

ORIGINAL ARTICLE

## 고급산화공정을 이용한 아세트아미노펜 분해 성능 비교

김동석 · 박영식<sup>1)\*</sup>

대구가톨릭대학교 환경안전학전공, <sup>1)</sup>대구대학교 자유전공학부

### Comparison of Acetaminophen Degradation Performance using Advanced Oxidation Process

Dong-Seog Kim, Young-Seek Park<sup>1)\*</sup>

Major of Environmental Safety, Catholic University of Daegu, Gyeongbuk 38430, Korea

<sup>1)</sup>Division of Liberal Studies, Daegu University, Gyeongbuk 38453, Korea

#### Abstract

This study investigated the treatment of acetaminophen in municipal wastewater by conventional ozonation, ozone-based advanced oxidation, ozone/UV, and the electro-peroxone process. The ozone/UV process and electro-peroxone process of electric power consumption increased 1.25 and 2.04 times, respectively, compared to the ozone process. The pseudo-steady OH radical concentration was the greatest in the electro-peroxone process and lowest in the ozone process. The specific energy consumption for TOC decomposition of the ozone/UV process and electro-peroxone process were 22.8% and 15.5% of the ozone process, respectively. Results suggest that it is advantageous in terms of degradation performance and energy consumption to use a combination of processes in municipal wastewater treatment, rather than an ozone process alone. In combination with the ozone process, the electrolysis process was found to be more advantageous than the UV process.

**Key words** : Acetaminophen, Ozone, Ozone/UV, Electro-peroxone, OH radical, TOC

#### 1. 서론

산업이 고도화되면서 독성을 함유하고 있는 난분해성 오염물질이 수계에 배출되고 있다. 이 중에서도 의약품류가 하수처리장을 비롯한 수환경 중에서 검출되는 것으로 보고되고 있지만, 활성슬러지 공정 등의 생물학적 처리공정이 주 처리공정인 하수처리장에서 불완전하게 제거되어 공공수역으로 방류되는 것으로 알려져 있다 (Mohapatra et al., 2016).

하수처리장에서 방류되는 의약품질은 지속적으로 노출될 경우 생태계뿐만 아니라 하수처리수가 상수원수로 이용되는 지역에 거주하는 사람들의 건강에도 영향을 미칠 수 있다(Kim, 2018). 우리나라의 하·폐수처리장에서 검출된 의약품은 아세트아미노펜(acetaminophen), 카르바마제핀(carbamazepin), 디클로페낙(diclofenac), 이부프로펜(ibuprofen) 및 살리실산(salicylic acid) 등이 포함된 것으로 알려져 있다(Han et al., 2006).

이들 약품 중 파라세타몰(paracetamol)로 알려진

Received 16 February, 2022; Revised 29 March, 2022;

Accepted 5 April, 2022

\*Corresponding author: Young-Seek Park, Division of Liberal Studies, Daegu University, Gyeongbuk 38453, Korea  
Phone : +82-53-850-4571  
E-mail : ysparkk@daegu.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.  
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.

아세트아미노펜은 해열 및 진통의 목적으로 가장 많이 사용되는 약물 중 하나로 의사의 처방이 필요 없어 약국 등에서 판매되고 있으며, 최근 국민의 접근성을 높이기 위해 편의점에서도 구입이 가능하다(Jo et al., 2020). 아세트아미노펜은 체내 흡수율이 낮고, 대량 소비되기 때문에 수계로 다량 방출된다. 아세트아미노펜은 과다 복용 시 독성으로 인해 단백질 변성, 지질 과산화 및 DNA 손상이 보고되어 있다(Igwegbe et al., 2021).

아세트아미노펜을 처리하기 위하여 생물학적 처리, 초음파 처리, 활성탄 흡착, 염소처리 등의 다양하고 전통적인 생물-물리-화학적 기술을 사용한 공정이 연구되었다. 그러나, 종래의 처리법은 운영과 유지비용이 많이 들고 부산물 형성에 의한 2차 오염으로 인해 비효율적인 것으로 알려졌다(Kim, et al., 2007; Xu et al., 2016; Natarajan et al., 2021). 또한 아세트아미노펜은 완전 처리되지 않을 경우 1,4-benzoquinone, hydroquinone, p-nitrophenol 및 p-aminophenol 등의 중간 산물이 형성되는 것으로 보고되고 있다(Bedner and MacCrehanl, 2006; Moctezuma et al., 2012). 아세트아미노펜과 그 중간 산물이 수생 미생물과 사람에게 미치는 독성이 보고되었고 현재 환경 문제 및 인간의 건강 위험을 줄 수 있는 것으로 인식되고 있기 때문에(Zavala et al., 2020), 아세트아미노펜 그 자체와 중간 분해산물을 처리할 필요성이 있다.

