 GC/FID에 주입하여 분석하였다.

본 연구에 사용된 기체 크로마토그래피(GC)는 Agilent 6890N Gas Chromatography system으로 검출기로는 FID(Flame ionization detector)를 사용하였다. 분석에 사용된 column은 길이 50 m, 내경 0.2 mm, 충전물의 입경이 0.33 µm인 Agilent사의 HP-5를 사용하였다. 운반 기체(carrier gas)는 99.999%의 질소를 사용하였다. 미량분석을 위하여 SPME 장치는 Supelco사의 SPME fiber holder를 사용했으며, fiber 역시 Supelco사의 fiber를 사용하였다. 수많은 분석물이 종류가 서로 다른 수착제(fiber)에 의해 추출되기 때문에 몇 가지 fiber가 SPME에서 사용되어져 왔는데 극성 코팅물은 페놀류, 카르복실산류와 같은 극성 물질, 반면에 무극성 코

팅물은 탄화수소류 등의 무극성 물질이 잘 추출된다. 따라서 실험을 통하여 benomyl에 대한 최적의 fiber를 선택하였으며, 최적의 fiber로는 PDMS가 사용되었다.

GC의 분석조건은 운반 기체로서 질소를 유속 1 mL/min로 조절하여 사용하였고 make-up 기체는 30 mL/min으로 조절하고 컬럼의 온도는 초기 40°C에서 10 min을 유지하다가 5°C/min으로 승온하고 80°C에서 다시 12 min간 유지하였다.

2.3. 동역학 실험

광촉매 산화반응에 있어서 요구되는 benomyl 농도, TiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 초음파의 영향을 실험적으로 규명하기 위하여 동역학 연구를 실시하였으며, 여기서 구한 속도상수를 비교함으로써 각각의 분해정도를 알아보았는데, 이때 사용된 수식은 다음과 같다. 일반적으로 15~60%의 수분과 저농도의 조건에서 benomyl의 광촉매 분해는 1차 반응을 따르는 것으로 알려져 있다. 1차 반응(n=1)일 때, 반응은 [C]에 대해서나, 총괄반응에 대해서나 1차이며 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dC}{dt} = kC \tag{1}$$

위의 식을 적분하여 재정리하면  $[C]=[C]_0 \cdot e^{-kt}$ 이다.

여기서 C<sub>0</sub>는 t=0일 때 오염물의 농도(mg/L), C는 일정 시간 후 오염물의 농도, k는 속도상수(t<sup>-1</sup>), t는 광촉매 산화 반응 시간(min)을 나타낸다. 따라서 위의 식으로 구한 속도상수 k를 이용하여 각각 실험조건에서의 benomyl의 분해정도를 알아보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 광촉매공정에 의한 benomyl의 분해시 최적운전 조건의 도출

기존의 광촉매공법을 이용한 benomyl의 분해에 있어서 운전변수에 따른 영향을 살펴 보면 다음과 같다.

3.1.1. Benomyl의 농도에 따른 영향

초기주입농도에 따른 제거특성을 파악하기 위해 TiO<sub>2</sub>의 주입량을 2 g/L, UV 광량을 6.630 mW/cm<sup>2</sup>로 고정하고 benomyl의 농도를 3, 4, 5 mg/L으로 조정하여 실험한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 결과에서 보는 바와 같이 benomyl의 주입농도가 낮을수록 제거율은 높게 나타났으며 제거속도에 있어서도 주입농도가 낮을수록 큰 것으로 나타났다. 이러한 결과는 Benomyl의 절대량이 정해진 시간에 TiO<sub>2</sub>촉매에 의해 분해되기 때문에 고농도의 Benomyl 용액이 동일한 수준의 C/C<sub>0</sub>로 도달하는데 저농도의 Benomyl 용액보다 소요되는 시간이 더 오래 걸리기 때문으로 이러한 결과는 Poullos 등 많은 연구결과에서도 보고되고 있다. 따라서 초기주입농도를 3 mg/L하여 이후 실험을 수행하였

