

산화공정에서의 Diclofenac, Ibuprofen 및 Naproxen의 제거특성 평가 Removal of Diclofenac, Ibuprofen and Naproxen using Oxidation Processes

손희종[†] · 유수전 · 황영도 · 노재순 · 유평중
Hee-Jong Son[†] · Soo-Jeon Yoo · Young-Do Hwang · Jae-Soon Roh · Pyung-Jong Yoo

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소
Water Quality Institute, Water Authority, Busan

(2009년 6월 25일 접수, 2009년 8월 28일 채택)

ABSTRACT : In order to evaluate a removal characteristic of diclofenac, ibuprofen and naproxen by oxidizing agents, Cl₂, O₃ and O₃/H₂O₂ are used as oxidants in this study. In case of that Cl₂ is used for oxidizing pharmaceuticals, ibuprofen is not removed entirely at Cl₂ dose range of 0.5~5.0 mg/L for 60 minutes, however, removal tendency of diclofenac and naproxen are so obviously at Cl₂ dose higher than 0.5 mg/L. In addition, as Cl₂ dose and contact time are increased, the removal rate of diclofenac and naproxen is enhanced. When O₃ is used as oxidizing agent, ibuprofen is not eliminated at O₃ dose range of 0.2~5.0 mg/L. On the contrary, 72~100% of diclofenac and 49~100% of naproxen are removed at O₃ dose of 0.2~5.0 mg/L. From experiments using O₃/H₂O₂ as an oxidant, we can find that O₃/H₂O₂ is much more effective than O₃ only for removal of diclofenac and naproxen. Moreover, the efficiency is raised according to increase of H₂O₂ dose, however, experiments using O₃/H₂O₂ show that oxidation of pharmaceuticals is less effective as H₂O₂ to O₃ ratio increased to above approximately 1.0. On reaction rate constant and half-life of diclofenac, ibuprofen and naproxen depending on Cl₂, O₃ and O₃/H₂O₂ dose, an oxidation of pharmaceuticals by Cl₂ and O₃ particularly has a comparatively high reaction rate constant and short half-life comparing O₃/H₂O₂. From above results, we can find that diclofenac and naproxen can be easily eliminated in oxidation processes.

Key words : Pharmaceutical, Oxidation Process, Diclofenac, Ibuprofen, Naproxen, Oxidation Rate Constant

요약 : 본 연구에서는 염소, 오존 및 오존/과산화수소 산화공정에서의 의약품 3종의 제거특성을 살펴본 결과 diclofenac 과 naproxen은 쉽게 산화공정에서 제거가 가능한 것으로 나타난 반면 ibuprofen의 경우는 산화공정에서 제거가 어려운 것으로 나타났다. 오존 단독공정 보다는 오존/과산화수소 산화공정에서의 의약품의 제거효율이 높았으며, H₂O₂/O₃ 비가 1 이상에서는 제거율의 상승이 둔화되었다. 염소, 오존 및 오존/과산화수소 투입농도별 의약품 3종에 대한 산화분해 속도 상수와 반감기를 살펴본 결과 염소, 오존 단독 투입에 비하여 오존/과산화수소 공정에서의 산화분해 속도상수가 높게 나타났다. 반감기는 단축되었다.

주제어 : 의약품, 산화공정, 디클로페낙, 이부프로펜, 나프록센, 산화분해 속도상수

1. 서론

인간이 제조하여 사용하는 항생물질들은 수십 년 동안 인간, 가축 및 양식어류의 질병 예방과 구제에 이용되어오고 있다. 하지만 인간의 질병예방과 치료 목적으로 항생물질들의 과다한 남용과 가축, 양식어류의 질병구제 및 성장촉진 목적으로 사료에 넣어 남용한 결과로 이러한 항생물질들은 가정과 병원을 비롯한 도시하수, 축산폐수 및 다양한 경로를 통하여 자연환경으로 유입되어 항생물질들 자체의 독성뿐만 아니라 인간과 환경을 위협하는 항생물질들에 강한 내성을 가진 병원균들의 출현에 기여하였다.^{1~7)}

