

ORIGINAL ARTICLE

파 에너지 (자외선, 초음파)/과황산나트륨을 이용한 이부프로펜 분해특성 연구

나승민¹⁾ · 안윤경¹⁾ · Mingcan Cui · 손영규²⁾ · 김지형*

고려대학교 건축사회환경공학과, ¹⁾한국기초과학지원연구원, 서울센터 분석연구부, ²⁾금오공과대학교 토목환경공학과

The Study of Ibuprofen Degradation Properties by Combination of Wave Energy (Ultrasound, Ultraviolet) and Persulfate Ion

Seungmin Na, Yungyong Ahn¹⁾, Mingcan Cui, Younggu Son²⁾, Jeehyeong Khim*

Department of Civil Environmental and Architecture, Korea University, Seoul 136-701, Korea

¹⁾Korea Basic Science Institute, Seoul 136-701, Korea

²⁾Department of Civil Environmental and Environmental Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730-701, Korea

Abstract

In this study, ibuprofen (IBP) degradation by the photochemical (UV/S₂O₈²⁻) and sonochemical (US/S₂O₈²⁻) processes was examined under various parameters, such as UV (10~40±5 W/L) and US (50~90±5 W/L) power density, optimum dosage of persulfate ion (S₂O₈²⁻), temperature (20~60°C) and anions effect (Cl⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻). The pseudo-first-order degradation rate constants were in the order of 10⁻¹ to 10⁻⁵ min⁻¹ depending on each processes. The synergistic effect of IBP degradation in UV/S₂O₈²⁻ and US/S₂O₈²⁻ processes could be investigated, due to the generation of SO₄⁻ radical. This result can be confirmed from the produced H₂O₂ and SO₄²⁻ concentration in each processes. IBP degradation rate is affected by the S₂O₈²⁻ dosage, temperature, power and anion existence parameters. In particular, IBP degradation rate increased with the increase of the temperature (60°C) and applied power density (UV:40±5 W/L, US:90±5 W/L). On the other hand, anions effect on the IBP degradation was negative, due to the anion play as a scavenger of radical.

Key words : Ibuprofen, Sonochemistry, Photochemistry, Persulfate, Radical

1. 서론

최근 인간의 질병예방과 치료목적으로 사용되는 항생물질의 과다 사용, 가축 그리고 양식 어류의 질병 규제 및 성장촉진 목적으로 사료에 과다 사용함으로써 가정과 병원을 비롯한 도시하수, 축사폐수 등 다양

한 경로로 유입되는 항생물질의 출현 빈도수는 점점 늘어나고 있는 추세이다(Kömmerer, 2003). 특히 하수처리시설은 SS, BOD, T-N, T-P 등의 유·무기 오염물질 부하를 저감하기 위한 관점으로 설계, 시공, 유지 관리되었기 때문에 대부분의 의약품물질이나 내분비계장애물질과 같은 난분해성오염물질을 효율적으

Received 7 August, 2013; Revised 8 April, 2014;

Accepted 18 April, 2014

*Corresponding author : Jeehyeong Khim, Department of Civil Environmental and Architecture, Korea University, Seoul 136-701, Korea

Phone:+82-10-8765-3318

E-mail: hyeong@korea.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

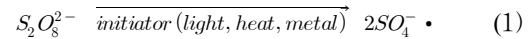
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly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

로 처리할 수 없어 방류수계로 유출될 가능성이 높아 (Stasinakis 등, 2008), 적합한 처리공정이 요구된다. 특히, 항생물질 가운데 이부프로펜 (ibuprofen, IBP) 은 미국, 일본 등의 수계에서 100~10,000 ng/L의 농도 범위로 빈번하게 검출되어, 장기적으로 사람이나 생태계에 직·간접적으로 영향을 미칠 수 있다. 우리나라 역시 지하수 대상으로 조사한 결과 3.53 µg/L IBP이 검출됐고, 이는 FDA 기준치인 1 µg/L 보다 3.5 배 초과한 양이라 할 수 있다(FDA, 1998). 이러한 난분해성오염물질을 처리하기 위해 다양한 고급산화공정기술이 적용되는데 (Na 등, 2011; Na 등, 2012 (a); Na 등, 2012(b); Lim 등, 2007), 이는 거의 모든 유기물과 반응하여 강력한 산화력을 가지는 하이드록실라디칼 ($\cdot\text{OH}$, $E_0=2.8\text{ V}$)을 발생시켜 이산화탄소, 물 등의 무해한 무기화합물로 분해시킬 수 있는 공정이다. 특히, 이 가운데 초음파 (ultrasound, US)와 자외선 (ultraviolet, UV)은 강력한 파 에너지 (wave energy)로 수중에 조사될 경우 산화력이 높은 라디칼을 형성할 수 있다(Hua와 Hoffman, 1977; Na 등, 2011).

