

## UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>공정에 의한 Cefaclor 분해 특성에 관한 기초연구

조준기 · 한인섭<sup>†</sup>

서울시립대학교 환경공학부

(2008년 6월 20일 접수, 2008년 10월 17일 채택)

### An Investigative Study on the Characterization of Cefaclor Decomposition in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Process

Chunki Cho · Ihnsup Han<sup>†</sup>

Department of Environment Engineering, The University of Seoul

**ABSTRACT** : The combining process of UV irradiation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was used to investigate characteristics of cefaclor decomposition in the aquatic environment. The separate mixing tank was used to minimize the decreasing effective of contact area caused by sampling. Four baffles were installed inside the UV reactor for the complete mixing of the sample and outside of the reactor was wrapped with aluminum foil to protect the emission of photon energy. Production of OH radical was measured using pCBA(p-Chlorobenzoic acid) indirectly and rate constants were withdrawn pseudo-frist order reaction. Optimum condition for the maximum production of OH radical was found to be pH 3, hydrogen peroxide of 5 mmol/L and recirculation rate of 400 mL/min. Pseudo-frist order reaction rate constant was 0.1051 min<sup>-1</sup>. In the optimum condition, cefaclor was completely decomposed within 40 min and rate constant was 0.093 min<sup>-1</sup>. Decomposition by OH radical producted intermediate anions such as chloride, nitrate, sulfite and acetic acid and phenylglycine. After 6 hr most cefaclor was decomposed by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process and converted to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, resulting of operation in the decrease of TOC and acetic acid and the disappearance of phenylglycine.

**Key Words** : Cefaclor, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, OH Radical, pCBA, Pharmaceutical

**요약** : 수중에 존재할 수 있는 항생제물질 중 cefaclor를 제거하기 위하여 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 공정을 적용하였다. 기존 회분식반응기의 경우 시료를 채취하면 시료가 감소하여 UV램프와 제거대상물질의 유효접촉면적이 감소하는 것을 보완하기 위해 외부에 혼합조를 설치하여 실험을 실시하였다. UV반응기 내부는 완전혼합을 위해 4개의 baffle을 설치하였으며 광자의 방출을 방지하기 위해 반응조 외부를 알루미늄 호일로 감쌌다. OH radical의 생성은 pCBA(p-Chlorobenzoic acid)를 이용하여 간접적으로 측정하였으며, 의사일차반응식(pseudo-frist order reaction)을 이용하여 반응속도상수를 구하였다. 본 연구의 최적 OH radical 생성조건은 pH 3, 과산화수소 주입량은 5 mmol/L 그리고 펌프순환유량은 400 mL/min로 나타났으며, 반응속도상수는 0.1051 min<sup>-1</sup>이었다. 최적의 OH radical 생성조건에서 cefaclor는 40 min안에 완전히 제거되었으며 반응속도상수는 0.093 min<sup>-1</sup>이었다. 초기 cefaclor의 농도가 낮을수록 빠르게 제거되었으며, OH radical에 의해 분해되어 중간생성물질(intermediates)인 chloride(Cl<sup>-</sup>), nitrate(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), sulfite(SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) 그리고 acetic acid(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) 등의 음이온과 phenylglycine을 생성하였다. 반응시간 6 hr 이후 TOC의 77% 감소, phenylglycine의 소멸 그리고 acetic acid가 감소하는 것으로 보아 cefaclor는 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 공정에 의해 빠르게 분해될 뿐만 아니라 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O의 형태로 무해화(mineralization)되는 것으로 보인다.

**주제어** : Cefaclor, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, OH Radical, pCBA, Pharmaceutical

### 1. 서론

문명이 급속도로 발달하면서 인간은 여러 질병에서 해방되고자 항생제, 진통제 및 소염제 등 수천가지의 의약품물질을 만들어 사용하고 있다. 또한 축산업과 수산양식업 등에서도 생산량을 증가시키기 위한 의약품물질의 사용이 꾸준히 증가하고 있다. 그 중 항생제의 사용으로 인해 인간은 세균과의 전쟁에서 완전히 승리한 것으로 생각하였으나 슈퍼박테리아라고 불리는 항생제 내성균의 출현은 기존의

항생제로 치료 불가능한 병원균이 생길 수 있다는 가능성을 내재하고 있어 전 세계적인 문제로 대두되고 있다. 또한 사람과 동물, 식물의 병원균은 서로 전염시킬 수 있어 그 문제가 더욱 심각하다.<sup>1~3)</sup>

의약품물질은 분뇨 등을 통하여 수계로 유입되거나 하수도를 통하여 하수처리장으로 유입된다. 기존의 하수처리공정은 의약품물질 제거에 효과적이지 않아 하수방류수와 상수원수로 사용되는 하천수 등에서 의약품물질이 검출되고 있다.<sup>4)</sup> 또한 국내의 경우 사용하지 않은 폐의약품물질의 수거 및 처리에 대한 관련 법규가 마련되어 있지 않은 실정이라서 수계에 잔류하는 항생물질에 의한 항생제 내성균의 발생문제가 더욱 심각할 것으로 생각된다. 환경에서의 항

<sup>†</sup> Corresponding author  
E-mail: ishan@uos.ac.kr  
Tel: 02-2210-2418

Fax: 02-2244-2245

생체 내성균의 문제를 해결하기 위해서는 잔류항생물질의 제거가 가장 시급하다고 할 수 있다.

