

광반응을 이용한 Triclosan 분해에서의 UV 광세기와 파장의 효과

손현석 · 최석봉* · Eakalak Khan** · 조경덕†

서울대학교 보건환경연구소 · *North Dakota State University Center for Nanoscale Science and Engineering

**North Dakota State University, Department of Civil Engineering and Construction

(2005년 2월 1일 접수, 2005년 9월 30일 채택)

The Effect of UV Intensity and Wavelength on the Photolysis of Triclosan (TCS)

Hyun-Seok Son · Seok-Bong Choi* · Eakalak Khan** · Kyung-Duk Zoh†

Institute of Health & Environmental, School of Public Health, Seoul National University

**Center for Nanoscale Science and Engineering, North Dakota State University, USA*

***Department of Civil Engineering and Construction, North Dakota State University, USA*

ABSTRACT : We investigated the effect of hydroxyl radicals on the photolysis of triclosan (TCS), which is a potent broad-spectrum anti-microbial agent. TCS degradation during the initial reaction time of 5 min followed a pseudo-first order kinetic model at all light intensities at a wavelength of 365 nm and at the low light intensities at a wavelength of 254 nm. The photodegradation rate significantly increased with decreasing wavelength and increasing the UV intensities. The activity of hydroxyl radicals was suppressed when methanol was used as the solvent instead of water. An increase in the photon effect was observed when the UV intensity was higher than 5.77×10^5 einstein $L^{-1}min^{-1}$ at 254 nm, and lower than 1.56×10^4 einstein $L^{-1}min^{-1}$ at 365 nm. The quantum yield efficiency for the photolysis of TCS was higher at 365 nm than at 254 nm among the above mentioned UV intensities. Dibenzodichloro-p-dioxin (DCDD) and dibenzo-p-dioxin were detected as intermediates at both UV intensities of 1.37×10^4 and 1.56×10^4 einstein $L^{-1}min^{-1}$ at 365 nm. Dichlorophenol and phenol were also detected in all cases. Based on our findings, we presented a possible mechanism of TCS photolysis.

Key Words : Photolysis, TCS, Quantum Yield, UV Intensity, Wavelength, DCDD

요약 : 본 연구에서는 항균제로 광범위하게 사용되는 triclosan (TCS)의 광분해시, 광분해 효율을 결정하는 OH 라디칼의 기여도를 조사하였다. TCS의 광분해 반응은 365 nm에서 모든 광세기 조건과 254 nm에서 낮은 광세기 조건들에서, 반응 초기 약 5분에서의 분해양상은 유사일차 속도반응 모델을 따르고 있었다. 또한 TCS의 광분해시 매탄올을 H₂O 대신에 용매로 사용하였을 경우, OH 라디칼의 저해작용에 의하여 TCS 분해속도가 감소되었다. TCS의 광분해 속도는 파장이 감소하고, 광세기가 증가함에 따라 유의한 증가를 보였다. TCS의 광분해시 254 nm에서는 5.77×10^5 einstein $L^{-1}min^{-1}$ 이상의 광세기와, 365 nm에서는 1.56×10^4 einstein $L^{-1}min^{-1}$ 보다 낮은 광세기 조건에서 photon의 기여도가 증가함을 보였다. 또한 photon의 기여도가 큰 광세기 조건들에서의 TCS에 의해 이용된 quantum yield는 254 nm보다 365 nm에서 높은 효율을 보였다. TCS의 중간부산물로서는 dibenzodichloro-p-dioxin (DCDD)와 dibenzo-p-dioxin가 365 nm하의 1.37×10^4 과 1.56×10^4 einstein $L^{-1}min^{-1}$ 의 광세기 조건에서 모두 검출되었다. Dichloro-phenol과 phenol 역시 광반응의 부산물로서 모든 실험에서 발견되었다. 실험 결과를 토대로 TCS의 광분해 메커니즘을 제안하였다.

주제어 : Photolysis, TCS, Quantum Yield, UV Intensity, Wavelength, DCDD

1. 서 론

Triclosan (TCS)는 현재 치약, 구강청정제, 비누, 세제, 화장품 등의 다양한 일상용품 등에 첨가제로 널리 사용되고 있는 항균제이다.¹⁾ 최근의 유전자 연구에 의하면 TCS가 enoyl-acyl carrier protein reductase의 효소의 생산을 방해하거나 대장균에서 지질의 생합성을 방해함으로써 해서 박테리아 등의 미생물의 저항성을 증가시킨다고 보고하고 있으며, 또한 FabI 유전자의 돌연변이적인 영향 때문에 결국에는 TCS에 대한

미생물의 저항성을 초래한다고 보고되고 있다.^{1,2)}

TCS가 다양한 생활용품에 사용되므로 인해 도시하수처리장의 원수에서 발견된다.^{3,4)} 도시하수 처리장에 유입되는 TCS는 주로 생물학적으로 분해되고 슬러지 등에 흡착에 의해 분리된다. 그러나 매우 소량일지라도 처리가 안 된 상태로 하천 등에 방류되게 되어, 외국의 보고에 의하면 TCS는 오염수에서 0.07-14000 ng/L, 하천에서 50-2300 ng/L, 하천 등의 토양 물에서 50-150 ng/L, 그리고 해수에서 1-34 g/kg의 농도로 존재한다고 보고되고 있다.^{5,6)}

TCS는 pKa가 7.9~8.1 정도로 지표수에서는 가수분해에 대해 매우 안정한 상태로 존재한다.⁷⁾ 또한 protonated된 형태의 TCS는 비교적 높은 K_{ow}값 (log K_{ow} = 5.4)를 지니므로, 환

† Corresponding author
E-mail: zohkd@snu.ac.kr
Tel: 02-740-8891

Fax: 02-745-9104

경 중에 존재하는 TCS의 상당부분이 입자나 침전물 등에 흡착된 상태일 것이라고 예상된다.^{5,6)} 이처럼 TCS가 점오염원으로부터 환경 중에 방류되는 양이 미미할지라도 TCS의 높은 흡착 특성에 의해 환경 중 침전물이나 다른 흡착체에 흡착되어 있는 경우에 오랜 기간 동안 지속적인 용출에 의한 문제점을 가지고 있다.

최근의 TCS의 광분해(photolysis) 연구들에 의하면 quantum yield가 313 nm의 파장에서 약 0.31의 값을 가져 다른 유기 물질에 비해 비교적 높기 때문에 환경 중에 존재하는 TCS는 주로 자연광에 의한 광분해에 의해 감소된다.⁸⁾ Singer 등의 연구⁶⁾에 의하면 지표수의 상층부에 존재하는 TCS의 광분해 속도는 약 0.03 d⁻¹라고 보고하고 있다. 그러나 TCS의 광반응의 처리과정에서 본 물질인 TCS보다 독성이 높은 물질인 dioxin이나 phenol 그룹의 유기화학물질들을 부산물로 생산한다는 단점이 보고되고 있다.^{9,10)} 이러한 보고는 TCS가 dioxin이나 phenol 그룹의 유기화학물질의 경우가 모두 유사한 화학구조를 갖는다는 것에 그 물질들의 생산이 예측될 수 있다. 이를 dioxin이나 phenol 그룹의 유기화학물질은 그들의 높은 독성과 생축적성(bioaccumulation) 때문에 환경적으로 중요한 물질들이다. 그러므로 TCS 처리 방법으로 광반응을 적용하기 위해서는 이들 부산물의 생산을 막기 위한 방법의 개발이 선행되어야 한다.

본 연구에서는 TCS의 광분해(photolysis)시 OH 라디칼(OH radical)의 생산에 크게 영향을 주는 자외선의 광세기와 파장을 변수로 하여, 이 변수들과 quantum yield의 관계를 알아보고, 광반응에서 photon과 OH 라디칼의 각각의 영향을 규명하여 그들의 역할에 따른 TCS의 분해 경로를 추적하였다.

2. 실험 재료와 방법

2.1. 실험재료

TCS(Merck, solid phase)의 20°C에서의 TCS 용해도는 3.35×10^{-2} mM이다.⁴⁾ 따라서 초기농도에 대한 영향을 조사한 실험을 제외하고, 모든 실험에서 TCS의 초기농도로 1.68×10^{-2} mM를 사용하였다. 이를 위하여 TCS 5 mg을 1 L의 deionized water에 용해시킴으로서 제조하여 사용하였다. OH 라디칼의 scavenger로 메탄올(J.T. Baker사)과 NaHCO₃ (HACH사)를 사용하였다. 광세기를 측정하기 위하여는 1,1-phenanthroline monohydrate (C₁₂H₈N₂ · H₂O, Aldrich), NaC₂H₃D₂ · 3H₂O (Aldrich), K₂C₂O₄ · H₂O (ACS사), Fe(ClO₄) · nH₂O (Lancaster Synthesis 사), 그리고 FeSO₄ · 7H₂O (J.T. Baker) 등을 사용하였다.