초음파는 역학파로서 액상에 조사할 경우 마이크로 단위 수준의 캐비테이션 버블 (cavitation bubble) 이라하는 공극이 형성되고, 이는 연속적인 정압과 부압을 받으면서 성장하여, 어느 임계점 이상에서 내부 폭발 함으로서 높은 에너지 (열분해; 고온>5000 K, 고압>1000 atm) 조건과 화학적 산화제 ($\cdot\text{OH}$)를 생성한다. 자외선은 초음파와 달리 전자파로 오염물질의 직·간접적인 광분해 반응이나 소독효과를 얻고자 종종 이용된다(Lau 등, 2005; Wang 등, 2010; Na 등, 2012(b)).

이외에도, 초음파, 자외선의 파 에너지를 이용한 고도산화공정의 경우, 오염물질 분해 효율을 높이기 위해 과산화수소 (H_2O_2), 오존 (O_3) 등의 산화제와 촉매 (TiO_2 , Fe^{2+}) 등 혼합공정을 적용하기도 한다(Nachiappan과 Muthukumar, 2013; Bagal 등, 2013; Cai 등, 2012; Shin 등, 2012). 하지만, 과산화수소 ($E_0=1.78\text{ V}$)보다 산화력이 높고, 경제적인 과황산이온 ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, 퍼셀페이트 ($E_0=2.01\text{ V}$)) 적용에 관한 연구는 최근 많은 부분 시행되고 있으나 다양한 형태의 에너지 혼합기술 적용에 따른 연구결과를 비교·분석한 연구결과는 부족한 실정이다. 더욱이, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 는 빛, 전이금속, 열 등

의 개시제에 의해 식(1)과 같이 산화력이 높은 황산이온 라디칼 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$, $E_0=2.6\text{ V}$)을 형성하여, 오염물질 분해를 향상시킬 수 있는 장점이 있어 적용성이 높은 산화제이다.



Yang 등(2010)은 자외선(254 nm)과 열처리 기술에서 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 를 혼합적용할 경우, 오염물질 (azo dye acid orange) 분해율이 H_2O_2 와 HSO_5^- 보다 높아 다른 산화제에 비해 효과적임을 보여주었다. 이외에도 Li 등(2013), Gu 등(2013) 그리고 Chen와 Su(2012) 역시 자외선 또는 초음파 처리 시 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 의 존재유·무에 따라 오염물질 분해속도가 향상되어 시너지 효과가 있음을 보고하였다. 하지만 대부분의 연구가 초음파 또는 자외선 각각의 파 에너지 처리조건에서 오염물질 분해에 미치는 영향인자와 그 분해특성만 언급하였으며, 다양한 형태의 파 에너지 조사 시 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 활성화와 동시에 오염물질의 분해효율을 살펴본 연구는 드물다. 또한 국내 음용수 내 SO_4^{2-} 규제농도는 200mg/L (DWQS, 2011) 미만으로, 하수처리장 방류수 재활용을 고려할 때, 적용된 파 에너지에 따른 적절한 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 주입량 결정은 중요함에도 불구하고 이를 비교 분석한 연구결과는 없는 실정이다.

따라서 본 연구는 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 공정에 의한 IBP 산화·분해 가능 유무를 확인하고, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 의 활성화 개시제로 초음파와 자외선 에너지를 사용하였을 경우, IBP 분해특성과 각 공정별 시너지 효과를 알아보았다. 더불어 파 에너지의 강도, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 주입량, 수용액상 음이온 존재 유·무와 온도 변화에 따른 IBP 분해 속도변화를 통하여 주요 영향인자를 확인하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1. 시약 및 시험 장치

본 연구에서 사용된 이부프로펜 (Ibuprofen, IBP, 98% grade), 탄산나트륨 (Na_2CO_3 , 99.5% grade), 과황산나트륨 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 99.8%)은 Sigma-Aldrich 제품을 이용하였다. 과산화수소 (H_2O_2 , 35% W/V, Samchun chemical) 분석을 위해 사용된 시약 칼륨비트탈산

(C₆H₄(COOK)COOH, 99.7% Samchun chemical), 요오드화칼륨 (KI, 99.5% Junsei), 몰리브덴산암모늄 ((NH₄)₆Mo₇H₂O, 99% Samchun chemical) 역시 국내·외 시약을 이용 하였다. 사용된 원수는 3차 증류수 (Milli-Q-system, 18.2 MΩ cm)에 IBP 5 mg/L을 인위 오염시켜 반응기에 주입한 뒤, 각 공정별 IBP 분해 특성을 확인하였다(Fig. 1). Table 1에 본 연구에서 사용된 IBP의 물리·화학적 특성 및 연구에 사용된 수용액 조성을 나타내었다.

