

## 오존 처리 및 UV 조사를 이용한 Sulfamethoxazole 제거; 동역학적 고찰 및 pH 영향

정연정 · 김완기 · 장하영 · 최양훈 · 오병수\* · 강준원†

연세대학교 환경공학부

\*광주과학기술원 해수담수화플랜트 사업단

### Removal of Sulfamethoxazole using Ozonation or UV Radiation; Kinetic Study and Effect of pH

Yeonjung Jung · Wangi Kim · Hayoung Jang · Yanghwun Choi · Byungsoo Oh\* · Joonwun Kang†

Department of Environmental Engineering, YIEST Yonsei University

\*Gwangju Institute of Science and Technology, Center for Seawater Desalination Plant

(Received 16 October 2007, Accepted 12 December 2007)

#### Abstract

This study was performed to assess the potential use of ozone or UV radiation for the treatment of water contaminated with sulfamethoxazole (SMX), which is frequently used antibiotic in human and veterinary medicines, especially focusing on the kinetic study and effect of pH. In a study using ozone alone, kinetic study was performed to determine second-order rate constant ( $k_{O_3,SMX}$ ) for the reactions of SMX with ozone, which was found to be  $1.9 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  at pH 7. The removal efficiencies of SMX by ozone were decreased with increase of pH due to rapid decomposition of ozone under the condition of various pH (2.5, 5.3, 7, 8, 10). In a UV irradiation study at 254 nm, a kinetic model for direct photolysis of SMX was developed with determination of quantum yield ( $0.08 \text{ mol Einstein}^{-1}$ ) and molar extinction coefficient ( $15,872 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) values under the condition of quantum shielding due to the presence of reaction by-products formed during photolysis. For effect of pH on photolysis of SMX, SMX in the anionic state ( $S^-$ ,  $\text{pH} > 5.6$ ), most prevalent form at environmentally relevant pH values, degraded more slowly than in the neutral state (SH,  $1.85 < \text{pH} < 5.6$ ) by UV radiation at 254 nm.

**keywords** : Ozone, pH, Quantum yield, Rate constant, Sulfamethoxazole, UV

## 1. 서론

항생제는 인간 및 가축의 병원균 감염에 대한 예방과 가축의 성장 촉진을 목적으로 널리 사용되고 있다. 이 중 Sulfamethoxazole(SMX)는 Sulfonamide 계열의 합성항생제로서 지난 수년 동안 사람과 가축을 대상으로 질병을 치료하거나, 성장을 촉진하고 체중을 늘리기 위해서 가축의 먹이에 첨가하여 사용되고 있다(NRC, 1999). 대부분의 이들 항생제는 체내 대사 작용을 통해 분해되나, 일부는 분해되지 않고, 그대로 동물의 배설물이나 화장실, 하수구를 통해 하천에 배출되고 있다(Boxall et al., 2003). 실제 최근 유럽 및 미국에서 시행된 연구들에 의하면, 하수 방류수 및 지표수에서 다양한 종류의 항생제들이 검출되고 있으며, 특히, Sulfonamide 계열 항생제의 경우 지표수에서 약 70~150  $\mu\text{g/L}$ , 하수방류수에서는 약 200~2,000  $\mu\text{g/L}$ 가 검출된 바 있다(Hirsch et al., 1999; Kolpin et al., 2002). 우리나라의 경우, 최근 Kim 등(2007)은 영산강 부근에 위치한 하수처리장의 방류수 및 지표수에서 26 종의 의약품질과 내분

비계 장애물질을 모니터링한 결과, 다양한 물질이 검출되었으며, 특히, SMX는 하수방류수에서 약 3.8~407  $\mu\text{g/L}$ , 지표수에서 1.7~36  $\mu\text{g/L}$ 가 검출되었다고 보고하였다. 항생제가 수계로 유입될 경우, 상수원수 및 음용수에 잔류될 수 있으며, 수중에 잔류된 항생제는 수중 미생물에 악영향을 미칠 수 있다(Lindberg et al., 2007). 또한 항생제가 함유된 물을 음용수로 마실 경우, 약제에 민감성을 가진 사람에게 치명적인 결과를 초래할 수 있다. 따라서 정수 및 하수처리 단계에서 효과적으로 항생제를 제거할 수 있는 공정에 대한 연구가 필요하다.

오존은 강한 산화력을 가지고 있기 때문에 미생물 제어뿐만 아니라 난분해성 유기 화학물이나 내분비계 장애 물질, 맛, 냄새 물질 등을 효과적으로 제어할 수 있다는 장점이 있어 현재 많은 정수처리 공정에서 도입되고 있다(Kawamura, 2000). UV 공정은 뛰어난 소독 효과가 있으며, 온도 영향이 없고 소독 부산물을 발생시키지 않는다는 장점이 있어 현재 정수처리공정에서 소독 공정으로서 널리 이용되고 있다(Wolfe, 1990).