2.2. 실험장치

Fig. 1은 본 연구에서 사용한 순환식 광반응 시스템이다. 반응 시스템은 온도 제어를 위한 ventilation system, 용액의 부피를 일정하게 유지하기 위한 저장조, metering pump (Cole-Parmer, USA), 그리고 빛과 직접적으로 접촉되는 광반응조의 칼럼으로 구성되어 있다. 광반응 시스템의 각 부분들은 Teflon tubing로 연결되었다. 저장조는 용량 1.5 L로서 유리

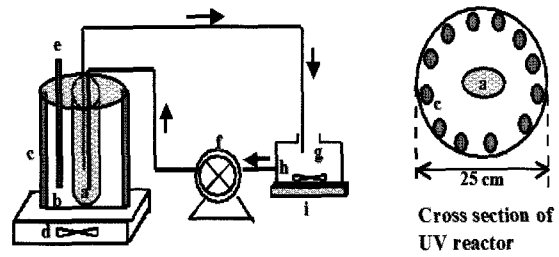


Fig. 1. Schematic diagram of photo-reactor system.
(a) reaction column (b) UV reactor (c) UV lamp (d) ventilation system (e) thermometer (f) metering pump (g) reservoir (h) magnetic bar (i) magnetic stirrer.

로 제작되었고, TCS 용액의 균일함을 유지하기 위해 지속적으로 교반하였다. 반응 칼럼은 직경 5 cm와 길이 30 cm의 실린더 형태로서 반응 용량은 150 mL이었고 석영(quartz)으로 제작하여 사용하였으며, 유속(flow rate)은 0.1 L/min의 유속으로 광반응 시스템을 순환하였다.

광반응 시스템에서 UV lamp와 광반응 칼럼을 포함하는 광반응조 역시 실린더 형으로 제작되었고, UV를 장착할 수 있는 12개의 port가 내장되어 있다. UV 램프는 medium-pressure Hg-vapor UV lamp (450 W, Ace glass)을 사용하였고, UV의 lamp의 수를 조정하여 광세기를 조절하였다. 사용된 UV 램프의 종류는 UV-A region (365 nm)과 UV-C region (254 nm)의 램프들이고, 램프와 반응칼럼의 거리는 10 cm이었다. 광반응은 대기압 하에서 20°C의 온도를 유지한 조건에서 실시하였다. 반응용액은 저장조에서 시작하여 반응 칼럼을 통하여 다시 저장조로 돌아오는 경로로 순환하였다. 실험동안 저장조는 열려져 있어 용액 내의 공기압을 일정하게 유지하였다. 본 연구에서의 모든 실험은 위에서 언급한 광반응 시스템에서 광원인 램프를 조절하여 시행되었으며 특히 Blank 실험은 광원이 없는 상태에서 TCS 농도, 반응 온도 등의 다른 조건을 동일하게 하여 실시하였다.

Feng 등은 OH 라디칼과 메탄올과 반응속도를 매우 빠른 8.3×10^8 M⁻¹sec⁻¹로 보고하였다.¹¹⁾ 이는 TCS와 메탄올이 동시에 존재하는 경우에, OH 라디칼과 메탄올과의 빠른 반응에 의하여 TCS의 광분해 반응을 차단할 수 있게 된다. 따라서 본 연구에서는 메탄올을 OH 라디칼의 scavenger로 사용하여 365 nm의 파장과 1.37×10^{-4} einstein L⁻¹min⁻¹의 광세기 조건에서 메탄올을 0.1, 1, 그리고 10 mM의 농도로 첨가하여 TCS의 광분해시 OH 라디칼의 영향을 평가하였다.

2.3. UV 광세기의 측정

TCS 용액에 조사되는 UV 광세기는 Ferrioxalate actinometry 법을 이용하여 측정하였다.^{12,13)} 이 방법은 빛에 의해 Fe²⁺가 Fe³⁺로 산화되는 정도를 측정함으로써 광세기를 측정하는 방법으로 다양한 UV 램프의 수에 따라 변화되는 Fe²⁺의 농도를 510 nm에서 분석되었고, 광세기는 식 (1)에 의해 계산되었다.

$$I = \frac{d[Fe^{2+}]/dt}{\phi} N_A \quad (1)$$

여기서 I [$\text{einstein L}^{-1}\text{min}^{-1}$]는 UV 광세기이고 Φ 는 quantum yield로서 ferrioxalate의 경우 약 1.21의 값을 가진다.¹²⁾ $[\text{Fe}^{2+}]$ 는 UV-VIS spectrophotometer (Genesystem 10 Series, Thermo Spectronic, USA)를 이용하여 510 nm에서 측정하였다. N_A 는 Avogadro 수 ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)를 나타낸다.

측정된 UV 광세기를 토대로 TCS의 광 이용도를 나타내는 quantum yield는 식 (2)에 의해 계산될 수 있다.¹⁵⁾

$$\Phi = \frac{k_1}{2.303 I_{\lambda} E_{\lambda} l} \quad (2)$$

식 (2)에서 k_1 은 TCS의 광반응에서 측정되는 유사일차 속도반응 상수, E_{λ} 는 일정한 파장 λ 에서의 TCS의 흡수 계수 (absorbance coefficient), I_{λ} 는 파장 λ 에서 측정된 광세기이며, l 은 광원과 반응 칼럼 간의 거리이다.

2.4. 분석

수용액에서 TCS의 추출을 위해서 C-18 solid cartridge (Waters, USA)를 이용한 solid phase extraction 방법을 사용하였다. 10 mL의 샘플을 C-18 cartridge를 이용하여 여과시킨 후, 물에 의해 cartridge를 세척하고 메탄올 5 mL로 cartridge에 흡착되어 있는 TCS를 추출하였다. 추출된 TCS 용액에 Na_2SO_4 일정량을 첨가하여 약 한 시간동안 건조시킨 후, HP 5-MS 5% phenyl methyl siloxane capillary column (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 m)와 mass selective detector (HP 5973, Hewlett Packard)가 장착된 GC (HP 6890, Hewlett Packard)를 이용하여 분석하였다. 샘플은 splitless condition에서 250 $^{\circ}\text{C}$ 의 주입구의 온도에서 GC에 주입되었다. GC/MS의 다른 분석 조건은 다음과 같다. Electron ionization는 70 eV에서 mass scan range 35-550 m/z이었고 oven의 온도 조건은 70 $^{\circ}\text{C}$ 에서 시작하여 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 온도 증가 속도에 의해 280 $^{\circ}\text{C}$ 까지 상승시킨 후 6분 동안 정지시켰다. 이 때 헬륨을 운반가스로 사용하였고 유속은 1.2 mL/min이었다.

TCS의 무기화(mineralization) 정도를 측정하기 위해서는 infrared detector가 장착된 UV persulfate oxidation TOC analyzer (Phoenix 8000TM, TekMar Dohrmann, USA)를 이용하여 TOC를 분석하였다. 용액의 pH 변화는 pH meter (Orion, Model 52A, USA)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TCS의 초기 분해 반응

Fig. 2는 blank 실험의 결과와 365 nm와 254 nm에서의 광세기에 변화에 따른 초기 반응 시간 (5분) 동안의 TCS의 분해 경향을 나타낸 그림이다. Fig. 2에 의하면 blank 실험 결과를 제외하고 모든 파장과 광세기의 조건에서 TCS의 분해 반응속도가 0.97 이상의 R²값을 가지며, 유사일차속도(pseudo first order rate)의 모델에 부합하는 것을 알 수 있다. 또한 TCS의 분해속도는 일정한 파장에서 광세기가 증가함에 따라 증

가되는 것을 알 수 있다. 이 실험에서 사용된 광원의 광세기와 식 (2)에 의하여 계산된 quantum yield와 유사일차 분해 속도(k_1)를 Table 1에 제시하였다.

