

다양한 산화공정을 이용한 수중의 Chloramphenicol, Salicylic Acid 및 Ketoprofen 의약품질 제거 : 산화 동력학 평가

Removal of Chloramphenicol, Salicylic Acid and Ketoprofen using Various Oxidation Processes : Oxidation Kinetic Evaluation

손희종

Hee-Jong Son

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소
Water Quality Institute, Busan Water Authority

(2009년 03월 04일 접수, 2010년 01월 25일 채택)

ABSTRACT : In order to evaluate a removal characteristic of chloramphenicol, salicylic acid and ketoprofen according to dose of oxidants, Cl_2 , O_3 and $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ are used as oxidants in this study. In case of that Cl_2 is used for oxidizing pharmaceuticals, chloramphenicol, salicylic acid and ketoprofen is not removed entirely at Cl_2 dose rang of 0.5~5.0 mg/L for 60 min. However, removal tendency of salicylic acid is so obviously at Cl_2 dose higher than 1.0 mg/L. In addition, as Cl_2 dose and contact time increase, the removal rate of salicylic acid is enhanced. When O_3 is used as oxidant, chloramphenicol and ketoprofen is not eliminated at O_3 dose range of 0.2~2.0 mg/L. On the contrary, 30~70% of salicylic acid is removed at O_3 dose of 1.0~5.0 mg/L. Only 30% removal of salicylic acid is achieved at contact time of 5 min, however, the removal rate is enhanced remarkably at contact time over 10 min. In experiments using $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ as an oxidant, we can find that $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ is much more effective than O_3 only for removal of 3 pharmaceuticals, and the efficiency is raised according to increase of H_2O_2 dose. On reaction rate constant and half-life of 3 pharmaceuticals depending on Cl_2 , O_3 and $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ dose, experiments using $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ show that oxidation of pharmaceuticals is less effective as the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ ratio increases to above approximately 1.0 related to reaction rate constant. An oxidation of salicylic acid by Cl_2 and O_3 particularly has a comparatively high reaction rate constant comparing $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, and thus salicylic acid is easily eliminated in oxidation processes.

Key words : Pharmaceutical, Oxidation Process, Chloramphenicol, Salicylic Acid, Ketoprofen, Reaction Rate Constant (k), Half-Life ($t_{1/2}$)

요약 : 본 연구에서는 다양한 산화공정에서 chloramphenicol, salicylic acid 및 ketoprofen에 대한 제거특성을 평가하였다. 염소 투입농도에 따른 의약품질 3종의 제거특성을 살펴본 결과 chloramphenicol과 ketoprofen은 0.5~5.0 mg/L의 염소 투입농도에서 접촉시간 60분 동안 전혀 제거되지 않았으나 salicylic acid는 1.0 mg/L 이상의 염소 투입농도에서 제거경향이 뚜렷이 나타났으며, 접촉시간 및 염소 투입농도가 증가할수록 제거율은 증가하였다. 오존 투입농도에 따른 의약품질 3종의 제거특성을 살펴본 결과 chloramphenicol과 ketoprofen은 0.2~2.0 mg/L의 오존 투입농도에서는 제거되지 않았으며, salicylic acid는 1.0~5.0 mg/L의 오존 투입농도에서 약 30~70%의 제거율을 보였다. 오존/과산화수소 투입농도별로 접촉시간에 따른 의약품질 3종의 제거특성을 살펴본 결과 오존단독 공정보다는 오존/과산화수소 공정에서의 제거율이 높았다. 염소, 오존 및 오존/과산화수소 투입농도별 의약품질 3종에 대한 산화분해 속도상수와 반감기를 살펴본 결과 염소, 오존 단독 투입에 비해 오존/과산화수소 공정에서의 산화분해 속도상수가 큰 것으로 나타났으며, 과산화수소/오존의 비가 1 이상에서는 산화분해 속도상수의 증가율이 둔화되었다. Salicylic acid의 경우는 염소와 오존처리에 의해서도 비교적 큰 산화분해 속도상수를 나타내어 산화공정에서 쉽게 제거가 가능하였다.

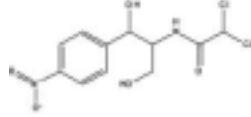
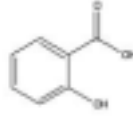
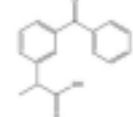
주제어 : 의약품질, 산화공정, 클로람페니콜, 살리실릭엑시드, 케토프로펜, 반응속도상수 (k), 반감기 ($t_{1/2}$)

1. 서론

인간이 제조하여 사용하는 의약품질들은 수십 년 동안 인간, 가축 및 양식어류의 질병 예방과 구제에 이용되어오고 있

다. 하지만 인간의 질병예방과 치료 목적으로 의약품질들의 과다한 남용과 가축, 양식어류의 질병예방, 치료 및 성장촉진 목적으로 사료에 넣어 남용한 결과로 이러한 의약품질들은 가정과 병원을 비롯한 도시하수, 축산폐수 및 다양한 경로를 통