항생제 중 cefaclor(7-[(2-amino-2-phenyl-acetyl)amino]-3-chloro-8-oxo-5-thia-1-azabicyclo[4.2.0] oct-2-ene-2-carboxylic acid)는 제 2세대 경구용 cefa계 항생제이며, 인후두염, 폐렴, 편도염, 기관지염 등에 주로 사용한다. cefaclor의 연간 생산량은 45 ton으로 인체용 항생제 중 그 생산량이 상대적으로 많은 것으로 보고되고 있으나 수환경에서의 거동에 대한 연구는 미미한 실정이다.<sup>5)</sup>

고도산화공정은 난분해성 물질, 농약물질 및 내분비계 장애물질 제거에 효과적인 것으로 보고되고 있다. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 조합공정은 반응초기에 과산화수소와 photon이 mole대 mole로 반응하여 2 mole의 OH radical을 생성한다. 이 공정은 온도에 의한 영향이 적고 반응 부산물이 없다는 장점을 갖고 있다.<sup>6)</sup> 그러나 고도산화공정에 의해 의약품물질 제거에 관한 연구가 부족하며, 분해과정 중 생성되는 소독부산물이 오히려 처리전보다 독성이 증가할 수 있음에도 불구하고 이에 대한 연구 또한 미미한 실정이다. 국내 생산량과 사용량이 많은 cefaclor분해 특성에 관한 연구는 cephalosporin계 항생제의 물리화학적 특성이 비슷하여 분해특성이 유사할 것으로 생각되므로 cefadroxil, cephadrine 그리고 cefmetazole 등을 OH radical을 이용하여 분해하고자 할 때 기초자료로 사용될 수 있을 뿐만 아니라 환경 중의 항생제 농도를 감소시킴으로써 항생제 내성균의 문제도 해결할 수 있을 것으로 생각된다.

따라서 본 연구는 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 공정에서 OH radical의 생성을 간접적으로 측정할 수 있는 pCBA(para-chlorobenzoic acid)를 이용하여 최적의 운전조건을 도출하였으며, 이러한 최적의 운전조건에서 cefaclor의 제거효율과 분해특성에 대하여 조사하였다.

## 2. 연구방법 및 재료

### 2.1. 시약 및 기기

Cefaclor(Sigma)와 pCBA(99%, Sigma)의 물리화학적 특징은 Table 1과 같으며 별도의 정제과정 없이 distilled water (Aquamax™, Younglin Instruments, Korea)에 녹여 실험하였다. 표준물질을 이용하여 내부표준법에 의해 검정곡선을 작성하고 검정식의 상관계수를 구하였다. 실험에 사용한 인공원수는 실제 생활에서 사용하는 한국 슈넬제약의 세파클러 캡슐 250 mg을 distilled water 2 L에 녹인 후 GF/C 여과지로 여과하여 실험조건에 맞게 희석하여 사용하였다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%)는 Junsei사로부터 구입하였다. 실험조건에 따른 적정 pH 조절을 위하여 0.1 N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(97%, OSAKA, Japan)과 0.1 N-NaOH(DaeJung, Korea)를 사용하였다. 기기분석은 HPLC급 시약을 J.T. Bakers로부터 구입하여 실시하였다.

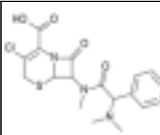
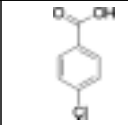
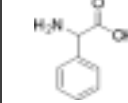
### 2.2. 실험장치

본 연구에서 사용한 실험 장치는 Fig. 1과 같다. 자외선

램프 반응기는 pyrex로 제작되었으며 길이는 300 mm이고 직경은 80 mm이었다. 광자의 유출을 최소화하기 위해 반응기 외부표면을 알루미늄 호일로 감쌌으며 시료의 완전 혼합을 위하여 반응기 내부표면에는 baffle을 설치하였다. 직경이 25 mm, 길이가 410 mm인 254 nm 파장의 15 W 저압수은 자외선램프(G15T8-AN, Sankyo Denki, Japan)를 자외선램프 반응기 중앙에 위치하도록 설치하였다.

일반적인 회분식 자외선 조사실험의 경우 시료를 채취할 때마다 반응기 내부의 시료량이 점점 감소하여 자외선램프와 시료와의 유효접촉면적이 감소하는 문제점이 있으므로, 본 실험에서는 외부에 별도의 혼합조를 설치하여 자외선램프와 시료와의 유효접촉면적을 항상 일정하게 유지할 수 있도록 계획하였다. 혼합조는 아크릴 재질로 만들었으며 길이는 365 mm, 내경은 140 mm이며 magnetic bar를 이용하여 혼합하였다. 실험에 사용한 총 시료의 양은 2,000 mL이었으며, 자외선반응기 내 시료의 양은 1,150 mL이었다. pH(Mettler Toledo pH-meter)와 전기전도도(YSI 30, Ohio, USA)는 혼합조에서 측정하였으며 정량펌프(323S Drive 400 rpm EU, Watson-Marlow Bredel Pumps, England)를 이용하여 시료를 연속적으로 순환시켰다.

Table 1. Physical and chemical characteristics of the chemicals

Chemicals	Chemical structure	Molecular Weight(g/mol)	log K <sub>ow</sub>	solubility at 25 °C (mg/L)
Cefaclor		367.8	0.517	8600
pCBA		156.5	-	soluble in hot water
Phenylglycine		151.1	-	-

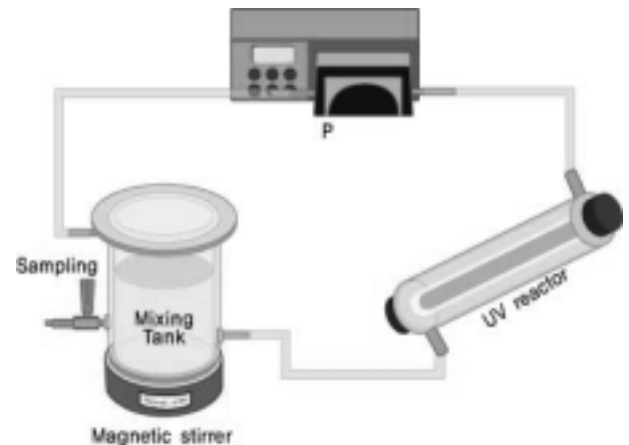


Fig. 1. Schematic of the experiment at apparatus.