최근 재래식 방법으로 처리하기 어려운 수중의 잔류 의약품질을 효율적으로 처리하기 위해 다양한 고급산화 공정(AOP, Advanced Oxidation Process)을 이용한 연구가 진행되고 있다(Kim and Tanaka, 2010; Li et al., 2015). 고급산화 공정 중 오존 공정은 높은 산화전위( $E_0 = 2.08$  V)로 유기 및 무기 화합물 제거를 위한 산업 폐수 처리에 널리 사용되는데, norfloxacin, clarithromycin, sulfamethoxazole, oxytetracycline, ciprofloxacin 등 항생제를 포함하여 다양한 의약품류의 분해에도 효과적인 것으로 알려져 있다(Ali et al., 2018; Kim, 2018a). 그러나 오존 처리 시 오존이 처리대상 원수 중에 존재하는 복합적인 성분들과의 반응을 통해 미지의 반응성 부산물을 생성시킬 수 있고, 수중에서 물에 대한 용해도와 안정성이 낮은 몇 가지 단점이 있어 오염물질의 제거 및 광물질화 속도가 감소될 수 있는 것으로 알려져 있다(Kohantorabi et al., 2022). 이 문제를 극복하기 위해 오

존화 효율을 개선하고 반응성 산소종(ROS, Reactive Oxygen Species)을 증가시키기 위하여 촉매를 적용한 촉매-오존 공정(catalytic ozonation process)이나, 오존에 과산화수소를 첨가하여 OH라디칼 생성을 증가시키는 peroxone 공정( $O_3/H_2O_2$ ) 공정 등이 보고되고 있다(Fischbacher et al., 2013; Kohantorabi et al., 2022). 그러나 peroxone 공정의 경우 peroxone 반응에 사용되는 과산화수소는 반응성이 높아 때문에 수송, 저장 및 사용 시 위험하여 과산화수소를 안정적으로 생산하면서 물질의 분해 효율을 향상시키는 방법이 필요하다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 최근 전기화학적 방법으로 과산화수소를 발생시켜 수중의 오존과 peroxone 반응을 통해 OH라디칼을 발생시키는 electro-peroxone(오존/전기분해) 공정에 대한 연구가 진행되고 있다(Wang et al., 2015a; Kim, 2018b; Koulini et al., 2022).

본 연구의 목적은 난분해성 의약품질인 아세트아미노펜을 효과적으로 처리하기 위한 공정을 선정하기 위하여 기존 공정인 오존 공정에 UV 공정을 첨가한 오존/UV 공정과 전기분해 공정을 결합한 electro-peroxone 공정의 처리성능을 비교하여 복합 공정의 시너지효과를 고찰하고 적용가능성을 고찰하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료 및 실험방법

아세트아미노펜 처리공정은 기본 공정인 오존 단일공정과 오존 공정에 UV와 전기분해를 각각 결합한 2종류의 오존/UV, electro-peroxone 복합공정을 이용하여 실험하였으며, 실험에 사용한 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 오존 공정은 산소발생기(2.IND-7.5LC, OXUS, Korea)를 사용해서 만든 산소(> 90%)를 오존발생기(LAB 2, Ozone Tech, Korea)에 공급하여 오존을 발생시켜 실험에 사용하였다. 오존발생기에서 반응기로 유입되는 오존 기체 유량은 0.25 L/min로 조절하였고, 오존 농도는 오존발생기의 전력을 변경하여 조절하였다. 오존 단일공정의 경우 반응기에 오존 산기관을 투입하여 실험하였고, 복합공정의 경우 공정에 따라 단일공정을 조합하여 실험하였다. 오존/UV 공정은 오존 공정에 10 W UV 램프(Lighttech, G12T5L, Hungary)를 추가 설치하여 실험하였다.

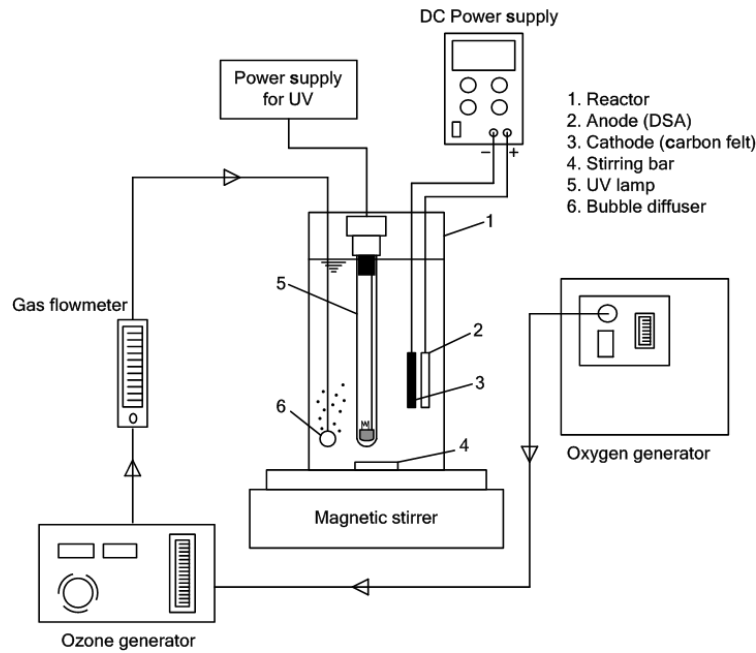


Fig. 1. Schematic of the reactor used for ozonation, ozonation/UV, electro-peroxone processes.

Electro-peroxone 공정 중 전기분해 공정은 DC power supply (PS-3005, Provice)를 사용하여 0.4 A의 정 전류 조건에서 전압을 인가하여 실험하였다. 전극은 양극 DSA (Ti-Ir-Ru), 음극은 carbon felt를 사용했으며 전극 크기는  $25 \text{ cm}^2$  ( $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ ), 전극 간 간격은 5 mm, 전해질은 0.05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 를 사용하였다. Electro-peroxone 공정은 전기분해 공정이 실시되고 있는 반응기에 산기관을 이용하여 오존 가스를 산기시키는 방법으로 운전하였다. 반응기로 유입되는 오존 기체 유량은 오존 공정과 동일한 0.25 L/min로 조절하였다. 각 공정의 반응기는 1 L 비커를 사용하였고, 아세트아미노펜의 초기 농도는 10 mg/L이었다.