전 세계적으로 항생물질의 사용량은 2003년도에 100,000

~200,000톤 정도로 알려져 있으며,⁸⁾ 국내의 경우 수산업 및 축산업에 이용된 항생제 사용량이 2003년 1,460톤으로 보고되고 있다.⁹⁾ 항생물질들은 전국 도처에서 사용되고 있고, 사용된 양의 상당한 부분이 별도의 처리 없이 배출되고 있으며, 또한, 축산폐수 및 도시하수 처리장에서 완전히 제거되지 않고 자연 수계로 유입된다.¹⁰⁾ Choi 등의 연구¹¹⁾에서는 낙동강 부근에 위치한 하수처리장(activated sludge 공정)과 축산폐수 처리장(A₂O 공정)의 2차 처리수에서 여러 종류의 항생물질들이 검출되었고 부산시의 상수원인 낙동강 지류 및 본류에서도 검출된다고 보고하고 있다. 이러한 현상은 국내뿐만 아니라 이전부터 전 세계적으로 이슈가 되어오고 있고,^{12~16)} 분석기기 및 분석기술의 발달로 더 많은 의약품물질들의 검출사례

[†] Corresponding author : E-mail : menuturk@hanmail.net Tel : 051-669-4625 Fax : 051-669-4609

및 보고가 늘어날 것이다. 현재 상수원수로 유입되는 항생물 질과 같은 의약품물질들은 주로 하수처리장이나 축산폐수 처리장에서 완전히 제거되지 않고 수계로 유출되기 때문에 상수원수에서 이런 의약품물질들이 빈번히 검출되고 있다.¹⁷⁾ 따라서 수처리 공정에서 다양한 의약품물질에 대한 제거특성을 평가한 연구가 국·내외적으로 활발히 진행되고 있다.^{18~23)} 특히, 최근에는 멤브레인 공정,^{24,25)} 오존이나 염소를 이용한 산화공정^{26,27)} 및 고도산화 공정^{28~33)}을 이용한 의약품물질 제거에 관한 연구가 활발히 진행중이다. 특히, 고도산화 공정은 수중에 잔류하는 각종 PPCPs (pharmaceuticals and personal care products)의 제거에 효과적인 것으로 소개되고 있으며,³⁴⁾ 그 중에서 O₃/H₂O₂ (peroxone) 공정은 탁월한 산화력과 적용의 간편성으로 인해 최근에 널리 각광받고 있다.^{34,35)}

본 연구에서는 해열제, 진통제 및 소염제로 많이 사용되고 있는 diclofenac, ibuprofen 및 naproxen에 대해 염소, 오존 및 오존/과산화수소 공정을 이용하여 각각의 산화제 투입량에 따른 diclofenac, ibuprofen 및 naproxen의 제거능을 조사하였으며, 동력학적 평가를 통하여 산화분해 속도상수 및 반감기를 구하였다. 따라서 정수장에서 이들 물질의 제어를 위하여 산화 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. 항생물질

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

Table 1. Characteristics of diclofenac, ibuprofen and naproxen

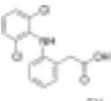
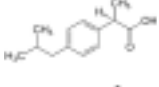
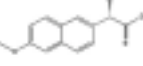
Compound	CAS-No.	Structure	Formular	M.W.
Diclofenac	15307-86-5		C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	296.1
Ibuprofen	15687-27-1		C ₁₃ H ₁₈ O ₂	206.3
Naproxen	22204-53-1		C ₁₄ H ₁₄ O ₃	230.3

Table 2. Characteristics of influent waters

	pH	Turbidity	DOC	Alkalinity	Temp
	(-)	(NTU)	(mg/L)	(mg/L CaCO ₃)	(°C)
Sample water	7.2	0.11	1.46	35	21

ibuprofen 및 naproxen은 해열·진통·소염제 (analgesic-anti-inflammatory)로 많이 사용된다.

