

광분해반응을 통한 MTBE 분해 시 음이온 영향의 통계적 분석

Statistical Analysis of The Influence of Inorganic Anions on MTBE Decomposition by Photolysis(UV/H₂O₂)

천 석 영¹⁾ · 장 순 응[†]

Chun, Sukyoung · Chang, Soonwoong

ABSTRACT : This study investigated the effects of various inorganic anions(Cl⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻) on the Methyl *tert* Butyl Ether(MTBE) degradation by photocatalysis using statistical method. Generally, this process in general demands the generation of hydroxyl radicals(OH radical) in solution in the presence of UV light. The generation of radicals were affected by inorganic anions in solution that inhibited the photodegradation by their trapping hydroxyl radicals. The effects of inorganic anions were mathematically described as the independent variables such as Cl⁻, NO₃⁻, and HCO₃⁻ and these were designed by mixture analysis that was one of the response surface methodology(RSM). Regression analysis on ANOVA showed significant p-value(p<0.0001) and high coefficients for determination value(R²=99.28%, R²_{adj}=98.91%). Contour and response surface plots showed that the effects of inorganic anions for MTBE photodegradation based on UV/H₂O₂ process. In the result, Cl⁻ and HCO₃⁻ inhibited the photodegradation of the MTBE by their trapping hydroxyl radicals, and the interaction by these two factors was observed.

Keywords : MTBE, Anion, Mixture analysis, Response surface methodology(RSM)

요 지 : 이 연구는 Methyl *tert* Btyl Ether(MTBE)의 광촉매반응을 통한 제거시에 다양한 음이온(Cl⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻)들의 영향을 통계적 방법을 사용하여 조사하였다. 이 공정은 일반적으로 UV의 존재 하에 수용액상에 생성되는 Hydroxyl radicals(OH라디칼)의 생성에 기초하며, 이러한 라디칼들의 생성은 수용액 상의 무기 음이온들이 OH라디칼과의 반응에 의해 광분해를 방해한다. 이런 무기 음이온들의 영향은 반응표면법(RSM)의 한 종류인 혼합물분석(Mixture analysis)를 통해 Cl⁻, NO₃⁻ 와 HCO₃⁻의 독립변수들을 수학적으로 표현하였다. 분산분석(Analysis of variance; ANOVA)의 회귀분석항은 유의한 p값(p<0.0001)과 높은 결정계수(R²=99.28%, R²_{adj}=98.91%)를 나타냈다. 그리고 등고선도(Contour plot)와 반응표면도(Response surface plot)는 UV/H₂O₂ 공정에 기초한 MTBE 광분해에 대한 무기 이온들의 영향을 나타내었다. 이 연구의 결과는 MTBE의 광분해에 대해 Cl⁻와 HCO₃⁻ 이온이 OH라디칼의 생성을 방해하는 것으로 나타났고 이 두 인자에 의한 상호작용이 관찰되었다.

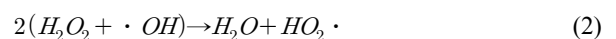
주요어 : MTBE, 음이온, 혼합물분석, 반응표면법(RSM)

1. 서 론

환경에 노출될 경우 빠른 속도의 확산과 토양 표면에 흡착이 안되는 특성을 지닌 MTBE(Methyl Tertiary Butyl Ether)는 인체 및 생태계에 대한 영향이 우려되어 다양한 처리방안에 대한 연구가 진행 중이다(안상우 등, 2010; 김미경 등, 2004; Alexander 등, 2002). MTBE는 물리적 처리 및 생물학적 처리에 한계가 있어 고급산화공정(Advanced Oxidation Process; AOP)을 통한 제거연구가 활발히 이루어지고 있다.