## 2.2. 측정 및 분석 방법

아세트아미노펜은 high performance liquid chromatography (HPLC, LC-10AD, Shimadzu, Japan)를 사용하여 측정하였으며, 컬럼은 LiChroCART 250-4 LiChrospher 100 RP-18 column ( $5 \mu\text{m}$ ,  $250 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ , Merck, Germany)을 사용하였다. oven temperature는  $40^\circ\text{C}$ , detection wavelength는 248 nm,

mobile phase는 30%의 methanol, 70%의 초순수를 사용했으며 유량은 0.5 mL/min인 조건 하에서 분석하였다 (Zhang et al., 2017).

반감기가 매우 짧은 OH라디칼은 직접 농도를 측정하기 어려워 간접적으로 측정하는 방법을 사용하며, OH라디칼과 선택적으로 반응한다고 알려진 물질의 분해를 통하여 간접적으로 확인한다(Kim and Park, 2011). p-CBA (p-chlorobenzoic acid)는 오존과 반응을 거의 하지 않으면서( $k_{\text{O}_3} < 0.15 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) OH라디칼과는 빠른 반응 속도 상수( $k_{\text{OH}\cdot} = 5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )를 나타내기 때문에 분해 물질로써 선택하였다(Rosenfeldt et al., 2006; Frangos et al., 2016). p-CBA의 농도를 구하고 p-CBA의 분해 속도상수와 OH라디칼 농도와의 상관관계에 의해 OH라디칼 발생량을 계산하였다(Wang et al., 2015b).

p-CBA는 아세트아미노펜 측정에 사용한 HPLC 분석기와 컬럼을 사용하여 측정하였으며, oven temperature는  $40^\circ\text{C}$ , detection wavelength 234 nm, mobile phase는 70%의 acetonitrile와 30%의 0.1% phosphoric acid를 사용하였고, 유입 유량은 0.5 L/min인 조건에서 분석을

실시하였다(Kishimoto et al., 2005).

p-CBA가 각 공정에서 발생하는 OH라디칼에 의해서만 분해된다고 가정한다면 p-CBA의 분해 속도 상수는 식 (1)과 같이 표현되며 OH라디칼 노출(Exposure) ( $\int_0^t [OH \cdot] dt$ )은 식 (1)를 재배열한 식 (2)으로 계산하여 구하였다(Wang et al., 2015b).

$$-\frac{d[p-CBA]}{dt} = k_{OH} \cdot [OH \cdot] [p-CBA] \quad (1)$$

$$\int_0^t [OH \cdot] dt = \frac{\ln\left(\frac{[p-CBA]_0}{[p-CBA]_t}\right)}{k_{OH} \cdot} \quad (2)$$

여기서,  $k_{OH} \cdot$  는 OH라디칼과 p-CBA 반응에 대한 2차 속도상수이다.

Total Organic Carbon (TOC)는 TOC 분석기 (TOC-5000A, Shimadzu, Japan)를 사용하여 측정하였다. 모든 용액은 Mill-Q system (NANOpure Diamond, Barnstead, USA)로 처리한 초순수(resistivity >18 M  $\Omega$ )를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 아세트아미노펜 분해 효율 비교

Fig. 2에 각 공정을 10 min간 적용하였을 때 오존, 오존/UV, electro-peroxone 공정별 아세트아미노펜 분해 효율을 비교하였다. 10 min의 반응시간 후 오존, 오존/UV 공정은 각각 85%, 100% 분해되었고, electro-peroxone 공정은 6 min후 완전히 분해되었다. 각 공정에서 시간과 아세트아미노펜 농도에 대해 유사 1차 반응 속도상수를 계산하여 Table 1에 나타내었다(Kim and Park, 2017). 복합공정의 기본이 되는 오존 공정의 경우  $k_{app} = 0.192/\text{min}$ , 오존/UV 공정은  $k_{app} = 0.256 \text{ min}^{-1}$ , 유사 1차 반응속도상수가 가장 큰 electro-peroxone 공정은  $k_{app} = 0.429 \text{ min}^{-1}$ 으로 나타났다. 오존/UV 공정은 기본공정인 오존 공정보다는 반응속도가 1.33배 빠른 것으로 나타났으며, electro-peroxone 공정은 2.23배 빠른 것으로 나타나 오존 단독 공정보다 복합 공정의 초기 반응속도가 빨라지는 것으로 나타났고 electro-peroxone

의 경우 속도가 2배 이상 빨라지는 것으로 나타났다.

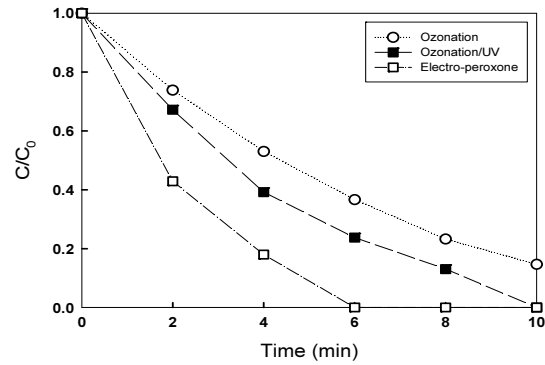


Fig. 2. Degradation of acetaminophen by ozonation, ozonation/UV and electro-peroxone processes.

