

촉매습식과산화(CWPO)를 이용한 설파메톡사졸의 분해

김동선, 이동근*, 김진솔

경상대학교 화학공학과
52828 경남 진주시 진주대로 501

(2018년 7월 18일 접수; 2018년 8월 6일 수정본 접수; 2018년 8월 6일 채택)

Decomposition of Sulfamethoxazole by Catalytic Wet Peroxide Oxidation

Dul Sun Kim, Dong-Keun Lee*, and Jin Sol Kim

Department of Chemical Engineering, Gyeongsang National University
501 Jinju Daero, Jinju City, Gyeongnam 52828, Korea

(Received for review July 18, 2018; Revision received August 6, 2018; Accepted August 6, 2018)

요 약

설파메톡사졸(sulfamethoxazole, SMX)은 박테리아 치료를 위해 사람과 동물에게 널리 사용되어 온 설파아미드계열의 합성 항생제이다. 이들 대부분은 난분해성 물질로서 분해되지 않고 환경생태계에 노출되어 심각한 환경문제를 일으키게 된다. 본 연구에서는 난분해성 SMX를 분해하기 위하여 Cu/Al₂O₃ 촉매를 이용한 촉매습식과산화(catalytic wet peroxide oxidation, CWPO) 공정을 수행하였고, SMX를 완전히 분해하기 위한 최적의 온도, 촉매 주입량, 과산화수소(H₂O₂)의 농도 등을 조사하였다. 1기압, 40 °C에서 H₂O₂ 0.79 mM과 6 g의 10 wt% Cu/Al₂O₃ 촉매를 사용하여 20분 이내에 SMX가 완전히 분해되는 것으로 관찰되었다. 그러나 SMX는 완전히 무기화 되지 못하고, 중간생성물인 hydrolylated-SMX, sulfanilic acid, 4-aminobenzenesulfonic acid, nitrobenzene을 거쳐 유기산으로 분해된 후 최종적으로 무기화 되었다. 이들 중간생성물의 거동을 파악하여 SMX의 분해 반응경로를 예측하였고 불균일 촉매의 내구성을 알아보기 위하여 10 wt% Cu/Al₂O₃ 촉매를 연속적으로 재사용 하여 SMX 분해율을 조사하였다. SMX의 분해율은 촉매를 5회 이상 재 사용하였을 때 다소 낮아졌지만 촉매의 활성도는 전반적으로 매우 안정적이었다.

주제어 : 촉매습식과산화(CWPO), 10 wt% Cu/Al₂O₃, 설파메톡사졸, 중간생성물

Abstract : Sulfamethoxazole (SMX) is sulfaamide-based synthetic antibiotics, which are widely prescribed pharmaceutical compound to treat bacterial infections in both human and animals. Most of them are not completely decomposed as refractory substances. The environmental impact of pharmaceuticals as emerging contaminants has generated severe concerns. In this study, catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of SMX was carried out with Cu/Al₂O₃ catalyst and investigated the optimum reaction conditions of temperature, dosage of catalyst and concentration of H₂O₂ to completely decompose the SMX. It was observed that SMX was completely decomposed within 20 min using 0.79 mM H₂O₂ and 6 g Cu/Al₂O₃ catalyst at 1 atm and 40 °C, but SMX was not fully mineralized and converted to intermediates as hydrolylated-SMX, sulfanilic acid, 4-aminobenzenesulfonic acid and nitrobenzene. After that these are completely mineralized through organic acid. We proposed the decomposition reaction path ways of SMX by analyzing the behavior of these intermediates. To investigate the durability of heterogeneous catalyst, decomposition of SMX was observed by continuously recycling catalysts. When the heterogeneous catalyst of 10 wt% Cu/Al₂O₃ was continuously reused 5 times, decomposition of SMX was a little lowered, but the activity of catalyst was overall very stable.

Keywords : Catalytic wet peroxide oxidation, 10 wt% Cu/Al₂O₃, Sulfamethoxazole, Intermediates

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: d-kelee@gnu.ac.kr; Tel: +82-55-772-1782; Fax: +82-55-772-1789

doi: 10.7464/ksct.2018.24.4.293 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

우리가 일반적으로 알고 있는 의약품은 인간과 동물의 질병 치료에 쓰이며, 농산물 생산, 축산, 수산물 양식 등 광범위하게 사용되고 있다. 하지만 이러한 의약품질이 최근에 하천이나 하수처리장 방류수에서 검출이 되면서 사회적 이슈가 되고 있고, 수중으로 항생제 배출로 인한 슈퍼박테리아 증식, 환경호르몬에 의한 수중생물의 중성화 같은 환경생태오염에 대한 문제가 제기되고 있다[1]. 의약품질은 다양한 경로를 통해 수질환경으로 유입된다. 우리가 복용하거나 축산농가에서 동물의 성장촉진 및 감염성 질병의 치료를 위해 사용한 의약품질은 대사과정에서 완전히 흡수 혹은 분해되지 않은 상태로 정화조로 배출된다. 이러한 오·폐수는 일반적인 생물학적 처리과정을 거쳐 환경으로 배출되지만 미량의 의약품질에 대한 처리효율은 높지 않은 것으로 조사되었다[2,3]. 이러한 의약품질 중에서 sulfonamide계 항생제의 경우 생분해성이 매우 낮기 때문에 오랜 시간 동안 수계에 잔류되어 존재하고 다양한 미생물의 유기체에도 쉽게 축적된다. Sulfonamide계 항생제 중 SMX는 지난 수년 동안 사람과 동물에게 모두 사용되는 항생제이며 요로감염, 기관지염, 전립선염과 같은 박테리아 감염에 사용되고 리스테리아균 및 대장균과 같은 그람음성 및 양성균에 모두 효과적인 항생제이며, 동물의 성장촉진 등 사용량이 많은 항생제 중 하나이다[4,5]. SMX는 난분해성 물질로 알려져 있으며, 항균성이라는 물질 특성상 생물학적 처리에는 한계가 있어 최근에는 다양한 고도산화공정(advanced oxidation processes, AOPs)에 대한 연구가 진행되고 있다[6-8].