2.3. 분석방법

pCBA 분석은 Dionex사의 HPLC/UV detector를 이용하였으며 컬럼은 C18(5 μm, 4.6×250 mm, Dionex)을 이용하였다. pCBA 분석의 mobile phase는 methanol(J.T Bakers)과 5 mM H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(97%, Osaka, Japan)을 60:40(v:v)으로 사용하였고, 유속 1 mL/min, 주입량 10 μL로 UV 검출기 235 nm에서 검출하였다. Cefaclor는 Lambert 등의 분석방법을 수정하여 Dionex사의 HPLC/UV detector를 이용하여 분석하였다. Mobile phase A는 100mL의 acetonitrile(J.T Bakers)을 DI water로 희석하여 1000mL로 만들었고, 최종 pH는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 이용하여 pH 2.5가 되도록 하였다. Mobile phase B는 300 mL의 acetonitrile, 150 mL methanol에 증류수 550 mL을 넣고 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 이용하여 pH 2.5로 조정하여 분석에 사용하였다. A:B = 90: 10(v:v)이며, 유속 1 mL/min, 주입량 10 μL로 UV 검출기 254 nm에서 검출하였다.<sup>7)</sup> Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 등의 음이온은 ICS-90 Ion Chromatography(Dionex)를 이용하여 측정하였다. Column은 IonPac AS14(Dionex) 사용하였다. Mobile phase는 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(Sigma-Aldrich, Germany) 0.742 g과 NaHCO<sub>3</sub>(Fluka, Germany) 0.168 g을 distilled water에 녹여 2,000 mL로 제조하였으며, regenerant solution은 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(Sigma-Aldrich, Germany) 2.8 mL을 distilled water에 녹여 2,000 mL로 제조하였다. 고순도의 헬륨가스를 이용하여 용존(dissolved) 이산화탄소를 제거하였으며 검출기는 electrical conductivity 검출기를 이용하였다. 총 유기탄소(Total Organic Carbon; TOC)는 TOC analyzer (TOC-V CPH, Shimadzu)를 이용하여 분석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 초기 pH변화에 따른 영향

OH radical과 pCBA는 반응하여 새로운 물질을 형성하며 이때의 반응식을 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다. 식 (2)에서 시간에 따른 pCBA의 농도감소와 OH radical의 농도감소가 같으므로 pCBA의 감소는 OH radical의 생성이라고 생각하고 여기서 OH radical이 과량으로 존재한다고 가정하면 식 (3)과 같이 의사일차반응속도로 나타낼 수 있다. 여기서 k'는 의사일차반응속도상수를 의미하며 본 연구에서는 식 (4)을 이용하여 반응속도상수를 산출하였다.



$$d[pCBA]/dt = d[OH]/dt = -k[pCBA][OH \cdot] \tag{2}$$

$$d[pCBA]/dt = -k'[pCBA] \tag{3}$$

$$k' = \ln([pCBA]_0/[pCBA])/t \tag{4}$$

보고된 기존 연구에 의하면 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>공정에서 초기 pH의 변화는 OH radical 생성에 상당한 영향을 미치는 것으로 보고

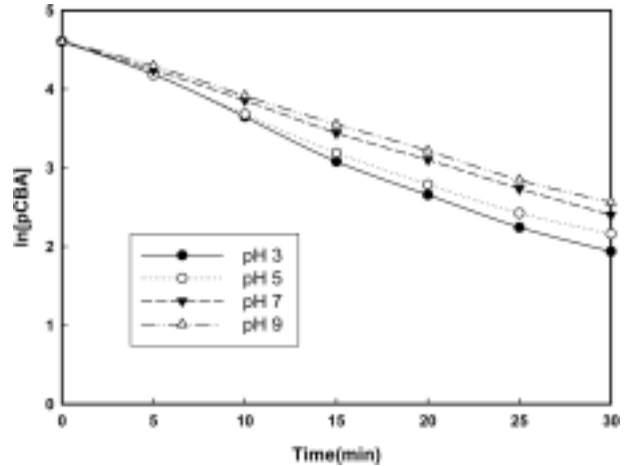
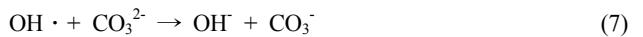
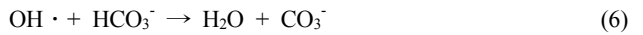
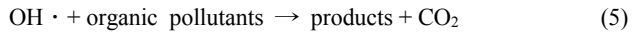


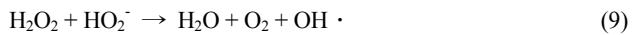
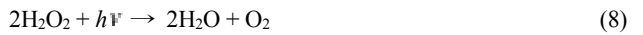
Fig. 2. ln[pCBA] versus time in pCBA decomposition with variation of initial pH in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

되고 있다.<sup>8)</sup> UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>공정에서 초기 pH를 3, 5, 7, 9로 변화하여 시간에 따른 ln[pCBA]의 변화를 Fig. 2에 나타내었다.

반응속도는 pH 3에서 0.0889로 가장 높았으며 pH가 증가할수록 점점 감소하여 pH 9에서는 0.0681까지 감소하는 것으로 나타났다. 이는 식 (5)~(7)과 같이 OH radical과 유기물질이 반응하여 생성된 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)가 수중의 높은 알칼리도 영역에서 bicarbonate(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)와 carbonate(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)로 존재하여 OH radical scavenger로 작용하는 것에 기인한다고 사료된다. 그러나 낮은 pH영역에서는 bicarbonate와 carbonate가 carbonic acid(H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)로 존재하므로 scavenger로서의 작용이 작아서 반응속도가 증가하는 것으로 생각된다.<sup>9)</sup>



또한 알칼리성 영역에서 식 (8)~(10)과 같이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 OH radical을 형성하기보다는 물과 산소로 분해되거나 짝염기(conjugated base)인 HO<sub>2</sub><sup>-</sup>(hydro-peroxy anion)가 생성되어 과산화수소와 OH radical과 반응하므로 제거효율이 감소되는 것으로 생각된다.<sup>9)</sup> 최적의 pH 조건이 3임을 알았으며 이후 실험부터는 pH 3에서 실시하였다.