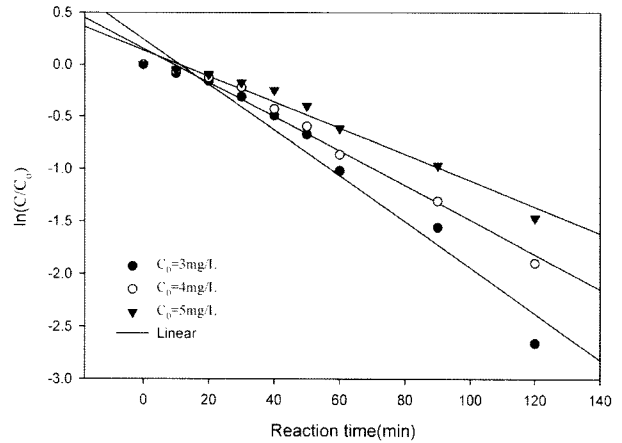


Fig. 3. Effect of initial concentration on Benomyl removal in photocatalysis (TiO<sub>2</sub> = 2 g/L, UV<sub>254</sub> intensity = 6.630 mW/cm<sup>2</sup>).

Table 2. The kinetic constant (min<sup>-1</sup>) and R<sup>2</sup> on benomyl removal efficiency according to initial concentration (TiO<sub>2</sub> = 2 g/L, UV<sub>254</sub> intensity = 6.630 mW/cm<sup>2</sup>)

C <sub>0</sub> (mg/L)	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
3	0.0219	0.9602
4	0.0164	0.9692
5	0.0125	0.9818

다. 초기농도에 따른 반응속도 상수값 k는 Table 2에 나타내었다.

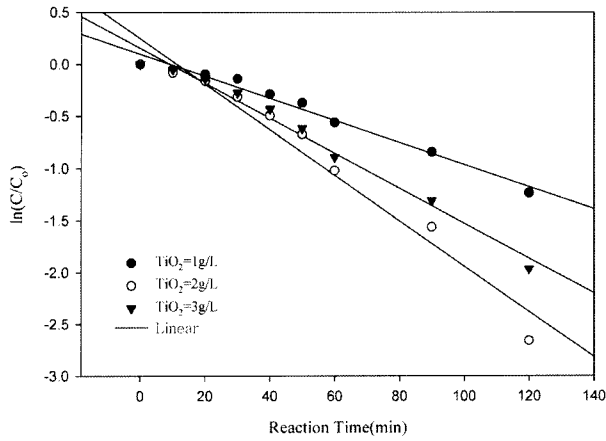
3.1.2. TiO<sub>2</sub> 주입량에 따른 제거경향

TiO<sub>2</sub> 주입량에 따른 제거특성을 파악하기 위해 초기농도를 최적의 효율을 나타낸 3 mg/L로, UV 광량을 6.630 mW/cm<sup>2</sup>로 고정하고 TiO<sub>2</sub> 농도를 1, 2, 3 g/L로 조정하여 실험한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 일반적으로 광촉매 반응에서는 TiO<sub>2</sub> 농도가 높을수록 오염물질과 자외선의 접촉이 유리하여 높은 제거효율을 나타낸다. 그렇지만 일정농도 이상으로 주입하였을 경우는 오히려 TiO<sub>2</sub>자체가 자외선을 차단하는 역할(screen effect)을 하게 되어 제거율이 감소될 수도 있다(Park et al., 2004). 이러한 현상은 Fig. 4에서도 TiO<sub>2</sub>주입량이 가장 높은 3 g/L에서의 제거율이 2 g/L일 때 보다 낮게 나타나 screen effect에 의한 영향을 반증하고 있다. 따라서 이후의 실험에서는 TiO<sub>2</sub>주입량을 2 g/L로 하여 실험을 수행하였다. TiO<sub>2</sub> 주입량에 따른 반응속도 상수값 k는 Table 3에 나타내었다.

3.1.3. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입량에 따른 제거경향

광촉매 반응은 OH라디칼(OH·), 수퍼옥사이드 이온(O<sub>2</sub><sup>-·</sup>), 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 같은 활성화 산소 종(active oxygen species)의 존재시에 반응이 더욱 촉진되는 것으로 알려져 있는데 TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의한 광촉매 반응은 다음식에 의해 이루어진다(Malato et al., 1998).