AOPs 공정 중의 하나인 촉매습식과산화공정(CWPO)은 산화제로 산소 대신에 과산화수소를 사용하는 액상촉매산화공정이다. 촉매습식과산화공정은 과산화수소의 산화능력이 분자산소보다 더 강하기 때문에 촉매습식산화공정(catalytic wet air oxidation, CWAO) 보다 더욱 효과적인 산화공정이 될 수 있다. 더구나 과산화수소를 산화제로 사용함으로써 저온, 저압에서 분해반응이 일어나기 때문에 에너지를 대량 소비하지 않고도 상당량의 오염물질을 처리할 수 있다. 촉매습식과산화의 경우 촉매는 주로 Cu, Fe 등의 금속촉매가 가장 많이 이용되고 있으며, 균일계 촉매를 사용하게 되면 회수공정을 추가적으로 설치해야 하기 때문에 대부분의 연구가 불균일계 촉매의 형태로 적용되고 있다[9].

본 연구에서는 항생제 중 하나인 난분해성 SMX의 제거를 위하여 불균일 촉매인 10 wt% Cu/Al₂O₃를 이용한 촉매습식과산화공정을 수행하여 SMX가 완전히 분해되는 최적의 온도, 촉매주입량, 과산화수소의 농도를 조사하였고, 분해과정에서 생성되는 반응중간생성물질의 거동을 파악하여, 이들을 바탕으로 한 SMX의 분해반응경로를 예측하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험재료 및 촉매제조

실험에 사용된 SMX는 순도 98%의 Tokyo chemical industry

사의 제품을 사용하였고, 10 wt% Cu/Al₂O₃ 촉매의 전구체는 Cu(NO₃)₂·3H₂O (Showa chemical사) 지지체는 γ-Al₂O₃ (Alfa Aesar사, 99.97%)를 사용하였다. 산화제로 사용된 과산화수소는 Duksan pure chemical사의 제품을 사용하였다.

10 wt% Cu/Al₂O₃ 촉매는 Cu(NO₃)₂·3H₂O 전구체와 γ-Al₂O₃ 지지체를 사용하여 함침법(Incipient Wetness Method)으로 제조하였다. 먼저 Cu(NO₃)₂·3H₂O 수용액을 γ-Al₂O₃의 pore volume 0.72 cm³ g⁻¹을 고려하여 구리의 loading 양이 10 wt%가 되게 Cu(NO₃)₂·3H₂O 수용액을 만든 후 γ-Al₂O₃에 방울방울 주입하면서 교반하였다. γ-Al₂O₃의 기공과 표면에 촉매성분이 모두 함침되면 100 °C에서 24시간 진공 건조시켰다. 이 과정을 3번 반복하여 γ-Al₂O₃에 구리촉매가 잘 담지 되도록 한 후 전기로에서 550 °C, 4시간 동안 소성시켜 10 wt%의 Cu/Al₂O₃ 촉매를 제조하였다.

2.2. 실험방법

실험에 사용된 SMX는 초순수 증류수를 사용하여 100 mg L⁻¹의 표준시료 500 mL를 제조하여 사용하였다. 반응 조건은 온도를 20, 40, 80 °C로 변화시켰으며, 촉매인 10 wt% Cu/Al₂O₃의 양은 2, 4, 6 g으로, 과산화수소의 농도는 반응물인 SMX (0.197 mM)에 대한 과산화수소의 몰비를 1:1, 1:2, 1:4로 변화시켜 실험하였다.

먼저 과산화수소 주입량의 영향을 알아보기 위하여 촉매인 10 wt% Cu/Al₂O₃를 2 g으로 고정하고 과산화수소를 0.197, 0.395, 0.790 mM의 농도로 변화시키면서 SMX의 처리효율을 관찰하였다. 그리고 촉매 주입량의 영향에 대한 조사를 위해 과산화수소 농도를 0.197 mM로 고정된 후 촉매의 양을 2, 4, 6 g으로 변화시켜 실험하였다.

2.3. 시료분석

일정간격으로 채취한 SMX 시료의 농도분석은 고성능액체 크로마토그래피(High Performance Liquid Chromatography, YL9100 HPLC)로 분석하였다. 분석조건은 역상컬럼(Gemini[®] 5 μm C18 110 Å 150 × 4.6 mm)을 사용하였고, 용리액은 5% Acetonitrile과 95% Acetonitrile을 사용하였고, 0.6 mL min⁻¹의 유량을 유지하였으며, 최종 254 nm의 UV-vis 검출기로 검출하였다. 촉매의 특성분석은 BET (ASAP-2020M, Micromeritics)와 FE-SEM (JSM-7610F, JEOL)을 사용하여 촉매의 비표면적과 표면형상을 관찰하였다. SMX의 중간분해물질 분석은 LC-ESI/MS (SCIEX Qtrap 3200)을 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매습식과산화를 이용한 SMX의 분해

10 wt% Cu/Al₂O₃ 촉매와 과산화수소가 SMX의 분해에 미치는 영향을 알아보기 위하여 1기압, 40 °C의 조건에서 100 mg L⁻¹의 SMX 수용액 500 mL를 제조한 후 촉매와 과산화수소를 각각 단독으로 사용하여 반응 시켰을 때와 혼합하여 반응시켰을 때의 SMX 분해 효율을 알아보았다. Figure 1에서와

같이 촉매만 주입하거나 과산화수소만 주입한 경우 SMX의 분해는 거의 일어나지 않았다. 그러나 10 wt% Cu/Al₂O₃ 촉매 2 g과 과산화수소 0.197 mM을 혼합하여 주입한 경우 반응시간 30분에 약 70%의 SMX가 분해되었다. 이것은 과산화수소가 산화력이 강력한 히드록시 라디칼(HO·)로 분해 되는데 Cu/Al₂O₃ 촉매가 촉진제 역할을 하였기 때문이다. 따라서 과산화수소와 Cu/Al₂O₃ 촉매는 서로 상호작용하여 SMX의 분해효율을 상승시킨다는 것을 알 수 있었다.