3.2. 과산화수소 주입량변화에 따른 영향

광산화반응에서 과산화수소는 OH radical을 생성시키는

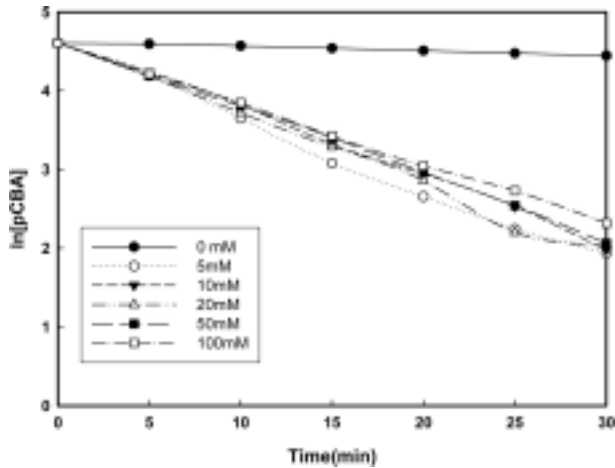


Fig. 3. ln[pCBA] vs time in pCBA decomposition with variation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dose in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

물질이지만 적정량 이상의 과산화수소의 주입은 오히려 부반응을 일으켜 공정의 제거효율을 감소시킨다고 알려져 있다. 최적의 과산화수소 주입량을 도출하고자 초기 과산화수소의 농도를 0, 5, 10, 20, 50, 100 mmol/L로 변화시키면서 시간에 따른 ln[pCBA]의 변화를 Fig. 3에 나타내었다.

과산화수소 주입농도는 5 mmol/L일 때 반응속도상수가 0.089 min<sup>-1</sup>로 가장 높았으며, 과산화수소의 주입농도가 10, 20, 50, 100 mmol/L로 증가할수록 각각 0.0876, 0.0858, 0.0848, 0.0762 min<sup>-1</sup>로 반응속도가 감소하는 것으로 나타났다. 이는 적정농도 이상의 과산화수소 주입은 반응효율을 감소시킨다는 기존의 연구 보고와 일치하였다. 식 (11)~(13)과 같이 과산화수소는 광자(photon)와 반응하여 OH radical을 생성할 뿐만 아니라 OH radical과 반응하여 반응효율을 감소시키는 scavenger의 역할도 하는 것으로 알려져 있다. 또한 과량으로 생성된 OH radical은 서로 반응하여 다시 과산화수소를 생성하기 때문에 필요이상의 OH radical의 생성이 전체 제거효율을 감소시킨 것으로 생각된다.<sup>10)</sup>



과산화수소를 주입하지 않은 UV단독공정에서는 pCBA 제거속도가 상당히 낮아 UV단독 산화공정보다는 과산화수소를 결합한 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 공정이 효과적이었으며, 최적의 OH radical 생성조건을 위해서 이후 실험에서는 과산화수소의 농도를 5 mmol/L가 되도록 주입하였다.

### 3.3. 펌프의 순환유량 변화에 따른 영향

기존의 회분식 실험과는 다르게 본 연구에서는 외부에 별도의 혼합조를 두어 자외선 반응기에서의 광자와 대상

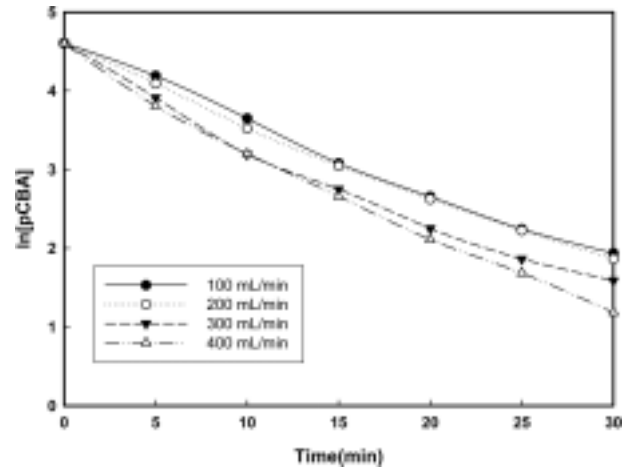
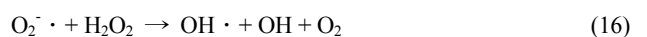
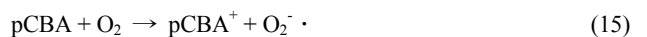


Fig. 4. ln[pCBA] versus time in pCBA decomposition with variation of recirculation rate in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

물질의 유효접촉면적을 항상 일정하게 유지하였다. 이에 따라 순환하는 펌프의 유량에 따라 pCBA의 제거효율 또한 다를 것으로 생각되어 이에 대한 조사를 실시하였다. 펌프의 순환유량이 100, 200, 300, 400 mL/min으로 변화할 때 시간에 따른 ln[pCBA]의 변화를 Fig. 4에 나타내었다.

고급산화공정에서 펌프의 순환유량이 증가할수록 제거 대상물질이 완전혼합되어 제거효율이 증가하나 지속적인 순환유량의 증가는 접촉시간이 감소하기 때문에 오히려 제거효율이 감소한다고 알려져 있다.<sup>11)</sup> 그러나 본 연구에서는 펌프의 순환유량이 100~400 mL/min으로 증가할수록 pCBA 제거 효율이 증가하였다. 이는 식 (14)~(17)과 같이 펌프순환유량이 증가할수록 생성된 많은 양의 산소가 광자(photon)에 의해 (-)전하를 띤 형태가 되어 과산화수소와 반응하여 OH radical을 형성하거나, superoxide 형태로 되어 반응효율을 증가시킨 것으로 생각된다. 이러한 반응은 pH가 낮을수록 더욱 잘 일어나며 본 연구가 pH 3에서 실행되었으므로 그 반응에 대한 영향은 더욱 컸을 것으로 생각된다.<sup>12)</sup> 본 공정에서의 최적의 펌프순환유량은 400 mL/min이었다.