Table 1. Characteristics of chloramphenicol, salicylic acid and ketoprofen

Therapeutic class	Compound	CAS-No.	Structure	Formular	M.W.
Antibiotic	Chloramphenicol	56-75-7		C ₁₁ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O ₅	323.1
Analgesic/antipyretic	Salicylic acid	69-72-7		C ₇ H ₆ O ₃	138.1
Analgesic-anti-inflammatory	Ketoprofen	22071-15-4		C ₁₆ H ₁₄ O ₃	254.3

하여 자연환경으로 유입되어 의약품물질들 자체의 독성뿐만 아니라 인간과 환경을 위협하는 의약품물질들에 강한 내성을 가진 병원균들의 출현에 기여하였다.^{1~7)}

전 세계적으로 동물용 및 인체용 의약품물질의 생산량 및 사용량은 매년 증가하는 추세에 있으며⁸⁾, 국내의 경우도 인체용 의약품물질의 경우 2004년도 의약품 총 생산액은 8조 7천억원으로 전년도 8조원에 비해 9.57% 정도 증가되었으며, 생산된 품목수도 2004년도 15,556개로 전년도 15,302개에 비해 1.7% 정도 증가된 것으로 보고되고 있다.⁹⁾ 또한, 동물용 항생물질의 경우 2004년도 국내에서의 총 사용량이 1368톤 정도로 덴마크의 112톤에 비해 12배에 달한다.⁹⁾ 이렇듯 국내에서의 의약품물질의 남용은 심각한 상태에 도달해 있으며, 남용된 의약품물질들은 축산폐수 및 도시하수 처리장에서 완전히 제거되지 않고 자연 수계로 유입된다.¹⁰⁾ Choi 등¹¹⁾과 Kim 등¹²⁾의 연구에서 국내의 주요 상수원수로 이용되는 주요 강과 호수를 대상으로 한 조사에서 다양한 종류의 의약품물질들이 검출되었으며, 주요 오염원은 하수처리장과 축산폐수 처리장 유출수로 보고하고 있다.

최근에 다양한 의약품물질들에 대해 멤브레인 공정,^{13,14)} 오존이나 염소를 이용한 산화공정^{15,16)} 및 고도산화 공정^{17~22)}을 이용한 수중의 잔류 의약품물질 제거에 관한 연구가 활발히 진행 중이다. 특히, 고도산화 공정은 수중에 잔류하는 각종 PPCPs (pharmaceuticals and personal care products)의 제거에 효과적인 것으로 소개되고 있으며,²³⁾ 그 중에서 O₃/H₂O₂ (peroxone) 공정은 탁월한 산화력과 적용의 간편성으로 인해 최근에 널리 각광받고 있다.²³⁾

본 연구에서는 국내에서 널리 사용되는 의약품물질들 중 동물용 및 인체용 항생제로 사용되는 chloramphenicol과 해열, 진통 및 소염제로 사용되는 salicylic acid 및 소염, 진통 및 관절염 치료제로 사용되는 ketoprofen에 대하여 염소, 오

존 및 오존/과산화수소 공정을 이용하여 각각의 산화제 투입량에 따른 이들의 제거능을 조사하였으며, 동력학적 평가를 통하여 산화분해 속도상수 및 반감기를 구하였다. 따라서 정수장에서 이들 의약품물질 3종의 제어를 위하여 염소, 오존 및 오존/과산화수소 공정을 운전하는데 기초자료를 제공할 것으로 기대가 되며, 각종 의약품물질의 제어를 위한 각종 산화공정의 설계 및 운전 자료로 사용하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

2.1.1. 의약품물질

본 실험에 사용된 의약품물질은 chloramphenicol, salicylic acid 및 ketoprofen이며, sigma-aldrich사(U.S.A.)에서 제조한 순도 99% 이상의 특급물질을 사용하였다. 실험에 사용된 의약품물질 3종에 대한 물성치를 Table 1에 나타내었다.

2.1.2. 시료수 생성

의약품물질 3종의 염소, 오존 및 오존/과산화수소 산화실험에 사용된 시료수는 낙동강 원수를 정수처리하는 300 m³/일 처리규모 파일롯트 플랜트의 급속 모래여과 처리수에 chloramphenicol, salicylic acid 및 ketoprofen을 투입하여 유입되는 각각의 물질 농도가 100 µg/L가 되도록 하였다. 급속 모래여과 처리수를 유입수로 사용한 이유는 수중에 일정 농도의 용존유기탄소가 존재해서 실제 정수장에서의 염소, 오

Table 2. Characteristics of influent waters

	pH	Turbidity	DOC	Alkalinity	Temp
	(-)	(NTU)	(mg/L)	(mg/L CaCO ₃)	(°C)
Sample water	7.2	0.19	1.46	35	21

오존 산화공정과 같이 수중에 투입된 산화제를 소모시키는 역할을 함으로 실제 정수장과 유사한 조건을 만들기 위해서이며, 실험에 사용된 유입수의 특성을 Table 2에 나타내었다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 염소 접촉실험