Figure 2는 과산화수소의 농도에 따른 SMX 분해율을 알아보기 위하여 1기압, 20 °C의 조건에서 10 wt% Cu/Al₂O₃ 촉매를 2 g으로 고정시킨 후 과산화수소의 농도를 0.197, 0.395, 0.790 mM로 변화시켜 실험한 결과이다. SMX의 분해율은 큰 차이를 보이지 않았으며, 과산화수소의 농도가 0.197 mM일 때 약 17%, 0.395 mM일 때 약 33%, 0.790 mM의 경우 약 37%의 SMX 분해율을 나타내었다. 이는 낮은 온도에서 과산화수소의 농도가 높다 하더라도 과산화수소가 히드록시 라디칼(HO·)로 분해되는데 촉매의 효과가 크게 작용하지 않기 때문

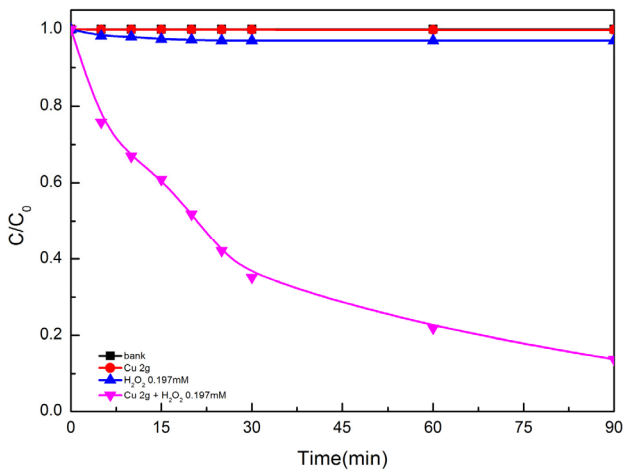


Figure 1. Decomposition of SMX by CWPO at 1 atm and 40 °C.

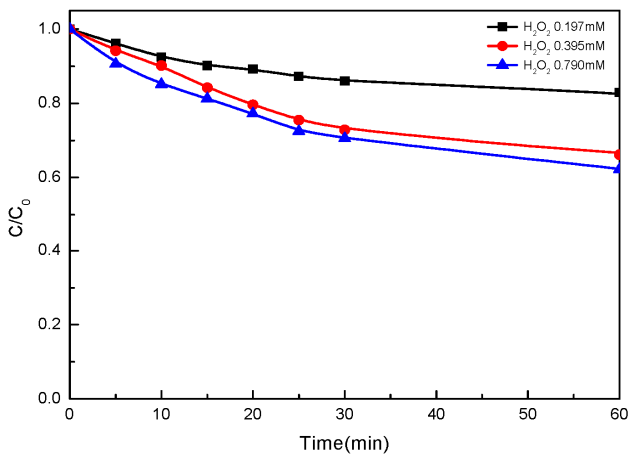


Figure 2. Decomposition of SMX with change of H₂O₂ concentration at 1 atm, 20 °C and 2 g 10 wt% Cu/Al₂O₃.

인 것으로 판단된다.

Figure 3는 촉매의 양에 따른 SMX의 분해율을 알아보기 위하여 1기압, 20 °C에서 과산화수소 농도를 0.197 mM로 고정시킨 후 10 wt% Cu/Al₂O₃ 촉매를 2, 4, 6 g으로 변화시켜 실험한 결과이다. 촉매 양의 증가에 따른 SMX의 분해율은 Figure 2의 결과와 비슷하게 촉매의 양이 증가하여도 크게 향상되지 않았다. 10 wt% Cu/Al₂O₃ 촉매 2 g을 주입한 경우 약 17%, 4 g을 주입한 경우 26%, 6 g을 주입한 경우 약 44%의 SMX 분해율을 나타내었다. 낮은 온도에서 촉매의 양이 증가하여도 SMX의 분해율이 낮은 것은 과산화수소가 히드록시 라디칼(HO·)로 분해되는 속도가 느리기 때문이다. 따라서 SMX의 분해반응에는 촉매와 과산화수소 보다는 온도의 영향이 클 것으로 판단되었다.

Figure 4는 온도의 변화에 따른 SMX의 분해율을 알아보기 위하여 1기압에서 10 wt% Cu/Al₂O₃ 촉매를 2 g, 과산화수소 농도를 0.197 mM로 고정시킨 후 온도를 20, 40, 80 °C로 변화시켜 실험한 결과이다. 온도가 증가할수록 SMX의 분해 속도

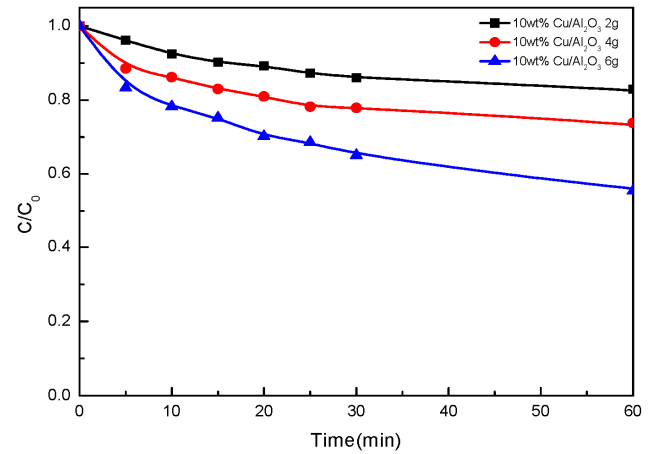


Figure 3. Decomposition of SMX with change of 10 wt% Cu/Al₂O₃ catalyst loading amount at 1 atm, 20 °C and 0.197 mM H₂O₂.