### 3.4. 최적조건에서의 cefaclor 제거

pCBA를 이용하여 추정된 최적 OH radical 생성조건은 pH 3, 과산화수소 주입량 5 mmol/L 그리고 펌프순환유량 400 mL/min이었다. 이러한 최적의 운전조건에서의 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 공정에 의한 cefaclor의 농도변화를 Fig. 5에 나타내

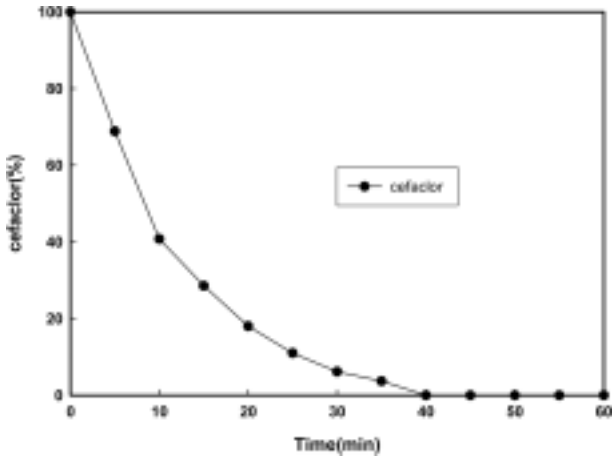


Fig. 5. Degradation of cefaclor with optimum conditions in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(pH=3, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 5 mmol/L, recirculation rate = 400 mL/min, [cefaclor] = 0.27 mmol/L(100 mg/L)).

었다. Cefaclor는 40 min만에 완전히 분해되었으며 cefaclor과 OH radical은 1차 반응관계에 있었다. 이때 반응속도 상수는 0.093 min<sup>-1</sup>이었다.

3.5. 초기 cefaclor농도 변화에 따른 영향

자연환경에서 cefaclor에 대한 연구보고가 많지 않으나 호주의 하수처리장 유입수에서 cefaclor가 500~980 ng/L으로 존재하는 것으로 보고되고 있다.<sup>13)</sup> 본 연구에서의 인공원수의 cefaclor농도가 실제 자연환경에 존재하는 농도에 비해 다소 높았는데 이는 연구의 편이성 및 결과의 산화성을 높이기 위함이었다. 이에 cefaclor의 초기농도와 분해효율과의 관계를 알아보기 위해 초기농도를 각각 50, 100, 200 mg/L로 변화하여 실험을 실시하였다.

초기 cefaclor의 농도가 변화할 때 시간에 따른 ln[cefaclor]의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. Cefaclor의 농도가 50 mg/L일 때는 20 min 안에 완전 분해 가능하였으나 200 mg/L일 때는 60 min에도 완전히 분해되지 않았다. 반응속도도 초기 cefaclor의 농도가 50, 100, 200 mg/L로 증가할수록 각각 0.1535, 0.0930, 0.0270 min<sup>-1</sup>으로 점점 감소하는 것으로 나타났다. 이는 반응기내에 고농도로 cefaclor가 존재할 때 내부 제거를 효과(inner filter effect)에 의해 UV radiation의 투과도를 감소시키고 OH radical의 생성을 방해하여 분해효율이 감소한 것으로 생각된다. 식 (18), (19)와 같이 OH radical은 cefaclor뿐 아니라 중간생성물과도 아주 빠르게 반응하는 것으로 알려져 있는데 초기 제거대상물질의 농도가 높을수록 생성되는 중간생성물(intermediates)의 생성량 또한 증가하므로 이로 인해 전체적인 cefaclor의 분해효율이 감소하였을 것으로 생각된다.<sup>10,14)</sup>

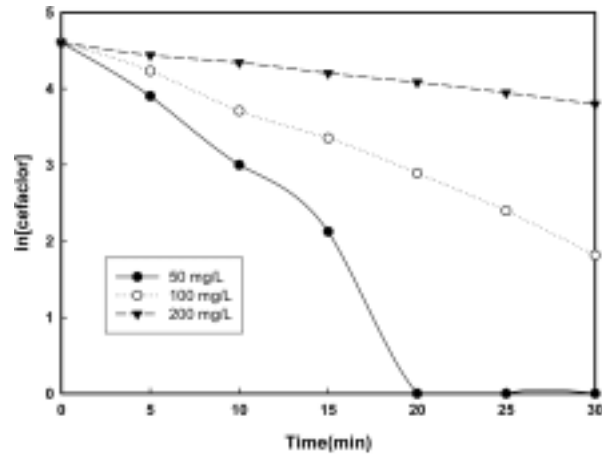
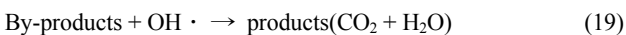
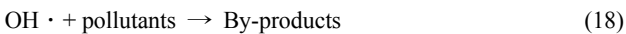


Fig. 6. ln[cefaclor] vs time in cefaclor decomposition with variation of initial cefaclor in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

3.6. 중간생성물질(intermediates)

Cefaclor가 완전히 무해화(mineralization) 되는 것을 평가하고자 IC(Ion Chromatography), LC(Liquid Chromatography), TOC 등의 기기분석을 실시하였다. 산화공정은 cefaclor의 여러 작용기 중 전자친화도 높은 phenolic ring, NH<sub>2</sub> group 그리고 sulfur atom 등과 잘 반응하는 것으로 알려져 있다. 그러나 본 연구는 pH 3에서 실험을 실시하였기 때문에 amine nitrogen(pK<sub>a</sub> = 7.49)은 protonated form을 형성하여 산화반응이 일어나지 않을 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 phenyl ring과 sulfide가 OH radical과 빠르게 반응하여 분해될 것으로 생각된다.<sup>15,16)</sup>

