

광반응 및 광촉매 반응을 이용한 simazine의 분해 및 독성저감에 관한 연구

김문경 · 오지윤 · 손현석 · 조경덕[†]

서울대학교 보건대학원 환경보건학과

(2009. 3. 5. 접수/2009. 3. 26. 수정/2009. 4. 6. 채택)

A Study on the Degradation and the Reduction of Acute Toxicity of Simazine Using Photolysis and Photocatalysis

Moon-Kyung Kim · Ji-Yoon Oh · Hyun-Seok Son · Kyung-Duk Zoh[†]

Department of Environmental Health, School of Public Health, Seoul National University,
28 YeonGeon-Dong, Jongro-Gu, Seoul 110-799, Korea

(Received March 5, 2009/Revised March 26, 2009/Accepted April 6, 2009)

ABSTRACT

The photocatalysis degradation of simazine, s-triazine type herbicide was carried out using circulating photo reactor systems. In order to search for the effective method to mineralize this compound into environmentally compatible products, this study compared the removal efficiencies of simazine by changing various parameters. First, under the photocatalytic condition, simazine was more effectively degraded than by photolysis and TiO₂ only condition. With photocatalysis, 5 mg/l simazine was degraded to approximately 90% within 30 min, and completely degraded after 150 min. Ionic byproducts such as NO₂⁻, NO₃⁻, and Cl⁻ were detected from the photocatalysis of simazine, however, the recoveries were poor, indicating the presence of organic intermediates rather than the mineralization of simazine during photocatalysis. Two bioassays using *V. fischeri* and *D. magna* were employed to measure the toxicity reduction in the reaction solutions treated by both photocatalysis and photolysis. Simazine and its photocatalysis treated water did not exert any significant toxicity to *V. fischeri*, marine bacterium. However, the acute toxicity test using *D. magna* indicates that initial acute toxicity (EC₅₀ = 57.30%) was completely reduced (EC₅₀ = 100%) after 150 min under both photocatalysis and photolysis of simazine. This results indicates that photocatalysis and photolysis of simazine reduced the acute toxicity through mineralization.

Keywords: simazine, photocatalysis, photolysis, acute toxicity, *V. fischeri*, *D. magna*

I. 서 론

Simazine (1-chloro-3,5-bisethylamino-2,4,6-triazine)은 s-트리아진(symmetrical triazine)계 농약으로 작물의 시비를 돕기 위해 전 세계적으로 널리 사용되는 제초제이다. 이 농약은 다양한 농작물에 사용되며, 또한 작물의 성장기 동안 여러 차례의 시비가 이루어져 수환경계로 방출되는 총량은 상당하다. 이에 따라 지하수 및 상수원의 오염 등 수질오염 물질로 대두되고 있으며,

식품 및 음용수를 통해 생태계를 구성하는 생물체에 위해를 가하는 등 환경적 문제점을 일으키고 있다. 또한 에너지 대사 작용의 억제로 인하여 생물체에 치명적인 영향을 나타내며, 잔류성이 강한 환경오염 물질의 하나로 인식되고 있다.^{1,4)} 이에 미국의 먹는 물 기준에서는 simazine의 최대허용목표기준(maximum contaminant level goal, MCLG)으로 4 ppb, 일본의 먹는 물 기준에서는 최대허용기준(maximum contaminant level, MCL)으로 3 ppb를 세워 놓고 있다. 또한 simazine의 사용은 점차적으로 규제가 되고 있으며, 심지어 유럽의 몇몇 국가에서는 사용을 완전히 금지하고 있다.^{5,6)}

Simazine을 비롯한 제초제, 살충제 등의 농약으로 오염된 지하수나 토양의 처리를 위해서 사용되는 방법으

[†]Corresponding author : Department of Environmental Health, School of Public Health, Seoul National University
Tel: 82-2-740-8891, Fax: 82-2-745-9104
E-mail : zohkd@snu.ac.kr