대표적인 고급산화공정으로는 UV/H₂O₂, 오존/H₂O₂, Fenton/H₂O₂ 산화 등이 있으며 공통적으로 OH라디칼의 생성이 MTBE의 제거율에 대한 영향이 높은 것으로 보고되고 있다(Alexander 등, 2002; Stephen 등, 2000; Karpel 등, 1994; Liang 등, 1999). 일반적인 OH라디칼의 생성은 강한 광원이

나 오존 또는 Fenton의 산화력을 통해 H₂O₂가 분해되며 발생하며 H₂O₂는 최종적으로 물과 산소로 바뀌어 환경에 영향이 적고 MTBE에 대한 제거효율이 높아 안정적인 처리가 가능한 공정이며 본 연구에서 적용된 UV/H₂O₂ 공정의 주요 반응기작은 식 (1)~(4)와 같다(Clarke 등, 1982; Glaze 등, 1987).



1) 비회원, 경기대학교 환경에너지시스템공학과 박사과정

† 정회원, 경기대학교 환경에너지시스템공학과 교수(E-mail : swchang@kyonggi.ac.kr)

고급산화공정에서는 OH라디칼의 생성정도가 매우 중요하다. 하지만 처리할 대상의 시료나 폐수에 OH라디칼의 생성을 방해하는 이온의 존재에 의하여 고급산화공정의 효율이 떨어질 수 있다(Wang 등, 2004) 특히, Liao 등(2001)은 Cl^- 이온이나 HCO_3^- 이온이 존재할 경우 OH라디칼의 생성에 대한 방해영향을 나타내는 등 공정상의 중요한 변수로 보고하였다.

MTBE의 경우는 지표수뿐만 아니라 지하수 및 토양에서의 오염 가능성이 높은 물질이어서 지하수내에 존재 가능한 이온의 영향을 살펴볼 필요가 있다. 이에 본 연구에서는 MTBE처리에 있어 음이온의 영향을 파악하기 위해 혼합물 분석(mixture analysis)을 통해 혼합물의 첨가에 따른 이온의 영향을 파악하였다. 혼합물분석은 구성성분의 조합에 따른 공정상의 반응의 변화를 파악하는 데 적합한 기법이다(박성현 등, 2010).

본 연구에서는 MTBE의 제거에 있어서 음이온의 영향을 통계적으로 분석하였다. 회귀분석과 분산분석을 통해 각 인자의 유의성과 영향 정도, 수학적 모델을 도출하였으며 등고선도와 반응표면도를 통해 공정의 방해영향을 최소화하는 조건이 시각적으로 표현되었다. 또한 반응궤적도를 통해 음이온간의 상호작용 여부를 파악하였다.

2. 연구방법

2.1 반응기 및 분석방법

반응기는 MTBE의 휘발성을 고려하여 회분식반응기를 제작하여 사용하였다. 총 부피 1.5L를 기준으로 1L에 실험 조건별 MTBE 초기농도와 H_2O_2 를 첨가한 후 실시되었다. 반응기의 모습은 그림 1과 같다. 반응기의 내벽에 UV 램프

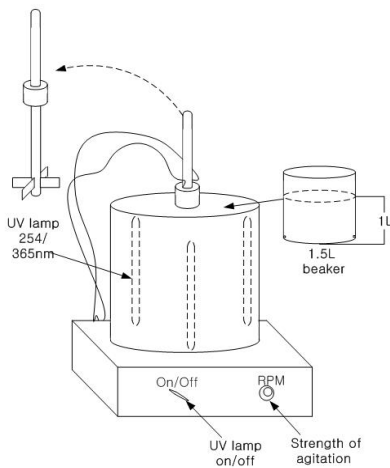


그림 1. UV 반응기

표 1. MTBE 분석조건

Gas Chromatograph	Agilent 6890N Gas Chromatograph
Detector	FID(Flame Ionization Detector)
Column	HP-5(5% Phenyl Methyl Siloxane, (Capillary, 50.0m × 200 μ m × 0.33 μ m film)
Carrier gas	N2(1.0mL/min)
Injection port system	split mode = 2
Injector Temp.	270 $^{\circ}$ C
Detector Temp.	270 $^{\circ}$ C
Oven Temp.	7min at 40 $^{\circ}$ C, post run 5min at 250 $^{\circ}$ C