오존/UV, electro-peroxone 공정은 기본공정인 오존 공정과 비교하면 분해 효율이 향상되었는데, 공정의 복합으로 인해 사용한 전력이 증가하였으므로 이를 고려하여 비교하였다. 오존 공정에 사용한 전력은 139.92 W이며, 오존/UV 공정은 10 W UV 램프를 추가 사용하였으므로 전력은 149.32 W, 0.4 A, 3.6 V의 전기를 흘린 전기분해 공정의 DC 전원공급기의 전력은 1.44 W이지만, DC 전원공급기를 구동하는데 이용되는 전력인 13.4 W을 고려하여 electro-peroxone 공정의 전력은 153.32 W이다. 따라서 전력당 유사 1차 반응속도상수는 오존 공정은  $1.37 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \cdot \text{W}^{-1}$ , 오존/UV 공정은  $1.71 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \cdot \text{W}^{-1}$ 이고, electro-peroxone 공정은  $2.79 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \cdot \text{W}^{-1}$ 이었다. 따라서 전력을 고려한 오존/UV 공정은 오존 공정에 비해 1.25배 빠른 것으로 나타났고, electro-peroxone 공정은 2.04배 증가한 것으로 나타나 공정의 복합으로 인한 시너지효과가 존재하는 것으로 나타났다.

복합공정의 상승효과를 정량적으로 평가하기 위해서 13.4 W를 적용한 전기분해 단일공정과 10 W를 적용한 UV 단일 공정의 유사 1차 반응속도상수를 구한 결과 전기분해의  $k_{app} = 0.041 \text{ min}^{-1}$ , UV 공정은 아세트아미노펜이 전혀 분해되지 않아  $k_{app} = 0 \text{ min}^{-1}$ 으로 나타났다. 식(1)과 (2)에 단일공정에 의한 유사 1차 반응속도상수를 고려하여 복합공정의 향상계수(Enhancement factor)를 계산하였다(Frangos et al., 2016).

**Table 1.** Pseudo-first-order rate constants and square regression coefficients for the degradation of acetaminophen during ozonation, ozonation/UV, electro-peroxone processes

Process	$k_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	$r^2$	Power (W)	Enhancement factor
Ozonation	0.192	0.992	139.92	1
Electrolysis	0.041	0.999	13.40	-
UV photolysis	-		10.00	-
Ozonation/UV	0.256	0.996	149.92	1.34
Electro-peroxone	0.429	0.999	153.32	1.84

$$Enhancement_{O_3/UV} = \frac{k_{O_3/UV}}{k_{O_3} + k_{UV}} \quad (3)$$

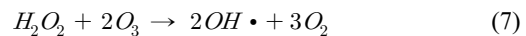
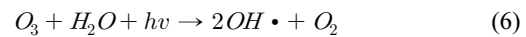
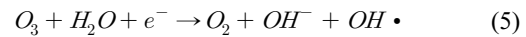
$$Enhancement_{EP} = \frac{k_{EP}}{k_E + k_{O_3}} \quad (4)$$

오존/UV, electro-peroxone 공정의 향상계수는 Table 1에 나타낸 바와 같이 각각 1.34와 1.84로 나타나 공정의 결합으로 인한 시너지효과로 인해 초기 분해속도가 증가되는 것으로 나타났다(Sitthep and Phattarapattamawong, 2017). 오존/UV 공정과 electro-peroxone 공정을 비교할 경우 전기분해 공정을 결합한 electro-peroxone 공정이 아세트아미노펜 분해에 더 유리한 것으로 나타났다.

오존 공정은 식 (5)와 같이 OH라디칼을 발생시켜 반응에 이용하는 것으로 알려져 있으며, 오존/UV 공정은 식 (5)의 오존 자체 분해에 의한 OH라디칼 생성에 더하여 식 (6)과 같이 오존이 자외선에 분해되면서 생성된 추가 OH라디칼이 물질의 분해 효율을 향상시킨다(Wang, 2015b). 또한 10 W UV조사에 의해서 제거되는 아세트아미노펜 농도는 없으므로(data not shown,  $k_{app} = 0 \text{ min}^{-1}$ ) 오존/UV에 의한 공정의 효율 증대는 오존/UV 반응에 의해 생성되는 OH라디칼이 분해 증대의 주요 요인이라고 판단되었다.

반면 electro-peroxone 공정은 오존과 전기분해 자체에 의한 분해 반응과 식 (7)와 같이 과산화수소와 오존이 반응하여 OH라디칼을 생성하여 아세트아미노펜을 분해하는 공정이다. 전기분해에 의한 아세트아미노펜 분해 기여도를 보면 유사 1차 반응속도상수는 오존의 21%로 나타났고, electro-peroxone 공정의 향상계수가 1.84이

므로 공정의 결합으로 인한 시너지 효과가 UV보다는 전기분해가 더 큰 것으로 나타났다. 이를 확인하기 위하여 OH라디칼 생성량을 다음 절에서 측정하여 비교하였다.



Witte et al.(2009)은 오존과 peroxone 공정으로 항생제인 Ciprofloxacin을 분해하고, 1차 반응속도상수로 비교해 본 결과, 오존 공정에 과산화수소를 50  $\mu\text{mole/L}$  첨가한 peroxone 공정의 반응속도상수가 오존 공정보다 13% 증가하였다고 보고하였다. Frangos et al.(2016)은 chlorobenzene 등을 분해할 때 단일공정(UV,  $O_3$ , 전기분해)과 복합 공정 (UV/ $O_3$ , Electro-peroxone)간의 향상계수를 계산해 본 결과  $O_3/UV$  공정은 단일 공정보다 2.4~3.4배, electro-peroxone는 4.1~6.7배라고 보고한 결과 비교할 때 반응기, 운전조건, 분해대상물질 등이 달라 향상계수의 값은 다르지만 공정의 복합으로 인해 시너지효과가 나타나는 것으로 판단되었다.