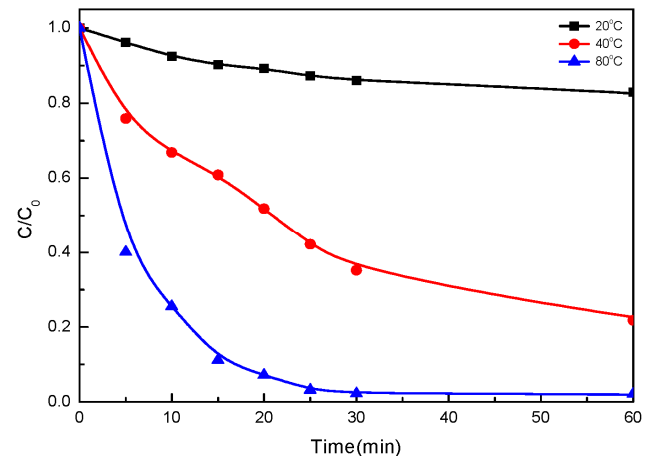


Figure 4. Decomposition of SMX with change of temperature at 1 atm, 2 g 10 wt% Cu/Al₂O₃ and 0.197 mM H₂O₂.

도 빨라졌고 분해율도 크게 증가하였다. 반응온도 20 °C의 경우 30분에 약 17%, 40 °C의 경우 약 78%, 80 °C의 경우 약 97%로 SMX의 분해율은 온도가 증가할수록 증가하는 것으로 나타났다. 반응온도를 80 °C로 하였을 때는 과산화수소농도와 촉매의 양이 낮아도 SMX가 빠르게 분해가 되며 15분에 90% 이상이 분해되었고 30분에는 거의 완전히 분해되는 것을 알 수 있었다. 이는 높은 온도가 촉매와 과산화수소의 양에 비해 히드록실 라디칼의 생성을 촉진시키는데 더 큰 영향인자로 작용하기 때문이다.

SMX의 완전한 분해를 위한 최적의 반응조건을 조사하기 위하여 온도, 과산화수소, 촉매의 양을 각각 최소로 사용하는

조건에서 다른 인자들의 양을 변화시키면서 SMX의 분해율을 조사하였다(Figure 5 ~ 7). 먼저 온도를 20°C로 고정시킨 후 촉매의 양과 과산화수소의 농도가 SMX의 분해에 미치는 영향에 대한 상관관계를 알아보았다(Figure 5). Figure 5(a)에서 과산화수소 농도가 0.197 mM일 때 촉매 주입량이 증가함에 따라 SMX의 분해율은 증가하였으나 완전한 분해는 일어나지 않았다. Figure 5(b)에서 과산화수소 농도를 0.395 mM로 하였을 때 촉매의 주입량에 따른 SMX의 분해율은 반응시간 30분을 기준으로 비교하였을 때 6 g의 촉매 사용에 있어서 35% 증가된 79%의 분해율을 나타내었다. Figure 5(c)에서 과산화수소의 농도가 0.790 mM일 때 촉매 주입량에 따라 SMX

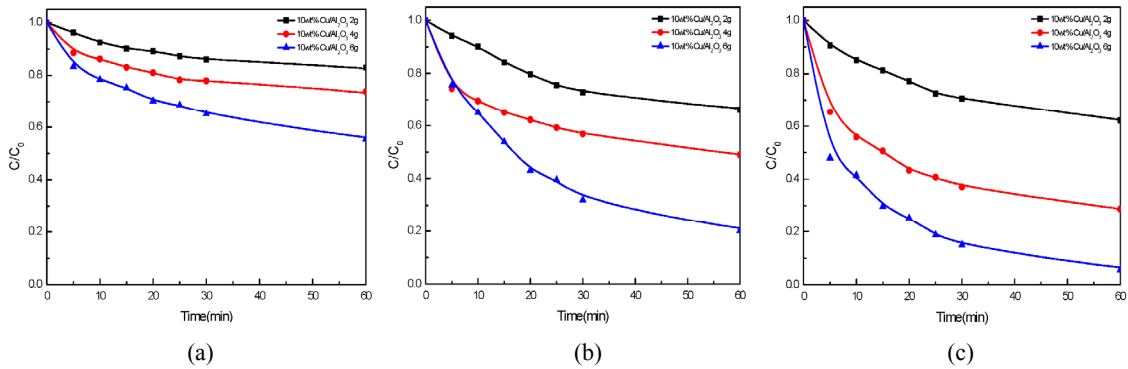


Figure 5. Effects of 10 wt% Cu/Al₂O₃ catalysts and H₂O₂ concentration on CWPO of SMX at 20 °C; (a) 0.197 mM H₂O₂, (b) 0.395 mM H₂O₂, (c) 0.790 mM H₂O₂.

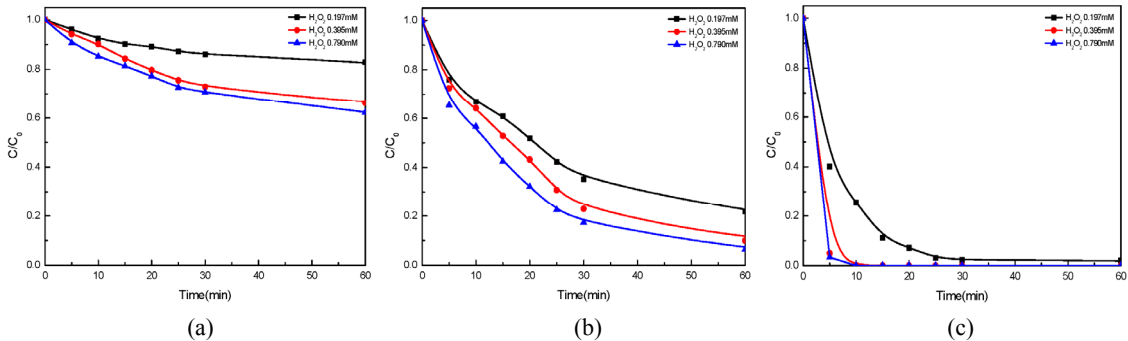


Figure 6. Effects of temperature and H₂O₂ concentration on CWPO of SMX at 2 g 10 wt% Cu/Al₂O₃; (a) 20 °C, (b) 40 °C, (c) 80 °C.