가 위치하며 UV lamp는 Philips사의 TL 6W/05(UV-A, H: 22.5cm)를 사용하였다. 반응기 내부에 냉각기를 통해 실험 동안 온도는 $25\pm 1^{\circ}C$ 로 유지하였으며, pH는 7 ± 0.5 로 유지하였다. 교반강도는 100rpm으로 고정하여 MTBE와 H_2O_2 , UV가 충분히 접촉할 수 있는 난류를 형성하였다. Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- 등의 음이온의 영향은 각각 NaCl, $NaNO_3$, $NaHCO_3$ 를 사용하였으며 MTBE의 초기농도를 10mM로 고정하여 MTBE와 첨가하는 혼합물의 몰비가 1:1.5가 되도록 하였다. 혼합물 분석에서는 각 혼합물의 총합이 15mM이 되며 그에 따른 비율로 인자 조건을 설정하여 음이온의 영향에 따른 MTBE 반응속도의 차이를 살펴보았다. MTBE의 분석은 GC/FID를 사용하였으며 분석조건은 표 1에 나타내었다.

2.2 실험설계와 통계적 분석

UV/ H_2O_2 공정의 MTBE의 제거에 이온의 영향을 정량적으로 평가하기 위하여 혼합물 분석을 위한 실험계획을 설정하였다. 혼합물 분석의 인자는 Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- 로 설정하여 UV 조사 및 OH라디칼에 의해 분해되어 다양한 양이온 및 음이온의 효과를 분석할 수 있도록 하였다. 혼합물 분석의 실험설계는 심플렉스 중심법(Simplex central design)을 사용하였다. 심플렉스 중심법은 심플렉스의 모든 영역에 실험점을 균일하게 배치하는 방법으로 인자와 격자를 짜는(design) 차수에 따라 달라진다(안상우 등, 2009)

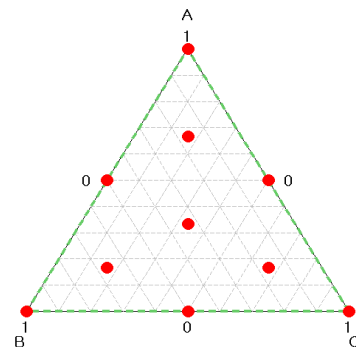


그림 2. 심플렉스 중심법 설계도(A : Cl^- , B : NO_3^- , C : HCO_3^-)

표 2. 혼합물분석을 통한 실험계획법

Run	mixture composition by Coded factor		
	X ₁ Cl ⁻	X ₂ NO ₃ ⁻	X ₃ HCO ₃ ⁻
1	0	50	50
2	0	0	100
3	100	0	0
4	66.667	16.667	16.667
5	0	100	0
6	33.333	33.333	33.333
7	16.667	66.667	16.667
8	50	0	50
9	50	50	0
10	16.667	16.667	66.667

설계된 실험 조건은 실험순서별로 각 인자의 합이 모두 동일해야 한다. 실험설계 시에 결정할 수 있는 사항으로는 중점조건 실험의 반복 횟수, 랜덤화 실험, 실험설계와 관련된 값(성분의 제약조건, 선형제약식, 총량 등)의 입력이 있다. 본 연구에서의 실험계획 및 통계적 접근은 Minitab Release 14.2(Minitab Inc., U.S.A.)를 이용하였다. 그에 따른 실험계획법을 표 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 혼합물 첨가에 따른 제거율 변화

UV/H₂O₂ 공정을 통한 MTBE 제거 시 이온의 존재에 의한 영향을 알아보기 위한 전실험을 실시하였다. MTBE의 초기농도, UV 조사조건, H₂O₂농도, 교반강도는 모두 동일하게 고정하고 혼합물의 첨가에 따른 이온영향의 분석을 실시하였다. Liao 등(2001)의 보고에 따르면 Cl⁻나 HCO₃⁻ 이온이 존재할 경우 OH라디칼의 생성을 방해하는 scavenger로서 작용하여 크기는 유사 1차 반응상수의 값이 2배 정도의 차이를 내는 것으로 관찰되었다.