따라서 본 연구에서는 오존 처리와 UV 조사를 이용하여 SMX의 제거 특성을 평가하였다. 세부적으로는 오존과 UV 처리 후 얻은 결과를 동역학적 방법으로 고찰하였으며, pH

† To whom correspondence should be addressed.

jwk@yonsei.ac.kr

별 SMX의 화학종에 따른 제거율 변화를 평가하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1. 대상 시험 물질 제조

Sulfamethoxazole (SMX, 99%)는 Sigma-Aldrich 사에서, phenol은 Duksan pure Chemical에서 구입하였다. 실험에 사용된 표준시료와 희석수는 초순수(Distilled-deionized water, Barnstead, Co.)로 제조하였다.

### 2.2. 오존, UV 장치 구성 및 실험 조건

본 연구에서는 오존과 UV 조사를 이용하여 항생제 제거에 대한 동역학적(kinetic) 연구를 수행하였다. Fig. 1에 본 연구에서 사용한 (a) 오존 및 (b) UV 반응기를 나타내었다. 오존 평가 실험에 사용한 반응기는 수두가 없도록 시린지 형태로 제작하였으며, 오존 포화수( $\geq 1.0$  mM)를 초기 농도가  $4.2 \sim 14.6 \mu\text{M}$ 이 되도록 Gas-tight 시린지를 이용하여 반응기에 직접 주입하였다. 반응 후 잔류되는 오존 농도는 본 연구실에서 고안된 연속 측정 장치를 이용하여 Indigo method로 연속 측정하였다(Hoigné and Bader, 1981). 일정 시간 간격으로 채취한 시료는  $0.01$  N  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 를 주입하여 오존과의 반응을 종료시켰다. UV 조사 실험에서는  $500$  mL 용량의 유리 재질의 회분식 반응기를 사용하였으며, 반응기 내부에 석영관을 설치하고 내부에 UV 저압 램프(UVP Inc.,  $254$  nm)를 장착하여, UV 빛이 석영관을 통해 조사되도록 구성하였다. UV 조사 강도( $8 \times 10^{-7}$  Einstein  $\text{L}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $0.38$  W/L)는  $\text{H}_2\text{O}_2$  actinometry 방법으로 측정하였다(Nicole et al., 1990). 또한 수조를 이용하여 수온을  $20^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지하였다. 오존 주입 및 UV 조사 시 대상 원수의 pH 영향을 평가하기 위해서 pH를  $0.1$  M phosphate buffer와  $0.1$  M NaOH,  $0.1$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 를 이용하여 대상 원수의 pH를 각각  $2.5$ ,  $5.3$ ,  $7$ ,  $8$ ,  $10$ 으로 조절하였다.

### 2.3. 시료 분석

일정 간격으로 채취한 시료의 농도 분석은 고성능액체크로마토그래피(High Performance Liquid Chromatography, Gilson 社)로 분석하였다. 분석 조건은 역상 컬럼(Waters  $5 \mu\text{M}$  ODS2  $\text{C}_{18}$   $4.6 \times 250$  mm)을 사용하였고, 용리액(Eluent)

은  $20$  mM phosphoric acid와 acetonitrile을  $40:60$ 의 비율로 하여  $1$  mL/min의 유량으로 유지하였으며, 최종  $270$  nm에서 UV-vis 검출기로 검출하였다. SMX의 검출한계(Method detection limit)는  $0.01 \mu\text{M}$ 이었다. 또한 UV-Vis 분광광도계(Cary-50, Varian 社)로 오존 및 UV 처리 전후 시료의  $200 \sim 400$  nm의 UV 스펙트럼을 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 오존 처리