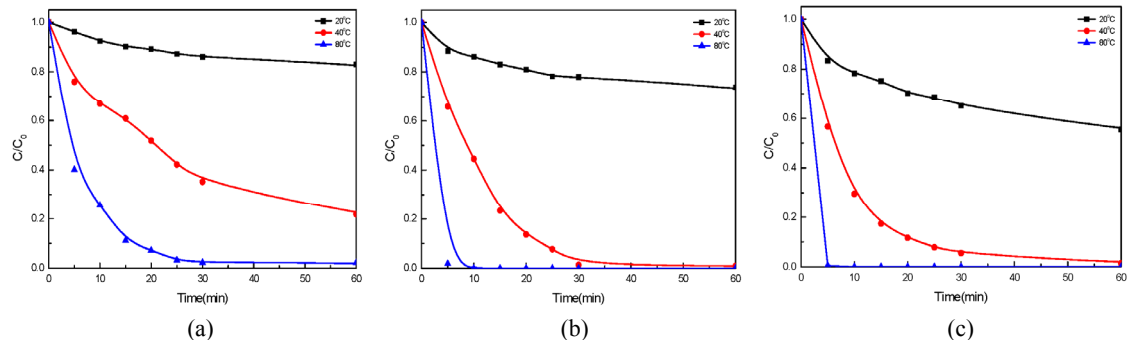


Figure 7. Effects of 10 wt% Cu/Al₂O₃ catalysts loading amount and temperature on CWPO of SMX at 0.197 mM H₂O₂; (a) 2 g 10 wt% Cu/Al₂O₃, (b) 4 g 10 wt% Cu/Al₂O₃, (c) 6 g 10 wt% Cu/Al₂O₃.

의 분해율은 더욱 증가하였고, 6 g의 촉매에 대하여 30분에 94%의 분해율을 보였다. 촉매의 양과 과산화수소의 농도가 증가할수록 SMX의 분해율은 증가하였는데 이는 촉매와 과산화수소의 양이 증가할수록 촉매와 과산화수소의 접촉이 더욱 활발해지면서, 구리 촉매에 의해 과산화수소가 히드록시 라디칼($\text{HO}\cdot$)로의 전이가 촉진되기 때문이다.

Figure 6(a)~(c)는 1기압에서 촉매의 양을 2 g으로 고정시킨 후 온도와 과산화수소 농도를 변화시켜 실험한 결과이다. Figure 6(a)에서 반응온도 20 °C에서는 과산화수소의 농도가 증가하여도 SMX의 분해율은 낮았으나, 40 °C에서는 과산화수소의 농도가 증가할수록 SMX의 분해속도가 급격히 증가하였고 반응시간 30분에 0.79 mM의 과산화수소의 사용에서 93%의 높은 분해율을 보였다. Figure 6(c)에서는 반응온도 80 °C에서 과산화수소의 농도가 0.197 mM로 매우 낮은 경우에도 30분에 97%의 SMX 분해율을 나타내었고, 0.790 mM의 경우에는 반응시간 10분 이내에 SMX가 완전히 분해되는 것을 알 수 있었다. 이것은 반응온도가 촉매의 양이나 과산화수소 농도와 같은 다른 인자들에 비해 SMX의 분해에 큰 영향인자가 되고, 반응온도는 최소 40 °C 이상되어야 30분 이내 90% 이상의 SMX 제거율을 얻을 수 있는 것을 나타낸다. 높은 온도는 촉매표면의 구리촉매를 활성화시키고 과산화수소가 빠르게 히드록시 라디칼로 전환되도록 하며, 생성된 히드록시 라디칼은 활성화된 촉매의 표면에서 SMX를 빠르게 분해하게 된다. Figure 7은 과산화수소의 농도를 0.197 mM로 고정시키고 온도와 촉매의 양을 변화시키면서 SMX의 분해율을 비교하였다. 반응온도 40 °C에서 촉매의 양이 증가할수록 SMX의 분해율은 증가하였고, 4 g의 촉매를 사용하였을 때 반응시간 30분 이내에 99% 분해율을, 60분 이내에 완전히 분해되는 것으로 나타났다. 온도와 촉매의 양이 증가 할수록 SMX의 분해율은 증가하였다. 30분 이내에 SMX가 99% 이상 분해될 수 있는 최적의 반응조건은 온도는 40 °C, 과산화수소의 농도는 0.197 mM, 촉매의 양은 4 g인 것으로 조사되었다.

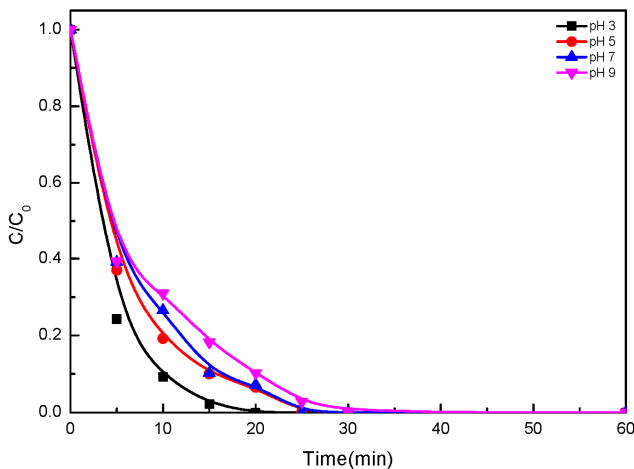


Figure 8. Effects of pH on CWPO of SMX at 1 atm, 40 °C, 6 g 10 wt% Cu/Al₂O₃ and 0.790 mM H₂O₂.