2.1.2. 시료수 성상

의약품물질 3종의 염소, 오존 및 오존/과산화수소 산화실험에 사용된 시료수는 낙동강 원수를 정수처리하는 300 m³/일 처리규모 파일롯트 플랜트의 급속 모래여과 처리수에 sigma-aldrich사의 순도 99% 이상인 의약품물질 3종을 투입하여 유입되는 각각의 물질 농도가 100 µg/L가 되도록 하였다. 급속 모래여과 처리수를 유입수로 사용한 이유는 수중에 일정농도의 용존유기탄소가 존재하기 때문에 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 2개씩 준비하여 염소를 0.5~5.0 mg/L의 농도로 투입하여 염소접촉실험을 하였다. 염소 접촉실험은 60분까지 하였으며, 접촉시간별로 500 mL씩 채수하여 Na₂S₂O₃ (Junsei Chemical, Japan)을 사용하여 잔류염소를 고정화 후 분석에 사용하였다.

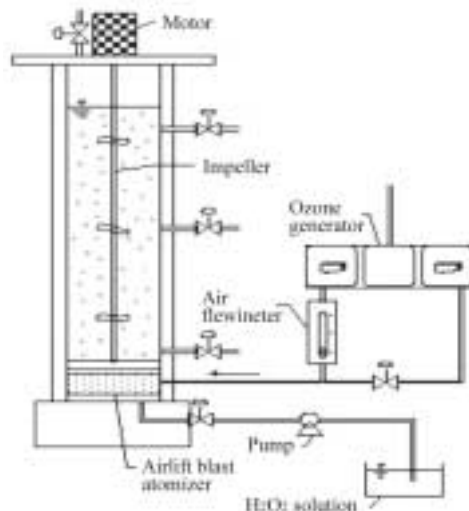


Fig. 1. Schematic diagram of O₃ and O₃/H₂O₂ contactor.

Table 3. Analytical conditions of LC/MSD

Description		Analytical condition				
Mode	API, negative					
	A: Water					
Mobile phase	B: 0.3% CH ₃ COOH, 99.7% water, 10 mM TrBA					
	C: 50% Acetonitrile, 50% MeOH, 10 mM TrBA					
	D: MeOH					
	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	0.3 mL/min					

- TrBA: tributylamine

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 과산화수소를 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 투입하였으며, 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 Na₂S₂O₃을 사용하여 잔류오존을 고정하였고, 또한 반응하지 않고 잔존하는 과산화수소의 영향을 배제하기 위하여 0.5% catalase (79% protein, Sigma-Aldrich, U.S.A.)를 시료 1 L에 0.5 mL를 주입하여 과산화수소의 활성을 방지하였다.³⁶⁾

2.2.3. 항생물질 고체상 추출 및 LC/MSD 분석

시료수는 500 mL를 채수하여 입자성 물질의 제거를 위하

여 0.2 μm 멤브레인 필터(Millipore, U.S.A.)로 여과한 후 5% Na₂EDTA를 4 mL 첨가하였다.³⁷⁾ Na₂EDTA 첨가 후 40% 황산을 사용하여 시료수를 pH 3 이하로 조절한 후 고체상 추출장치(Autotrace SPE Workstation, Tekmar, U.S.A.)를 사용하여 고체상 추출(solid phase extraction, SPE)을 하였다.³⁷⁾