#### 3.1.1. SMX 제거율

오존 처리 시 오존 주입 농도 별 SMX의 제거율을 평가하였다. Fig. 2에 오존 처리 시 반응 시간(a)과 주입 오존 농도(b)에 따른 SMX의 제거율을 나타내었다. 초기주입 오존 농도는  $2 \sim 42 \mu\text{M}$ 로 하였다. Fig. 2(a)에 나타난 바와 같이 초기 주입된  $100 \mu\text{M}$  SMX는 주입된 오존 농도에 따라  $10$  초 이내에 빠르게 분해되었으며, 이 후 더 이상 제거되지 않았다. 또한 동시에 잔류 오존을 측정한 결과, 잔류된 오존이 검출되지 않았다. 이는 SMX이 오존과 매우 빠르게 반응함을 의미한다. Fig. 2(b)는 주입 오존 농도에 따른 SMX의 제거율을 나타낸 그래프이다. 주입 오존 농도가 증가함에 따라 SMX의 제거율이 증가하여,  $42 \mu\text{M}$ 의 오존을 주입하였을 때, 약  $26\%$ 의 제거율을 보였다. 분해된 SMX 몰수 당 소모된 오존의 몰수는 약  $1.6 \sim 1.9$ 로 계산되었다. 일반적으로 소모된 오존 몰수와 제거된 물질의 몰수의 비는  $1 \sim 2.5$  사이로 알려져 있으며, 이 비율이 1에서의 편차는 물질이 오존에 의해 분해된 후 생성되는 부산물과 오존과의 빠른 부반응(side reaction)이 일어남을 나타낸다(Hoigné and Bader, 1983a). 따라서 SMX와 오존과의 빠른 부반응이 일어났음을 알 수 있다.

#### 3.1.2. 오존과의 반응 속도 상수 관찰

오존과 SMX의 반응속도를 알아보기 위해서 Competition kinetic 방법을 이용하여 오존과 SMX의 2차 반응 속도 상수( $k_{03, \text{SMX}}$ )를 계산하였다. Competition kinetic 방법은 오존과의 반응 속도가  $1,000 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  이상으로, 오존과 빠르게 반응하는 물질의 반응 속도상수를 계산할 때 주로 사용되는 방법이다(Huber et al., 2003). 이 때 사용된 기준 물질

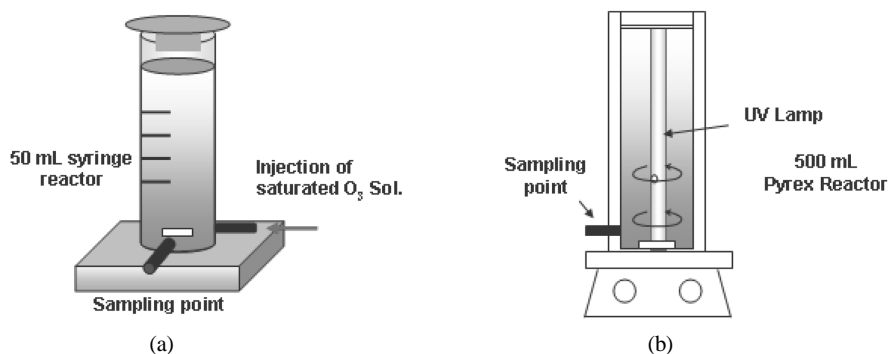


Fig. 1. Schematic diagram of (a) ozone and (b) UV system.

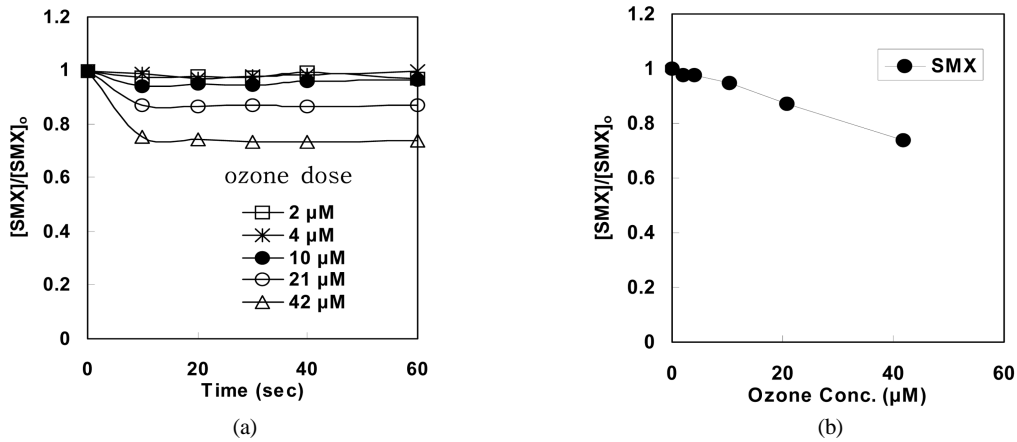


Fig. 2. Removal of SMX as a function of (a) time and (b) ozone dosage at pH 7 and 20°C; [SMX]<sub>0</sub> = 100 μM.

(Reference compound)은 유사한 반응 메커니즘을 가지고 있는 phenol로 선정하였고, 오존 분해의 중간물질로 생성되는 OH 라디칼의 영향을 배제하기 위해서 OH 라디칼의 Scavenger로 널리 사용되는 *t*-BuOH (*tert*-butyl alcohol, 20 mM)을 주입하였다(Staehelin and Hoigné, 1985).