로 현재까지는 흡착이나 생물적 분해가 주류를 이루고 있었으나, 저비용, 에너지 저감, 그리고 현장에서 처리 가능한 방법들의 개발이 요구됨에 따라 그 대안으로서 산화력이 높은 산화제를 이용한 고급산화공법(advanced oxidation process, AOPs)이 수처리 공법으로 각광을 받고 있다.⁷⁻¹⁰⁾ 이 AOP 공정은 다양한 난분해성 유기화합물들을 쉽게 H₂O와 CO₂로 무기화시키는 주요 장점을 가지고 있다. 특히 처리하고자 하는 오염물질을 완전히 분해하는 것은 물론 독성을 가지는 분해부산물들의 생성을 최소화하는 특징을 가지고 있다.¹¹⁻¹⁸⁾ 예를 들어 AOP 공정의 한 분야로서 광촉매를 이용한 산화공정(UV+TiO₂, photo-Fenton, UV+H₂O₂ 등)은 자외선의 조사에 의해 발생하는 강력한 산화제인 superoxide, hydroperoxide anion 또는 OH 라디칼을 광촉매 표면에 발생시켜 수중에 존재하는 다양한 유기성 오염물질 뿐 아니라 난분해성 유해물질의 분해 및 농약의 무해화에 광범위하게 적용되고 있다.¹⁹⁻²¹⁾

이에 본 연구에서는 트리아진계 제초제인 simazine을 대상으로 하여, 광분해 및 TiO₂ 광촉매 분해를 조사해보았다. 이 물질들의 효과적인 무기화 방법을 통해 현장 적용 가능성을 평가하고자, 흡착(adsorption, TiO₂ only), 광반응(photolysis, UV only), 광촉매 반응(photocatalysis, UV+TiO₂)으로 나누어 각각의 처리 효율을 비교하였다. 또한 simazine의 분해 효율뿐만 아니라, 처리 시스템의 효율을 평가하기 위해서 처리수의 독성 변화 정도를 *V. fischeri*와 *D. Magna*를 이용하여 평가해 봄으로써 처리수가 생태계에 미치는 영향을 살펴보았다.

II. 실험 재료 및 방법

1. 실험재료

실험에 사용한 simazine(순도 99%, Sigma Aldrich, USA)은 용해도(5 mg/l, 20°C)를 고려하여 적절한 농도인 5 mg/l를 초기 농도로 하여 사용하였다.²²⁾ 광촉매로 사용한 분말 TiO₂(P-25, Degussa Chemical Co.,

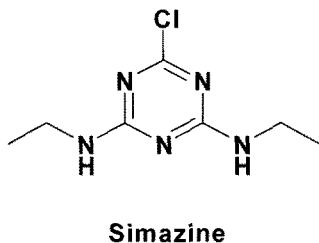


Fig. 1. Molecular structures of simazine.

Germany)는 평균입자 크기가 30 nm이고 BET surface는 50±15 m²/g이었다. 실험에 사용한 TiO₂의 양은 특별한 전 처리 없이 1 g/l이었고, 이 농도는 이전 연구들에서 사용한 최적조건이자, 빛의 통과와 촉매의 효과가 최적화되는 농도이다.²³⁾

2. 실험장치

본 연구에서 사용한 광반응 실험 장치는 순환식 반응기로 반응기 칼럼, 자외선램프, 자외선램프 고정관 등으로 이루어진 광반응기(photoreaction chamber)와 용액 저장조(reservoir), 교반기(magnetic stirrer), 정량펌프(metering pump) 등으로 구성되어 있으며, Fig. 2에 반응기 모식도를 나타내었다.