혼합물의 첨가에 따른 영향을 정량화하여 평가하기 위해 유사 1차 반응에 대한 반응속도 상수와 반감기를 산출하였다. 이온의 영향이 나타나 OH라디칼의 생성을 방해한 것으로 판단되며, 혼합물을 첨가한 경우 반감기는 15.403min으로

표 3. 이온첨가에 의한 반응속도상수와 반감기

Term	k	Half life time	R ²
existence of ion effect	0.045	15.403 min	0.953
Non-existence of ion effect	0.064	10.830 min	0.962

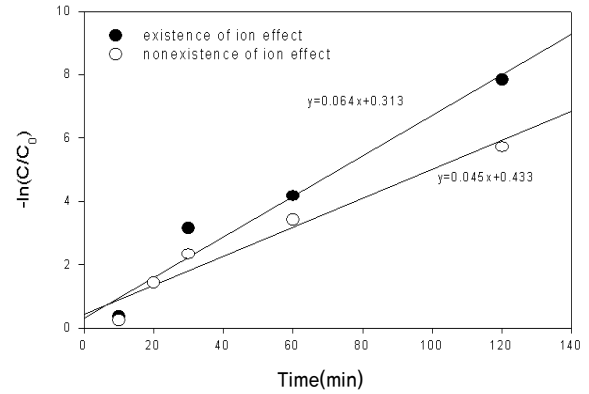


그림 3. 혼합물첨가에 따른 kinetic 평가

$-\ln(C/C_0) = -\ln(\text{concentration of MTBE at sampling time}/\text{initial concentration of MTBE})$

교반강도 = 100rpm, pH = 7.0 ± 0.5, UV = 254nm and 30W,

H₂O₂/MTBE molecular ratio = 8

MTBE concentration = 10mM

혼합물 첨가 : Cl⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻(1:1:1로 각각 5mM)

로 혼합물이 없는 조건의 10.830min이 1.42배 정도 반응이 더 빠른 것으로 나타났다. Liao 등(1995)에 따르면 무기 이온이 수용액 상에 존재할 경우 OH라디칼의 생성에 영향을 주는 것으로 보고하였고 Cl⁻이 OH라디칼을 Chloride 라디칼(Cl라디칼, Cl[•])로 전환 (식 (5))하며 이 Cl라디칼은 OH라디칼에 비해 반응성이 떨어져 오염물질의 제거를 방해하는 것으로 보고되었다(Liu 등, 2000).



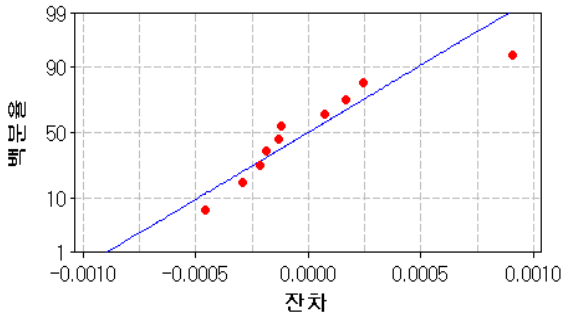
3.2 혼합물분석을 통한 이온영향 연구

실험계획법에 의해 설정된 조합에 따라 혼합물 첨가에 따른 MTBE의 제거율을 다음 표 4에 나타내었다. 반응변수(Y; MTBE 광분해 반응속도)에 대한 잔차 분석을 통해 정규

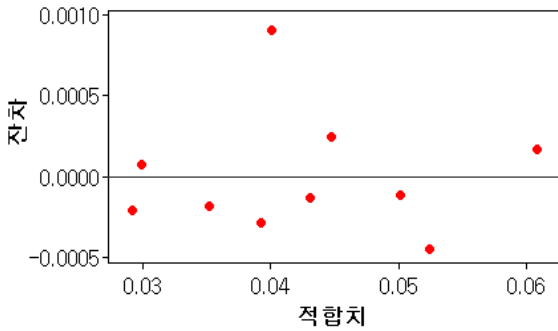
표 4. 혼합물분석 결과

Run	Mixture composition by Coded factor			Response
	x ₁	x ₂	x ₃	Y ^{a)}
1	0	0.50	0.50	0.061
2	0	0	1	0.045
3	1	0	0	0.030
4	0.67	0.17	0.17	0.041
5	0	1	0	0.029
6	0.33	0.33	0.33	0.050
7	0.17	0.67	0.17	0.039
8	0.5	0	0.5	0.043
9	0.5	0.5	0	0.035
10	0.17	0.17	0.67	0.052

a) Y = Reaction rate constant of MTBE photodegradation(min⁻¹)