염소는 염소가스를 증류수에 용해시켜 제조한 액체염소를 실험에 사용하였다. 염소 접촉실험은 깨끗이 세척한 300 mL BOD병을 사용하였다. 각각의 조건마다 300 mL BOD병을 2 개씩 준비하여 염소를 0.5~5.0 mg/L의 농도로 투입하여 염소접촉실험을 하였다. 염소 접촉실험은 60분까지 하였으며,

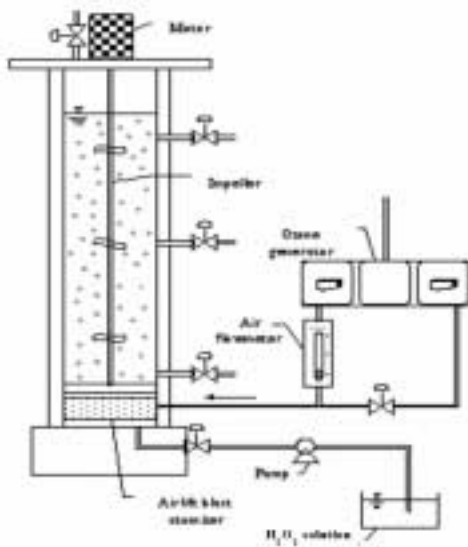


Fig. 1. Schematic diagram of O₃ and O₃/H₂O₂ contactor.

접촉시간별로 500 mL씩 채수하여 Na₂S₂O₃ (Junsei Chemical, Japan)을 사용하여 잔류염소를 고정된 후 분석에 사용하였다.

2.2.2. 오존 및 오존/과산화수소 접촉실험

실험에 사용된 오존 및 오존/과산화수소 접촉조의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 접촉조는 10 L 용량의 아크릴 재질로 시료수를 채운 후 오존과 과산화수소수를 연속적으로 공급하는 semi-batch 식이다. 접촉조는 직경 10 cm, 높이 150 cm이며, 기·액 접촉반응의 효율을 높이기 위해 하부에 원형 diffuser를 설치하여 주입되는 오존을 효과적으로 산기시켰다. 오존 발생장치는 OZAT[®] CFS-1A (Ozonia, Switzerland)를 이용하였으며, 오존 투입농도를 측정하기 위하여 오존 모니터 (PCI Ozone & Control System Inc., U.S.A.)를 설치하였다. 접촉조로 유입되는 가스유량은 1 L/min으로 일정하게 주입하였으며, 과산화수소는 정량펌프를 이용하여 5 mL/min 유속으로 주입되도록 설치하였고, 실험조건에 따라 과산화수소 용액의 농도를 조절하였다.

오존 및 오존/과산화수소 접촉실험은 20분으로 고정하여 실험하였으며, 오존은 0.2~5.0 mg/L 범위로 투입하였고, 0.2~5.0 mg/L의 오존농도는 20분간 투입된 오존농도를 의미한다. 과산화수소는 실험조건에 따라 0.1~5.0 mg/L의 범위로 주입하였다. 시료 채수는 접촉시간별로 1, 2, 5, 10, 15 및 20분에 시료 채수구를 통하여 500 mL를 채수하여 분석하였다. 분석 전에 시료수 중의 잔류오존의 영향을 배제하기 위하여 Na₂S₂O₃(Junsei Chemical, Japan)를 20 mg/L 이하의 농도가 되도록 투입하였으며, 또한 반응하지 않고 잔존하는 과산화수소의 영향을 배제하기 위하여 0.5% catalase

Table 3. Analytical conditions of LC/MSD

Description	Analytical condition				
Mode	API, negative				
Fragment voltage, volts	100				
	A : Water				
	B : 0.3% CH ₃ COOH, 99.7% water, 10 mM tributylamine (pH 3.76)				
	C : 50% Acetonitrile, 50% MeOH, 10 mM tributylamine (pH 10.34)				
	D : MeOH (pH 7.0)				
	Time	A	B	C	D
	0	0	100	0	0
	10	0	50	50	0
	12	0	50	50	0
Gradient program	15	0	30	70	0
	19	0	0	100	0
	22	0	0	100	0
	22.1	0	0	0	100
	35	100	0	0	0
Flow (mL/minute)	0.3				

(79% protein, Sigma-Aldrich, U.S.A.)를 시료 1 L에 0.5 mL를 주입하여 과산화수소의 활성을 방지하였다.²⁴⁾

2.2.3. 의약품질 고체상 추출 및 LC/MSD 분석

시료수는 500 mL를 채수하여 입자성 물질의 제거를 위하여 0.2 μ m 멤브레인 필터(Millipore, U.S.A.)로 여과한 후 5% Na₂EDTA를 4 mL 첨가하였다.²⁵⁾ Na₂EDTA 첨가 후 40% 황산을 사용하여 시료수의 pH를 3 이하로 조절한 후 고체상 추출장치(Autotrace SPE Workstation, Tekmar, U.S.A.)를 사용하여 고체상 추출(solid phase extraction, SPE)을 하였다.²⁵⁾