### 3.2. p-CBA분해와 OH라디칼 생성 비교

$O_3/UV$  공정이나 electro-peroxone 공정이 단일 공정보다 빠른 아세트아미노펜 분해율은 향상효과 때문이며, 이는 식(5)와 같이 오존의 자체 분해반응과 오존에서 발생하는 OH라디칼 외 식(6)와 (7)와 같이 외부에서 공급한 자외선이나 과산화수소와 반응으로 인한 OH라디칼 발생량이 많아지기 때문이라고 판단된다. 이를 확인하기 위하여 각 공정 별로 OH라디칼 생성의 indicator인 p-CBA 분해 결과를 나타내었다(Fig. 3).

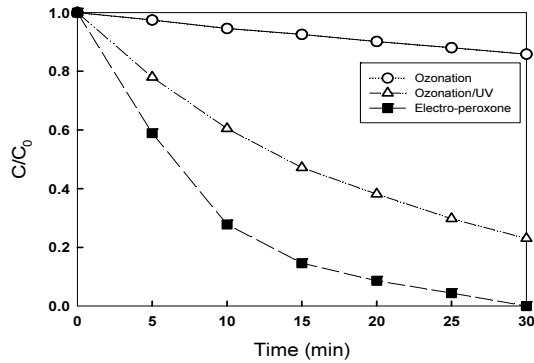


Fig. 3. Degradation of p-CBA by ozonation, ozonation/UV and electro-peroxone processes.

Fig. 3에서 보듯이 오존 공정은 30 min의 반응시간에서 14.2%의 제거율을 나타내었고, 오존/UV 공정은 76.9%가 제거되었다. 반면 electro-peroxone 공정은 30분에 p-CBA가 완전히 분해되었다. 이와 같은 결과는 electro-peroxone 공정이 기본공정인 오존 공정보다 OH라디칼이 더 많이 생성되고, 생성된 OH라디칼이 분해 반응에 이용되어 아세트아미노펜이 빠르게 분해되는 것으로 판단되었다.

아세트아미노펜 분해에서 OH라디칼의 효과를 검증하기 위하여, 오존, 오존/UV, electro-peroxone 공정에서의 OH라디칼 exposure를 Fig. 4에 나타내었다. 오존 공정의 경우 반응 25 min 후 OH라디칼 exposure는  $0.0261 \times 10^{-9} \text{ M}^1\text{S}^{-1}$  ( $R^2 = 0.9989$ ), 오존/UV 공정은  $0.24 \times 10^{-9} \text{ M}^1\text{S}^{-1}$  ( $R^2 = 0.9954$ ), electro-peroxone 공정은  $0.63 \times 10^{-9} \text{ M}^1\text{S}^{-1}$  ( $R^2 = 0.9981$ )로써 electro-peroxone 공정이 가장 높은 OH라디칼 exposure를 나타냈으며, 오존 공정에 UV를 결합한 공정보다는 전기분해를 결합한 공정의 electro-peroxone 공정의 OH라디칼 exposure가 훨씬 더 높다는 것을 알 수 있었고, 이로 인해 오존에 전기분해를 결합하는 복합 공정이 UV를 결합하는 공정보다 OH라디칼 exposure가 높고, 아세트아미노펜의 분해율이 높은 이유라고 판단되었다.

도시된 바와 같이, 세 공정에서 반응 시간동안 OH라디칼 exposure이 거의 선형적으로 증가하였다( $R^2 = 0.9981 \sim 0.9989$ ). 이러한 경향은 세 공정이 진행되는 동안 OH라디칼 농도가 안정하다는 것을 나타낸다

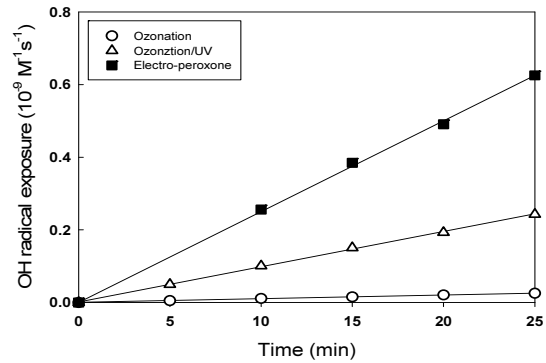


Fig. 4. OH radical exposure during the treatment of acetaminophen by ozonation, ozonation/UV, electro-peroxone processes.

(Wang et al., 2015b).

그 다음 식(2)를 사용하여 OH라디칼의 pseudo-steady 농도를 계산한 결과, 오존 공정은  $0.017 \times 10^{-9} \text{ mM}$ , 오존/UV 공정은  $0.294 \times 10^{-9} \text{ mM}$ , electro-peroxone 공정은  $0.626 \times 10^{-9} \text{ mM}$ 으로 오존/UV 공정은 오존 공정에 비해 17.3배, electro-peroxone 공정은 36.8배 높은 것으로 나타나 상대적으로 높은 OH라디칼이 생성되는 복합공정이 아세트아미노펜과 같은 난분해성 물질을 빨리 분해한다고 판단되었다.