Cefaclor 분해시 중간생성물질로 acetic acid, chloride, nitrate, sulfite 등의 음이온 물질이 생성되었으며 IC(Ion Chromatography)를 이용하여 정성·정량 분석하여 농도변화를 Fig. 7에 나타내었다. nitrate, chloride 그리고 sulfite는 3 hr까지 각각 3, 15, 25 mg/L까지 증가하다가 더 이상 증가하지 않고 일정 농도를 유지하는 것으로 나타났으며, acetic acid는 반응시간 2 hr에 86 mg/L까지 증가하다가 급속하게 감소하여 5 hr부터 20 mg/L에서 안정화되었다.

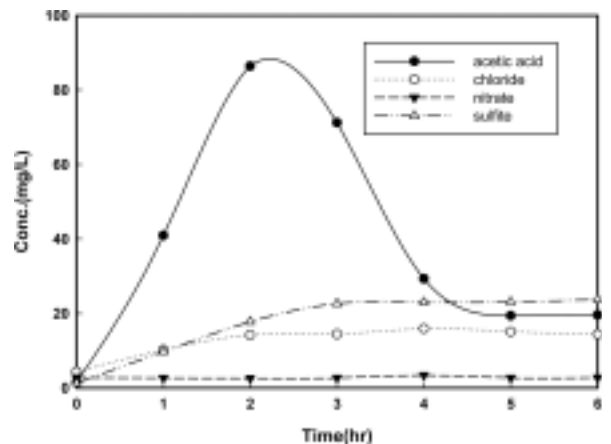


Fig. 7. Production of anions in decomposition of cefaclor by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

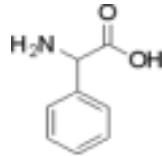


Fig. 8. Structure of phenylglycine.

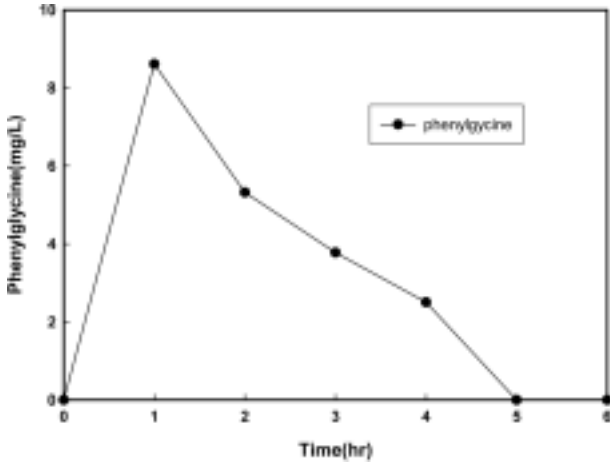


Fig. 9. Production of phenylglycine in decomposition of cefaclor by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Cefaclor 작용기의 구조적인 특징에서 육각형 형태의 heterocyclic ring인 7-ACA(7-aminocephalosporanic acid)는 OH radical에 의해 쉽게 분해되어 chloride, nitrate, sulfite 그리고 acetic acid 등의 음이온으로 산화분해 되었으며, Fig. 8의 phenylglycine을 생성하였다. 중간생성물질은 표준물질을 Sigma로터 구입하여 HPLC 분석에서의 잔류시간(retention time)을 비교하여 정성·정량 분석하였다. Fig. 9는 시간에 따른 phenylglycine의 농도변화에 대해 나타내었다. Phenylglycine은 반응초기(1 hr) 8.61 mg/L까지 증가한 후 점점 감소하여 5 hr 이후 소멸되어 검출되지 않았다. Phenylglycine은 cefaclor뿐 아니라 cefalexin과 cephalredaine의 중간결합체로도 이용되고 있어 이러한 항생제를 OH radical로 제거하고자 할 때도 유사하게 발생할 것으로 생각된다.

Fig. 10과 Fig. 11은 각각 TOC와 pH의 변화에 대해 나타내었다. TOC는 반응시작 후 계속적으로 감소되는 것으로 나타났으며 6 hr 동안 77% 제거되었다. TOC의 감소는 cefaclor가 OH radical에 의해 완전히 무해화(mineralization)되어 CO<sub>2</sub> 상태로 대기 중으로 방출되었기 때문이라고 생각한다. 또한 pH도 반응시간 2 hr부터 증가하였는데 이는 acetic acid의 산화분해시 H<sup>+</sup>를 소비하여 수소이온의 농도가 감소하기 때문인 것으로 생각된다.



방향족물질(aromatic ring)은 전자가 delocalization되어 있으므로 지방족물질보다 결합의 활성도가 낮다. Quinones, catechols, phenols 등의 방향족물질은 λ = 245 nm 주변의

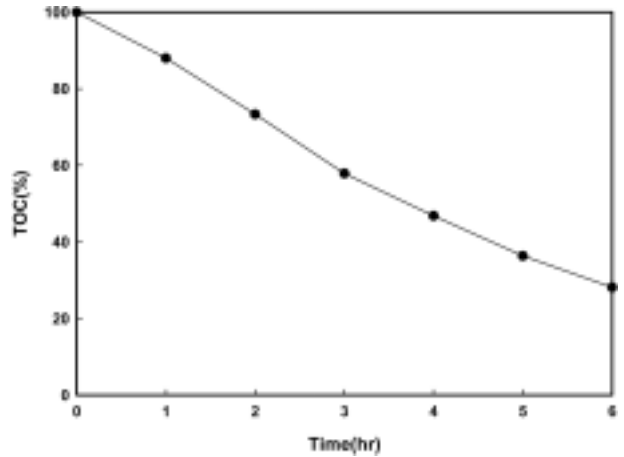


Fig. 10. Change of TOC in decomposition of cefaclor by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