용액 저장조는 2 l 용량의 유리재질의 것을 사용하였고, 반응용액은 유량 1 l/min으로 정량펌프(Master Flex 7592-50, Cole-Palmer Instrument Co., USA)에 의해 반응기 칼럼으로 유입되도록 하였다. 또한 저장조의 용액이 완전히 혼합이 이루어 질 수 있도록 교반기를 사용하여 실험이 종료될 때까지 지속적으로 혼합시켰다. 광촉매 반응기에 사용된 반응기 칼럼은 자외선이 투과 가능한 직경 10 mm, 길이 650 mm인 석영관이다. UV-A(365 nm) 램프 6개를 광원으로 사용하였으며, 광원에서 석영관 칼럼 사이의 거리는 20 mm이다. 광의 세기는 VLX-3W radiometer(Cole-Palmer Instrument Co., USA)로 측정하였다. 자외선램프로부터 조사된 자외선의 반사를 최대한 유도하여 2차적으로 칼럼에 재조사될 수 있도록, 칼럼 하부의 반응조 바닥을 알루미늄 foil로 처리하여 사용하였다.

3. 분석방법

우선 모든 액체상의 simazine 시료는 0.45 µm MCE membrane filter(Advantec MFS Inc., Japan)를 이용하여 TiO₂ 등의 입자를 제거한 후, 화학적 분석을 수행하였다. Simazine은 UVD 340S 검출기(Dionex, USA)

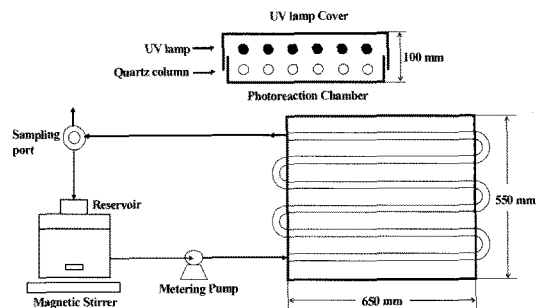


Fig. 2. Schematic diagram of the photocatalytic reactors.

가 장착된 HPLC를 사용하여 분석하였다. HPLC 칼럼은 역상 C-18 silica 칼럼(25 cm×4.6 mm I.d., 5 m particles, Supelco Park, USA)을 사용하였으며, 검출기의 파장은 220 nm를 이용하였다. 유속은 1 ml/min을 유지하였으며, HPLC의 이동상(mobile phase)은 methanol과 water를 50%: 50%로 혼합한 isocratic mode를 사용하였다.

이온부산물들은 DX-120 이온 크로마토그래피(Dionex, USA)를 이용하여 측정하였다. Ionpac AS-14(4×250 mm, Dionex, USA) 칼럼을 사용하여 Cl⁻, NO₂⁻, 그리고 NO₃⁻ 등의 음이온을 분석하였고, 이때 eluent 조성은 3.5 mM의 Na₂CO₃와 1 mM의 NaHCO₃ 혼합용액을 사용하였으며, 유속은 1.2 ml/min으로 유지하였다. NH₄⁺ 양이온의 측정에는 Ionpac CS-12A(4×250 mm, Dionex, USA)를 사용하였다. 이때 사용한 eluent는 20 mM의 methane sulfonic acid 용액이며, 유속은 1.0 ml/min으로 일정하게 하였다.

Simazine의 분해시 무기화(mineralization)의 정도를 평가하기 위하여 반응 용액의 TOC를 TOC-5000A (Shimazu, Japan)를 이용하여 분석하였다.

4. 급성 독성 실험

본 연구에서는 개별 화학물질에 대한 독성을 평가하는 것이 아니고 처리수 자체를 하나의 화학물질로 하여, 처리시간에 따른 처리수의 독성 변화를 두 가지 생물 종을 이용하여 평가하였다. 급성독성시험에 사용된 해양미생물(*Vibrio fischeri*)은 SDI사(Newark, USA)로부터 구입하여, 제조합 용액으로 활성화 시켜 3시간 이내에 사용하였다. 실험방법은 Microtox modified 81.9% test를 이용하였으며, Microbics corp.(1992)의 방법을 따라 수행되었다. 제조합 용액에 의해 활성화된 *V. fischeri*를 15°C에서 5분과 15분 동안 희석된 처리수에 노출시켰으며, Microtox Model 500 toxicity analyzer로 최종관찰점으로 발광량을 측정하였다. EC₅₀(%) 값은 MicrotoxOmni software(Azur Corp., ver. 1.16)로 계산하였다. 그리고 물벼룩(*Daphnia magna*)을 이용한 48시간 급성독성시험은 US EPA Guideline(2002)에 따라 실시하였다. 본 실험에 앞서 희석농도의 범위를 정하기 위해서 예비실험을 실시하였으며, 합성 희석수를 이용해서 희석하였다. 본 실험에서는 농도별로 반복군(replicates) 4개와 대조군(control) 1개로 구성하였다. 최종 관찰점(end-point)으로, 시험 동물을 자극하였을 때 5초 이내에 움직이지 못하는 점인, 운동성 소실(immobilization)을 측정하였고 측정된 EC₅₀(%) 값은 Toxstat Program(West Inc., ver. 3.4)으