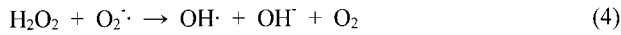
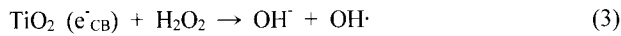




**Fig. 4.** Effect of TiO<sub>2</sub> concentration on benomyl removal in photocatalysis (C<sub>i</sub> = 3 mg/L, UV<sub>254</sub> intensity = 6.630 mW/cm<sup>2</sup>).

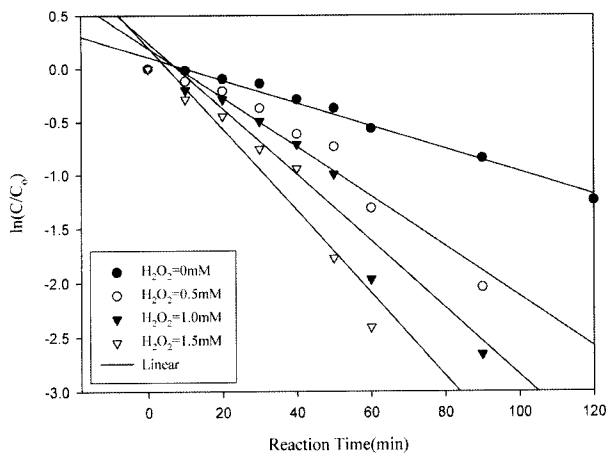
**Table 3.** The kinetic constant (min<sup>-1</sup>) and R<sup>2</sup> on benomyl removal efficiency according to TiO<sub>2</sub> concentration (C<sub>i</sub> = 3 mg/L, UV<sub>254</sub> intensity = 6.630 mW/cm<sup>2</sup>)

TiO <sub>2</sub> (g/L)	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
1	0.0106	0.9795
2	0.0219	0.9602
3	0.0168	0.9602



첨가제로서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입농도에 따른 제거특성을 파악하기 위해 benomyl의 초기농도를 3 mg/L, TiO<sub>2</sub>의 주입량을 2 g/L, UV 광량을 6.630 mW/cm<sup>2</sup>로 고정하고 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도를 0.5, 1.0, 1.5 mM로 조정하여 실험한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 주입하지 않은 경우



**Fig. 5.** Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration on Benomyl removal in photocatalysis (C<sub>i</sub> = 3 mg/L, TiO<sub>2</sub> = 2 g/L, UV<sub>254</sub> intensity = 6.630 mW/cm<sup>2</sup>).

**Table 4.** The kinetic constant (min<sup>-1</sup>) and R<sup>2</sup> on Benomyl removal efficiency according to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
0	0.0219	0.9602
0.5	0.0231	0.9505
1.0	0.0309	0.929
1.5	0.0382	0.9201

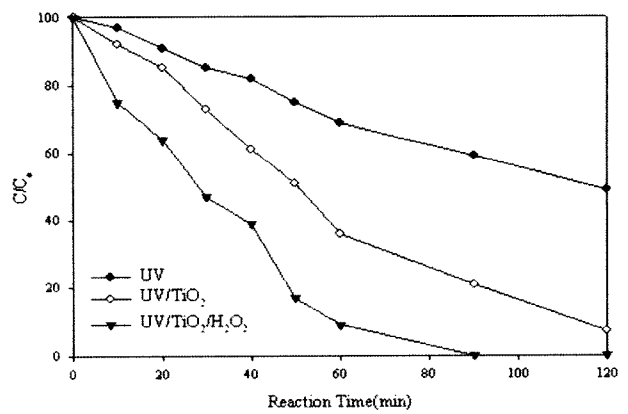
(Fig. 3, 4)와 비교할 때 제거율은 급격히 증가하였으며 동일한 제거율을 나타내는 반응시간도 현저히 단축되었다. 또한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 주입량이 증가함에 따라 OH<sup>·</sup>의 발생량이 증가하여 제거효율도 증가되었다.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입량에 따른 반응속도 상수값 k는 Table 4에 나타내었다.