대상 물질과 오존의 반응이 1차 반응이라는 가정 하에, SMX, phenol이 오존과 반응하여 분해되는 속도는 다음과 같이 표현될 수 있다(식 (1), (2)).

$$-\frac{d[SMX]}{dt} = -k_{OB,SMX}[O_3][SMX] \quad (1)$$

$$-\frac{d[phenol]}{dt} = -k_{OB,phenol}[O_3][Phenol] \quad (2)$$

각 식 (1)과 (2)의 각 항을 적분한 후 식 (1)을 식 (2)로 나누면 다음과 같이 정리된다.

$$\ln \frac{[SMX]_t}{[SMX]_o} = \frac{k_{OB,SMX}}{k_{OB,phenol}} \ln \frac{[Phenol]_t}{[Phenol]_o} \quad (3)$$

따라서 실험을 통해 계산된  $\ln \frac{[SMX]_t}{[SMX]_o}$  값과  $\ln \frac{[phenol]_t}{[phenol]_o}$  값의 기울기로부터 오존과 SMX의 2차 반응 속도 상수 ( $k_{OB,SMX}$ )를 계산할 수 있다. 여기서, pH 7에서  $k_{OB,phenol}$  값 ( $k_{OB,phenol} = 1.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $k_{OB,phenolate} = 1.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $pK_a = 9.9$ )은 문헌을 통해  $1.8 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 로 계산되었다(Hoigné and Bader, 1983b). Fig. 3은 pH 7, 20°C에서 SMX와 phenol의 분해 시험을 실시한 후  $\ln \frac{[SMX]_t}{[SMX]_o}$ 와  $\ln \frac{[phenol]_t}{[phenol]_o}$  값의 상관관계를 나타낸 그래프이다. 정확도를 높이기 위하여 초기 SMX와 phenol의 비를 1:1과 1:2로 하였다. 그 결과,  $\ln \frac{[SMX]_t}{[SMX]_o}$ 과  $\ln \frac{[phenol]_t}{[phenol]_o}$ 이 선형관계를 보였으며, 초기 SMX와 phenol의 농도비에 관계없이 유사한 기울기를 보였다. 기울기 값과 pH 7에서의  $k_{OB,phenol}$  값을 이용하여 오존과 SMX의 2차 반응 속도상수 값을 계산한 결과,  $k_{OB,SMX}$ 는

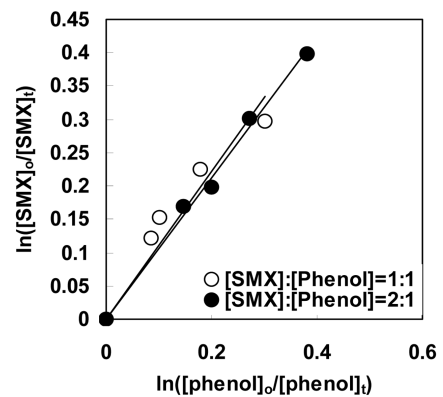


Fig. 3. Determination of the rate constants for the reaction between ozone and SMX using the ozonation; [SMX]<sub>0</sub> = 10 μM, [phenol]<sub>0</sub> = 5 μM and 10 μM, [t-BuOH] = 20 mM, pH 7, Temp. = 20°C.

$1.9 (\pm 0.1) \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 로 계산되었다. 동일 pH 조건에서  $k_{OB,SMX}$  값에 대해 Dodd 등(2006)은  $5.5 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 로 제시하였으며, Huber 등(2003)은  $2.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 로 보고하였다. 이는 본 연구 결과의 신뢰성을 뒷받침한다. 또한 Huber 등(2003)은 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 공정을 이용한 연구에서 OH 라디칼과 SMX의 2차 반응 속도 상수 ( $k_{OH,SMX}$ )는  $5.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  (pH 7, 25°C)로 보고하였다. 이러한 결과를 종합하여 볼 때, SMX는 오존과 매우 빠르게 반응하며, 따라서 오존을 이용한 SMX 제거 시 오존이 SMX의 분해에 주된 역할을 할 수 있다.