(a) Normal probability plot of the residuals



(b) Residuals versus the fitted values

그림 4. 잔차분석 결과

성 및 등분산성을 만족하는지를 검토하였다. 통계적 적용을 통한 분석 결과는 정규성을 띄고 있으며 잔차적합도를 통해 등분산성을 이루고 있는 것으로 나타났다. 통계적 적용이 가능한 데이터 분포를 나타내었다. 또한, 유의성이 있는 인자의 선택을 통한 단계적 회귀분석과 분산분석을 실시하였다.

MTBE의 광분해 반응속도를 기준으로 분석한 회귀분석 결과 결정계수(R^2)는 99.28%, 수정 결정계수(R^2_{Adj})는 98.91%로 분석되었다. 혼합물 분석(Mixture analysis)의 경우 예측의 정확성을 평가할 때 결정계수 이외에 Press값을 나타낸다. Press값은 예측오차의 제곱합으로 값이 작을수록 예측의 정확성이 높아지는 것을 확인할 수 있다(이승훈, 2006). 회귀분석을 통해 도출된 Press값은 0.0001이하로 나타났으며, 반응변수를 적용한 단계적 회귀분석 결과와 분산분석의

표 5. 단계적 회귀분석 결과

Term	Coef ^{a)}	SE Coef ^{b)}	T ^{c)}	p ^{d)}
x_1	0.039	0.001	*	*
x_2	0.061	0.001	*	*
x_3	0.030	0.001	*	*
x_1x_3	-0.018	0.005	-3.78	0.009

Press<0.0001, $R^2=99.28\%$, $R^2_{Adj}=98.91$

^{a)}Coef : Coefficients of each term in regression equation

^{b)}SE Coef : Coefficients of standard error

^{c)}T-value : Coef/SE Coef ratio

^{d)}P-value : defined as the smallest level of significance leading to rejection of the null hypothesis

표 6. 분산분석 결과

Source	DF ^{a)}	Seq SS ^{b)}	F ^{c)}	p ^{d)}
Regression	3	0.001	273.89	0.000
Linear	2	0.001	291.32	0.000
Square	1	0.000	14.28	0.009
Residual Error	6	0.000		
Total	9	0.001		

^{a)}DF : Degree of freedom

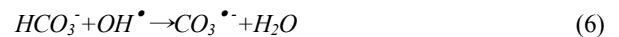
^{b)}Seq SS : Sequential sum of squares

^{c)}F-value : MSR/MSE

^{d)}P-value : defined as the smallest level of significance leading to rejection of the null hypothesis

결과는 각각 표 5와 표 6에 나타내었다.

단계적 회귀 분석 결과 x_1 과 x_3 항은 회귀계수의 값이 낮게 나타나 공정의 반응속도를 느리게 하는 것으로 나타났다. Wang 등(2004)은 UV/TiO₂ 공정에서 HCO₃⁻가 OH라디칼 생성의 방해영향이 있으며 오염물질 흡착에 의한 지연영향도 있는 것으로 보고하였다. Liao 등(2001)은 Cl⁻과 HCO₃⁻의 UV/H₂O₂ 공정상의 방해영향에 대해 보고하였다. Cl⁻의 농도가 높아질수록 OH라디칼의 농도가 낮아지며 HCO₃⁻의 경우 Cl⁻의 농도가 250mM보다 높을 경우에만 농도 증가에 따른 방해작용이 나타났고 특히, 본 연구의 결과인 x_1x_3 의 교호항의 경우 -0.018로 나타나 교호작용에 의해 반응속도의 저감에 Cl⁻과 HCO₃⁻를 포함시킨 조건이 영향을 준 것으로 나타나 Liao 등(2001)과 유사한 결과로 사료된다. Galindo 등(2000)에 의하면 HCO₃⁻는 OH라디칼과 반응하여 반응성이 OH라디칼보다 낮은 CO₃^{•-}를 생성하는 것으로 보고되었다(식 (6)).