### 3.1.4. Photocatalysis 공정에 의한 benomyl 분해

각 운전변수에서 최적의 조건 즉 UV광량은 6.630 mW/cm<sup>2</sup>로 일정하게 고정하고 C<sub>i</sub> = 3 mg/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1.5 mM, TiO<sub>2</sub> = 2 g/L의 조건하에서 benomyl의 제거율을 Fig. 6에 나타내었다. UV만을 사용하였을 경우는 120분의 반응시간에서 제거율이 약 50% 정도를 나타내었으나 광촉매인 TiO<sub>2</sub>를 주입함으로써 동일한 반응시간에서 제거율은 약 90%로 증가하였다. 또한 UV/TiO<sub>2</sub>에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 주입할 경우는 제거효율이 더욱 증가하여 90분의 반응시간에서 benomyl이 완벽하게 제거되었다. 이는 제거율 향상 뿐만 아니라 동일한 제거율을 나타내는데 있어서 반응시간도 현저히 단축시킬 수 있다는 것을 의미한다.

광촉매공정의 최적조건에서 반응속도 상수값 k는 Table 5에 나타내었다.



**Fig. 6.** Benomyl removal efficiency under the optimal conditions in photocatalysis (C<sub>i</sub> = 3 mg/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1.5 mM, TiO<sub>2</sub> = 2 g/L, UV = 6.630 mW/cm<sup>2</sup>).

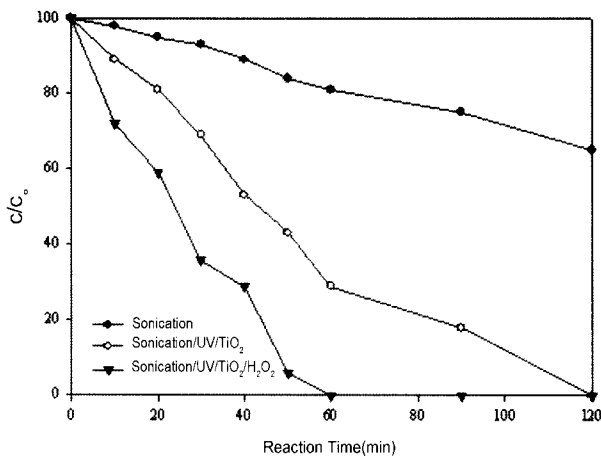
**Table 5.** The kinetic constant (min<sup>-1</sup>) and R<sup>2</sup> on Benomyl removal efficiency according to the optimal conditions in photocatalysis

Process	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
UV	0.0058	0.9725
UV/TiO <sub>2</sub>	0.0219	0.9602
UV/TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.0382	0.9201

### 3.2. Sonophotocatalysis 공정에 의한 benomyl의 분해

기존의 광촉매공정에 초음파를 접목시킨 Sonophotocatalysis 공정의 영향을 살펴보기 위하여 광촉매 공정에서 측정된 최적운전조건에 50~60 Hz, 117 V, 4.1 amp의 초음파를 부과하여 실험한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 기존의 광촉매공정의 결과(Fig. 6)와 비교할 때 초음파자체만으로 처리할 경우는 반응시간 120분에서 제거율이 약 30% 정도로 자외선만을 사용할 경우(동일한 반응시간에서 제거율 약 50%) 보다도 제거효율이 더 낮았으나 초음파에 UV/TiO<sub>2</sub>를 접목하는 경우는 반응시간 120분에서 완벽하게 제거되고 있어 기존 광촉매공정의 UV/TiO<sub>2</sub>가 약 90%의 제거율을 나타내고 있는 것과 비교해 약 10%의 제거율 상승을 나타내었다. 또한 기존 광촉매공정의 UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 초음파를 접목시킨 경우는 반응상수값이 0.0494 min<sup>-1</sup>로 초음파가 접목되지 않은 공정의 반응상수값 0.0382 min<sup>-1</sup>와 비교할 때 benomyl의 분해에 보다 효과적임을 알 수 있다.