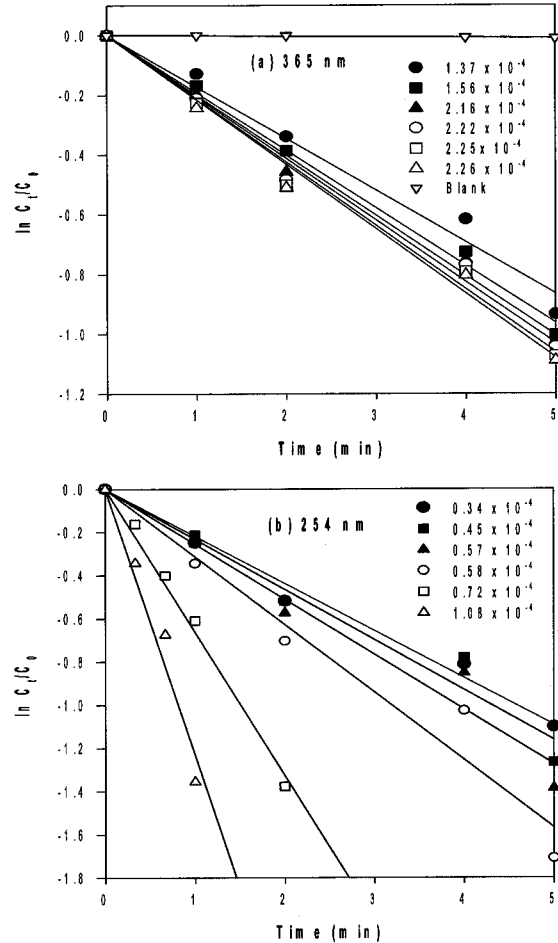


Fig. 2. Pseudo first order plot of TCS photolysis in the initial reaction time at several UV intensities in (a) 365 nm and (b) 254 nm.

Table 1. The photolysis of TCS at different UV wavelength and UV intensities

| wavelength (nm) | Intensity ($\text{einstein L}^{-1}\text{min}^{-1}$) | absorbance | absorbance coefficient | k_1 (min^{-1}) | Quantum Yield |
|-----------------|---|------------|------------------------|-----------------------------|---------------|
| 365 | 1.37×10^{-4} | 0.015 | 111.94 | 0.1805 | 0.4091 |
| | 1.56×10^{-4} | 0.013 | 194.02 | 0.1966 | 0.2258 |
| | 2.16×10^{-4} | 0.008 | 238.80 | 0.1987 | 0.1340 |
| | 2.22×10^{-4} | 0.005 | 373.13 | 0.2010 | 0.0843 |
| | 2.25×10^{-4} | 0.004 | 597.00 | 0.2087 | 0.0539 |
| | 2.26×10^{-4} | 0.001 | 746.25 | 0.2197 | 0.0452 |
| 254 | 3.37×10^{-5} | 0.067 | 499.99 | 0.2296 | 0.4729 |
| | 4.49×10^{-5} | 0.043 | 641.78 | 0.2346 | 0.2826 |
| | 5.65×10^{-5} | 0.021 | 626.85 | 0.2781 | 0.2727 |
| | 5.77×10^{-5} | 0.011 | 820.88 | 0.3431 | 0.2518 |
| | 7.21×10^{-5} | 0.005 | 746.25 | 0.6990 | 0.4514 |
| | 1.08×10^{-4} | 0.001 | 746.25 | 1.319 | 0.5679 |

Fig. 2에서 나타낸 것과 같이 광조사가 없는 상태에서 시행된 blank 실험의 경우 거의 TCS의 감소를 보이지 않았다.

Fig. 2의 또 다른 특징은 254 nm의 파장에서 0.72×10^{-4} 와 1.08×10^{-4} einstein L⁻¹min⁻¹사이의 광세기에서는 TCS의 분해가 다른 조건에 비해 매우 빠르게 진행됨을 볼 수 있다. 이는 TCS의 분해 속도가 자외선 광세기와 파장에 절대적으로 영향을 받음을 알 수 있다.

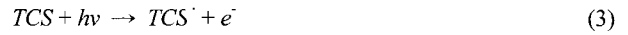
Stoke-Einstein의 법칙에 의하면 빛에너지를 전달하는 광자에 의해 바닥상태의 분자를 활성화 시키는 광화학반응에서 하나의 광자에 의해 하나의 분자의 활성이 유도된다. 즉, 광자와 분자의 반응은 1:1로 반응되고, 자외선 광세기의 증가는 자외선에 의해 생성되는 시간당 photon의 양을 증가시킨다고 보고하고 있다.¹⁴⁾ 즉, 광세기를 높일 경우 대상물질과 photon의 접촉의 기회가 증가되게 된다. 그러나 단위 photon당 포함되어 있는 에너지는 파장 변화 없이는 변할 수 없다. 이러한 법칙은 자외선의 광세기의 변화와는 상관없이 365 nm보다 낮은 파장인 254 nm에서 TCS의 광분해 효율이 높은 실험의 결과를 설명할 수 있다.

또한 Table 2에 의하면, 365 nm 파장의 가장 높은 광세기 조건에서의 TCS의 분해율은 254 nm의 가장 낮은 광세기 조건의 TCS 분해율 보다 낮아, 전체적으로 254 nm에서의 TCS의 분해 효율이 높음을 알 수 있다. 이는 TCS의 광분해에 있어서 생산되는 photon의 양보다는 단위 photon당 함유하고 있는 에너지가 더 많은 기여함을 의미한다. 이처럼 광세기의 차이에도 불구하고, 한 파장 내에서는 분해효율의 증가는 한정되어 있고, 따라서 TCS의 분해 속도와 효율을 증가시키기 위해서는 파장과 광세기를 함께 고려해야 한다.

3.2. 직접 반응과 간접반응

TCS의 광분해는 TCS와 photon과의 직접반응(식 (3))과 광반응에 의해 생산되는 OH 라디칼과의 간접 반응(식 (4))에 의

해 일어난다. 직접반응의 경우 TCS의 바닥상태에 있는 분자가 여기된 상태로 분자구조의 에너지 레벨이 증가되면서 이온화된 과정을 OH⁻ 이온과의 반영한다. 그에 반해 간접반응의 경우는 광자가 TCS보다는 OH⁻ 이온과의 반응에서 생산되는 OH 라디칼에 의한 산화반응에 의한 TCS의 이온화 또는 바닥상태의 TCS의 분자를 여기된 즉, 매우 불안정한 상태로 전환하여 TCS의 분해를 유발하는 반응을 의미한다.



식 (3)과 (4)는 식 (5)와 (6)에 의해 속도식으로 표현될 수 있다. 여기서 photon과 OH 라디칼의 농도는 TCS에 비해 매우 크므로 상수로 간주할 수 있다.

$$\frac{dC}{dt} = k_{2,photon} [photon][TCS] = k_{1,photon} [TCS] \quad (5)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_{2,OH} [OH][TCS] = k_{1,OH} [TCS] \quad (6)$$

여기서 $k_{2,photon}$ 과 $k_{1,photon}$ 은 TCS와 photon의 직접 반응에서의 이차 속도 상수[M⁻¹min⁻¹]와 유사일차 속도상수 [min⁻¹]을 의미하고 $k_{2,OH}$ 와 $k_{1,OH}$ 는 TCS와 OH 라디칼과의 간접 반응에서의 이차 반응 속도 상수[M⁻¹min⁻¹]와 유사일차 속도상수 [min⁻¹]을 나타낸다. 또한 [OH]는 H₂O 또는 OH⁻ 이온과 photon의 반응에 의해 생성되는 OH 라디칼의 농도를 나타내고, [TCS]는 TCS의 농도를 나타낸다.

TCS의 광분해에서 이들 photon(직접반응)과 OH 라디칼(간접반응)의 영향을 각각 평가하기 위해서 OH 라디칼의 scavenger를 사용하였다. 일반적으로 광반응 시 메탄올은 OH 라디칼의 scavenger로 알려져 있다.^{11,15)} 메탄올의 흡수계수(absorbance coefficient) 400 nm의 파장에서는 거의 1에 가깝지만 파장이 400 nm이하로 저하되면서 급속히 감소되며, 365 nm이하에서는 메탄올에 의한 흡수계수는 0.2 이하라고 알려져 있다.¹¹⁾ 따라서 본 연구에서 이용된 254 nm와 365 nm의 파장에서는 메탄올을 용매로 사용한 광반응 시, OH 라디칼의 생산 가능성은 거의 없다고 할 수 있으므로, 이 조건에서 TCS의 분해는 photon과 TCS의 직접반응에 의해서만 이루어진다고 가정할 수 있다.