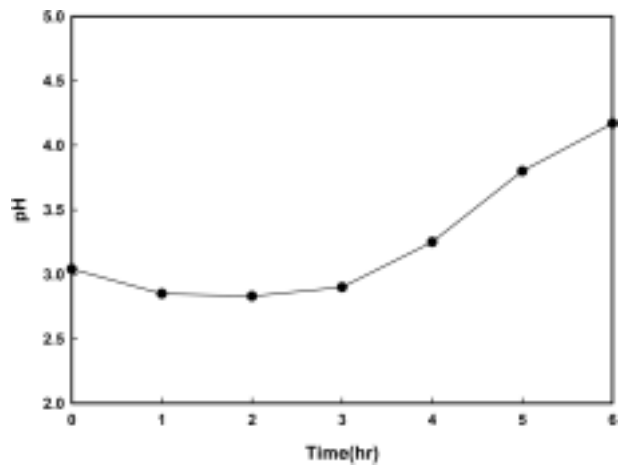
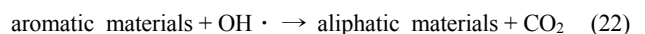
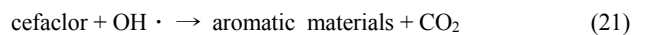


Fig. 11. Change of pH in decomposition of cefaclor by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

파장에서 흡광도가 증가하는 특징을 갖는 것으로 알려져 있으며, formic acid, maleic acid 그리고 oxalic acid 등의 지방족물질은 λ = 200 nm 주변의 파장에서 흡광도가 증가하는 특징을 갖고 있는 것으로 알려져 있다.<sup>11)</sup> Fig. 12에는 1 hr 동안 OH radical에 의해 cefaclor가 분해되면서 생성되는 지방족(aromatic)물질과 방향족(aliphatic)물질의 변화를 나타내었다. 흡광도는 Genesys 10 spectrophotometer(Thermo)의 scan mode를 이용하여 190~300 nm까지 피크(peak)를 관찰하였다. 반응초기 cefaclor가 분해되면서 방향족물질의 흡광도가 증가하는 것으로 보아 phenol류의 방향족물질이 생성되는 것으로 생각되며, 50분 후에 방향족물질의 흡광도가 감소하면서 지방족물질의 증가하는 것으로 보아 방향족물질의 C=C결합이 OH radical에 의해 분해되어 opened ring 구조의 지방족물질로 변한 것으로 생각된다. 이에 대한 반응식은 식 (21), (22)와 같다.



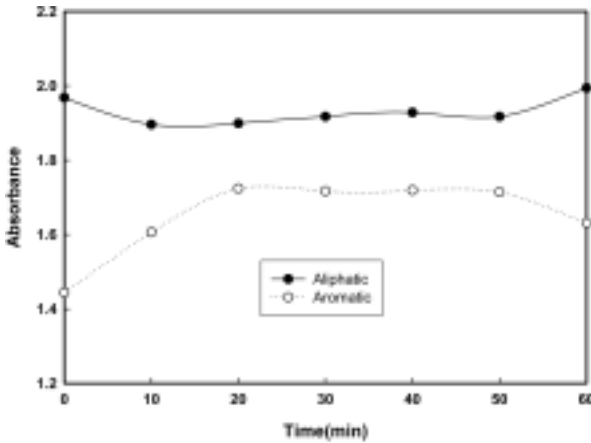


Fig. 12. Variation of absorbance by production of aliphatic and aromatic in degradation of cefaclor with optimum conditions in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(1 hr).

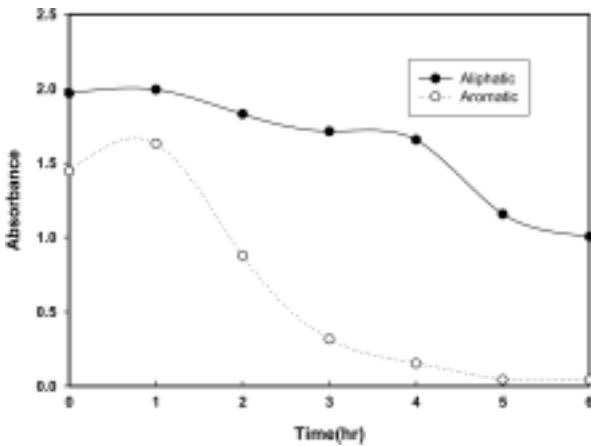


Fig. 13. Variation of absorbance by production of aliphatic and aromatic in degradation of cefaclor with optimum conditions in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(6 hr).

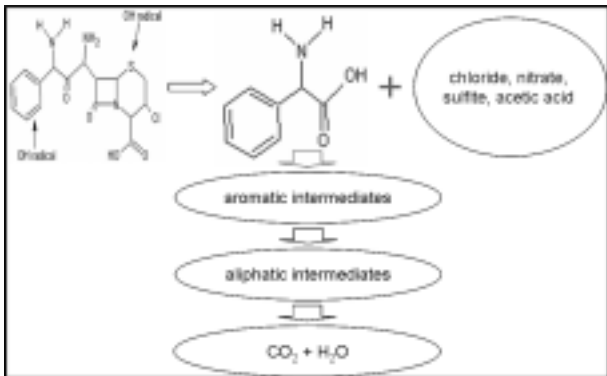


Fig. 14. Proposed reaction pathways in degradation of cefaclor with optimum conditions in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Fig. 13은 cefaclor 분해시험을 6 hr 동안 운전하였을 때의 방향족물질과 지방족물질의 흡광도 변화를 나타낸 것이다. 방향족물질은 초기 1 hr까지는 조금 증가했으나 점점 감소하여 5 hr 이후 거의 소멸되는 것으로 나타났다. 방향족물질이 분해되어 생성되는 지방족물질 또한 1 hr가

지는 조금 증가하였으나 반응시간이 증가할수록 감소하는 것으로 나타났다. 이는 OH radical에 의해 방향족물질과 지방족물질이 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 분해된 것에 기인 한다고 사료된다.