### 3.3. TOC 분해 비교

분자구조가 복잡한 물질의 경우 그 물질 자체는 빨리 분해될 수 있지만 중간 분해산물의 생성과 분해로 인해 최종 무기화에 소요되는 시간이 증가하는 것으로 알려져 있다. 특히 오존은 염료 등을 빠르게 탈색하여 색도 제거에는 효과적이지만 COD 제거율은 낮아 물과 이산화탄소로의 완전한 무기화나 완전제거에 한계가 있고(Park and Ahn, 2001), 방향족 화합물에는 반응성이 매우 낮은 등 오존은 유기물 산화에 있어 비교적 선택적으로 반응한다고 알려져 있다(Kim and Park, 2007). 아세트아미노펜은 처리기술에 따라 다르지만, 방향족 화합물을 비롯하여 7~10종류의 중간분해 산물이 생성되며, 산화제에 의하여  $\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{CO}_2$ 로 최종 분해되는 것으로 알려져 있다(Zavala et al., 2020; Kohantorabi et al., 2022).

따라서 아세트아미노펜을 분해하는 공정의 성능은 분해대상 물질의 분해보다는 최종 무기화를 나타내는

TOC를 측정하여 비교하는 것이 타당하다고 할 수 있다. 아세트아미노펜 및 중간 생성물의 분해 및 무기화를 비교·평가하기 위해서 각 공정의 TOC 농도를 Fig. 5에 나타내었다.

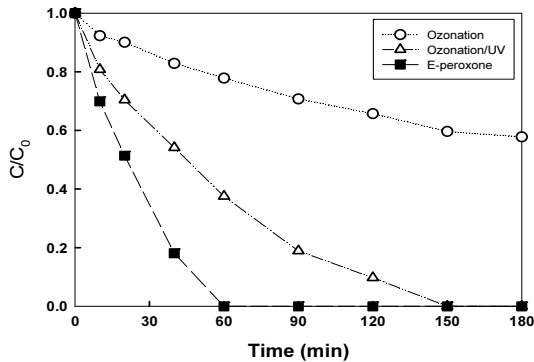


Fig. 5. TOC mineralization in the ozonation, ozonation/UV and electro-peroxone processes.

그림에서 보듯이 오존 공정은 180 min 동안 42.2%가 분해되었고, 오존/UV 공정은 150 min에서 완전히 분해되었다. electro-peroxone 공정은 60 min에서 완전히 분해되었다. Fig. 2의 아세트아미노펜 분해와 비교해보면 오존 공정은 180 min에서 TOC가 42.2%만 제거되어 완전 제거에는 더 많이 시간이 소요된다고 할 수 있다. 오존/UV 공정에서 아세트아미노펜의 완전 분해는 10 min이 소요되는 반면, TOC의 경우 150 min이 소요되어 완전 무기화에 15배의 시간이 더 소요되고, electro-peroxone 공정은 각각 6 min(아세트아미노펜)과 60 min(TOC)이 소요되어 완전 무기화에 10배의 시간이 더 소요되는 것으로 나타났다.

아세트아미노펜 분해와 TOC 분해를 비교해보면 TOC 분해는 아세트아미노펜 분해보다 요구되는 시간이 더 많이 필요하며 이는 공정에 따라서 크게 차이 나는 것으로 나타났다. 완전 무기화를 위한 공정별 성능 차이가 아세트아미노펜 분해보다 더 큰 것으로 나타났다. 즉, 이는 아세트아미노펜과 같은 물질의 분해 시 오존 자체보다 산화력이 높고 방향족 화합물 등과 비선택적 반응을 하는 OH라디칼이 많이 발생하는 복합공정이 유리하다는 것을 알 수 있다.

Li et al.(2014)은 electro-peroxone 공정을 이용해서

ibuprofen 분해 실험에서 반응 120 min 동안 TOC는 전기분해에서 11%, 오존 공정에서 42% 분해되었고 electro-peroxone 공정은 완전히 분해되어 다른 공정보다 빠른 분해 효율을 보였다고 보고하였다. 이와 같이 electro-peroxone 공정은 난분해성 물질의 분해 및 완전 무기화에 효과적인 것으로 판단되었다.

#### 3.4. 비에너지 소비량(SEC, Specific Energy Consumption) 비교

각 공정에서 아세트아미노펜 분해와 TOC 분해에 소요되는 시간 및 전력을 고려하여 각 공정별로 비에너지 소비량(SEC, Specific Energy Consumption)값을 Table 2에 나타내었다.

아세트아미노펜의 경우 아세트아미노펜 초기농도와 100% 제거되는 시간과 전력을 고려하여 계산하였으며, TOC도 동일한 방법으로 계산하였다. 여기에서 오존 공정은 100% 제거되지 못하므로 각각 10 min(아세트아미노펜)과 180 min(TOC)동안 제거된 농도를 계산하였다.

1 g의 아세트아미노펜 제거에 필요한 전력은 오존 공정은 2.73 kWh이 필요하고, 오존/UV 공정은 2.49 kWh, electro-peroxone 공정은 1.53 kWh의 전력이 필요하였다. 오존/UV 공정은 오존 공정의 91.2%, electro-peroxone 공정은 56.0%에 불과한 전력이 필요하였다.

그러나, 시간이 많이 소요되는 TOC의 경우 1 g의 TOC 제거에 오존 공정은 29.85 kWh, 오존/UV 공정은 6.81 kWh, electro-peroxone 공정은 4.64 kWh으로 나타나, 오존/UV 공정은 오존 공정의 22.8%, electro-peroxone 공정은 15.5%에 불과한 것으로 나타났다.