이 결과를 이용하여 메탄올을 라디칼 scavenger로 사용하여 365 nm의 파장과 1.37×10^{-4} einstein L⁻¹min⁻¹의 광세기의 조건에서 TCS 용액에 0.1, 1, 그리고 10 mM의 메탄올을 첨가하여 TCS의 광반응 양상을 살펴보았다 (Fig. 3). 그 결과 Fig. 3(a)에 의하면, 반응 시간 60분 동안 0.1, 1, 그리고 10 mM의 메탄올의 첨가 시 TCS는 총 반응시간 동안 각각 62.9%, 33.0%, and 13.9%의 감소를 보였다. 또한 TCS 용매로서 H₂O 대신 100% 메탄올을 사용한 경우에는 TCS가 60분 동안 약

Table 2. Comparison with the percent of quantum used by TCS and H₂O out of total quantum yield by the variation of UV intensity at 365 nm and 254 nm

| $\lambda = 365 \text{ nm}$ | | | $\lambda = 254 \text{ nm}$ | | |
|---|--|---|---|--|---|
| Intensity [einstein L ⁻¹ min ⁻¹] | ^{a)} QY _{MeOH/Total} (%) | ^{b)} QY _{H2O/Total} (%) | Intensity [einstein L ⁻¹ min ⁻¹] | ^{a)} QY _{MeOH/Total} (%) | ^{b)} QY _{H2O/Total} (%) |
| 1.37×10^{-4} | 0.7746 | 99.2254 | 3.37×10^{-5} | 0.2484 | 99.7516 |
| 1.56×10^{-4} | 0.5800 | 99.4200 | 4.49×10^{-5} | 0.2344 | 99.7656 |
| 2.16×10^{-4} | 0.4125 | 99.5875 | 5.65×10^{-5} | 0.1980 | 99.8016 |
| 2.22×10^{-4} | 0.2570 | 99.7430 | 5.77×10^{-5} | 0.1595 | 99.8405 |
| 2.25×10^{-4} | 0.2473 | 99.7527 | 7.21×10^{-5} | 0.1516 | 99.8484 |
| 2.26×10^{-4} | 0.2354 | 99.7646 | 1.08×10^{-4} | 0.1220 | 99.8780 |

^{a)} QY_{MeOH/Total} (%) = QY in methanol solvent / QY in H₂O solvent × 100

^{b)} QY_{H2O/Total} (%) = (QY in H₂O solvent - QY in methanol solvent) / QY in H₂O solvent × 100

8.2%의 감소를 보인 반면, H₂O를 용매로 사용한 경우 같은 시간에 79%의 TCS 감소를 보였다. 이는 메탄올을 용매로 사용한 경우의 TCS 감소를 8.2%는 TCS와 photon과의 반응(식 (3))에 의한 것이라고 할 수 있다. 반면에 H₂O를 용매로 사용하였을 경우의 TCS 분해율은 같은 시간에 79%이므로, photon과 OH 라디칼의 합에 의한 TCS의 광분해 정도 79%에서의 photon의 감소부분은 약 8.2%이고, OH 라디칼에 TCS의 분해는 70.8%로서 대부분의 TCS의 분해는 OH 라디칼에 의한 산화 반응이 주요한 TCS 제거 기전이라 할 수 있다.

Fig. 3(a)에 나타난 결과는 메탄올이 첨가되지 않은 경우와 첨가된 경우에서 각 반응시간의 TCS의 농도의 차이를 보여주는 Fig. 3(b)에서 더욱 명확히 나타난다. Fig 3(b)는 메탄올을 첨가하지 않고 용매로 H₂O만을 사용하였을 경우와 메탄올을 용매로 첨가하였을 경우의 TCS의 분해된 농도의 차

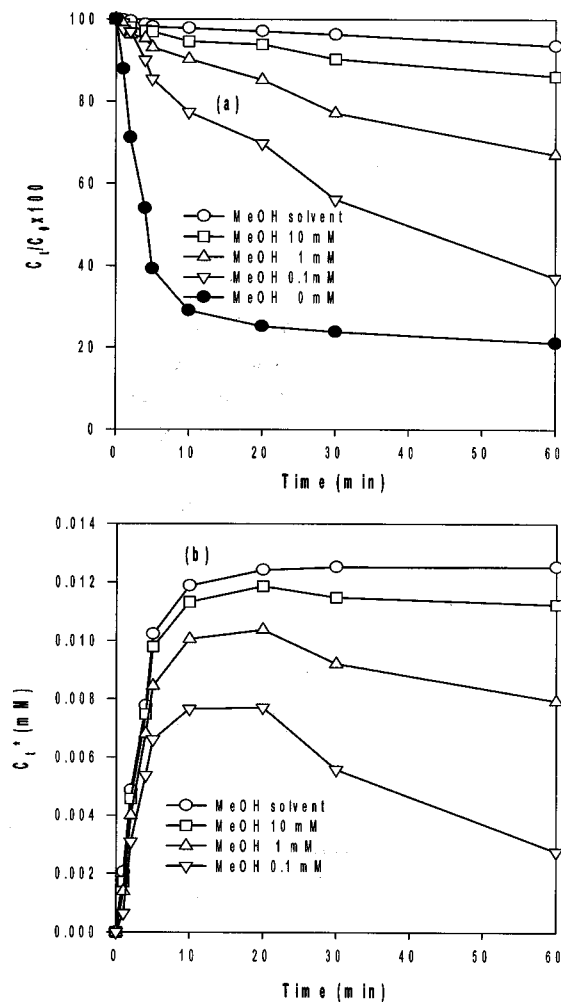


Fig. 3. (a) Effect of methanol concentration on the TCS degradation and (b) concentration difference in experiments with and without methanol in photolysis of TCS. (experimental conditions: light intensity = 1.37×10^{-4} einstein $\text{min}^{-1} \text{L}^{-1}$, wavelength = 365nm; C_t^* is the difference in the TCS degradation between when only water was used and methanol was added as the solvent).

이(C_t^*)를 나타낸 것이다. Fig 3(b)에서 C_t^* 값은 모든 조건에서 초기반응 시간 5분 동안 급격한 증가를 보였다. 그러나 0.1과 1 mM의 메탄올을 포함한 실험의 경우에는 반응 시간 20분이 경과하면서 C_t^* 값이 서서히 감소하기 시작하였다. 반면에 메탄올을 100%로 용매로 사용한 경우에는 그 농도 차이는 반응시간 10분을 경과하면서도 일정한 수준을 유지하였다. 이는 반응 시간 60분 동안 TCS의 광분해에 있어서 메탄올의 효과를 유지하기 위해서는 10 mM이상의 메탄올을 첨가해야 된다는 것을 의미한다.

3.3. UV 파장과 광세기의 효과

TCS의 광분해 중에서 photon과 TCS와의 직접(direct) 반응에 의해 TCS의 분해가 이루어지는 정도와, photon과 H₂O/OH에 의해 생성되는 OH 라디칼에 의한 TCS가 간접(indirect) 반응으로 분해되는 정도를 구분하여 알기 위하여는, TCS의 분해에 이용되는 photon의 양을 측정할 필요가 있다. 이 photon의 양을 알기 위하여는 quantum yield를 알아야 한다. TCS에 의한 quantum yield의 증가는 photon과 TCS와의 직접적인 반응이 증가한다는 것을 의미하며, 이는 TCS의 효과적이고 경제적인 분해를 위한 적절한 파장과 광세기를 알아내는 데도 중요하다.

Fig. 4(a)는 용매로 H₂O를 사용했을 때의 quantum yield를 나타낸 반면, (b)의 경우는 메탄올을 용매로 사용했을 때의 식 (2)에 의하여 계산된 quantum yield를 나타낸 것이다. 식 (2)에 의하면 quantum yield는 속도상수(k_1)에 의해 결정된다. 그러므로 용매로 물을 사용했을 때와 메탄올을 사용했을 때의 속도상수를 각각 식 (2)에 적용했을 때 각각 다른 quantum yield의 값을 얻게 된다. 이는 용매로 H₂O로 사용했을 때는 photon의 일부는 TCS와 반응에 참가하지만 일부는 H₂O/OH와의 반응에 참가한다. 그러므로 H₂O 용매에서의 TCS의 분해는 직접반응(식 (3))과 간접반응(식 (4))에 의한 분해 효과가 모두 포함된 부분이다. 그러나 용매로 메탄올을 사용했을 때는 TCS의 분해는 photon에 의해서만 이루어지므로 이때의 quantum yield는 단지 TCS에 의해서만 이용되는 photon을 의미한다.