로 계산하였다. 실험 시작 전과 종료 후에 각각 농도별 시험수의 온도, pH, 전기전도도, 그리고 용존산소(DO)를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 광반응 및 광촉매 반응에 따른 simazine의 분해 및 TOC 제거율

먼저 simazine이 실제로 TiO₂ 광촉매(photocatalysis)에 의하여 분해되는 것인지, TiO₂의 흡착(adsorption)에 의한 제거인지, 아니면 광반응(photolysis)에 의한 것인지 알아보기 위하여 비교실험을 수행하였다.

Fig. 3에 의하면, simazine은 흡착 반응(TiO₂ only)이나, 광반응(UV only)보다는 TiO₂ 광촉매 반응(UV+TiO₂) 조건 하에서 보다 더 효과적으로 분해되었다. 광촉매 반응에서 simazine은 반응시간 30분 만에 거의 90% 이상 분해되었고, 반응시간 150분 후에는 100%의 분해효율을 보였다. 그러나 광반응에 의해서는 같은 반응시간 동안 10%의 simazine만 제거율을 나타내었고, 흡착에 의해서는 단지 5% 만이 제거되었다. 또한 TOC 결과에 의하면, simazine은 광촉매 반응에 의해서 반응 시간 150분 동안 60% 이상 무기화가 이루어지는 반면, 광반응에 의해서는 단지 30%만의 무기화만 이루어졌다. 이 결과는 simazine의 분해에 있어서 광반응이 효과적이지 않음을 의미한다. 이전 연구에서도 광반응

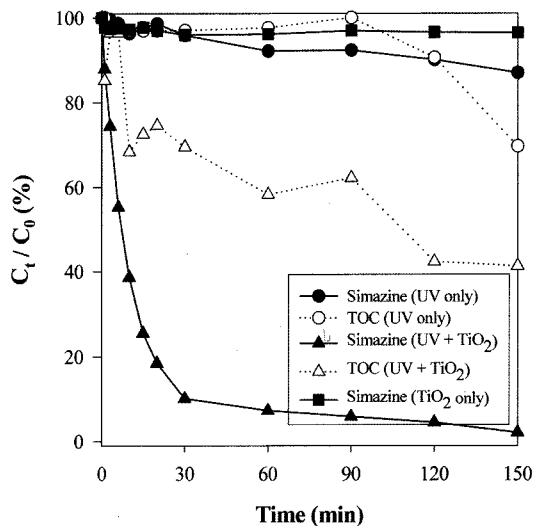


Fig. 3. The comparison of photolysis, photocatalysis, and TiO₂ adsorption for simazine (experimental conditions: [Simazine]_{initial}=5 mg/l, [TiO₂]=1.0 g/l in photocatalysis and only TiO₂, 0 g/l in photolysis).

에 의한 대상물질의 직접적인 분해는 불충분한 OH 라디칼의 생성으로, 대상물질의 분해가 거의 이루어지지 않거나, 분해가 된다고 해도, 아주 천천히 진행되는 것으로 보고되고 있다.¹⁴⁾ 또 TOC 제거율이 광반응뿐만 아니라, 광촉매 반응에서도 완전히 제거되지 않은 이유는 simazine이 분해되면서 유기 분해부산물 또는 중간물질의 생성에 의한 것으로 사료된다.