고체상 추출은 Oasis HLB extraction 카트리지(Waters, U.S.A.)를 사용하였으며, SPE 카트리지의 conditioning을 위해 메탄올 10 mL와 0.5 N HCl 10 mL를 통과시킨 후 3차 증류수 10 mL로 세척하였다. 시료수의 고체상 추출은 시료수 500 mL를 10 mL/min의 유량으로 loading하여 SPE 카트리지에 의약품질 3종을 흡착시켰으며, 0.1% formic acid/MeOH 혼합액 20 mL로 SPE 카트리지에 흡착된 sulfonamide계 항생물질을 용출시켜 질소농축기 (Turbo Vap LV, Zyma가, U.S.A.)를 이용하여 1 mL로 농축하여 LC/MSD(Liquid Chromatography/Mass Selective Detector)로 분석하였다.

LC/MSD는 Agilent 1100 SL (Agilent, U.S.A.) 모델이며, 의약품질 분리를 위하여 컬럼 충전물의 pore size 3 μ m, 내경 및 길이가 2.1 mm \times 50 mm인 Atlantis dC18 column (Waters, U.S.A.)을 사용하였다. 그 외의 LC/MSD 분석조건을 Table 3에 나타내었다. 의약품질 3종의 calibration 및 정량은 각각의 물질이 가지는 고유한 fragmented molecular ion [M+H]⁻만을 추출해 내는 EIC (extracted ion chromatogram) 모드로 정량하였으며, 각각의 fragmented molecular ion은 chloramphenicol, salicylic acid 및 ketoprofen 순으로 321, 137, 253이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 염소 투입농도별 접촉시간에 따른 의약품질 제거 특성

실험에 사용된 의약품질 3종인 chloramphenicol, salicylic acid 및 ketoprofen에 대해 염소 투입농도별로 접촉시간에 따른 제거특성을 평가한 것을 Fig. 2에 나타내었다. 의약품질 3종중 chloramphenicol, ketoprofen은 0.5~5.0

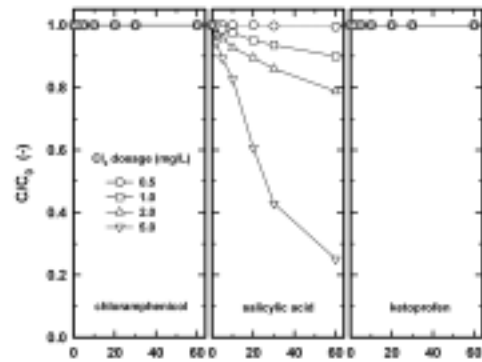


Fig. 2. Residual ratios of chloramphenicol, salicylic acid and ketoprofen by chlorine oxidation.

mg/L의 염소 투입농도에서 접촉시간 60분 동안 염소에 의해 산화·제거되지 않고 제거율이 0%로 나타났다. 그러나 salicylic acid는 0.5 mg/L의 투입농도를 제외하고 염소 투입농도별로 접촉시간에 따라 제거경향이 뚜렷이 나타나고 있으며, 염소 1 mg/L 투입시 접촉시간 10분, 30분 및 60분에서 제거율이 3%, 6% 및 10%로 나타났으며, 2 mg/L와 5 mg/L 투입시에는 접촉시간 10분, 30분 및 60분에서 제거율이 각각 7%, 14%, 21% 및 17%, 57%, 75%로 나타나 초기농도가 100 μ g/L 부근일 경우 5 mg/L의 염소처리로 접촉시간 60분 동안 최대 75%까지 제거가 가능한 것으로 나타났다.

3.2. 오존 투입농도별 접촉시간에 따른 의약품질 제거 특성

의약품질 3종에 대해 오존 투입농도별로 접촉시간에 따른 제거특성을 평가한 것을 Fig. 3에 나타내었다. Chloramphenicol은 0.2~2.0 mg/L의 오존 투입농도에서 접촉시간 20분 동안 제거율이 0%를 나타내었으며, 5 mg/L의 오존 투입농도에서는 접촉시간 5분, 10분 및 20분에 제거율이 각각 4%, 11% 및 16%로 나타났다. Salicylic acid는 0.2와 0.5 mg/L의 오존 투입농도에서는 오존 접촉시간 20분 동안 최대 2%와 5%의 제거율을 나타내었고, 1.0, 2.0 및 5.0 mg/L의 오존 투입농도에서는 접촉시간 5분에 각각 28%, 46% 및 71%의 제거율을 보였으며, 접촉시간 10분과 20분에는 각각 36%, 70%, 87% 및 56%, 93%, 100%의 제거율을 나타내었다. Ketoprofen은 0.2~1.0 mg/L의 오존 투입농도에서는 salicylic acid와 마찬가지로 접촉시간 20분 동안 제거율이 0%로 나타났고, 오존 투입농도 2.0 과 5.0 mg/L의 오존치리에 의해서는 접촉시간 5분, 10분 및 20분에서 각각 4%, 5%, 7% 및 15%, 26%, 37%의 제거율을 나타내었다. 오존치리에 의해 chloramphenicol과 ketoprofen 같은 난분해성 의약