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 의약품질을 흡착시켰으며, 2% formic acid/MeOH 혼합액 10 mL와 MeOH 10 mL로 SPE 카트리지에 흡착된 의약품질을 용출시켜 질소농축기(Turbo Vap LV, Zymark, U.S.A.)를 이용하여 1 mL로 농축하여 LC/MSD (Agilent 1100 SL, Agilent, U.S.A.)로 분석하였다. 의약품질 분리를 위하여 컬럼 충전물의 pore size 3 μm, 내경 및 길이가 2.1 mm×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 ion만을 추출해내는 EIC (extracted ion chromatogram) 모드로 정량하였으며, 각각의 fragmented molecular ion은 diclofenac, ibuprofen 및 naproxen 순으로 294, 205, 229이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 염소 투입농도별 접촉시간에 따른 의약품질 제거 특성

염소 투입농도별 접촉시간에 따른 실험에 사용된 의약품질 3종의 제거특성을 평가한 것을 Fig. 2에 나타내었다. Ibuprofen은 0.5~5.0 mg/L의 염소 투입농도에서 접촉시간 60분 동안 염소에 의해 전혀 산화·제거되지 않았으나 diclofenac과 naproxen은 염소 투입농도별로 접촉시간에 따라 제거경향이 뚜렷이 나타나고 있다. 염소 0.5 mg/L 투입시 접촉시간 30분과 60분에서 제거율이 22%와 15% 및 34%와 24%로 나타났으며, 2 mg/L 투입시 접촉시간 30분과 60분에서의 제거율은 67%와 66% 및 88%와 83%로 나타났고, 5 mg/L 투입시 접촉시간 30분과 60분에서 제거율은 각각 96%와 87% 및 100%와 99%로 나타나 diclofenac과 naproxen은 고농도의 염소 처리로도 제거가 가능한 것으로 나타났다.

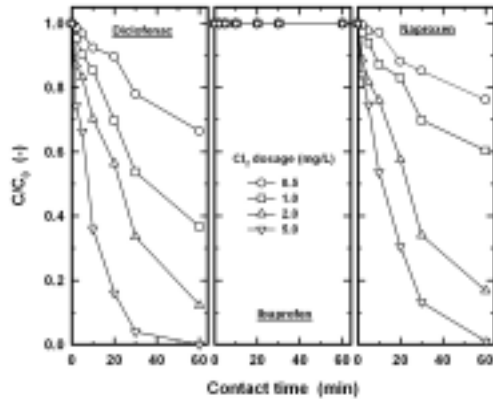


Fig. 2. Residual ratios of diclofenac, ibuprofen and naproxen by Cl_2 oxidation.

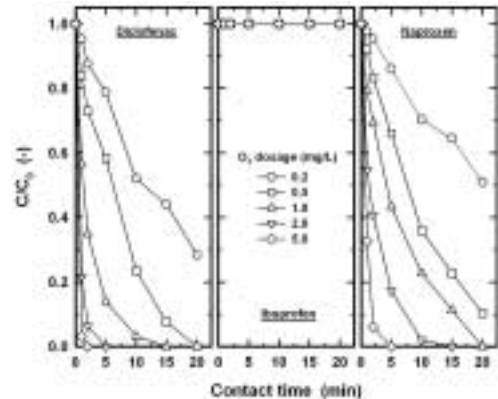


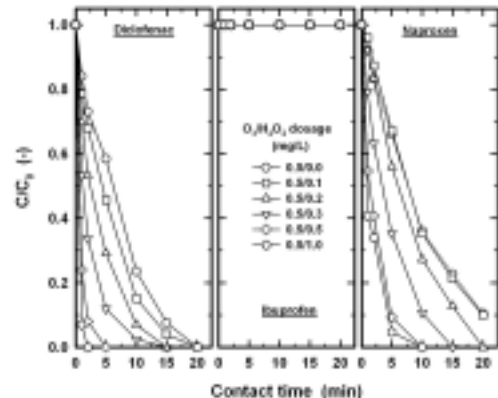
Fig. 3. Residual ratios of diclofenac, ibuprofen and naproxen by O_3 oxidation.