2. 이온부산물의 생성

Fig. 1에 나타난 바와 같이, simazine은 질소(N)와 염소(Cl) 원자를 포함하고 있으므로, 질소 부산물인 NO₂⁻, NO₃⁻, 그리고 NH₄⁺, 염소 부산물인 Cl⁻가 분해 반응에 의하여 생성될 수 있다. 이에 광반응과 광촉매 반응에 의한 simazine의 분해에 따른 이온성 부산물들을 관찰하여 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에 의하면, 광촉매 반응과 광반응에 의해서 simazine의 분해 부산물로 Cl⁻, NO₂⁻, 그리고 NO₃⁻가 생성되었으나, 이들 이온 부산물들의 회수율은 극히 낮았다. 이처럼 simazine의 분해 과정에서 이온 성분들의 회수율이 높지 않은 이유는, simazine이 각 반응을 통해 분해되면서, 유기 중간부산물이나 분해부산물이 생성되기 때문으로 사료된다. 이전 연구에 따르면 직접적인 광반응을 통한 simazine의 분해는 수산화 반응이 주된 메커니즘이 되며, OH 라디칼의 분해 작용과 같은 간접적인 광분해에서는 탈알킬화 반응이 주가 되어 중간 부산물로 2-hydroxy-4,6-bis(ethylamino)-s-triazine (hydrosimazine), 2-chloro-4,6-diamino-6-(ethylamino)-s-triazine (deisopropylatrazine), 그리고 2-chloro-4,6-diamino-

s-triazine (diamino chlorotriazine) 등과 같은 염소 및 질소 화합물을 생성한다고 보고하고 있다.²⁴⁾

3. Simazine의 분해에 따른 급성 독성평가

대부분의 연구들은 부산물 분석에 기초하여 유기오염물질의 광촉매 및 광분해 기전을 밝히고 처리의 효율을 평가해 왔을 뿐, 광촉매분해 과정동안 오염물질의 독성 수준의 변화를 조사하는 것은 잘 진행되지 않았다. 위에서 살펴 본 바와 같이 분해반응에 의하여 simazine의 분해는 잘 되었으나, 무기화가 완전히 일어나지 않고, 다양한 형태의 부산물이 존재한다면, 실제 simazine으로 오염된 물의 처리 후 방류 시에 이들 부산물로 인한 생태 독성이 문제가 될 수 있다. 따라서 반응시간에 따라 처리수에 존재하는 부산물의 분석과 측정을 통한 메커니즘 연구와 더불어, 급성독성의 저감 양상을 조사하여 생태 독성의 영향을 예상하고 광촉매 반응의 처리효율을 평가하는 일이 중요하다.

따라서 simazine의 광촉매 분해에 따른 처리수의 독성 저감 양상을 알아보기 위하여 먼저 *V. fischeri*를 이용하여 Microtox[®] modified 81.9% 테스트를 실시하여 보았다. 그 결과, simazine 원 용액과 처리수에서 모두 독성 영향이 나타나지 않았다. 이는 기존의 연구 결과와 마찬가지로 simazine(commercial grade, 2.03 mg/l)을 대상으로 하여 급성 독성실험을 수행한 결과, 비록 노출 기간 중 bioluminescence가 고농도에서 약 8% 가량 감소되는 것을 관찰할 수 있었으나, 어떠한 독성 영향도 나타나지 않았다고 하는 기존 결과와 일치한다.²⁵⁾