### 3.2. UV 조사

#### 3.2.1. SMX 제거율

UV 조사에 의한 SMX의 제거효율을 평가하기 위해서 일정한 UV 강도( $8 \times 10^{-7} \text{ Einstein L}^{-1}\text{s}^{-1}$ )로 30분 동안 UV를 조사하였다. Fig. 4에 UV 조사 시간에 따른 SMX의 제거율을 나타내었다. SMX의 초기 농도는 100 μM로 하였으며, pH 7, 수온 25°C에서 UV를 조사하였다. Fig. 4에 나타난 바와 같이, UV 조사 시간이 증가함에 따라서 SMX의 제거율이 증가하여, 30분 조사(UV fluence = 678.6 J/L) 시 약 87%의 제거율을 보였다.

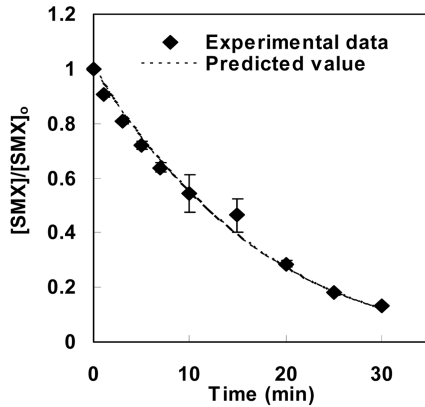


Fig. 4. Removal of SMX as a function of UV radiation time;  $[SMX]_0 = 100 \mu M$ , UV intensity =  $8 \times 10^7$  Einstein  $L^{-1}s^{-1}$ , pH 7, Temp. =  $20^\circ C$ .

### 3.2.2. SMX 광분해 생성 부산물의 간섭효과 및 광분해수율 관찰

본 연구에서는 254 nm에서 빛을 방출하는 UV 저압램프를 사용하였다. 따라서 254 nm 파장에서 SMX의 흡광계수(Molar extinction coefficient,  $\epsilon_{SMX}$ )는 SMX의 광분해에 영향을 미치는 중요한 인자이다. 실험 결과 254 nm에서 SMX의 흡광계수( $\epsilon_{SMX}$ )는  $15,872 M^{-1}cm^{-1}$ 로 측정되었다.

SMX가 분해되어 생성되는 부산물이 254 nm 파장에서 강한 흡수성을 가진 물질인 경우, 생성 부산물은 UV 에너지를 shielding하는 방해 작용을 하여 상대적으로 SMX의 분해에 사용되는 UV 에너지가 감소될 수 있다. 따라서 SMX를 광분해하는 동안 254 nm에서의 흡광도 변화를 측정하였다(Fig. 5). 254 nm에서 SMX의 흡광도( $A_{SMX}$ )는 각 UV 조사 시간 별로 채취한 시료를 고성능액체크로마토그래피로 분석하여 얻은 SMX의 농도와,  $\epsilon_{SMX}$ 를 이용하여 계산하였으며, 생성 부산물의 흡광도( $A_{BPs}$ )는 254 nm에서의 용액의 총 흡광도( $A_t$ )에서 SMX의 흡광도를 뺀 값으로 계산하였다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 총 흡광도 값은 UV 조사 시간이 증가함에 따라서 감소하였으나, 생성부산물의 흡광도는 증가하는 경향을 보였다. 이는 SMX의 광분해로

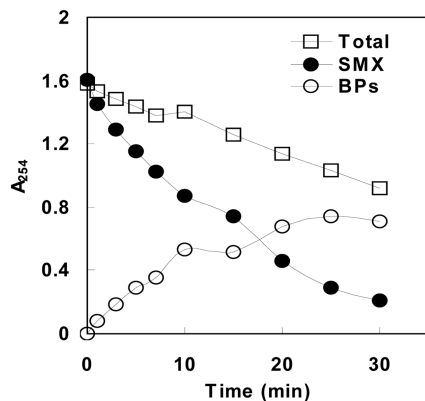


Fig. 5. Change in total absorbance at 254 nm during the direct photolysis of SMX;  $[SMX]_0 = 100 \mu M$ , UV intensity =  $8 \times 10^7$  Einstein  $L^{-1}s^{-1}$ , pH 7, Temp. =  $20^\circ C$ .

인해 중간물질로 생성되는 부산물이 UV 에너지를 shielding하는 방해 작용을 할 수 있음을 의미한다.