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>공정에 의한 cefaclor분해의 반응경로(reaction pathways)를 Fig. 14에 나타내었다. Cefaclor의 오른쪽은 분해되어 여러 음이온 등을 형성했으며, 왼쪽은 중간생성물로 phenylglycine을 생성했다. phenylglycine의 phenolic ring구조의 C=C는 OH radical과 빠르게 반응하여 분해되고 opened ring 구조의 aliphatic acid가 생성된다. aliphatic intermediates 또한 TOC가 감소하는 것으로 보아 OH radical에 의해 분해되어 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O 등으로 무해화(mineralization)된다고 판단된다.

### 4. 결론

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>공정에 의한 cefaclor 분해 특성에 관한 기초연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다. pH 3, 과산화수소 주입량 5 mmol/L 그리고 펌프 순환유량 400 mL/min에서 반응속도상수가 0.1051 min<sup>-1</sup>로 pCBA의 제거효율이 가장 높으므로 이를 최적의 OH radical 생성조건으로 가정하였다.

최적조건에서 cefaclor는 40 min안에 완전히 제거되었으며 반응속도상수는 0.093 min<sup>-1</sup>이었다. 초기 cefaclor의 농도를 변화하여 실시한 실험에서는 초기 농도가 낮을수록 반응속도가 증가하는 것으로 나타났으며, 환경 중 cefaclor는 저농도(ng/L~μg/L)로 존재하므로 더욱 빠르게 제거 가능할 것으로 생각된다.

중간생성물질(intermediates)로 cefaclor 작용기의 구조적인 특징에서 7-ACA가 OH radical에 의해 쉽게 분해되어 음이온이 생성되었으며 또한 phenylglycine을 생성하였다. TOC가 77% 감소하는 것으로 보아 cefaclor는 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 산화공정에 의해 음이온, CO<sub>2</sub> 그리고 H<sub>2</sub>O로 분해되는 것으로 생각된다.

국내 생산량과 사용량이 많은 cefaclor분해 특성에 관한 연구는 cephalosporin계 항생물질의 물리화학적 특징이 비슷하여 분해특성이 유사할 것으로 생각되므로 OH radical을 이용하여 cefadroxil, cephradine 그리고 cefmetazole 등을 분해하고자 할 때 기초자료로 사용될 수 있을 뿐만 아니라 환경에서의 항생제 농도를 감소시킴으로써 항생제 내성균의 문제도 함께 해결할 수 있을 것으로 생각된다.

### 사사

이 연구는 2005년도 서울시립대학교 학술연구용 첨단장비 지원에 의해 이루어진 것임을 밝히며 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. 권영일, 김태운, 김해영, 장윤희, 박효선, 우건조, 정윤희,

- “국내 축산 환경 중의 항생제 내성균 모니터링에 관한 연구,” *한국미생물생명공학회지*, **35**(1), 17~25(2007).
2. 식품의약품안전청, “축산용 항생제 관리시스템 구축,”(2006).
  3. Roman Hirsch, “Occurrence of antibiotics in the aquatic environment,” *The Science of The Total Environment*, **225**(1-2), 109~118(1999).
  4. Thomas H, “Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data,” *Toxicology Letters*, **131**, 5~17(2002).
  5. 국립환경과학원, “환경중 의약품물질 분석방법 연구 및 노출실태조사,”(2006).
  6. 간은성, 박성범, 고창일, 이상준, 강준원, “H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV 공정을 이용한 난분해성 물질의 처리에 있어서 UV lamp별 처리특성,” *J. Korea Solid Wastes Engineering Society*, **16**(2), 197~203(1999).
  7. Lambert K. Sørensen and Lena K. Snor, “Determination of cephalosporins in raw bovine milk by high-performance liquid chromatography,” *J. Chromatography A*, **882**(1-2), 145~151(2000).
  8. Liao, C. H., Kang, S. F. and Wu, F. A., “Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process,” *Chemosphere*, **44**(5), 1193~1200(2001).
  9. Galindo, C. and Kalt, A. “UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Oxidation of monoazo dyes in aqueous media: a kinetic study,” *Dyes and Pigments*, **40**, 27~35(1998).
  10. Daneshvar, N., Behnajady, M. A., and Asghar, Y. Z., “Photooxidative degradation of 4-nitrophenol(4-NP) in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process: Influence of operational parameters and reaction mechanism,” *J. Hazardous Materials*, **139**(2), 275~279(2007).
  11. Ravina, M., Campanella, L. and Kiwi, J., “Accelerated mineralization of the drug Diclofenac via Fenton reactions in a concentric photo-reactor,” *Water Res.*, **36**(14), 3553~3560(2002).
  12. D'Oliveira, J. Al-Sayyed, G., and Pichat, P., “Photodegradation of 2- and 3- chlorophenols in TiO<sub>2</sub> Aqueous Suspensions,” *Environ. Sci. Technol.*, **24**(7), 990~996(1990).
  13. Watkinson, A. J., Murby, E. J., and Costanzo, S. D., “Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling,” *Water Res.*, **41**(18), 4164~4176(2007).
  14. Muruganandham, M. and Swaminathan, M., “Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process,” *Dyes and Pigments*, **62**(3), 269~275(2004).
  15. Gunten, U. V., “Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation,” *Water Res.*, **37**(7), 1443~1467(2003).
  16. Androozzi, R., Canterino, M., Marotta, R., and Paxeus, N., “Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin,” *J. Hazardous Materials*, **122**(3), 243~250(2005).