3.2. 오존 투입농도별 접촉시간에 따른 의약품질 제거 특성

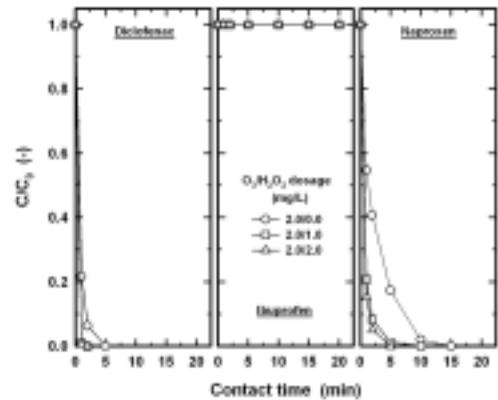
오존 투입농도별로 접촉시간에 따른 실험에 사용된 의약품질 3종의 제거특성을 평가한 것을 Fig. 3에 나타내었다. Ibuprofen은 0.2~5.0 mg/L의 오존 투입농도에서는 접촉시간 20분 동안 전혀 제거되지 않았다. Diclofenac은 0.2와 0.5 mg/L의 오존 투입농도에서 접촉시간 20분 동안 최대 72%와 100%의 제거율을 나타내었으며, 1.0, 2.0 및 5.0 mg/L의 오존 투입농도에서는 각각 접촉시간 15분, 5분 및 2분 만에 100% 제거되었다. Naproxen은 0.2와 0.5 mg/L의 오존 투입농도에서 접촉시간 20분 동안 49%와 90%의 제거율을 나타내었고, 1.0, 2.0 및 5.0 mg/L의 오존 투입농도에서는 각각 접촉시간 20분, 15분 및 5분 만에 100% 제거되었다. Nakada 등³⁸⁾은 하수처리장에서의 오존처리와 생물학적 처리에 의한 ibuprofen과 naproxen의 제거특성을 조사한 결과 naproxen은 오존처리에 의해 산화 제거 및 생물학적 처리에 의한 생물분해가 용이하다고 보고하고 있으나 ibuprofen은 오존처리에 의한 제거율은 매우 낮지만 생물학적 처리에 의해서는 높은 제거특성을 나타낸다고 보고하고 있어 ibuprofen의 경우는 본 연구결과에서와 같이 산화공정에서 제거하기가 어려운 것으로 나타났다.

3.3. 오존/과산화수소 투입농도별 접촉시간에 따른 의약품질 제거 특성

오존/과산화수소 투입농도별로 접촉시간에 따른 실험에 사용된 의약품질 3종의 제거특성을 평가한 것을 Fig. 4a와 b에 나타내었다. 과산화수소 투입농도를 0.5 mg/L, 오존 투입농도를 0~1.0 mg/L 범위로 하여 오존/과산화수소 공정에서의 diclofenac, ibuprofen 및 naproxen에 대한 산화효율을 평



(a) H_2O_2 dosage: 0.5 mg/L



(b) H_2O_2 dosage: 2.0 mg/L

Fig. 4. Residual ratios of diclofenac, ibuprofen and naproxen by $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ oxidation.

가한 Fig. 4a를 보면 diclofenac과 naproxen은 오존과 과산화수소 투입농도가 각각 0.5 mg/L일 경우 접촉시간 5분에서의 제거율이 100% 및 91%로 나타나 과산화수소 투입 없이 오존만 0.5 mg/L의 농도로 투입한 경우에 diclofenac과 naproxen 제거율이 각각 42% 및 34%인 것과 비교해서는 산화효율은 매우 향상되었다. 또한, 과산화수소 농도를 0.5