SMX의 광분해 부산물의 생성을 고려하여 시간에 따른 SMX의 광분해는 다음과 같은 식으로 표현된다(Leifer, 1988).

$$-\frac{d[SMX]}{dt} = \Phi_{SMX} I_0 f_{SMX} [1 - \exp(-2.303 A_t)] \quad (4)$$

$$f_{SMX} = \frac{\epsilon_{SMX} b [SMX]}{\epsilon_{SMX} b [SMX] + \sum \epsilon_{BP} b [BP]} = \frac{\epsilon_{SMX} b [SMX]}{A_t} \quad (5)$$

여기서,

$I_0$ : UV intensity ( $8 \times 10^7$  Einstein  $L^{-1}s^{-1}$ )

$\Phi_{SMX}$ : SMX의 광분해수율

$\epsilon_{SMX}$ ,  $\epsilon_{BP}$ : 254 nm에서 각각 SMX, 부산물의 흡광계수

$b$ : 투과거리

$f_{SMX}$ : 다른 물질이 존재하는 경쟁 상태에서 SMX가 흡수한 빛에너지의 흡수분율

$A_t$ : 254 nm에서의 총 흡광도 ( $cm^{-1}$ )

식 (5)를 식 (4)에 대입하면 다음과 같이 정리된다.

$$-\frac{d[SMX]}{dt} = \frac{\Phi_{SMX} I_0 [1 - \exp(-2.303 A_t)] \epsilon_{SMX} b [SMX]}{A_t} \quad (6)$$

따라서, SMX의 광분해 속도는  $\Phi_{SMX}$ ,  $I_0$ ,  $A_t$ ,  $\epsilon_{SMX}$  값에 의해 결정된다. 식 (6)에서 실험값으로 얻은 SMX의 제거속도와 이미 알고 있는 상수 값인  $I_0$ ,  $\epsilon_{SMX}$ ,  $b$  값을 적용하여 SMX의 광분해수율( $\Phi_{SMX}$ )을 계산하였다. 앞에서 설명한 바와 같이 SMX의 광분해 부산물이 간섭효과를 나타내기 때문에,  $f_{SMX}$  값이 조사 시간에 따라 변한다. 따라서 식 (6)을 수치해석 프로그램(Polymath program)으로 계산하였다. 그 결과, SMX의 광분해 수율은 약  $0.08 \text{ mol Einstein}^{-1}$ 로 계산되었다. 또한 계산된 광분해수율과 흡광계수를 식 (6)에 대입하여 UV 조사 시간에 따른 SMX의 분해를 모델링한 결과, Fig. 4에 나타난 바와 같이 실험값과 유사하였다.

SMX의 광분해에 대한 기존 연구는 자연광을 이용한 연구가 대부분이며, 수 처리 공정에서 주로 사용되고 있는 254 nm 파장의 UV 램프를 이용한 연구는 미흡하다. 따라서 본 연구 결과는 SMX 제거를 목적으로 254 nm 저압 UV 램프를 사용할 때 기초 자료로 활용될 수 있다.

### 3.3. pH 영향

Fig. 6은 pH에 따른 SMX의 구조를 나타낸 그림이다. SMX는 각각 1.8과 5.6의 산해리상수 값을 가지며, pH에 따라  $SH_2^+$  (cationic form),  $SH$  (neutral form),  $S^-$  (anionic form)의 3 가지 화학종 상태로 존재하는 것으로 알려져 있다(Qiang and Adams, 2004). 따라서 SMX 용액의 pH를 2.5, 5.3, 7, 8, 10으로 조절하여 오존 처리와 UV 조사 시

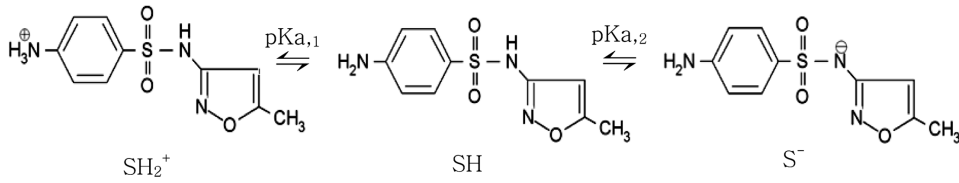


Fig. 6. Protonation state of Sulfamethoxazole:  $SH_2^+$  = Cationic form, SH = neutral form,  $S^-$  = anionic form,  $pK_{a,1} = 1.85$ ,  $pK_{a,2} = 5.6$  (Qiang and Adams, 2004)

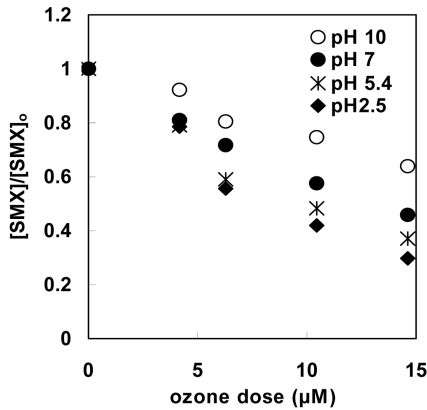


Fig. 7. Effect of pH on the removal of SMX as a function of ozone dosage.  $[SMX]_0 = 10 \mu M$ , Temp. =  $20^\circ C$