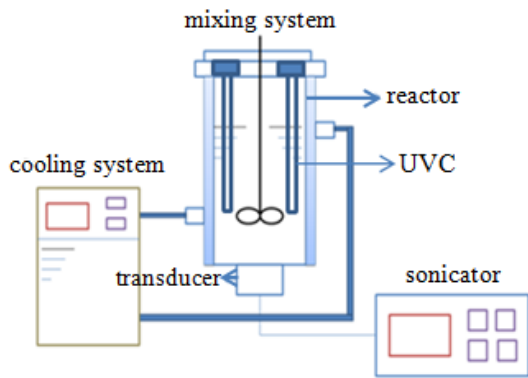


Fig.1. Schematic of sonochemical or photochemical reactor.

Table 1. The physio-chemical properties of IBP compound (a; 25°C)

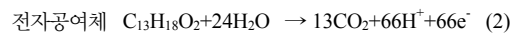
Properties	Ibuprofen	Properties	Aqueous solution
Chemical structure		pH	6.0
Molecular formula/weight	C ₁₃ H ₁₈ O ₂ /206.3	Temperature (°C)	20
Vapor Pressure (mmHg)	1.39×10 ⁻⁴ a	Initial conc. (mg/L)	5
Solubility in water (mg/ml)	2.1×10 ⁻² a	Sample volume (L)	1
pKa	4.9		

Fig. 1에서 사용된 초음파는, Cup Horn Type(주미래초음파)으로 반응기 하단에 설치하였으며, 주파수는 283 kHz였고 (Na 등, 2011; Na 등, 2012(b)), 주

입강도는 90, 60, 50±5 W/L(Na 등, 2011) 범위로 조절하였다. 반응기는 유리 재질로 상단에는 UV램프를 설치할 수 있도록 제작하였으며, 반응기 2중 외벽설계는 Water bath를 이용하여 온도 (20, 40 그리고 60±5°C) 조절 하였다. 자외선램프는 소독공정에서 널리 사용되는 254 nm가 주된 파장범위인 UV (Sankyo Denki, Japan)를 사용하였고, 램프는 석영관에 슬리브관 (길이:28-30 cm, 강도 2.5 mW/cm²)을 씌워 반응기 내부에 삽입했으며, 전력소모 대비 10±5 W/L부터 40±5 W/L까지 램프 갯수로 강도를 조절할 수 있었다. 일정 처리 시간별 샘플을 채취하여 분석하였으며, 일정한 혼합 상태를 유지하기 위해 혼합기(테프론 재질)를 이용하여 100~120 rpm 속도로 유지하며 진행하였다.

2.2. 분석항목 및 방법

IBP는 일정 시간별로 샘플을 취한 후, 액체-크로마토그래피 (LC-Liquid Chromatograph, Varian. v. 1.8)를 이용하여 정성 및 정량하였다. 액체-크로마토그래피 분석의 경우 컬럼은 C₁₈ (250×4.6 mm, 5 μm)을 사용하였고 이동상은 아세트니트릴/인산 버퍼 (35/65)를 사용하였으며, 그 유속은 1 mL/min으로 최대 측정 파장은 340 nm 이었다. OH라디칼 발생량을 간접적으로 나타내는 과산화수소 농도 분석은 Beckeet와 Hua (2001)이 제안한 동일한 방법으로 UV 스펙트로미터를 이용하여 352~355 nm 조건에서 분석하였다. 황산이온 (SO₄²⁻)은 이온-크로마토그래피 (ICS-1100, Diinex, USA)를 이용하여 측정하였다. 수용액 pH는 pH 측정기 (Model 420, Thermo orion, Inc)를 이용하여 실험 전·후 측정하였으며, 실험 진행 동안 조절하지 않았다. 그 결과 시료 초기 pH는 5.9~6.2 범위였고, 실험 후 1±0.5 만큼 떨어져 반응 전·후 차이가 크지 않았다. S₂O₈²⁻ 주입량 결정은 화학양론방법을 이용하여 결정하였고, 초음파, 자외선 혼합공정 (US/S₂O₈²⁻, UV/S₂O₈²⁻)에서 전자공여체 (IBP)와 전자수용체 (S₂O₈²⁻)의 산화-환원 반쪽 (half reaction) 반응식 (2), (3)를 세워 구하였다