3.2. pH 변화에 따른 SMX의 제거율

Figure 8은 pH의 변화에 따른 SMX의 분해효율을 관찰하기 위하여 1기압, 반응온도 40 °C의 조건에서 10 wt% Cu/Al₂O₃ 촉매를 6 g, 과산화수소 농도를 0.790 mM로 고정시킨 후 pH를 3~9로 변화시켜 실험한 결과이다. SMX의 분해 효율은 반응시간 30분 이전에는 pH가 낮을수록 분해율은 증가하였으나 큰 차이를 보이지 않았고 모든 경우에서 반응시간 30분에 SMX의 분해가 완료되었다. 따라서 pH의 변화는 SMX의 완전한 분해에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 조사되었다.

3.3. 촉매의 특성분석

촉매의 내구성 및 재이용가능성을 알아보기 위하여 40 °C, 10 wt% Cu/Al₂O₃ 촉매 6 g, 과산화수소 농도 0.790 mM 조건에서 촉매를 재사용하는 반복실험을 5회 실시하였다(Figure 9). 촉매는 한번 사용 후 증류수로 세척한 후 100 °C에서 24시간 건조 후 재 사용하였다. 촉매를 4회 재사용하여 반복 실험 한 결과 SMX는 30분 이내 완전히 분해되었고, 5회 재사용하였을 때는 활성이 다소 떨어졌고, SMX의 분해율은 30분에 90%로 낮아졌다. SMX의 분해율이 낮아진 원인을 파악하기 위하여 촉매를 사용전과 5회 사용한 후의 촉매특성 분석을 하였다. BET 분석결과(Table 1) 재 사용한 후의 촉매는 사용하기 전의 촉매에 비해 비표면적이 다소 감소하였고, 기공의 부피는 증가하면서 기공의 직경은 증가하였다. 이것은 지지체의 기공과 표면에 함침되어 있던 구리성분이 일부 침출되어 나왔

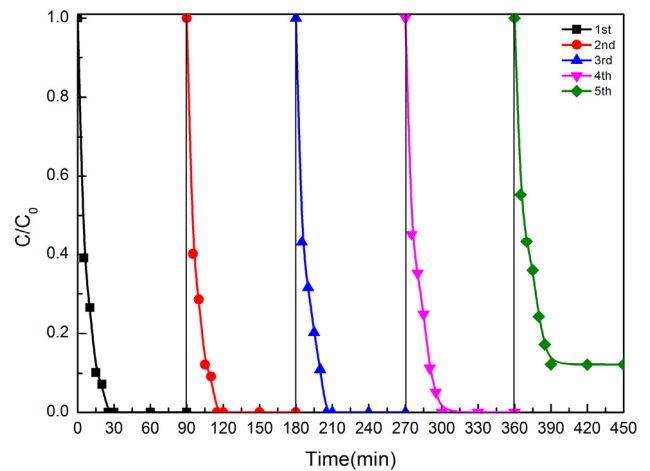


Figure 9. Decomposition of SMX by CWPO with continuously recycling catalysts at 1 atm, 40 °C, 6 g 10 wt% Cu/Al₂O₃ and 0.790 mM H₂O₂.

Table 1. BET analysis of fresh and 5 times used 10 wt% Cu/Al₂O₃ catalysts

Sample	Fresh catalyst	5 times used catalyst
BET surface area (m ² g ⁻¹)	73.69	72.38
Pore volume (cm ³ g ⁻¹)	0.39	0.42
Average pore diameter (nm)	31.04	33.03

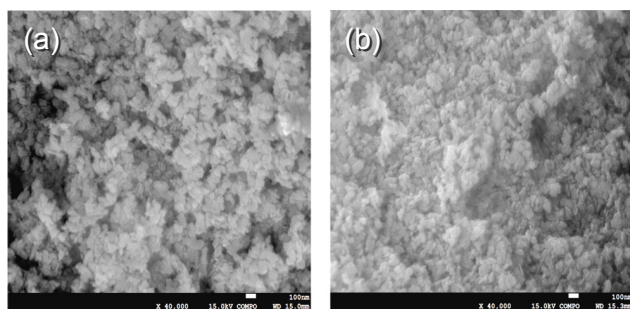


Figure 10. SEM micrographs of 10 wt% Cu/Al₂O₃ catalyst; (a) fresh catalyst (b) 5 times used catalyst.

기 때문인 것으로 사료된다. 촉매의 표면형상을 관찰하기 위하여 FE-SEM으로 촉매를 재 사용하기 전과 후의 SEM 사진 (Figure 10)을 비교하여 보았다. 촉매 표면의 형상에는 변화가 없는 것으로 나타났다. 추가로 수행한 EDS측정을 통해 촉매 표면의 구리 성분분포를 알아보았는데, 5회 사용한 후의 구리 함량은 10%에서 9.43%로 0.57% 다소 낮아졌다. BET와 SEM-EDS의 결과는 촉매를 재사용하여 실시한 SMX 분해결과와 일치한 다고 할 수 있겠다. 5회 재사용 촉매는 구리 성분이 미량이지만 침출되어 나왔고 그로 인해 촉매의 활성이 다소 떨어졌지만, 전반적으로는 매우 안정하여 불균일 촉매의 내구성 및 재이용가능성을 확인할 수 있었다.