Fig. 4(a)에서는 H₂O를 용매로 사용시에 365 nm와 254 nm에서의 광세기와 quantum yield와의 관계를 보면, quantum yield는 365 nm에서 광세기가 증가할수록 감소하는 반면, 254 nm에서는 UV 광세기에 따라 많은 변화를 보이고 있다. 일반적으로 빛에 의해 조사되는 photon의 양이 적다면 생성된 photon 중에 반응 물질이 이용하는 photon의 양을 의미하는 quantum yield는 1에 가까워진다. 그러므로 photon의 양이 증가할수록 quantum yield는 감소한다. 그러나 Fig. 4(a)와 같이 254 nm의 5.5×10^{-5} 과 1.0×10^{-4} einstein $\text{L}^{-1} \text{min}^{-1}$ 의 범위에서는 광세기가 증가할수록 quantum yield의 증가가 관찰되었다.

Fig. 4(a)에서 나타난 결과에서 각 파장에서의 높은 quantum yield를 보인 경우인, 365 nm의 1.37×10^{-4} 와 1.56×10^{-4} ein-

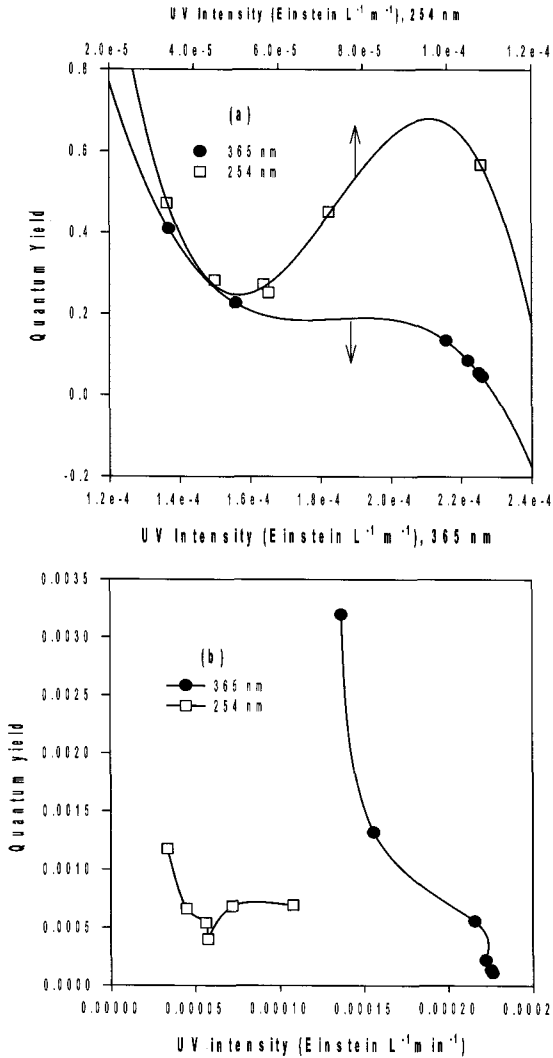


Fig. 4. Comparison of quantum yields by (a) TCS in H₂O, and by (b) TCS in methanol at 365 nm and 254 nm at different UV intensities.

stein L⁻¹min⁻¹, 그리고 254 nm의 7.21×10⁻⁴와 1.08×10⁻⁴ einstein L⁻¹min⁻¹의 경우만을 비교한다면 용매로서 H₂O를 사용한 경우에는 254 nm에서의 quantum yields가 약간 높지만, 용매로서 메탄올을 사용한 경우인 Fig. 4(b)의 경우, 즉 TCS에 의해서만 이용된 quantum yields를 비교한 경우, 365 nm에서의 값이 매우 높은 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 Table 2에 더 명확하게 나타나 있다. Table 2의 결과, 역시 Fig. 4(b)와 마찬가지로 photon에 의한 TCS의 quantum yield는 365 nm, 1.37×10⁻⁴ einstein L⁻¹min⁻¹의 경우가 가장 높은 0.7746를 보이고, 파장이 감소하고 광세기가 증가함에 따라 quantum yield는 감소하는 경향을 보였다.

다음으로 365 nm와 254 nm에서 광세기에 따른 photon과 OH 라디칼의 영향을 알아보기 위하여, Fig. 5에 TCS 전체 광분해 제거 효율 중에 직접반응(direct reaction)과 간접반응(indirect reaction)의 기여도를 나타내었다. Fig. 5에 의하면 직접반응인 photon의 효과는 모든 광세기의 범위 내에서

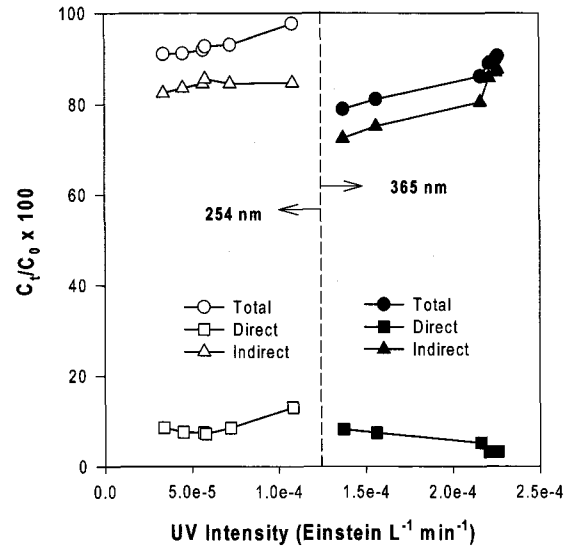


Fig. 5. Photolysis of TCS in H₂O (total reaction) and methanol (direct reaction) solvent, and the difference by UV intensity and wavelength. (Initial concentration of TCS = 0.017 mM)

매우 작은 기여도를 보이고 있으며, 광세기에 따른 직접반응의 기여도의 변화 경향은 365 nm와 254 nm에서 다른 양상을 보여 주고 있다.

254 nm에서는 photon과 OH 라디칼의 두 반응, 즉 총반응(total)에 의한 TCS 제거의 경향은 직접반응(direct)의 기여 경향과 유사한 결과를 보이는 것에 반해 365 nm에서는 총반응(total)의 경향과 간접반응(indirect)의 경향이 유사하였다. 이 결과는 365 nm에서는 광세기의 증가에 따라 OH 라디칼에 의한 TCS의 분해가 증가하고 있지만, 254 nm에서의 어떤 특정한 광세기 조건에서부터는 OH 라디칼의 TCS의 분해 기여도가 일정한 수준에 도달한다는 것을 의미한다.

Fig. 5에 의하면 254 nm와 1.08×10⁻⁴ einstein L⁻¹min⁻¹에서 메탄올 용매를 이용한 광반응에서의 TCS 제거 효율은 9.2%로서 다른 조건에서 보다 높은 TCS 분해 효율을 보였다. 그러나 Table 2에 나타낸 것처럼 이 파장과 광세기의 조건에서의 photon에 의한 quantum yield 비율은 0.12%로서 다른 조건들의 값과 비교하여 가장 낮은 결과를 보였다. 이 결과는 전체 quantum yield는 모든 다른 조건들에 비해 가장 높았지만, TCS에 의한 quantum yield의 경우는 낮은 영역에 속한다는 Fig 4(b)의 결과와 일치한다. 즉, 이 조건에서 직접반응(direct)의 부분이 증가하지만 photon과 H₂O의 반응에 의한 OH 라디칼의 생산 역시 다른 조건에 비해 증가한다는 것을 의미한다. 이는 254 nm와 1.08×10⁻⁴ einstein L⁻¹min⁻¹의 조건에서 속도상수의 급격한 증가가 관찰되었는데, 이는 photon과 OH 라디칼의 공동 증가에 따른 것으로 일어났다.