위 산화·환원반응식으로 고려하면, 1 mol의 IBP에 해당되는 S₂O₈²⁻은 33 mol이다. 이때 IBP와 S₂O₈²⁻이 1:1비일 경우, 5 mg/L IBP에 해당되는 S₂O₈²⁻ 주입량은 0.216 g/L 이다. S₂O₈²⁻주입량은 0.13~0.43 g/L 범위로 조절하면서, 오염물질과 산화제의 주입비에 따라 IBP 분해 특성을 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 초음파, 자외선 단독/혼합(US/S₂O₈²⁻, UV/S₂O₈²⁻) 공정 시 IBP 분해속도

Fig.2와 Table 2는 US, UV 그리고 S₂O₈²⁻ 단독 및 혼합공정 (US/S₂O₈²⁻, UV/S₂O₈²⁻)에서 IBP 분해율을 나타내고 있다. 그 결과 IBP는 유사일차반응속도(pseudo-first order reaction kinetic)로 분해되었고 (단, S₂O₈²⁻

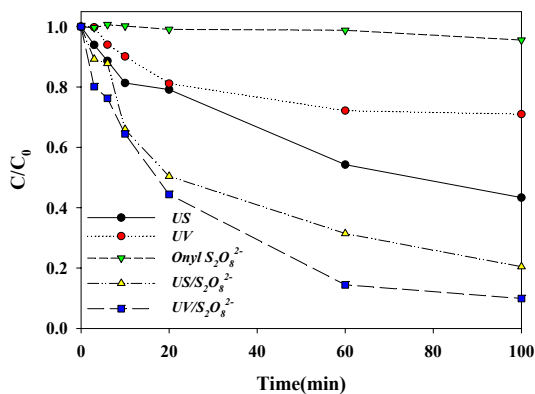


Fig. 2. IBP degradation rate in single (US, UV, S₂O₈²⁻) and combined (US/S₂O₈²⁻, UV/S₂O₈²⁻) process. (20 °C, pH=6.2, S₂O₈²⁻=0.22g/L, US: 90-85W/L, UV: 40W/L).

단독공정은 영차 반응), IBP는 단독공정에서 10⁻⁴~10⁻³ min⁻¹ 속도로, 혼합공정에서는 10⁻² min⁻¹ 범위로 분해속도 상수값을 보여, 혼합공정에서 100배 이상 향상된 IBP 분해 특성을 관찰할 수 있었다. 단, S₂O₈²⁻ 단독공정 적용에 따른 IBP 분해속도 상수값은 4.2 × 10⁻⁴ min⁻¹(약 5%제거)로, 산화제 단독처리에 따른 IBP 분해는 거의 이루어지지 않음을 확인 할 수 있다.

이는, Gao 등 (2012), Gu 등 (2013) 그리고 Li 등 (2013)의 결과와 유사한 것으로(Table 2), 처리물질과 조건이 다름에도 불구하고, 초음파 또는 자외선 혼합공정이 단일공정에 비해 오염물질 분해속도가 10배에서 많게는 100배까지 높게 나타났다. 이러한 향상효과는 자외선과 초음파가 S₂O₈²⁻의 개시제 역할을 함으로써 황산라디칼(SO₄^{-·})을 형성하기 때문으로 판단된다 (Na 등, 2012; Gao 등, 2012; Li 등, 2013; Nachiappan과 Muthukumar, 2013; Khataee와 Mirzajani, 2010).

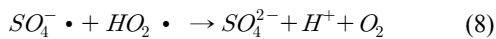
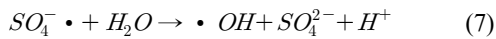
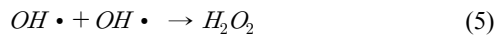
즉, 초음파, 자외선 단독공정 처리 시, i)열분해 (pyrolysis), ii)라디칼 (OH·), iii)직접광분해 반응이 주된 반응 메커니즘으로 오염물질이 처리되나, 초음파와 자외선을 포함한 S₂O₈²⁻ 혼합공정에서는 위 반응 이외에도 추가적인 라디칼(OH·, SO₄^{-·}) 생성 반응이 형성됨으로서 높은 반응속도를 얻는 것으로 판단된다. 이처럼 혼합공정에서의 향상된 분해효과 (synergistic effect)는 식(4)에 제시한 바와 같이(Na 등, 2011), 각 공정별로 구한 IBP 분해속도 상수를 이용하여 알아보았다.

$$Synergistic\ effect = \frac{k_{US+UV}}{k_{US} + k_{UV}} \tag{4}$$

Table 2. The IBP degradation rate kinetic constants(k, min⁻¹) in each process and results reported from references (k=pseudo-first order reaction kinetic)