즉, 오존 공정은 아세트아미노펜 자체 분해는 다른 복합공정보다 에너지 소비가 많이 크지 않았으나, 중간분해 산물 등의 분해에 시간과 에너지가 많이 소비되면서 TOC 제거에 필요한 비에너지 소비량의 큰 것으로 나타났다. 따라서 오존 단독공정보다는 복합공정을 이용하는 것이 분해성능과 에너지 소비에서 유리하며, 공정의 결합시 UV 공정보다는 전기분해 공정을 결합하는 것이 더 유리한 것으로 판단되었다. 본 연구는 에너지 소비와 성능 측면에서만 연구하였는데 실질적인 비용효과는 장치

**Table 2.** Specific Energy Consumption (SEC) for acetaminophen and TOC removal during ozonation, ozonation + UV, and E-peroxone processes

Process	kWh/g acetaminophen remove	kWh/g TOC remove
Ozonation	2.73	29.85
Ozonation/UV	2.49	6.81
Electro-peroxone	1.53	4.64

비용, 내구성 등도 포함하여야 할 것으로 판단되었다.

향후 electro-peroxone 공정에 대한 최적의 처리성능을 얻기 위하여 오존과 전기분해 공정의 최적 비율을 고찰하고 다른 공정과의 결합도 비교하여 난분해성 물질에 적합한 공정을 찾는 연구를 계속 진행할 계획이다.

#### 4. 결론

아세트아미노펜과 같은 난분해성 의약품질을 처리하기 위하여 기본공정(오존 공정)과 복합공정(오존/UV과 electro-peroxone 공정)의 처리 성능 및 에너지 소비량을 비교하여 경제적이고 성능이 우수한 공정을 찾기 위한 연구를 수행하여 다음의 결과를 얻었다.

1) 전력당 유사 1차 반응속도상수는 오존 공정은  $1.37 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \cdot \text{W}^{-1}$ , 오존/UV 공정은  $1.71 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \cdot \text{W}^{-1}$ , electro-peroxone 공정은  $2.79 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \cdot \text{W}^{-1}$ 로 오존/UV 공정은 오존 공정에 비해 1.25배, electro-peroxone 공정은 2.04배 증가한 것으로 나타났다.

2) 오존 공정에 대한 오존/UV, electro-peroxone 공정의 향상계수는 각각 1.34와 1.84로 나타나 공정의 결합으로 인한 시너지효과로 인해 초기 분해속도가 증가되는 것으로 나타났다.

3) Pseudo-steady OH라디칼 농도는 오존 < 오존/UV < electro-peroxone 공정의 순으로 나타나 상대적으로 높은 OH라디칼이 존재하는 복합 공정이 아세트아미노펜과 같은 난분해성 물질을 빨리 분해한다고 판단되었다.

4) TOC 분해에 대한 비에너지 소비량은 오존 공정은 29.85 kWh/g TOC, 오존/UV 공정은 6.81 kWh/g TOC, electro-peroxone 공정은 4.64 kWh/g TOC으로 나타나, 오존/UV 공정은 오존 공정의 22.8%, electro-peroxone 공정은 15.5%에 불과한 것으로 나타났다.

#### 감사의 글

이 결과물은 2021년도 대구가톨릭대학교 교내연구비 지원에 의한 것임

#### REFERENCES

- Ali, R. R., Davood, N., Mohammad, R. S., Mohammad, T. S., Ghasem, A., 2018, A Combined advanced oxidation process: electrooxidation-ozonation for antibiotic ciprofloxacin removal from aqueous solution, *J. Electroanal. Chem.*, 808, 82-89.
- Bedner, M., MacCrehan, W. A., 2006, Transformation of acetaminophen by chlorination produces the toxicants 1,4-Benzoquinone and N-acetyl-p-benzoquinone imine, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 516-522.
- Fischbacher, A., von Sonntag, J., von Sonntag, C., Schmidt, T. C., 2013, The  $\cdot\text{OH}$  radical yield in the  $\text{H}_2\text{O}_2+\text{O}_3$  (peroxone) reaction, *Environ. Sci. Technol.*, 47, 9959-9964.
- Frangos, P., Shen, W., Wang, H., Li, X., Yu, G., Deng, S., Huang, J., Wang, B., Wang, Y., 2016, Improvement of the degradation of pesticide deethylatrazine by combing UV photolysis with electrochemical generation of hydrogen peroxide, *Chem. Eng. J.*, 291, 215-224.
- Han, G. H., Hur, H. G., Kim, S. D., 2006, Ecotoxicological risk of pharmaceuticals from wastewater treatment plants in Korea: occurrence and toxicity to *Daphniamagna*, *Environ. Toxicol. Chem.*, 2006, 25, 265-271.
- Igwegbe, C. A., Aniagor, C. O., Oba, S. N., Yap, P. S., Iwuchukwu, F. U., Liu, T., de Souza, E. C., Ighalo, J. C., 2021, Environmental protection by the adsorptive elimination of acetaminophen from water: a comprehensive review, *J. Ind. Eng. Chem.*, 104, 117-135.