3.3 반응표면을 통한 인자별 영향 비교

혼합물분석을 통한 결과는 이온 농도의 증감에 따른 반응속도 상수와의 관계를 시각화하여 등고선도와 반응표면도로 그림 5, 그림 6에 나타내었다. 그림 5에 나타난 바와 같이 MTBE의 반응속도 상수는 x_1 과 x_3 의 값이 커질수록 낮아지는 것으로 나타났다. 그림 6의 결과와 비교하면 Cl⁻보다 HCO₃⁻ 항의 농도가 높을수록 반응속도가 더 느려지는 것으로 나타났다. Wang 등(2004)은 수용액 상에 여러 음이온이 존재하면 UV를 통한 광촉매 산화 시 HCO₃⁻는 가장 높은 흡착영향으로 반응을 방해하는 것이 관찰되었다. 또한 광촉매반응에 대한 방해영향은 다른 음이온에 비해 무시해도 좋을 정도이며 오히려 pH의 변화에 영향을 주어 공정의 효율이 떨어진다고 보고하였다.

회귀분석에 의해 나타난 Cl⁻과 HCO₃⁻의 상호작용을 살펴

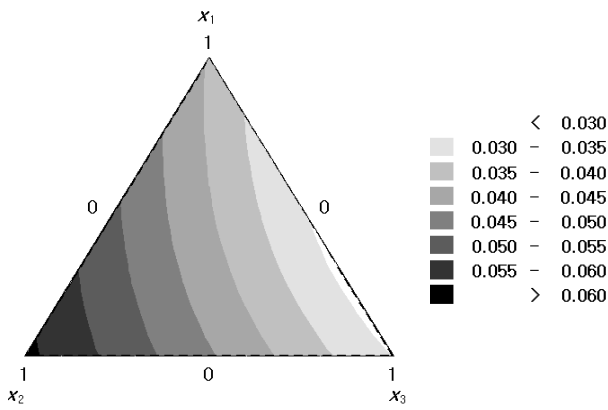


그림 5. 혼합물분석에 따른 등고선도

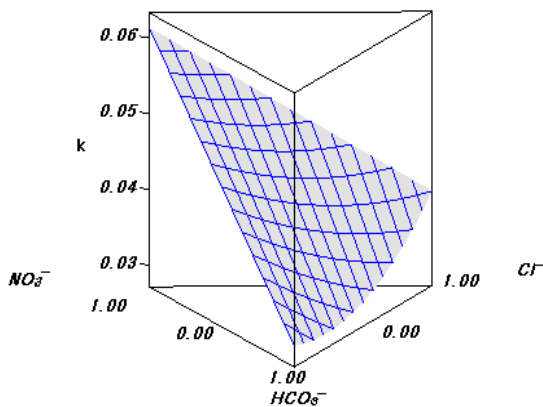


그림 6. 혼합물분석에 따른 반응표면도

보기 위하여 각 인자의 MTBE의 반응속도에 대한 영향을 시각화하여 그림 7에 반응궤적도로 나타내었다. 반응궤적도 상의 Cl^- 과 HCO_3^- 는 MTBE의 반응속도를 늦추는 것이 확연하게 나타났다. 그에 비해 NO_3^- 의 경우 농도가 증가할수록 반응속도가 높아지는 것으로 나타났지만 단일 NO_3^- 의 첨가 결과 반응속도 상수는 0.061min^{-1} 로 나타났다. 이는 그림 3의 혼합물을 첨가하지 않은 경우의 반응속도 상수인 0.064min^{-1} 보다 낮게 나타났다. 위와 같은 이유로 NO_3^- 의 농도증가에 따른 반응속도 상수의 증가는 NO_3^- 가 Cl^- 과 HCO_3^- 의 scavenger로서 작용하는 것으로 사료된다.