3.4. TCS의 초기농도에 따른 TCS의 분해와 무기화 및 pH 경향

Fig. 6은 파장과 광세기에 따른 TCS와 TOC의 분해를 나

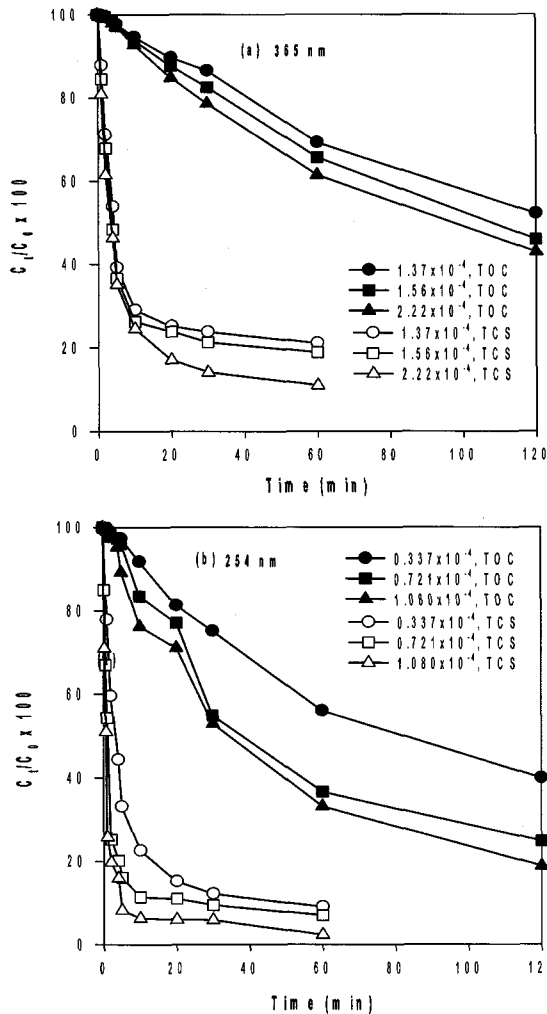


Fig. 6. The degradation and mineralization of TCS by UV intensity at wavelength. (unit of ligend = [einstein L⁻¹ min⁻¹]).

타낸 그림이다. TCS의 분해효율과 무기화 효율의 차이는 초기 반응시간 5분과 그 이후 반응 동안에 차이를 보이고 있다. Fig. 6에 의하면 모든 초기반응 시간 5분 동안 TCS는 약 65% 이상의 감소를 보였는데 반해 TOC 감소는 3%이하로 관찰되었다. 초기반응시간에서의 TCS 분해 효율의 급격한 하락에 비해 TOC가 잘 감소하지 않은 이유는 TCS의 분해가 곧바로 무기화로 연결되지 않고 다른 유기 중간 부산물로의 변화 때문이라 사료된다. 그러나 초기반응시간 5분 이후는 모든 조건에서 TCS의 분해효율은 거의 증가하지 않았지만, TOC의 감소효율은 증가하였다. 이는 TCS의 광분해에 의하여 생성된 중간 부산물들도 역시 광반응에 의하여 무기화 되고 있음을 의미한다. 따라서 TCS의 광분해 처리시 TCS만 분해되었다 해서 반응을 중단시키면 안되고, 유기 부산물들도 계속 분해되는 것을 모니터링 하여야 한다.

다음으로 Fig. 7은 TCS의 초기농도의 변화에 따른 유사일차속도 모델에 적용한 결과를 나타낸 그림이다. Fig. 7에 의하면, 각 초기농도에 따른 유사일차 반응상수는 각 초기농

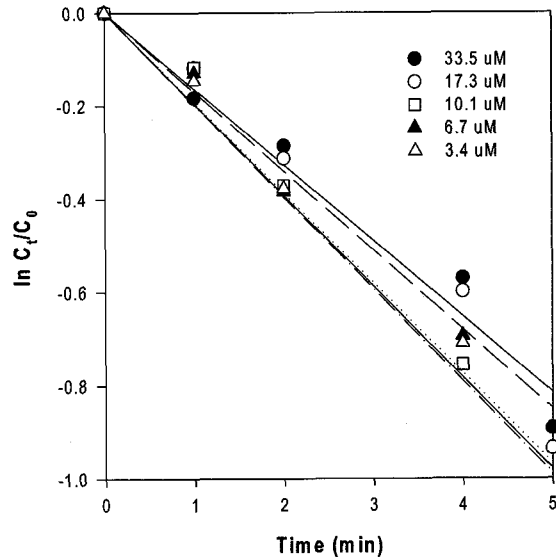


Fig. 7. The effect of the initial concentration of TCS on the degradation rate in the photolysis (legend indicates initial concentration of TCS).

도 33.5, 17.3, 10.1, 6.7, 그리고 3.4 μM 에서 각각 0.163, 0.170, 0.176, 0.193, 그리고 0.197 min^{-1} 로서 TCS의 초기농도가 감소함에 따라 유사일차 속도상수의 값이 증가하는 것을 알 수 있다. 이 결과는 TCS 광분해 반응이 진행되면서 반응속도가 증가된다는 것을 의미한다. 그러나 실제 반응에서 광반응이 진행되면서 TCS의 분해 반응 속도는 감소되었는데 이는 TCS 자체 농도의 변화에 의한 것이라기보다는 TCS 분해에 의해 발생하는 산화 생성물에 의한 것이라 판단된다. 즉, Fig. 6에 의해 알 수 있는 것과 같이 초기 반응 시간 5분이 지난 후에는 TCS의 분해 속도가 현저히 감소하였는데 이는 초기 반응 시간 이후에는 발생하는 염소 이온(Cl^-) 등과 같은 중간 부산물들이 TCS 분해속도 감소에 영향을 주었다고 판단된다.

Kiwi 등의¹⁶⁾ 연구에 의하면 AOP 공정반응에서 생성되는 염소 이온(Cl^-)이 OH 라디칼의 scavenger로서 작용하여 전체적인 OH 라디칼에 의한 분해물질의 산화속도의 큰 저하를 유도한다고 보고하였다. 본 연구에서는 염소 이온의 분석에 의한 영향을 직접적으로 제시할 수는 없었고, 반응 중 pH의 변화에 의해 간접적으로 판단하였다. Fig. 8에 의하면 pH 7 인 중성에서 시작한 반응은 진행되면서 산성으로의 변화되었다. 일반적으로 유기물질의 분해에서 중간부산물로서 유기산등의 생성으로 반응 중 용액의 pH가 저하되는데 이러한 경우 TCS 농도의 감소 경향보다는 TOC의 변화경향과 유사한 pH 감소 경향을 보인다.¹⁷⁾ 그러나 Fig. 8의 결과에 의하면 pH의 변화는 반응초기에 급격한 변화를 보였다. 즉, 본 연구에서의 pH 변화는 주로 TCS 농도의 급격한 감소와 함께 진행되었다. 이것은 pH가 TCS의 초기 분해산물에 영향을 받는다고 할 수 있다. 일반적으로 유기물에서 Cl 등의 할로겐 원소는 이탈기로 뿐만 아니라 수소 원소 추출기로 작

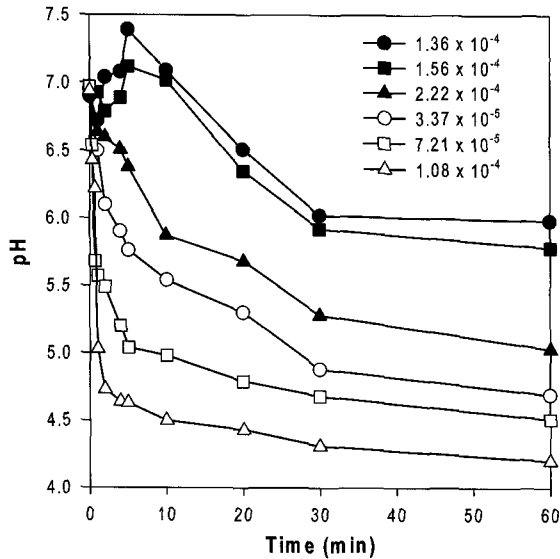


Fig. 8. Change of pH during the photolysis of TCS. (Initial-concentration of TCS = 0.017 mM, legend = UV intensity [einstein L⁻¹min⁻¹], white = 254 nm, black = 365 nm.

용한다.¹⁴⁾ 그러므로 TCS에서 Cl의 이탈로 인해 TCS의 수소 또한 추출되므로 Fig. 8에서 나타낸 것과 같이 반응초기의 pH의 감소는 HCl의 생성의 간접적인 증거라 할 수 있다. 그러나 365 nm의 1.37×10⁻⁴와 1.57×10⁻⁴ einstein L⁻¹min⁻¹의 두 광세기의 조건에서 반응 초기의 일시적인 pH 상승은 TCS의 분해산물과 photon과의 반응에 의해 생성되는 OH⁻ 이온의 영향으로 생각된다.