Sonophotocatalysis 공정의 최적조건에서 반응속도 상수값 k는 Table 6에 나타내었다.



**Fig. 7.** Benomyl removal efficiency under the optimal conditions in sonophotocatalysis ( $C_i = 3 \text{ mg/L}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 = 1.5 \text{ mM}$ ,  $\text{TiO}_2 = 2 \text{ g/L}$ ,  $\text{UV} = 6.630 \text{ mW/cm}^2$ ).

**Table 6.** The kinetic constant (min<sup>-1</sup>) and R<sup>2</sup> on Benomyl removal efficiency according to the optimal conditions in sonophotocatalysis

Process	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Sonication	0.0036	0.9897
Sonication/UV/TiO <sub>2</sub>	0.0326	0.9757
Sonication/UV/TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.0494	0.8509

## 4. 결론

기존의 광촉매공정(photocatalysis)과 초음파를 접목시킨 광촉매공정(sonophotocatalysis)을 적용하여 benomyl을 광분

해 시킨 결과 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 같은 활성화 산소 종(active oxygen species)의 존재시에 반응이 더욱 촉진되는 것으로 나타났다. 또한 6.630 mW/cm<sup>2</sup>의 자외선광도에서 최적의 운전조건은 C<sub>i</sub> = 3 mg/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1.5 mM, TiO<sub>2</sub> = 2 g/L로 나타났으며 최적의 운전조건에서 반응상수값을 비교한 결과 photocatalysis 0.0382 min<sup>-1</sup>와 sonophotocatalysis 0.0494 min<sup>-1</sup>로 sonophotocatalysis가 보다 효과적인 것으로 나타났다. 따라서 기존의 광촉매공정을 적용한 오염물질의 처리에서 충분한 제거율을 나타내지 않을 경우 활성화 산소종을 첨가시키거나 초음파등을 접목하여 제거율의 상승과 반응시간의 단축을 유도할 수 있을 것으로 판단된다.

## 참고문헌

박재홍, 안상우, 장순용, TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 Atrazine과 PCP의 분해, *한국물환경학회지*, **20**(6), pp. 577-582 (2004).  
 신혜승, 표희수, 박승자, Benomyl의 국내 환경 시료중의 오염실태조사, *한국환경분석학회지*, **5**(3), pp. 145-151 (2002).  
 Harada, H., Hosoki, C. and Kudo, A., Overall Water Splitting by Sonophotocatalytic Reaction: the Role of Powdered Photocatalyst and an Attempt to Decompose Water using a Visible-Light Sensitive Photocatalyst, *J. photochem. Photobiol., A* **141**, pp. 219-224 (2001).  
 Kaneko, M. and Okura, I., *Photocatalysis Science and Technology*, Springer, Japan, p. 203 (2002).  
 Lindley, J., *Sonochemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, p. 102 (1997).  
 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**, pp. 347-356 (1998).  
 Mason, T. J., Current Trends and Future Prospects, In: *Current Trends in Sonochemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, p. 171 (1992).  
 Morgan, D. P., Recognition and Management of Pesticide Poisonings, 4th ed., 112 EPA 440/988-001 (1989).  
 Osol, A., Remington's Pharmaceutical Sciences, 16th ed., Mack publishing co. (1980).  
 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), pp. 159-171 (2004).  
 Poullos, I. and Aetopoulou, I., Photocatalytic Degradation of the Textile Dye Reactive Orange 16 in the Presence of TiO<sub>2</sub> Suspension, *Environ. Tech.*, **20**, pp. 479-487 (1999).  
 Stock, N. L., Peller, J., Vinodgopal, K. and Kamat, P. V., Combinative Sonolysis and Photocatalysis for Textile Dye Degradation, *Environ. Sci. Tech.*, **34**, pp. 1747-1750 (2000).  
 Szweczyk, D. A., *The Degradation of 2-chlorophenol by Sonolysis and Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> in Aqueous Solution*, American Chemical Society, San Francisco (1997).