- Jo, S. J., Gang, H. Y., Lee, S. J., Bae, G. H., Lee, E. J., Han, K. S., Kim, S. J., Lee, S. W., 2020, Continuous control of Acetaminophen poisoning after implementation of regulation for ease access of Acetaminophen: cohort study from emergency department based in-depth injury surveillance, *J. Korean Soc. Clin. Toxicol.*, 18, 57-65.
- Kim, D. S., Park, Y. S., 2007, Color and COD removal of Rhodamine B using ozone, photocatalyst and ozone-complex process, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 29, 662-669.
- Kim, D. S., Park, Y. S., 2011, Effect of disinfection process combination on *E. coli* deactivation and oxidants generation, *J. Environ. Sci.*, 20, 891-898.
- Kim, D. S., Park, Y. S., 2017, Basic principles and calculations in environmental engineering, Donghwa, Pub., Kyunggi., 197-198.
- Kim, I. H., 2018a, Removal of residual pharmaceuticals in a secondary effluent from a sewage treatment plant by ozonation, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 40, 487-494.
- Kim, I. H., Tanaka, H., 2010, Applicability of UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes in the control of pharmaceuticals and personal care products and microbiological safety for water reuse, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 32, 722-729.
- Kim, U. Y., 2018b, Degradation of the acetaminophen by electro-peroxone process, Master's Dissertation, Daegu Catholic University, Gyeongbuk, Korea.
- Kim, Y. H., Choi, K. H., Jung, J. Y., Park, S. J., Kim, P. G., Park, J. I., 2007, Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea, *Environ. Int.*, 33, 370-375.
- Kishimoto, N., Morita, Y., Tsuno, H., Oomura, T., Mizutani, H., 2005, Advanced oxidation effect of ozonation combined with electrolysis, *Wat. Res.*, 39, 4661-4672.
- Kohantorabi, M., Moussavi, G., Oulego, P., Giannakis, S., 2022, Heterogeneous catalytic ozonation and peroxone-mediated removal of Acetaminophen using natural and modified hematite-rich soil, as efficient and environmentally friendly catalysts, *Appl. Catal. B.*, 301, 1-15.
- Koulini, G. V., Laiju, A. R., Ramesh, S. T., Gandhimathi, R., Nidheesh, P. V., 2022, Effective degradation of azo dye from textile wastewater by electro-peroxone process, *Chemosphere*, 289, 1-8.
- Li, X., Wang, Y., Zhao, J., Wang, H., Wang, B., Huang, J., Deng, S., Yu, G., 2015, Electro-peroxone treatment of the antidepressant venlafaxine: operational parameters and mechanism, *J. Hazard. Mater.*, 300, 298-306.
- Moctezuma, E., Leyva, E., Aguilar, C. A., Luna, R. A., Montalvo, C., 2012, Photocatalytic degradation of paracetamol: intermediates and total reaction mechanism, *J. Hazard. Mater.*, 243, 130-138.
- Mohapatra, S., Huang, C. H., Suparna, M., Lokesh, P. P., 2016, Occurrence and fate of pharmaceuticals in WWTPs in India and comparison with a similar study in the United States, *Chemosphere*, 159, 526-535.
- Natarajan, R., Kumar, M. A., Vaidyanathan, V. K., 2021, Synthesis and characterization of rhamnolipid based chitosan magnetic nanosorbents for the removal of acetaminophen from aqueous solution, *Chemosphere*, 288, 1-10.
- Park, Y. S., Ahn, K. H., 2001, Effect of coagulation, ozone and UV post-process on COD and color removal of textile wastewater, *Kor. J. Env. Hith. Soc.*, 27, 93-98.
- Rosenfeldt, J. E., Linden, G. K., Canonica, S., Gunten, U., 2006, Comparison of the efficiency of OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Wat. Res.*, 40, 3695-3704.
- Sithep, S., Phattarapattamawong, S., 2017, Kinetic removal of haloacetonitrile precursors by photo-based advanced oxidation processes (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>), *Chemosphere*, 176, 25-31.
- Wang, H., Bakheet, B., Yuan, S., Li, X., Yu, G., Murayama, S., Wang, Y., 2015a, Kinetics and energy efficiency for the degradation of 1,4-dioxane by electro-peroxone process, *J. Hazard. Mater.*, 294, 90-98.
- Wang, H., Yuan, S., Zhan, J., Wang, Y., Yu, G., Deng, S., Jun, H., Wang, B., 2015b, Mechanisms of enhanced total organic carbon elimination from oxalic acid solutions by electro-peroxone process, *Wat. Res.*, 80, 20-29.
- Witte, D. B., Dewulf, J., Demeester, K., Langenhove, V. H., 2009, Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water, *J. Hazard. Mater.*, 161, 701-708.
- Xu, Y., Yuan, Z., Ni, B. J., 2016, Biotransformation of pharmaceuticals by ammonia oxidizing bacteria in wastewater treatment processes, *Sci. Total Environ.* 566/567, 796-805.

- Zavala, M. A. L., Vega, D. A., Vega, J. M. A., Jerez, O. F. C., Hernandez, R. A. C., 2020, Electrochemical oxidation of acetaminophen and its transformation products in surface water: effect of pH and current density, *Heliyon*, 6, 1-11.
- Zhang, G., Sun, Y., Zhang, C., Yu, Z., 2017, Decomposition of acetaminophen in water by a gas phase dielectric barrier discharge plasma combined with TiO<sub>2</sub>-rGO nanocomposite: mechanism and degradation pathway, *J. Hazard. Mater.*, 323, 719-729.

- 
- Professor. Dong-Seog Kim  
Major of Environmental Safety, Catholic University of Daegu  
kimds@cu.ac.kr
  - Professor. Young-Seek Park  
Division of Liberal Studies, Daegu University  
ysparkk@daegu.ac.kr