3.4. 중간생성물질

촉매습식과산화에서의 SMX의 분해 시 생성되는 중간생성물질을 조사하기 위하여 LC-ESI/MS를 사용하였다. Figure 11

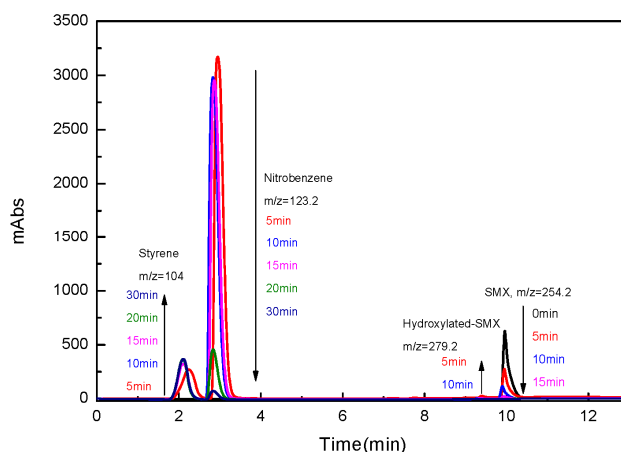


Figure 11. The change of decomposition intermediates of SMX by CWPO at 1 atm, 40 °C, 6 g 10 wt% Cu/Al₂O₃ and 0.790 mM H₂O₂.

은 40 °C, 10 wt% Cu/Al₂O₃ 촉매 6 g, 과산화수소 농도 0.790 mM 조건에서 SMX의 분해 실험에서 반응시간 5분 간격으로 시료를 채취하여 반응중간생성물을 LC-ESI/MS로 분석한 결과이다. SMX는 반응시간 20분에 분해가 완료되었고, SMX가 분해됨에 따라 Hydroxylated-SMX, nitrobenzene이 생성되었다가 반응이 진행되면서 감소하는 것으로 나타났다. Hydroxylated-SMX는 반응시간 10분에 제거가 완료되었고, nitrobenzene은 점차적으로 감소하다가 반응시간 60분에 완전히 제거되었다. 이들 물질의 감소와 함께 styrene이 생성되어 점진적으로 증가하였다. Table 2는 LC-ESI/MS로 찾아낸 SMX의 분해중간

Table 2. Identified intermediates of sulfamethoxazole

Compound	Retention time (min)	Precursor ion (m z ⁻¹)	Product ion (m z ⁻¹)	Elemental composition	Proposed structure
sulfamethoxazole	9.96	254.2	276.1 147.3 123.1 108.1	C ₁₀ H ₁₂ N ₃ O ₃ S	
Hydroxylated-SMX	9.38	279.2	123.1 179.2	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₄ S	
4-aminobenzene sulfonic acid	3.38	158.2	123.1	C ₆ H ₈ NO ₂ S	
sulfanilic acid	2.34	172.9	163.0 145.0 122.2	C ₆ H ₈ NO ₃ S	
nitrobenzene	3.28	123.2	104 106	C ₆ H ₅ NO ₂	
styrene	2.21	104	102.8	C ₈ H ₈	

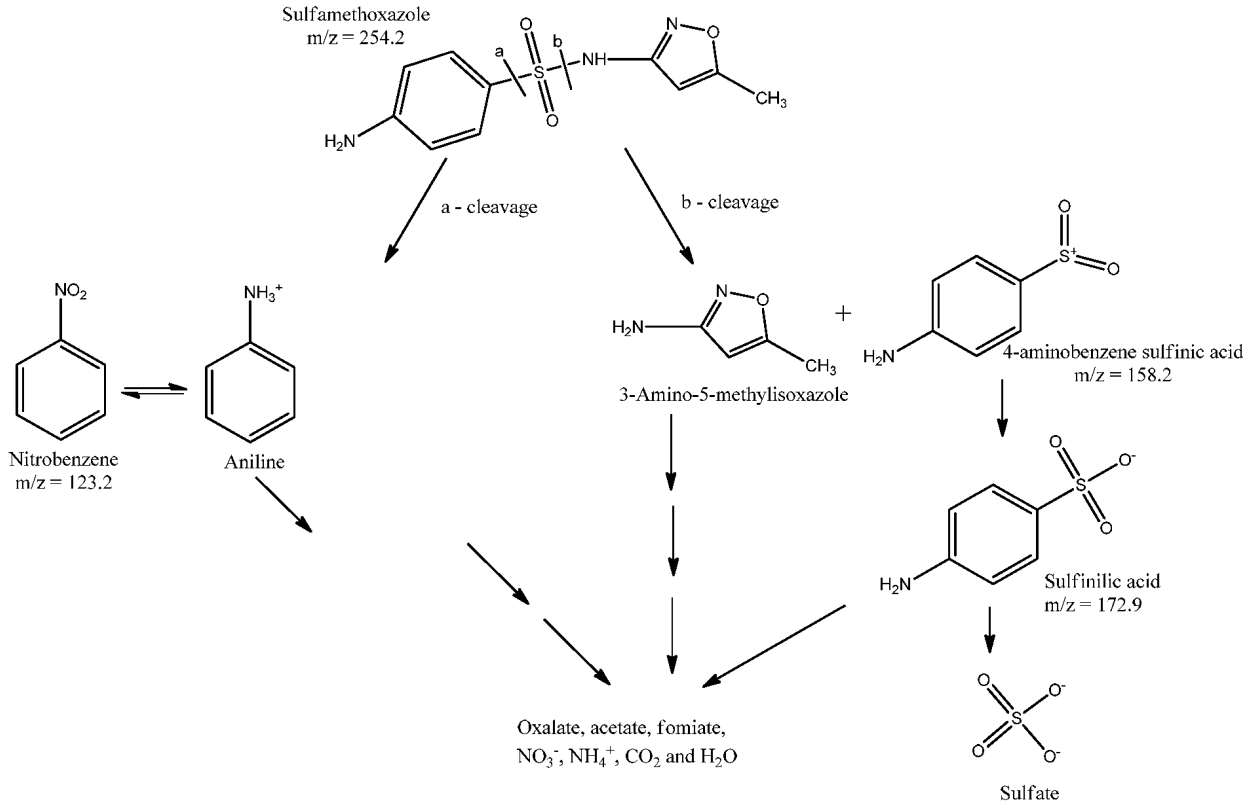


Figure 12. Reaction pathways of SMX by CWPO.