다음으로 *D. magna*를 이용한 48시간 급성 독성 실험

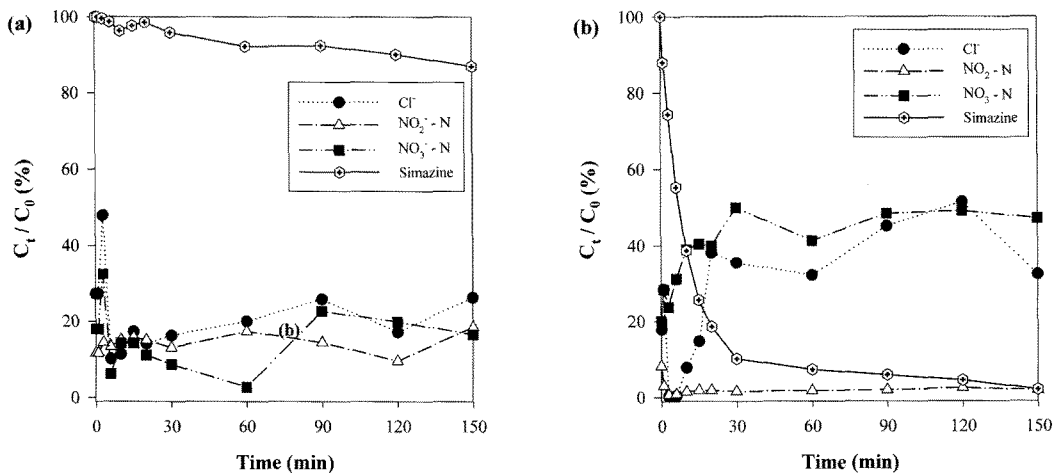


Fig. 4. Formation of ionic byproducts during simazine degradation in (a) photolytic and (b) photocatalytic processes (experimental conditions: [simazine]_{initial}=5 mg/l, [TiO₂]=1.0 g/l in photocatalysis and 0 g/l in photolysis (TiO₂ only)).

험을 하여 이들 처리수의 만성 독성을 평가하여 Table 1에 나타내었다. Table 1에 의하면, simazine을 포함한 초기 용액의 EC₅₀(%) 값이 57.30%이었다. 이는 초기 용액의 약 57.30%(약 2.9 mg/l)가 포함된 용액에서 *D. magna*의 50%가 독성 영향을 받는 것을 의미한다. 독성실험의 결과 simazine은 광촉매 및 광반응에 의해 반응 시간 150분 후에 독성이 완전히 감소됨을 보였다. 그러나 기존 연구에서는 물벼룩 급성 독성 실험 결과는 EC₅₀이 1.1 mg/l이었다.²⁶⁾ 본 실험의 결과 simazine의 처리수에 대한 급성독성 영향은 광반응 및 광촉매 반응을 통해 시간이 경과함에 따라 감소하는 것으로 나타났다. 이는 simazine이 분해되는 과정에서, 어미 화합물과 구조적으로 비슷하며 독성학 적으로도 독성영향이 어미물질과 유사하거나 다소 낮은 것으로 보고된 바 있는, deethylatrazine(2-amino-4-chloro-6-isopropylamino-s-triazine, EC₅₀ 81.86 mg/l)과 deisopropylatrazine(2-amino-4-chloro-6-ethylamino-s-triazine, EC₅₀ 82.68 mg/l) 등과 같은 유기 부산물이 생성²⁷⁾되었기 때문으로 사료된다.

급성 독성에서 simazine이 *V. fischeri*에는 독성을 보이지 않고, *D. magna*에 만 독성을 보인 이유는, simazine에 대한 *V. fischeri*의 독성 민감도 차이 때문이라고 할 수 있겠으며, simazine의 낮은 용해도가 원핵생물인 *V. fischeri*에 독성영향을 미치지 못한 것으로 사료된다. 유사하게도 다른 해양 발광 미생물(*Escherichia coli*, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas putida*)을 대상으로 한 simazine의 독성 실험 결과에서도 영향 농도를 찾는 것이 불가능 했다는 연구가 보고되고 있다.²⁸⁾ 그러나 다른 s-triazine계 물질들은 Microtox® test에서 독성영향이 나타난 것으로 보고되었다. 예를 들어 terbutryne의 경우, IC₅₀이 13 mg/l이었으며, atrazine, propazine, prometryne, 그리고 ametryne이 각각 EC₅₀으로 39.87, 273.2, 226.80, 그리고 11.80 mg/l²⁹⁾이었다.