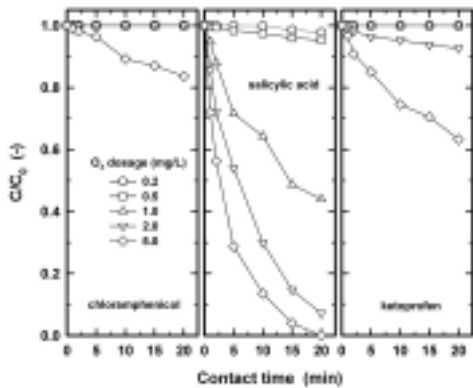


Fig. 3. Residual ratios of chloramphenicol, salicylic acid and ketoprofen by ozone oxidation.

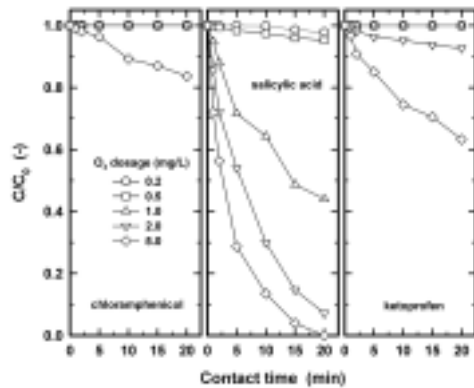


Fig. 4. Residual ratios of chloramphenicol, salicylic acid and ketoprofen by O₃/H₂O₂.

물질들을 산화·제거하기 위해서는 비교적 고농도의 오존처리가 필요한 것으로 조사되었다.

Nakada 등의 연구²⁶⁾에서 salicylic acid와 같이 페놀 형태의 구조를 가진 의약품질들 (triclosan, thymol)은 오존처리에 의해 78~99%의 비교적 높은 제거율을 나타내었다고 보고하였다. 이것은 벤젠고리에 있는 OH기가 전자 주개 (electron donor)로 작용하여 방향족 고리를 활성화시켜 오존에 의해 쉽게 산화될 수 있도록 하기 때문 Hoigné와 Bader는 보고하였다.²⁷⁾

3.3. 오존/과산화수소 투입농도별 접촉시간에 따른 의약품질 제거 특성

의약품질 3종에 대해 오존/과산화수소 투입농도별로 접촉시간에 따른 제거특성을 평가한 것을 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 과산화수소 투입농도를 0.5 mg/L, 오존 투입농도를 0~1.0 mg/L 범위로 하여 오존/과산화수소 공정에서의 chloramphenicol, salicylic acid 및 ketoprofen에 대한 산화효율을 평가한 Fig. 4를 보면 chloramphenicol과 ketoprofen은 오존과 과산화수소 투입농도가 각각 0.5 mg/L일 경우 접촉시간 20분에서의 제거율이 11% 및 13%로 나타나 과산화수소 투입 없이 오존만 0.5 mg/L의 농도로 투입한 경우에 chloramphenicol과 ketoprofen 제거율이 각각 0%인 것과 비교해서는 산화효율은 많이 향상되었다. 또한, 과산화수소 농도를 0.5 mg/L에서 1.0 mg/L로 증가시킨 경우에 chloramphenicol과 ketoprofen에 대한 산화효율이 12%와 15%로 나타나 과산화수소를 0.5 mg/L 투입한 경우보다 산화·제거효율이 각각 1%와 2% 증가하는 것으로 나타났다.

또한, 과산화수소를 2.0 mg/L, 오존을 2.0과 5.0 mg/L로 투입하여 오존/과산화수소 공정에서의 chloramphenicol과

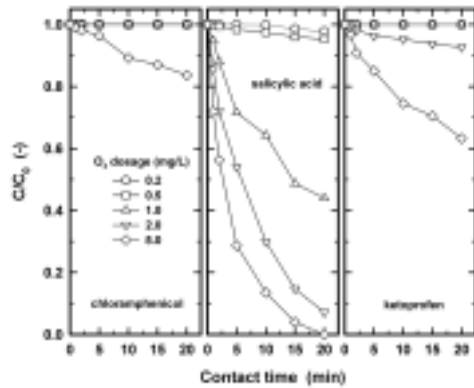


Fig. 5. Residual ratios of chloramphenicol, salicylic acid and ketoprofen by O₃/H₂O₂.

ketoprofen에 대한 산화효율을 평가한 Fig. 5를 보면 오존과 과산화수소를 각각 2 mg/L로 투입한 경우 접촉시간 5분, 10분 및 20분에서 chloramphenicol과 ketoprofen에 대한 제거율이 15%, 22%, 30% 및 25%, 31%, 40%로 나타났다. 과산화수소 투입 없이 오존만 2.0 mg/L로 투입한 경우는 chloramphenicol의 경우는 접촉시간 20분까지 제거율이 0%, ketoprofen의 경우는 접촉시간 20분까지 7%의 제거율을 나타내어 과산화수소 첨가유무에 따른 산화효율에 많은 차이를 보이는 것으로 나타났다.