3.5. 중간부산물의 정성분석

GC-Mass로 분석된 TCS 광분해 중간부산물(intermediates)로서 dichlorodibenzo-p-dioxin (DCDD), dibenzo-p-dioxin, dichlorophenol, chlorophenol, 그리고 phenol을 검출하였다. Fig. 9은 TCS와 TCS의 광분해시 중간부산물로서 검출된 DCDD와 dichloro-p-phenol의 크로마토그램을 나타낸 그림이다. 중요한 발견은 DCDD와 dibenzo-p-dioxin의 경우는 365 nm의 파장과 1.37×10⁻⁴와 1.56×10⁻⁴ einstein L⁻¹min⁻¹의 광세기에서만 검출된 반면, dichlorophenol과 chlorophenol은 365 nm와 254 nm의 파장과 모든 광세기에서 중간부산물들로 검출되었다. 또한 chlorophenol을 제외한 다른 3가지의 중간부산물들은 광반응 시작 후, 20분내에서 주로 발견되었고, 이 시간 이후의 반응에서는 TOC의 주된 감소가 관찰되었다. 초기반응시간에서의 TOC 감소가 그리 크지 않은 이유는 TCS의 광분해에 의하여 DCDD와 dichloro-p-phenol등의 초기 중간부산물들로 전환에 의한 것으로 여겨진다. 이러한 결과는 비록 DCDD가 302 nm에서 광분해가 이루어진다 하더라도 TCS의 quantum yield에 비해 매우 낮다는 기존의 결과와 일치한다.^{10,18)} 또한 chlorophenol이 반응시간 20분 이후에 관찰된 것은 DCDD나 dichloro-p-phenol의 생성 후의 2차 반응 부산물로 생성되기 때문이다.

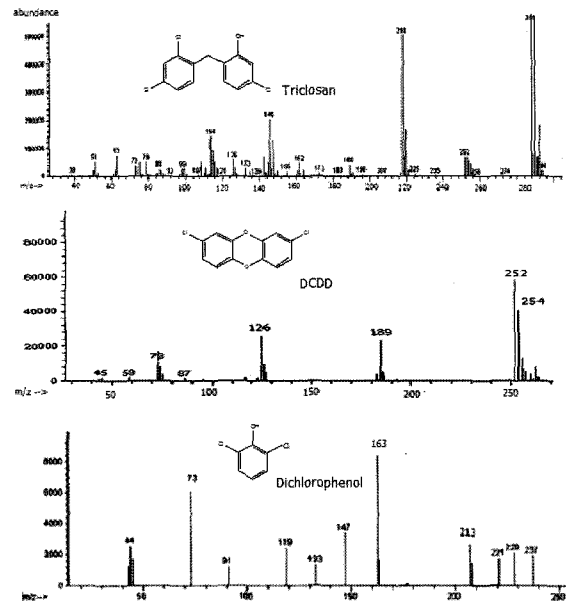


Fig. 9. Mass spectrum corresponding to triclosan, dibenzodichloro-p-dioxin (DCDD), and dichlorophenol.

3.6. 제안된 분해 메커니즘

Fig. 10은 중간부산물들로 검출된 DCDD와 dichloro-phenol에 의해 가능한 TCS의 분해 경로를 나타낸 그림이다. TCS의 pKa가 8.1 정도이므로, 중성 pH의 물에서는 TCS가 주로 중성형태로 존재한다.^{19,20)} TCS의 분해 개시반응으로서 Fig. 10에서 나타낸 것처럼 Reaction 1, 5, 그리고 10으로 구분하여 생각할 수 있다.

먼저 Fig. 10의 Reaction 1에 의하면 TCS의 광분해시 수소(H) 원자의 abstraction 반응이 일어나게 되어 그 결과 TCS 음이온이 생성된다. 반응경로 1이 계속 진행되면 염소이온(Cl⁻)의 전자 친화적인(electron withdrawing) 특성에 의하여 TCS에서 이탈하게 된다. 염소이온의 이탈 반응에 의해 TCS는 전자 부족(electron deficient)의 상태가 되어, 광반응에서 발생한 photon과 산화환원 반응이 가능하게 되어 TCS radical이 생성되게 된다. Reaction 2에 나타낸 것과 같이 생성된 TCS 라디칼은 H⁺의 첨가 반응에 의해 TCS 음이온을 거쳐 결과적으로 실험에서 검출한 DCDD가 형성된다. 이러한 분해 경로는 Latch 등에 의해 제안된 분해 경로와 일치한다.¹⁰⁾

Reaction 5에서는 TCS로부터 먼저 염소 이온이 광분해에 의하여 분리되어 TCS 양이온이 생성되게 된다. 생성된 TCS 양이온은 Reaction 6과 같이 photon이나 OH⁻ 이온과 반응하여 TCS 라디칼이 생성된다. DCDD는 OH⁻의 abstraction 반응에 의하거나 Reaction 7에서와 같이 photon과 산소와 반응에 의해 생산되는 singlet 상태의 산소와의 반응에 의해 생성된다.¹⁹⁾ Reaction 9는 결과적으로 OH⁻이온의 생산으로 인해 용액의 pH를 상승시킨다. 이는 Fig. 8에서 365 nm와 1.37×10⁻⁴와 1.56×10⁻⁴ einstein L⁻¹min⁻¹의 light intensity 조건에서 광분해시 용액 pH의 증가 현상과 일치한다. 생성된 DCDD의 염소 이온의 분리 반응(dechlorination)으로 dibenzo-p-dioxin이 생성되게 된다.

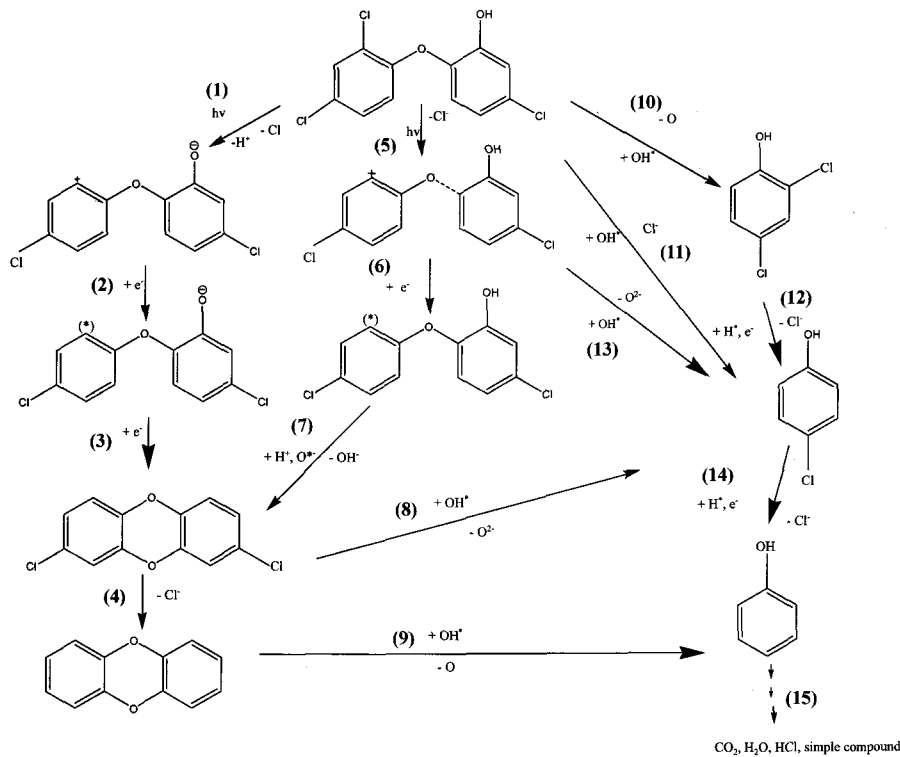


Fig. 10. The possible degradation pathway of TCS by photolysis.

Reaction 10과 Reaction 11에서는 광분해에 의하여 생성된 OH 라디칼과 TCS의 O와 치환반응에 의해 dichloro-*p*-phenol과 chloro-phenol이 생성된다. 생성된 Dichloro-*p*-phenol은 Reaction 12와 같이 염소 이온의 분리에 의해 chlorophenol로 변화한다. 또한 chlorophenol에서 염소 이온의 분리에 의한 phenol의 생성은 reaction 14에 나타내었다. 이 반응은 Di Silva 등에 연구 결과와 일치한다.²¹⁾ 또한 Reaction 8과 Reaction 9에서 나타낸 것과 같이 DCDD와 dibenzo-*p*-dioxin에서도 O와 OH radical의 치환반응에 의해 chloro-phenol과 phenol이 생성되게 된다.