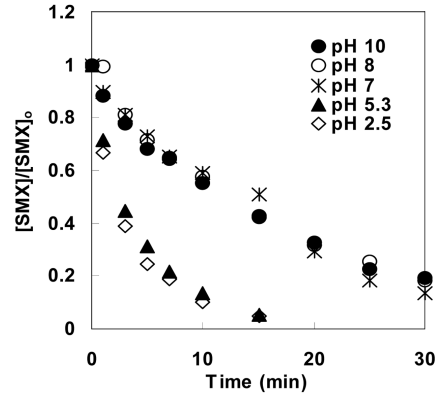


Fig. 8. Effect of pH on the removal of SMX as a function of UV exposure time.  $[SMX]_0 = 100 \mu M$ , UV intensity =  $8 \times 10^{-7} \text{ Einstein L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , pH 7, Temp. =  $20^\circ C$

pH에 따른 SMX의 분해 특성을 조사하였다.

Fig. 7은 주입 오존 농도에 따른 SMX의 제거율을 나타낸 그래프이다. 초기 SMX의 농도는  $10 \mu M$ 로 하였으며, 주입오존 농도는  $4.2 \sim 14.6 \mu M$ 이 되도록 주입하였다. 실험 결과, pH가 증가함에 따라서 SMX의 제거율이 감소하였다. 일반적으로 탈양성자화(deprotonation)된 화학종은 친핵성 물질(nucleophile)이기 때문에 친전자체(electrophile)인 오존과 빠르게 반응한다(Hoigné and Bader, 1983a). 또한 Huber 등(2003)은 SMX의 경우, pH 7 이하에서는 오존과의 반응이 다소 낮게 나타나며, pH가 증가함에 따라서 반응 속도가 증가하지만, pH 7 이후 화학종은 pH와 상관없이 오존과의 반응 속도가 일정하다고 보고하였다.

그러나 본 연구에서는 pH가 증가함에 따라 SMX의 제거 효율이 감소하였다. 일반적으로 높은 pH 조건에서는 오존 분해의 개시자로 작용하는 수산화이온(OH<sup>-</sup>)의 농도가 높아져 오존 분해를 촉진시킨다(Langlais et al., 1991). 따라서 회분식으로 진행한 본 실험 조건에서는 pH가 증가함에 따라 주입된 오존이 빠르게 분해되어 상대적으로 오존과의 반응성이 높은 SMX를 분해시키지 못하며, 실 공정에서 적용 시 오존이 일회성으로 주입될 경우, pH에 의한 영향을 크게 받을 수 있다. 반면, 오존이 연속 주입되는 조건에서는 pH에 상관없이 SMX의 제거효율이 유사할 것으로 사료되며, 추후 오존을 연속으로 주입한 조건에서의 pH 영향을 평가해야 한다.

Fig. 8에 UV 조사 시간에 따른 pH 별 SMX의 제거율을 나타내었다. pH 조건은 2.5, 5.3, 7, 8, 10으로 하였다. 실험 결과, pH 2.5와 5.3 조건에서의 제거율이 같았으며, pH 7, 8, 10 조건에서의 제거율이 동일하게 나타났다. 또한, pH

2.5와 5.3조건이 pH 7, 8, 10 조건에서 보다 SMX의 제거율이 높게 나타났다. 앞서 설명한 바와 같이, SMX는 pH에 따라 세 가지 화학종으로 존재한다. 즉, pH 2.5와 pH 5.3의 경우 SH (neutral form), pH 7, 8, 10의 경우 S<sup>-</sup> (anionic form)으로 존재한다. Boreen 등(2004)은 자연광(Natural sunlight)에 의한 SMX의 광분해를 평가한 논문에서 SMX가 중성상태(pH < 5.6, SH)인 경우, 탈 양성자 상태(pH > 5.6, S<sup>-</sup>)보다 광분해 속도가 빠르다고 보고하였다. 이러한 결과를 종합하여 볼 때, SMX의 화학종에 따라서 광분해되는 정도가 다르며, 탈양성자성상태(anionic form)보다는 중성상태(neutral form)로 존재할 때, 더 빠르게 광분해됨을 알 수 있다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 오존과 UV를 이용하여 SMX의 제거 특성을 평가하였으며 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) SMX와 오존과의 반응성이 매우 큰 것으로 나타났으며, Competition kinetic으로 오존과의 2차 반응속도상수를 계산한 결과,  $1.9 (\pm 0.1) \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 로 측정되었다.
- 2) SMX는 254 nm 파장에서 빠르게 광분해되었으며, kinetic 연구를 통해 SMX의 몰 흡광계수( $15,872 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )와 광분해수율( $0.08 \text{ mol Einsteins}^{-1}$ )을 계산하였다. 또한, 모델식으로 계산된 상수 값을 검증하였다.
- 3) pH의 영향에 대한 평가에서 오존의 경우, 회분식 조건에서는 pH 증가에 따라 오존 분해가 빨라져 SMX의 제거효율이 감소하였다. UV 조사의 경우, SMX의 pKa