또한, Fig. 4와 Fig. 5에 나타난 오존/과산화수소 공정에서의 salicylic acid의 산화·제거특성을 살펴보면 Fig. 4에 나타난 오존 0.5 mg/L와 과산화수소 0~1.0 mg/L로 투입한 경우, 오존만 투입한 경우보다 과산화수소를 0.1과 0.5 mg/L의 농도로 오존과 함께 투입한 경우에 접촉시간 5분, 10분 및 20분에서 제거효율이 각각 10%, 21%, 53% 및 58%, 67%, 92% 정도 상승하였다. 이는 Fig. 5에 나타난 2.0 mg/L의 오존을 투입하고 과산화수소를 함께 투입한 경우에도 유사한 결과를 나타내었다.

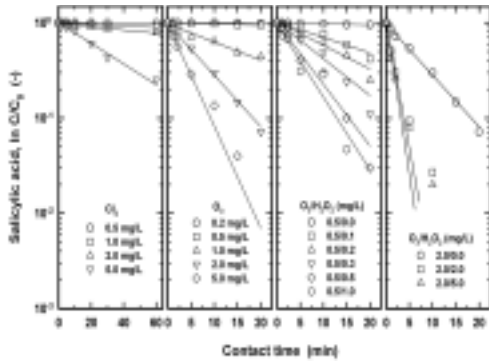


Fig. 6. Pseudo-first-order reaction plot of salicylic acid for various oxidation process.

Table 5. Pseudo-first-order reaction rate constants, half-lives for chloramphenicol, salicylic acid and ketoprofen degradation for various oxidation process

(a) chloramphenicol		
Oxidant dosag (mg/L)	Reaction rate constant, <i>k</i> (min ⁻¹)	Half-life, <i>t</i> _{1/2} (min)
O ₃ 5.0	0.0093	74.5
O ₃ 0.5+H ₂ O ₂ 0.2	0.0009	770.0
O ₃ 0.5+H ₂ O ₂ 0.5	0.0059	117.5
O ₃ 0.5+H ₂ O ₂ 1.0	0.0066	105.0
O ₃ 2.0+H ₂ O ₂ 2.0	0.0175	39.6
O ₃ 2.0+H ₂ O ₂ 5.0	0.0240	28.9
(b) salicylic acid		
Oxidant dosage (mg/L)	Reaction rate constant, <i>k</i> (min ⁻¹)	Half-life, <i>t</i> _{1/2} (min)
Cl ₂ 0.5	0.0001	6930.0
Cl ₂ 1.0	0.0018	385.0
Cl ₂ 2.0	0.0039	177.7
Cl ₂ 5.0	0.0250	27.7
O ₃ 0.2	0.0011	630.0
O ₃ 0.5	0.0024	288.8
O ₃ 1.0	0.0438	15.8
O ₃ 2.0	0.1243	5.6
O ₃ 5.0	0.2463	2.8
O ₃ 0.5+H ₂ O ₂ 0.1	0.0372	18.6
O ₃ 0.5+H ₂ O ₂ 0.2	0.0573	12.1
O ₃ 0.5+H ₂ O ₂ 0.5	0.1483	4.7
O ₃ 0.5+H ₂ O ₂ 1.0	0.1753	4.0
O ₃ 2.0+H ₂ O ₂ 2.0	0.6153	1.1
O ₃ 2.0+H ₂ O ₂ 5.0	0.7279	1.0
(c) ketoprofen		
Oxidant dosage (mg/L)	Reaction rate constant, <i>k</i> (min ⁻¹)	Half-life, <i>t</i> _{1/2} (min)
O ₃ 2.0	0.0036	192.5
O ₃ 5.0	0.0229	30.3
O ₃ 0.5+H ₂ O ₂ 0.5	0.0071	97.6
O ₃ 0.5+H ₂ O ₂ 1.0	0.0075	92.4
O ₃ 2.0+H ₂ O ₂ 2.0	0.0241	28.8
O ₃ 2.0+H ₂ O ₂ 5.0	0.0310	22.4

3.4. 의약품질 3종의 산화 동력학 평가

손 등의 연구²⁸⁾에 의하면 Fig. 6과 같이 속도 모델식에서 ln(C/C₀) vs. time이 직선식으로 나타날 경우 pseudo-first order rate로 표현 가능하다고 보고하였다. 따라서 Fig. 2 ~Fig. 5에서 도출된 각각의 산화공정에서 산화제 투입농도별 chloramphenicol, salicylic acid 및 ketoprofen에 대한 산화 제거율을 이용하여 각각의 조건에서의 산화분해 속도상수 (reaction rate constant, *k*)를 식 (1)로 구하였다.