생성물질을 나타낸 것으로 SMX는 4-aminobenzenesulfinic acid, sulfanilic acid 등의 유기산 형태로 분해되는 것을 확인 할 수 있었다. 여기에서 관찰된 분해중간생성물질은 Alam et al. [8] 과 Kim et al. [10] 연구 결과와 일부 일치하였다. 중간생성물의 거동을 분석하여 SMX의 분해경로를 예측하여 Figure 12에 나타내었다. Kim et al. [10]은 SMX의 반응경로에서는 히드록시 라디칼이 SMX를 공격하여 SMX의 4개의 다른 위치(β, γ, δ, ε)에서 절단(cleavage)이 일어나는 것으로 보고하였다. 그러나 본 연구에서는 그들이 제시한 4개 중 2개의 위치(γ = a 절단, δ = b 절단)에서 절단이 일어나는 것을 확인할 수 있었다.

SMX는 히드록시 라디칼에 의해 Hydrolylated-SMX으로 전환되었다가 a 절단 부분인 S-benzene 결합이 끊어지면서 aniline [10]으로 된 후 Nitrobenzene으로 분해된 뒤 무기화 되는 과정과 b 절단 부분인 S-N 결합이 끊어져 3-amino-5-methylisoxazol과 4-aminobenzenesulfinic acid로 분해된 뒤 3-amino-5-methylisoxazol은 유기산을 거쳐 최종 무기화 되며, 4-aminobenzenesulfinic acid는 sulfanilic acid로 분해된 뒤 최종적으로 무기화 되는 두 개의 반응경로를 예상해 볼 수 있었다.

4. 결론

SMX의 촉매습식과산화를 500 mL 용량의 회분식 반응기에서 수행하였고, 10 wt% Cu/Al₂O₃를 촉매로 사용되었다. 100 mg L⁻¹ 농도의 SMX를 1기압에서 반응온도, 촉매주입량, 과

산화수소농도를 변화시켜 분해실험을 수행하였다. 다른 인자에 비해 반응온도가 SMX의 분해에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 조사되었고, 30분 이내 99% 이상의 SMX를 분해시키기 위한 최적의 반응조건은 40 °C, 10 wt% Cu/Al₂O₃ 촉매 4 g, 과산화수소 0.197 mM이었다. 그리고 pH의 변화에 따른 SMX의 분해율은 pH가 낮을수록 증가하였으나 큰 차이를 보이지 않아 pH는 SMX의 완전한 분해에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 조사되었다. 촉매를 5회 재사용하였을 때 촉매의 활성이 다소 떨어져 SMX가 완전히 분해되지 못하고 90%의 분해율을 나타내었는데, 이것은 5회 이상 촉매를 재사용하면 구리 성분이 미량 침출되어 나오기 때문이다. SMX의 반응중간생성물질은 Hydrolylated-SMX, sulfanilic acid, 4-aminobenzenesulfinic acid, nitrobenzene, styrene이 확인되었다. SMX는 Hydrolylated-SMX로 전환되었다가 S-benzene 결합이 끊어지면서 nitrobenzene을 거쳐 무기화 되거나 S-N 결합이 끊어져 4-aminobenzenesulfinic acid를 거쳐 sulfanilic acid로 분해된 뒤 무기화되는 두 가지 분해반응경로를 예상해 볼 수 있었다.

References

- Seo, H. J., Park, Y. H., Kang, I. S., Myoun, H. B., Song, Y. S., and Kang, Y. J., "Evaluation on the Removal Efficiency of Pharmaceutical Compounds in Conventional Drinking Water Treatment Process," *Anal. Sci. Technol.*, **29**(3), 126-135 (2016).

2. Kim, S. D., Cho, J., Kim, I. S., Vanderford, B. J., and Snyder, S. A., "Occurrence and Removal of Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in South Korean Surface, Drinking, and Waste Waters," *Water Res.*, **41**, 1013-1021 (2007).
3. Ternes, T. A., "Occurrence of Drugs in German Sewage Treatment Plants and Rivers," *Water Res.*, **32**, 3245-3260 (1998).
4. Alexy, R., Kumpel, T., and Kummerer, K., "Assessment of Degradation of 18 Antibiotics in the Closed Bottle Test," *Chemosphere*, **57**, 505-512 (2004).
5. Zhang, H., Wang, Z., Li, R., Guo, J., Li, Y., Zhu, J., and Xie, X., "TiO₂ Supported on Reed Straw Biochar as an Adsorptive and Photocatalytic Composite for the Efficient Degradation of Sulfamethoxazole in Aqueous Matrices," *Chemosphere*, **185**, 351-360 (2017).
6. Rojas, D. I., Acevedo, A. L., and Munoz F., "Study of Continuous Ozonation Using a Venture System of an Effluent Contaminated with Pharmaceuticals: Ibuprofen, Sodium Diclofenac and Sulfamethoxazole," *J. Adv. Oxid. Technol.*, **18**, 233-238 (2015).
7. Lester, Y., Avisar, D., and Mamane, H., "Photodegradation of the Antibiotic Sulphamethoxazole in Water with UV/H₂O₂," *Environ. Technol.*, **31**, 175-183 (2010).
8. Trovo, A. G., Nogueira, R. F. P., Aguera, A., Fernandez-Alba, A. R., Sirtori, C., and Malato, S., "Degradation of Sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton, Chemical and Toxicological Evaluation," *Water Res.*, **43**, 3922-3931 (2009).
9. Lee D.-K., Kim D.-S., and Kim S.-C., "Catalytic Wet Oxidation of Reactive Dyes in Water," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **133**, 297 (2001).
10. Kim, H. Y., Kim, T.-H., Cha, S. M., and Yu, S., "Degradation of Sulfamethoxazole by Ionizing Radiation: Identification and Characterization of Radiolytic Products," *Chem. Eng. J.*, **313**, 556-566 (2017).