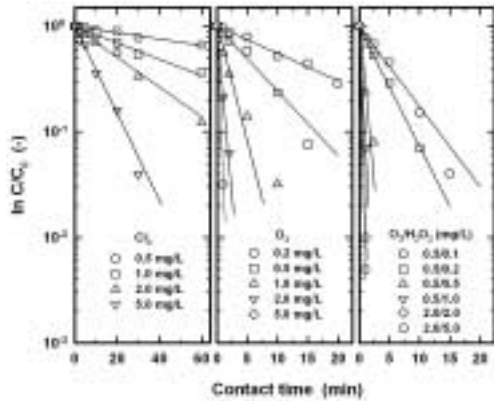


Fig. 5. Pseudo-first-order reaction plot of diclofenac for various oxidation process.

mg/L에서 1.0 mg/L로 증가시킨 경우에는 접촉시간 2분만에 diclofenac과 naproxen에 대한 산화효율이 100%와 66%로 나타나 과산화수소를 0.5 mg/L 투입한 경우 보다 산화·제거효율이 향상되었다.

또한, 과산화수소를 2.0 mg/L, 오존을 1.0과 2.0 mg/L로 투입하여 오존/과산화수소 공정에서의 diclofenac, ibuprofen 및 naproxen에 대한 산화효율을 평가한 Fig. 4b를 보면 오존과 과산화수소를 각각 2 mg/L로 투입한 경우 접촉시간 1분 만에 diclofenac은 99.5% 제거되어 오존만 2 mg/L로 투입한 경우의 제거율인 78% 보다 높은 제거율을 나타내었고, naproxen은 오존/과산화수소 농도가 각각 2 mg/L일 때 접촉시간 1분 만에 85% 제거되었으며, 오존만 2 mg/L 투입한 경우는 45% 정도 제거되어 과산화수소 첨가유무에 따른 산화효율에 많은 차이를 보이는 것으로 나타났다.

또한, Fig. 4a와 b에 나타난 오존/과산화수소 공정에서의 ibuprofen의 산화·제거특성을 살펴보면 오존 0.5 mg/L와 과산화수소 0~1.0 mg/L로 투입한 경우와 오존 2.0 mg/L와 과산화수소 0~2.0 mg/L 투입한 경우 모두 전혀 제거되지 않는 것으로 조사되었다.

3.4. Diclofenac, Ibuprofen 및 Naproxen의 산화 동력학 평가

Fig. 5와 같이 속도 모델식에서 $\ln(C/C_0)$ vs. time이 직선 식으로 나타날 경우 pseudo-first order rate로 표현 가능하다.³⁹⁾ 따라서 Fig. 2~Fig. 4에서 도출된 각각의 산화공정에서 산화제 투입농도별 diclofenac, ibuprofen 및 naproxen에 대한 산화 제거율을 이용하여 각각의 조건에서의 산화분해 속도상수(reaction rate constant, k)를 식 (1)로 구하였다.

Table 4. Pseudo-first-order reaction rate constants (k), half-lives ($t_{1/2}$) for diclofenac and naproxen degradation for various oxidation process

Oxidation Process oxidant dosage (mg/L)	Diclofenac		Naproxen	
	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
Cl ₂ 0.5	0.0070	99.00	0.0048	144.38
Cl ₂ 1.0	0.0179	38.72	0.0090	77.00
Cl ₂ 2.0	0.0326	21.26	0.0303	22.87
Cl ₂ 5.0	0.0945	7.33	0.0616	11.25
O ₃ 0.2	0.0598	11.59	0.0328	21.13
O ₃ 0.5	0.1409	4.92	0.1003	6.91
O ₃ 1.0	0.5023	1.38	0.1584	4.38
O ₃ 2.0	1.5041	0.46	0.4443	1.56
O ₃ 5.0	3.4441	0.20	1.1861	0.58
O ₃ 0.5+H ₂ O ₂ 0.1	0.1744	3.97	0.1030	6.73
O ₃ 0.5+H ₂ O ₂ 0.2	0.2602	2.66	0.1336	5.19
O ₃ 0.5+H ₂ O ₂ 0.5	1.3651	0.51	0.4919	1.41
O ₃ 0.5+H ₂ O ₂ 1.0	2.6610	0.26	0.6717	1.03
O ₃ 2.0+H ₂ O ₂ 2.0	4.6052	0.15	1.5043	0.46
O ₃ 2.0+H ₂ O ₂ 5.0	5.2983	0.13	1.8290	0.38