( $pK_{a,1} = 1.85$ ,  $pK_{a,2} = 5.6$ ) 값에 따라서 제거효율이 달라졌으며, 탈양성자성상태(anionic form,  $pH > 5.6$ ) 보다 중성상태(neutral form,  $1.85 < pH < 5.6$ )로 존재할 때, 더 빠르게 광분해되었다.

## 사 사

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구(R01-2006-000-10250-0)와 제 2단계 두뇌한국21사업(BK21)의 지원에 의해 이루어 졌으며, 이에 감사의 뜻을 전합니다.

## 참고문헌

- Boreen, A. L., Arnold, W. A. and McNeill, K. (2004). Photochemical fate of sulfa drugs in the aquatic environment: Sulfa drugs containing five-membered heterocyclic groups. *Environ. Sci. Technol.*, **38**(14), pp. 3933-3940.
- Boxall, A. B. A., Kolpin, D. W., Sorensen, B. and Tolls, J. (2003). Are veterinary medicines causing environmental risk?. *Environ. Sci. Technol.*, **37**(15), pp. 287A-294A.
- Dodd, M. C., Buffle, M. O. and Von Gunten, U. (2006). Oxidation of antibacterial molecules by aqueous ozone: Moiety-specific reaction kinetics and application to ozone-based waste water treatment. *Environ. Sci. Technol.*, **40**(6), pp. 1969-1977.
- Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K. and Kratz, K. L. (1999). Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Sci. Total Environ.*, **225**, pp. 109-118.
- Hoigné, J. and Bader, H. (1981). Determination of Ozone in Water by the Indigo Method. *Water Res.*, **15**(4), pp. 449-456.
- Hoigné, J. and Bader, H. (1983a). Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water I. *Water Res.*, **17**(2), pp. 173-183.
- Hoigné, J. and Bader, H. (1983b). Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water II. *Water Res.*, **17**(2), pp. 185-194.
- Huber, M. M., Canonica, S., Park, G. Y. and Von Gunten, U. (2003). Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environ. Sci. Technol.*, **37**(5), pp. 1016-1024.
- Kawamura, S. (2000). *Integrated design and operation of water treatment facilities*, John Wiley & Sons, Inc. 2nd ed.
- Kim, S. D., Cho, J. W., Kim, I. S., Vanderford, B. J. and Snyder, S. A. (2007). Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disrupters in South Korea surface, drinking, and waste waters. *Water Res.*, **42**(5), pp. 1013-1021.
- Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Thurman, E. M., Zaugg, S. D., Barber, L. B. and Buxton, H. T. (2002). Pharmaceuticals, Hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.*, **36**(6), pp. 1202-1211.
- Langlais, B., Reckhow, D. A. and Brink, D. R. (1991). *Ozone in water treatment: Application and engineering*, Lewis publishers.
- Leifer, A. (1988). *The kinetics of environmental aquatic photochemistry: Theory and practice*, ACS professional reference book.
- Lindberg, R. H., Björklund, K., Magnus, P. R., Johansson, M. I., Tysklind, M. and Andersson, B. A. V. (2007). Environmental risk assessment of antibiotics in the Swedish environment with emphasis on sewage treatment plants. *Water Res.*, **41**(3), pp. 613-619.
- National Research Council (1999). *The use of drugs in food animals*, National academy press, Washington, DC.
- Nicole, I., Laet, J. De, Dore, M., Duguet, J. P. and Bonnel, C. (1990). Use of u.v. radiation in water treatment: measurement of photonic flux by hydrogen peroxide actinometry. *Water Res.*, **24**(12), pp. 157-168.
- Qiang, Z. and Adams, C. (2004). Potentiometric determination of acid dissociation constants ( $pK_a$ ) for human and veterinary antibiotics. *Water Res.*, **38**(12), pp. 2874-2890.
- Stahelln, J. and Hoigné, J. (1985). Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. *Environ. Sci. Technol.*, **19**(12), pp. 1206-1213.
- Wolfe, R. L. (1990). Ultraviolet disinfection of potable water; current technology and research needs. *Environ. Sci. Technol.*, **24**(6), pp. 768-773.