Table 1. The results of the 48-hr acute toxicity test using *Daphnia magna* on the reaction solution of simazine

Reaction time (min)	EC ₅₀ (%)			
	0	3	30	60
UV only	57.30 (47.33-67.29)	75.06 (65.18-84.94)	> 100	> 100
UV + TiO ₂	57.30 (47.33-67.29)	73.49 (69.39-77.74)	> 100	> 100

Note : The values in parenthesis are 95% confidence intervals. >100 means that toxicity was not observed fewer than 100% of treated water concentration.

IV. 결 론

작물의 시비를 돕기 위해 사용되며, 소량으로 사용되더라도 다양한 농작물에 사용되어 우리나라 수계로 방출되는 양이 상당할 것으로 추정되고 있는 simazine을 대상으로 하여, 처리 방안으로서 광반응 및 TiO₂ 광촉매 분해 반응의 메커니즘과 독성평가를 통하여 실제 처리 가능성을 알아본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. TiO₂ 광촉매 반응이 광반응과 TiO₂ 흡착반응 조건보다 효과적으로 simazine을 제거시켰다. 5 mg/l의 simazine은 광촉매 반응에 의하여 반응 초기 30분 만에 약 90%가 제거 되었으며, 반응 150분 후에는 완전히 제거되었다. 광반응에 의해서는 반응 시간 150분 동안 10%의 simazine이 제거되었으며, 같은 시간동안 30%의 무기화가 이루어졌다.

2. 광촉매 반응에 의한 simazine의 분해에 따라서 이온성 부산물로 NO₂⁻, NO₃⁻, 그리고 Cl⁻ 등이 생성되었는데 이들의 회수율은 높지 않았다. 이는 중간 부산물로 염소 및 질소 화합물이 생성되는 것으로 사료된다.

3. 광촉매 반응 처리수를 *V. fischeri*를 이용한 Microtox test 결과, 어떠한 독성 영향도 나타나지 않았다. 그러나 *D. magna*를 이용한 물벼룩 급성독성실험 결과, simazine 초기 용액의 독성이 시간에 따른 반응 처리수에서는 완전히 감소됨을 볼 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 2005년 정부의 재원으로 한국 학술진흥재단의 지원을 받은 젊은 과학자 연구 활동 지원 사업(KRF-2005-00-D00073)의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

- Ahel, M., Evans, K. M., Fileman, T. W. and Mantoura R. F. C. : Determination of atrazine and simazine in estuarine samples by high-resolution gas-chromatography and nitrogen selective detection. *Analytica Chimica Acta*, **268**, 195-204, 1992.
- Alva, A. K. and Singh, M. : Sorption of bromacil, diuron, norflurazon and simazine at various horizons in two soils. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **45**, 365-374, 1990.
- Pereira, W. E. and Rostad, C. E. : Occurrence, distributions, and transport of herbicides and their degradation products in the lower Mississippi River and its tributaries. *Environmental Science and Technology*, **24**, 1400-1406, 1990.