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

여기서 절편값은 C (반응시간 후 농도)와 C₀ (초기농도)가 같을 때(C=C₀)의 값이므로 1이며, k는 산화분해 속도상수, t는 반응시간(min)이다. 식 (1)을 이용하여 여러 실험조건에서 도출된 결과를 회귀분석하여 생물분해 속도상수 k를 구하였다. 또한, diclofenac과 naproxen의 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 실험에 사용된 약품물질 3종에 대한 산화분해 속도상수와 반감기를 나타낸 Table 4에서 ibuprofen은 염소, 오존 및 오존/과산화수소 산화공정에서 접촉시간 동안 전혀 산화·제거되지 않아 산화분해 속도상수는 0으로 나타나 Table 4에 나타내지 않았다. Diclofenac과 naproxen은 염소처리의 경우 5.0 mg/L의 염소 투입농도에서 산화분해 속도상수(k)가 각각 0.0945 min⁻¹와 0.0616 min⁻¹, 반감기(t_{1/2})는 7.33분과 11.25분으로 나타났으며, 오존처리의 경우 5.0 mg/L의 오존 투입농도에서 산화분해 속도상수는 각각 3.4441 min⁻¹와 1.1861 min⁻¹, 반감기는 0.20분과 0.58분으로 나타났다. 또한, 오존/과산화수소 공정에서는 오존농도를 0.5~2.0 mg/L, 과산화수소 투입농도를 0.2~5.0 mg/L로 변화시켜 diclofenac과 naproxen의 산

화분해 속도상수 및 반감기를 조사한 결과 산화분해 속도상수의 경우 각각 $0.1744 \text{ min}^{-1} \sim 5.2983 \text{ min}^{-1}$ 과 $0.1030 \text{ min}^{-1} \sim 1.8290 \text{ min}^{-1}$, 반감기는 3.97분~0.13분 및 6.73분~0.38분으로 나타났으며, 오존과 과산화수소의 투입농도가 증가함에 따라 산화분해 속도상수가 증가하였다.

Zwiener 등⁴⁰⁾과 Lin 등³⁵⁾의 연구에서도 의약품질 산화제거를 위해 오존공정에 과산화수소를 산화보조제로 투입하였을 경우 의약품질들에 대한 제거효율이 상승하였다고 보고하고 있으며, 이것은 과산화수소가 수중에서 OH radical의 생성능을 높여서 수중의 의약품질들이 오존분자 보다 산화력이 강한 OH radical에 의해 산화·분해되기 때문이다.

4. 결론

염소, 오존 및 오존/과산화수소를 이용한 산화공정에서 각각의 산화제 투입농도별 접촉시간에 따른 diclofenac, ibuprofen 및 naproxen의 산화분해 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 염소, 오존 및 오존/과산화수소 산화공정에서의 의약품질 3종의 제거특성을 살펴본 결과 diclofenac과 naproxen은 쉽게 산화공정에서 제거가 가능한 것으로 나타난 반면 ibuprofen 산화공정에서 제거가 어려운 것으로 나타났다.
2. 오존 단독공정 보다는 오존/과산화수소 산화공정에서의 의약품질의 제거효율이 높았으며, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 비가 1 이상에서는 제거율의 상승이 둔화되었다.
3. 염소, 오존 및 오존/과산화수소 투입농도별 의약품질 3종에 대한 산화분해 속도상수와 반감기를 살펴본 결과 염소, 오존 단독 투입에 비하여 오존/과산화수소 공정에서의 산화분해 속도상수가 높게 나타났고, 반감기는 단축되었다.