$$C/C_0 = \exp(-k \cdot t) \quad (1)$$

여기서 절편값은 C(반응시간 후 농도)와 C₀(초기농도)가 같을 때(C=C₀)의 값이므로 1이며, *k*는 산화분해 속도상수, *t*는 반응시간(min)이다. 식 (1)을 이용하여 여러 실험조건에서 도출된 결과를 회귀분석하여 생물분해 속도상수 *k*를 구하였다. 또한, chloramphenicol, salicylic acid 및 ketoprofen의 50% 제거시점인 반감기(half-life, *t*_{1/2})를 식 (2)로 구하였으며, Table 4에 각각의 산화공정에서의 운전 조건별 산화분해 속도상수(*k*)와 반감기(*t*_{1/2})를 나타내었다.

$$t_{1/2} = 0.693 / k \quad (2)$$

염소, 오존 및 오존/과산화수소 투입농도별 chloramphenicol, salicylic acid 및 ketoprofen에 대한 산화분해 속도상수와 반감기를 나타낸 Table 5a~c를 보면 chloramphenicol은 염소를 5.0 mg/L의 농도로 투입하여 60분간 처리하여도 전혀 제거가 되지 않아 산화분해 속도상수는 0으로 나타나 Table 5에 표기하지 않았으며, 오존처리 경우 5.0 mg/L의 오존 투입농도에서 산화분해 속도상수 0.0093 min⁻¹, 반감기 74.5분으로 나타났고 그 이하의 농도에서는 제거되지 않았다. 또한, 오존/과산화수소 공정에서는 오존농도를 0.5~2.0 mg/L, 과산화수소 투입농도를 0.2~5.0 mg/L로 변화시켜 chloramphenicol의 산화분해 속도상수 및 반감기를 조사한 결과 0.0009~0.0240 min⁻¹, 770~28.9분으로 나타났으며, 오존과 과산화수소의 투입농도가 증가함에 따라 산화분해 속도상수가 증가하였으나 오존/과산화수소의 투입비가 1 이상에서는 산화분해 속도상수의 증가율이 급격히 둔화되었다. Salicylic acid와 ketoprofen에서도 이와 유사한 경향을 나타내었으며, 특히 salicylic acid의 경우는 염소와 오존처리에 의해서도 비교적 큰 산화분해 속도상수를 나타내어 산화공정에서 쉽게 제거가 가능한 것으로 조사되었다.

4. 결론

염소, 오존 및 오존/과산화수소를 이용한 산화공정에서 각각의 산화제 투입농도별 접촉시간에 따른 chloramphenicol, salicylic acid 및 ketoprofen의 산화분해 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 염소 투입농도에 따른 chloramphenicol, salicylic acid 및 ketoprofen의 제거 특성을 살펴본 결과 chloramphenicol과 ketoprofen은 0.5~5.0 mg/L의 염소 투입농도에서 접촉시간 60분 동안 전혀 제거되지 않았으나 salicylic acid는 1.0 mg/L의 이상의 염소 투입농도에서 제거경향이 뚜렷이 나타나고 있으며, 접촉시간 및 염소 투입농도가 증가할수록 제거율은 증가하였다.
2. 오존 투입농도에 따른 chloramphenicol, salicylic acid 및 ketoprofen의 제거 특성을 살펴본 결과 chloramphenicol과 ketoprofen은 0.2~2.0 mg/L의 오존 투입농도에서는 제거되지 않았으며, salicylic acid는 1.0, 2.0 및 5.0 mg/L의 오존 투입농도에서 약 30~70%의 제거율을 보였고, 접촉시간에 따른 영향을 살펴보면 접촉시간 5분에서 30%의 제거율을 보였으나, 접촉시간 10분 이상에서 높은 제거율을 나타내었다.
3. 오존/과산화수소 투입농도별로 접촉시간에 따른 chloramphenicol, salicylic acid 및 ketoprofen의 제거 특성을 살펴본 결과 오존단독투입보다는 과산화수소 투입에 따라 제거율이 증가하였다.
4. 염소, 오존 및 오존/과산화수소 투입농도별 chloramphenicol, salicylic acid 및 ketoprofen에 대한 산화분해 속도상수와 반감기를 살펴본 결과 염소, 오존 단독 투입에 비하여 과산화수소를 투입할 경우 투입비가 1 이상에서는 산화분해 속도상수의 증가율이 급격히 둔화되었다. 특히 salicylic acid의 경우는 염소와 오존처리에 의해서도 비교적 큰 산화분해 속도상수를 나타내어 산화공정에서 쉽게 제거가 가능하였다.