Fig. 10에서 나타낸 것과 같이 DCDD 또는 chlorophenol이 생성되기 위해서는 Reaction 1과 같이 photon의 공격에 의한 TCS와 photon의 직접 반응(direct reaction)에 의하여 이루어진다. 반면 Reaction 10의 TCS 분해는 OH 라디칼의 공격에 의한 간접반응(indirect reaction)이다. 365 nm과 1.37×10^{-4} 와 1.56×10^{-4} einstein L⁻¹min⁻¹의 광세기 조건에서 DCDD와 dibenzo-*p*-dioxin의 생성이 된 것은 Fig. 4와 5에서와 같이, 이 광세기의 범위에서는 quantum yield와 직접 반응인 photon과 TCS와의 반응의 효과가 다른 조건에서 크다는 것을 의미한다.

이러한 중간부산물의 검출은 그러나 DCDD와 dibenzo-*p*-dioxin은 quantum yield와 직접 광분해 효과가 높게 나타난 254 nm와 7.21×10^{-5} 와 1.08×10^{-4} einstein L⁻¹min⁻¹의 광세기 조건에서는 검출되지 않았다. 이 조건의 quantum yield는 365 nm와 1.37×10^{-4} 와 1.56×10^{-4} einstein L⁻¹min⁻¹의 광세기 조건에서 보다 높게 나왔지만 Table 2에서 나타낸 것과 같이 전

체 분해 효과 중 photon과 TCS의 직접 반응에 의한 효과 즉, 직접 반응의 효과는 매우 낮았기 때문이다. 결과적으로 TCS를 광분해시 OH 라디칼의 효과는 UV 파장과 광세기의 감소에 의해 증가되고, OH 라디칼의 증가는 dioxin 계열의 중간 산화물의 생산을 최소화할 수 있을 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 TCS의 광분해(photolysis)시 분해효율을 결정하는 인자들인 파장과 광세기의 영향에 대하여 알아보았으며, 이를 통한 TCS의 광분해 메커니즘을 규명한 연구이다. 실험의 결과 TCS의 반응초기(5분) 분해 경향은 유사일차 속도 반응을 따르고, 그 이후의 속도 상수는 광세기와 파장에 의존하였다. 광세기와 파장에 따른 TCS 분해 중 photon의 직접반응의 경향은 quantum yields의 경향과 일치했다. DCDD와 dibenzo-*p*-dioxin은 365 nm중에서 높은 photon 효과를 보이는 광세기에서 중간 부산물로 검출되었다. 그러나 이들 중간 부산물들은 높은 photon 효과와 quantum yield를 보이는 254 nm의 파장에서는 발견되지 않았다. 메탄올을 용매로 이용한 실험에서는 365에서 254 nm로의 광파장의 변화는 OH 라디칼에 의한 TCS의 분해의 기여도를 증가시켰다.

따라서 DCDD와 dibenzo-*p*-dioxin은 자연광 하에서 TCS의 광반응의 부산물로 생성될 가능성이 매우 높다. 그러므로 TCS를 포함하는 폐수의 경우, 생물학적 처리 등으로 처리 한 후, 방류되기 전에 적절한 파장과 광세기 등의 조건을 이용하여 인공적인 광분해(photolysis) 처리가 필요할 것으로

사료된다. 또한 TCS의 광분해시 OH 라디칼의 기여도를 증가시키는 다른 방법 즉, 화학적 촉매의 이용 등의 방법에 대한 연구가 진행되어야 한다.

참고문헌

- McMurry, L. M., Oethinger, M., and Levy, S. B., *Nature*, **394**, 531~532(1998).
- Sivaraman, S., Zwahlen, J., Bell, A. F., Hedstrom, L., and Tonge, P. J. A., "Structure-Activity Studies of the Inhibition of FabI, the Enoyl Reductase from *Escherichia coli*, by Triclosan: Kinetic Analysis of Mutant FabIs," *Biochemistry*, **42**, 4406~4413(2003).
- Lindstrom, A., Buerge, I. J., Poiger, T., Bergqvist, P. A., Muller, M. D., and Buser, H. R., "Occurrence and Environmental Behavior of the Bactericide Triclosan and Its Methyl Derivative in Surface Waters and in Wastewater," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 2322~2329(2002).
- Morrall, D., McAvoy, D., Schatowitz, B., Inauen, J., Jacob, M., Hauk, A., and Eckhoff, W., "A field study of triclosan loss in river (Cibolo Creek, TX)," *Chemosphere*, **54**, 653~660(2004).
- Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Thurman, E. M., Zaugg, S. D., Barber, L. B., and Buxton, H. T., "Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1202~1211(2002).
- Singer, H., Muller, S., Tixier, C., and Pillonel, L., "Triclosan: Occurrence and Fate of a Widely Used Biocide in the Aquatic Environment: Field Measurements in Wastewater treatment plants, Surface Waters, and Lake Sediments," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 4998~5004(2002).
- Pemberton, R. M. and Hart, J. P., "Electrochemical behaviour of triclosan at a screen-printed carbon electrode and its voltammetric determination in toothpaste and mouthrinse products," *Analytica Chimica Acta*, **390**, 107~115(1999).
- Tixier, C., Singer, H. P., Canonica, S., and Muller, S. R., "Phototransformation of Triclosan in Surface Waters: A Relevant Elimination Process for This Widely Used Biocide-laboratory Studies, Field Measurements, and Modeling," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3482~3489(2002).
- Mezcua, M., Gomez, M. J., Ferrer, I., Aguera, A., Hernando, M. D., and Fernandez-Alba, A. R., "Evidence of 2,7/2,8-dibenzodichloro-p-dioxin as a photodegradation in water and wastewater samples," *Analytica Chimica Acta*, **525**, 241~247(2004).
- Latch, D. E., Packer, J. L., Arnold, W. A., and McNeill, K., "Photochemical conversion of triclosan to 2,8-dichlorodibenzo-p-dioxin in aqueous solution," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **158**, 63~66(2003).
- Feng, J.N.V.K., Aki, S., Chateaneuf, J. E., and Brennecke, J. F., "Abstraction of Hydrogen from Methanol by Hydroxyl Radical in Subcritical and Supercritical water," *J. Phys. Chem. A*, **107**, 11043~11048(2003).
- Ahmed, S., "Photo electrochemical study of ferrioxalate actinometry at a glassy carbon electrode," *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **161**, 151~154(2004).
- Lin, Y. J., Teng, L. S., Lee, A., and Chen, Y. L., "Effect of photosensitizer diethylamine on the photodegradation of polychlorinated biphenyls," *Chemosphere*, **55**, 879~884(2004).
- Wayne, E. C., Wayne, R. P., "Photochemistry," Oxford University Press Inc., New York, 1-38, 58(2002).
- Raja, P., Bozzi, A., Mansilla, H., and Kiwi, J., "Evidence for superoxide radical anion, singlet oxygen and OH-radical intervention during the degradation of the lignin model compound (3-methoxy-4-hydroxy phenylmethylcarbinol)," *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **169**, 269~276(2004).
- Kiwi, J., Lopez, A., and Nadochenko, V., "Mechanism and Kinetics of the OH-Radical Intervention during Fenton Oxidation in the Presence of a Significant Amount of Radical Scavenger (Cl⁻)," *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 2162~2168(2000).
- Li, K., Stefan, M. I., Crittenden, C. J., "UV photolysis of Trichloroethylene: Product Study and Kinetic Modeling," *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 6685~6693(2004).
- Rayne, S., Wan, P., Ikononou, M. G., Konstantinov, A. D., "Photochemical Mass Balance of 2,3,7,8-TeCDD in Aqueous Solution under UV Light Shows Formation of Chlorinated Dihydroxybiphenyls, and Dechlorination Products," *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1995~2002(2002).
- Tratnyet, P. and Holgne, J., "Oxidation of Substituted Phenols In the Environment: A QSAR Analysis of Rate Constants for Reaction with Singlet Oxygen," *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1596~1604(1991).
- Canonica, S., Jans, U., Stemmler, K., and Hoigne, J., "Transformation Kinetics of Phenols in Water: Photosensitization by Dissolved Natural Organic Material and Aromatic Ketones," *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1822~1831(1995).
- Da Silva, J. P., Vieira Ferreira, L. F., Da Silva, A. M., and Oliverira, A. S., "Photochemistry of 4-Chlorophenol on Cellulose and Silica," *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 4798~4803(2003).