4. Behki, R. M. and Khan, S. U. : Degradation of atrazine by pseudomonas: N-dealkylation and dehalogenation of atrazine and its metabolites. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **34**(4), 746-749, 1986.
5. U. S. Environmental Protection Agency, Consumer Fact sheet on : SIMAZINE, <http://www.epa.gov/safe-water/dwh/c-soc/simazine.html>
6. Strandberg, M. T. and Scott-Fordmand, J. J. : Field effects of simazine at lower trophic levels - a review. *Science of the Total Environment*, **296**, 117-137, 2002.
7. Behnajady, M. A., Modirshahlaa, N. and Shokri, M. : Photo destruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H₂O₂: influence of operational parameters. *Chemosphere*, **55**, 129-134, 2004.
8. Ekaterina, A. K., Panagiotis, G. S. and Alexandre, V. V. : Comparative study on photocatalytic oxidation of four organophosphorus stimulants of chemical warfare agents in aqueous suspension of titanium dioxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **162**, 503-511, 2001.
9. Haag, W. R., Johnson, M. G. and Scofield, R. : Direct photolysis of trichloroethylene in air: effect of cocontaminant toxicity, of products, and hydrothermal treatment of products. *Environmental Science and Technology*, **30**, 414-421, 1996.
10. Legrini, O., Oliveros E. and Braun, A. M. : Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, **93**, 671-698, 1993.
11. Shen, Y. S. and Ku, Y. : Decomposition of gasphase trichloroethene by the UV/TiO₂ process in the presence of ozone. *Chemosphere*, **46**, 101-107, 2002.
12. Wen, S., Zhao, J., Sheng, G., Fu J. and Peng, P. : Photocatalytic reactions of phenanthrene at TiO₂/water interfaces. *Chemosphere*, **46**, 871-877, 2002.
13. Choi, J. K., Son, H. S., Kim, T. S., Stenstrom, M. K. and Zoh, K. D. : Degradation kinetics and mechanism of RDX and HMX in TiO₂ photocatalyst. *Environmental Technology*, **27**, 219-232, 2006.
14. Burrows, H. D., Canle L. M., Santaballa, J. A. and Steenken, S. : Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **67**, 71-108, 2002.
15. Rosenfeldta, E. J., Linden, K. G., Canonica, S. and Guntena, U. V. : Comparison of the efficiency of OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂. *Water Research*, **40**, 3695-3704, 2006.
16. 양원호, 김대원, 정문호, 양진섭, 박기선 : 이산화티탄 광촉매 졸(sol)의 실내환경 코팅에 의한 실내공기질 개선. *한국환경위생학회지*, **30**, 92-97, 2004.
17. 박영식, 나영수, 안갑환 : UV/TiO₂ 시스템을 이용한 Rhodamine B의 색도 제거. *한국환경위생학회지*, **28**, 59-64, 2002.
18. 박영식 : 석영관 광촉매 반응기를 이용한 Rhodamine B의 색도 제거. *한국환경보건학회지*, **30**, 358-365, 2005.
19. Muggli, D. S. and Falconer, J. L. : Role of lattice oxygen in photocatalytic oxidation on TiO₂. *Journal of Catalysis*, **191**, 318-325, 2000.
20. Wong, C. C. and Chu, W. : The hydrogen peroxide-assisted photocatalytic degradation of alachlor in TiO₂ suspensions. *Environmental Science and Technology*, **37**, 2310-2316, 2003.
21. Zuo, M. O., Cheng, Z. H., Chen, H., Li, G. W. and Miao, T. : Study on photocatalytic degradation of several volatile organic compounds. *Journal of Hazardous Materials*, **128**, 158-163, 2006.
22. Extoxnet. 2009. Extensiion Toicology Network. DPR Aquatictox database. Pesticide information profile: Simazine.
23. Choy, W. K. and Chu, W. : Destruction of o-chloroaniline in UV/TiO₂ Reaction with photosensitizing additives. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **44**, 8184-8189, 2005.
24. Evgenidou, E. and Fytianos, K. : Photodegradation of triazine herbicides in aqueous solutions and natural waters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **50**, 6423-6427, 2002.
25. Arufe, M. I., Arellano, J., Moreno, M. J. and Sarasquete, C. : Comparative toxic effects of formulated simazine on *Vibrio fischeri* and gilthead seabream. *Chemosphere*, **57**, 1725-1732, 2004.
26. Munn, M. D. and Gilliom, R. J. : Pesticide toxicity index for freshwater aquatic organisms. US Geological Survey Water-Resources Investigations Report 01-4077, Sacramento, CA, 2001.
27. Tchounwou, P. B., Wilson, B., Ishaque, A., Ransome, R., Huang, M. J., and Leszczynski, J. : Toxicity assessment of atrazine and related triazine compounds in the microtox assay, and computational modeling for their structure-activity relationship. *International Journal of Molecular Sciences*, **1**, 63-74, 2000.
28. Strachan, G., Preston, S., Maciel, H., Porter, A. J. R., and Paton, G. I. : Use of bacterial biosensors to interpret the toxicity and mixture toxicity of herbicides in freshwater. *Water Research*, **35**, 3490-3495, 2001.