KSEE

참고문헌

1. Daughton, C. G. and Ternes, T. A., "Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?," *Environ. Health Perspect.*, **107**, 907~942(1999).
2. Halling-Sorensen, B., Nielson, S. N., Lanzky, P. E. and Ingerslev, L. F., "Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-a review" *Chemosphere*, **36**(2), 357~393(1998).
3. Hileman, B., "Troubled waters: EPA, USGS try to quantify prevalence, risks of compounds from drugs, personal care products," *Chem. Eng. News*, **79**, 31~33(2001).
4. Heberer, T., "Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data," *Toxicol. Lett.*, **131**, 5~17(2002).
5. Boxall, A. B. A., Kolpin, D., Halling-Sorensen, B. and Tolls, J., "Are veterinary medicines causing environmental risks," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 286~294(2003).
6. Wollenberger, L., Halling-Sorensen, B. and Kusk, K. O., "Acute and chronic toxicity of veterinary antibiotics to *Daphnia magna*," *Chemosphere*, **40**(7), 723~730(2000).
7. Chee-Sanford, J. C., Aminov, R. I., Krapac, I. J., Garrigues-Jeanjean, N. and Mackie, R. I., "Occurrence and diversity of tetracycline resistance genes in lagoons and groundwater underlying two swine production facilities," *Appl. Environ. Microbiol.*, **67**, 1494~1502(2001).
8. Kümmerer, K., "Significance of antibiotics in the environment," *Jour. Antimicrobial Chemotherapy*, **52**, 5~7(2003).
9. 국립환경과학원, 환경 중 의약품질 분석방법 연구 및 노출실태조사, (2006).
10. Stumpf, M., Ternes, T. A., Wilken, R. D., Rodrigues, S. V. and Baumann, W., "Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil," *Sci. Total Environ.*, **225**, 135~141(1999).
11. Choi, K. J., Kim, S. G., Kim, C. W. and Kim, S. H., "Determination of antibiotic compounds in water by on-line," *Chemosphere*, **66**, 977~984(2007).
12. Kim, S. D., Cho, J., Kim, I. S., Vanderford, B. and Snyder, S., "Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters," *Water Res.*, **41**, 1013~1021(2007).
13. Snyder, S., Adham, S., Redding, A., Cannon, F., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E. and Yoon, Y., "Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals," *Desalination*, **202**, 156~181(2007).
14. Kimura, K., Hara, H. and Watanabe, Y., "Removal of pharmaceutical compounds by submerged membrane bioreactors (MBRs)," *Desalination*, **178**, 135~140(2005).

15. Li, K., Yediler, A., Yang, M., Schulte-Hostede, S. and Wong, M. H., "Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products," *Chemosphere*, **72**, 473~478(2008).
16. Huber, M. M., Korhonen, S., Ternes, T. A. and von Gunten, U., "Oxidation of pharmaceuticals during water treatment with chlorine dioxide," *Water Res.*, **39**(15), 3607~3617(2005).
17. Choi, K. J., Kim, S. G., Son, H. J., Roh, J. S., Yoo, P. J. and Kim, S. H., "Comparison of oxidation methods and GAC adsorption in antibiotics removal," Proceedings of 4th IWA Conference on Oxidation Technologies for Water & Wastewater Treatment, Goslar, Germany, (2006).
18. Pereira, V. J., Linden, K. G. and Weinberg, H. S., "Evaluation of UV irradiation for photolytic and oxidative degradation of pharmaceutical compounds in water," *Water Res.*, **41**, 4413~4423(2007).
19. Chatzitakis, A., Berberidou, C., Paspaltsis, I., Kyriakou, G., Sklaviadis, T. and Poullos, I., "Photocatalytic degradation and drug activity reduction of chloramphenicol," *Water Res.*, **42**, 386~394(2008).
20. Guinea, E., Arias, C., Cabot, P. L., Garrido, J. A., Rodriguez, R. M., Centellas, F. and Brillas, E., "Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide," *Water Res.*, **42**, 499~511(2008).
21. Esplugas, S., Bila, D. M., Krause, L. G. and Dezotti, M., "Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents," *J. Hazard. Mater.*, **149**, 631~642(2007).
22. Yurdakal, S., Loddo, V., Augugliaro, V., Berber, H., Palmisano, G. and Palmisano, L., "Photodegradation of pharmaceutical drugs in aqueous TiO₂ suspensions: mechanism and kinetics," *Catalysis Today*, **129**, 9~15(2007).
23. Gómez, M. J., Martínez Bueno, M. J., Agüera, A., Hernando, M. D., Fernández-Alba, A. R. and Mezcua, M., "Evaluation of ozone-based treatment processes for wastewater containing microcontaminants using LC-QTRAP-MS and LC-TOF/MS," *Water Sci. Technol.*, **57**(1), 41~48(2008).
24. Suh, J. H. and Mohseni, M., "A study on the relationship between biodegradability enhancement and oxidation of 1,4-dioxane using ozone and hydrogen peroxide," *Water Res.*, **38**, 2596~2604(2004).
25. Yang, S. H. and Carlson, K., "Evolution of antibiotic occurrence in a river through pristine, urban and agricultural landscapes", *Water Res.*, **37**, 4645~4656(2003).
26. Nakada, N., Shinohara, H., Murata, A., Kiri, K., Managaki, S., Sato, N. and Takada, H., "of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant," *Water Res.*, **41**, 4373~4382(2007).
27. Hoigné, J. and Bader, H., "Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-II," *Water Res.*, **17**(2), 185~194(1983).
28. 손희중, 류동춘, 김영웅, "회전 드럼형 광촉매 산화장치를 이용한 비스페놀-A 제거," *한국화학공학회지*, **39**(4), 493~500 (2001).