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. Kömmerer, K., "Significance of antibiotics in the environment," *J. Antimicrob. Chemother.*, **52**, 5~7(2003).
9. 정석찬, 축산용 항생제 관리시스템 구축, 국가 항생제 내성안전 관리 사업연구보고서, 식약청, (2003).
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. Holm, J. V., Rugge, K., Bierg, P. L., and Christensen, T. H., "Occurrence and distribution of pharmaceutical organic compounds in the groundwater downgradient of a landfill (Grindsted, Denmark)," *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1415~1420(1995).
13. Ternes, T. A., "Occurrence of drugs in Germany sewage treatment plants and rivers," *Water Res.*, **32**, 3245~3260(1998).
14. Kolpin, D. W., Skopec, M., Meyer, M. T., Furlong, E. T., and Zaugg, S. D., "Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions," *Sci. Total Environ.*, **328**, 119~130(2004).
15. Mc Ardell, C. S., Molnar, E., Suter, M. J. F., and Giger, W.,

- "Occurrence and fate of macrolide antibiotics in wastewater treatment plants and in the Glatt Valley Watershed, Switzerland," *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 5479~5486(2003).
16. Thomas, K. V., and Hilton, M. J., "The occurrence of selected human pharmaceutical compounds in UK estuaries," *Mar. Pollut. Bull.*, **49**, 436~444(2004).
 17. Rooklidge, S. J., "Environmental antimicrobial contamination from terraccumulation and diffuse pollution pathways," *Sci. Total Environ.*, **325**, 113(2004).
 18. Rooklidge, S., Miner, R., Kassim, T., and Nelson, P., "Antimicrobial contaminant removal by multistage slow sand filtration," *Jour. AWWA*, **97**(12), 92~100(2005).
 19. Choi, K. J., Kim, S. G., and Kim, S. H., "Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration," *J. Hazard. Mater.*, **151**(1), 38~43(2007).
 20. 손희중, 정종문, 노재순, 유평중, "GAC 공정에서의 sulfonamide계 항생물질 흡착특성," 대한환경공학회지, **30**(4), 401~408(2008).
 21. 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).
 22. Andreozzi, R., Canterino, M., Marotta, R., and Paxeus, N., "Antibiotic removal from wastewater: the ozonation of amoxicillin," *J. Hazard. Mater.*, **122**, 243~250(2005).
 23. Huber, M. M., Korhonen, S., Ternes, T. A., and von Gunten, U., "Oxidation of pharmaceuticals during water treatment with chlorine dioxide," *Water Res.*, **39**, 3607~3617(2005).
 24. 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).
 25. Kimura, K., Hara, H., and Watanabe, Y., "Removal of pharmaceutical compounds by submerged membrane bioreactors (MBRs)," *Desalination*, **178**, 135~140(2005).
 26. 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).
 27. 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).
 28. 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).
 29. 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).
 30. Chatzidakis, 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).
 31. 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).
 32. 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).
 33. 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*, **129**, 9~15(2007).
 34. Gómez, M. j., Martínez Bueno, M. J., Agütera, A., Hernando, M. D., Fernández-Alba, A. R., Mezcuca, 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).
 35. Lin, A. Y. C., Lin, C. F., Chiou, J. M., and Hong, P. K. A., "O₃ and O₃/H₂O₂ treatment of sulfonamide and macrolide antibiotics in wastewater," *J. Hazard. Mater.*, (2009).
 36. 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).
 37. 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).
38. Nakada, N., Shinohara, H., Murata, A., Kiri, K., Managaki, S., Sato, N., and Takada, H., “Removal 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).
39. 손희중, 류동춘, 김영웅, “회전 드럼형 광촉매 산화장치를 이용한 비스페놀-A 제거,” *한국화학공학회지*, **39**(4), 493~500 (2001).
40. Zwiener, C., and Frimmel, F. H., “Oxidative treatment of pharmaceuticals in water,” *Water Res.*, **34**(6), 1881~1885 (2000).