회귀분석을 통한 모형식은 식 (7)과 같이 도출되었다.

$$Y = 0.039x_1 + 0.061x_2 + 0.030x_3 - 0.018x_1x_3 \quad (7)$$

식 (7)에 나타난 x_1x_3 항의 회귀계수를 통해 각 이온의 상호작용의 경우 Cl^- 과 HCO_3^- 항이 유의성을 띄며 MTBE의 반응속도 상수가 낮아지게 만드는 것으로 나타났다. 이는 Liao 등(2001)이 HCO_3^- 의 경우 Cl^- 의 농도가 250mM보다 높을 경우에만 농도 증가에 따른 방해작용이 나타난다는 결과와 유사하였다. 이를 통해서 본 연구에서는 Cl^- 의 영향보다 HCO_3^- 에 의한 pH의 변화와 OH라디칼에 대한 scavenger

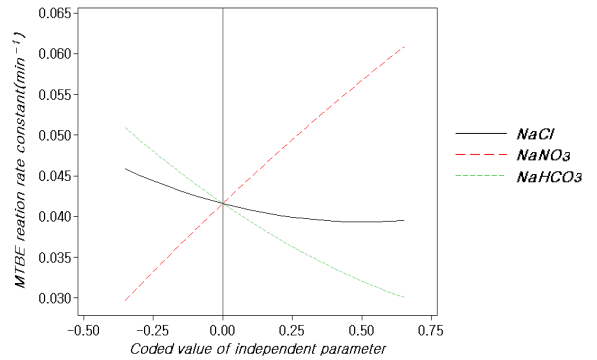


그림 7. 반응궤적도

로서 작용, 흡착에 의한 영향이 반응속도를 늦춘 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구는 UV/ H_2O_2 공정의 적용에 있어 토양 및 지하수에 존재 가능한 음이온의 영향을 조사하였다. 이를 위해 혼합물 분석을 수행하였으며 설계된 내용을 토대로 도출된 MTBE 반응속도 상수의 변화를 조사하였다. UV/ H_2O_2 공정에 혼합물을 첨가한 경우 반감기는 15.40min으로 혼합물이 없는 조건은 10.83min으로 혼합물이 첨가되지 않은 조건이 1.42배 정도 반응이 더 빠른 것으로 나타났다. 이는 수용액 상에 음이온이 존재할 경우 OH라디칼의 생성을 방해하는 scavenger로서 작용하여 크게는 유사 1차 반응상수의 값이 2배 정도의 차이가 나타난 것으로 보고된 Liao 등(2001)의 연구와 유사한 결과이다. 통계적 적용을 통해 도출된 회귀분석과 분산분석의 결과 결정계수와 수정결정계수의 값이 각각 99.28%와 98.91%로 나타났으며 Press값은 0.0001보다 작아 예측에 대한 신뢰성이 높은 것으로 관찰되었다.

회귀분석과 분산분석을 통한 결과는 기존의 문헌에서의 연구결과와 유사하며 Cl^- 과 HCO_3^- 가 공정에 영향을 주는 인자로 관찰되었다. 또한 등고선도와 반응표면도를 통해 MTBE 제거에 방해영향을 주는 음이온의 영향이 $HCO_3^- > Cl^- > NO_3^-$ 순으로 나타났다. 반응궤적도를 통해 각 음이온의 영향이 뚜렷하게 관찰되었으며 NO_3^- 의 경우 단일 존재 시의 반응속도 상수는 0.061min^{-1} 로 반응속도에 영향이 거의 없는 것으로 나타났다. 기존의 문헌들의 결과에서도 NO_3^- 는 UV 및 가시광하에서의 실험 결과 광분해 반응에 영향이 없는 것으로 나타났다. 향후 pH의 변화에 따른 연구와 토양 및 지하수에 존재 가능한 이온들의 영향을 복합적으로 고려할 수 있는 연구를 계획 중이며, 혼합물 분석(Mixture analysis)과 반응표면법의 적용을 통해 효율적인 실험 수행

이 가능할 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2010-0010577).

참고 문헌

1. 김미경, 정란경, 신정남, 백형환(2004), 주유소 주변 토양의 BTEX 오염 분석에 관한 연구. *한국환경분석학회지*, Vol. 7, No. 3, pp. 135~141.
2. 박성현, 김종욱(2010), *Minitab*을 활용한 현대실험계획법, 민영사, pp. 9~13.
3. 안상우, 유지영, 최재영, 박재우(2009), 반응표면법을 이용한 Hydroxyapatite 첨가 활성탄에서의 Cd 흡착특성에 관한 연구, *한국물환경학회지*, Vol. 25, No. 6, pp. 943~950.
4. 안상우, 이시진, 박재우, 장순웅(2010), 유류오염토양에서 분리된 MTBE(Methyl Tertiary Butyl Ether) 이용 균주의 MTBE 분해특성, *한국지반환경공학회지*, Vol. 11, No. 4, pp. 43~50.
5. 이승훈(2006), *minitab*을 이용한 공학통계 자료분석, 이레테크, pp. 627~653.
6. Alexander A. Mofidi, Min Joon H., Leslie Palencia S., Coffey Bradley M., Liang Sun, James F. Green(2002), *Advanced Oxidation Processes and UV Photolysis for Treatment of Drinking Water*, Appendix 2.1, California Energy Commission, California, pp. 11~89.
7. Clarke N. and Knowles G.(1982), High Purity Water Using H₂O₂ and UV Radiation, *Effluent and Water Treatment Journal*, Vol. 22, No. 9, pp. 335~341.
8. Galindo Catherine, Jaques Patrice, Kalt Andre(2000), Photodegradation of the Aminoazobenzene Acid Orange 52 by Three Advanced Oxidation Processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and VIS/TiO₂ Comparative Mechanistics and Kinetic Investigations, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 130, No. 1, pp. 35~47.
9. Glaze W. H., Kang J.-W. and Chapin D. H.(1987), The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide, and Ultraviolet Radiation. *Ozone Science and Engineering*, Vol. 9, No. 4, pp. 335~352.
10. Karpel Vel Leitner, N. Papailhon A. L., Croue J. P., Peyrot J., and Dore M.(1994), Oxidation of Methyl *tert*-Butyl Ether (MTBE) and Ethyl *tert*-Butyl Ether (ETBE) by Ozone and Combined Ozone/Hydrogen Peroxide, *Ozone Science Engineering*, Vol. 16, No. 1, pp. 41~54.
11. Liang S., Palencia L. S., Yates R. S, Davis M. K., Bruno J. M. Wolfe R. L.(1999), Oxidation of MTBE : by Ozone and Peroxone Processes, *American Water Works Association*, Vol. 91, No. 6, pp. 104~114.
12. Liao, C. H., Gurol, M. D.(1995), Chemical Oxidation by Photolytic Decomposition of Hydrogen Peroxide, *Environmental Science Technology*, Vol. 29, No. 12, pp. 3007~3014.
13. Liao Chih-Hsiang, Kang Shyh Fang, Wu Fu-An(2001), Hydroxyl Radical Scavenging Role of Chloride and Bicarbonate Ions in the H₂O₂/UV Process, *Chemosphere*, Vol. 44, No. 5, pp. 1193~1200.
14. Liu Guangming, Li Xiangzhong, Zhao Jincai, Satoshi Horikoshi, Hidaka Hisao(2000), Photooxidation Mechanism of Dye Alizarin Red in TiO₂ Dispersions under Visible Illumination: An Experimental and Theoretical Examination, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 153, No. 1-2, pp. 221~229.
15. Matthews R. W., Abdullah M., Low G. K. -C.(1990), Photocatalytic Oxidation for Total Organic Carbon Analysis *Analytica Chimica Acta*, Vol. 233, No. 13, pp. 171~179.
16. Stephen R. Cater, Mihaela I. Stefan, James R. Bolton(2000), UV/H₂O₂ Treatment of Methyl *tert*-Butyl Ether in Contaminated Waters, *Environmental Science and Technology*, Vol. 34, No. 4, pp. 659~662.
17. Wang Kan, Zhang Jianying, Lou Liping, Yang Shiyang, Chen Yingxu(2004), UV or Visible Light induced Photodegradation of AO7 on TiO₂ Particles: The Influence of Inorganic Anions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 165, No. 1-3, pp. 201~207.

(접수일: 2011. 6. 30 심사일: 2011. 7. 19 심사완료일: 2011. 9. 1)