Processes		S ₂ O ₈ ²⁻	US	UV	US/S ₂ O ₈ ²⁻	UV/S ₂ O ₈ ²⁻	Synergistic Effect
In this study	k_{IBP} (min ⁻¹ , at 20 °C)	4.0 × 10 ⁻⁴	9.0 × 10 ⁻³	4.2 × 10 ⁻³	1.8 × 10 ⁻²	2.6 × 10 ⁻²	$S_{UV/S2O82}=5.70$ $S_{US/S2O82}=1.86$
Li et al., (2013)	k_{TCA} (min ⁻¹ , at 20 °C)	9.0 × 10 ⁻⁴	5.6 × 10 ⁻³	-	6.9 × 10 ⁻²	-	$S_{US/S2O82}=10.6$
Gao et al., (2012)	k_{SMT} (min ⁻¹ , at 15 °C)	3.5 × 10 ⁻³	-	5.6 × 10 ⁻³	-	7.5 × 10 ⁻²	$S_{UV/S2O82}=8.2$
Gu et al., (2013)	k_{TCA} (min ⁻¹ , at 20 °C)	-	-	2.1 × 10 ⁻²	-	2.4 × 10 ⁻¹	

그 결과, US 단독공정에서 IBP 분해율은 UV 공정에 비하여 2배 이상 높게 나타났음에도 불구하고, UV/S₂O₈²⁻ 공정에서의 시너지효과(5.7)가 US/S₂O₈²⁻ 혼합공정(1.86)보다 약 3배 가까이 높게 나타났다 (Table 2). 이는 자외선이 초음파보다 S₂O₈²⁻이온 활성화 또는 라디칼 전환율이 높기 때문으로 판단되며, 이를 확인하기 위해, 라디칼(OH·, SO₄^{-·}) 발생량을 과산화수소(Na 등, 2012 (a); Chen과 Su, 2012)와 황산이온(Lau 등, 2007)의 처리 시간별 발생농도를 통하여(식 (5-9)원리와 같이) 간접적으로 측정하였다 (Fig. 3. (a), (b)).



그 결과, 단일공정에서 과산화수소 생성농도는 US>S₂O₈²⁻>UV 순위였고, UV/S₂O₈²⁻ 공정에서 과산화수소와 황산이온 생성농도는 각각 0.17 mM, 0.4 mM (100분 기준)인, 반면에, US/S₂O₈²⁻ 공정에서는 0.4 mM (38.2 mg/L), 0.12 mM (11.5 mg/L) 이었다. 즉, 초음파 혼합공정에서는 과산화수소 생성농도가 자외선 공정에 비해 약 2배 높았으나, 황산이온 농도

는 자외선 혼합공정에서 약 3배 이상 높아, UV/S₂O₈²⁻ 공정에서 더 많은 양의 라디칼 생성율을 보였다. 따라서, 단독공정과 달리 IBP 처리 시 UV/S₂O₈²⁻공정이 US/S₂O₈²⁻ 공정에 비하여 좀 더 효과적인 혼합공정임을 예상할 수 있었다. 하지만, 이는 각 공정 에너지 소요대비 생성되는 절대 라디칼(산화력) 농도를 관찰한 것이 아니므로, 추후 오염물질 종류별, 표준화된 라디칼 생성농도 측정에 대한 연구가 필요할 것으로 판단 된다.

3.2. US/S₂O₈²⁻ UV/S₂O₈²⁻공정 시 S₂O₈²⁻ 주입량 변화에 따른 IBP 분해속도

일반적으로 촉매 또는 산화제를 포함한 혼합공정 적용 시, 효과적인 오염물질 분해와 경제적인 이점을 고려할 때 첨가제 초기 주입량 결정은 중요한 변수로 작용 할 수 있다. 따라서, UV/S₂O₈²⁻와 US/S₂O₈²⁻ 공정에서 S₂O₈²⁻ 주입농도 (0.13, 0.22, 1.1, 2.2 그리고 4.3 g/L) 변화에 따른 IBP 분해특성을 조사하였다 (Fig. 4. (a), (b)).

US/S₂O₈²⁻공정에서는 S₂O₈²⁻ 농도에 비례하여 IBP 분해율이 증가하였고, S₂O₈²⁻를 주입하지 않은 조건 (US단독 공정)과 비교했을 때 그 제거율은 최대 2배 이상 (최대 87% 제거, 100분 기준) 차이가 나타났다. 이는 Chen과 Su(2012)의 결과와 유사한 것으로, 초음파 조사에 따라 형성된 캐비테이션 반응이 주입된

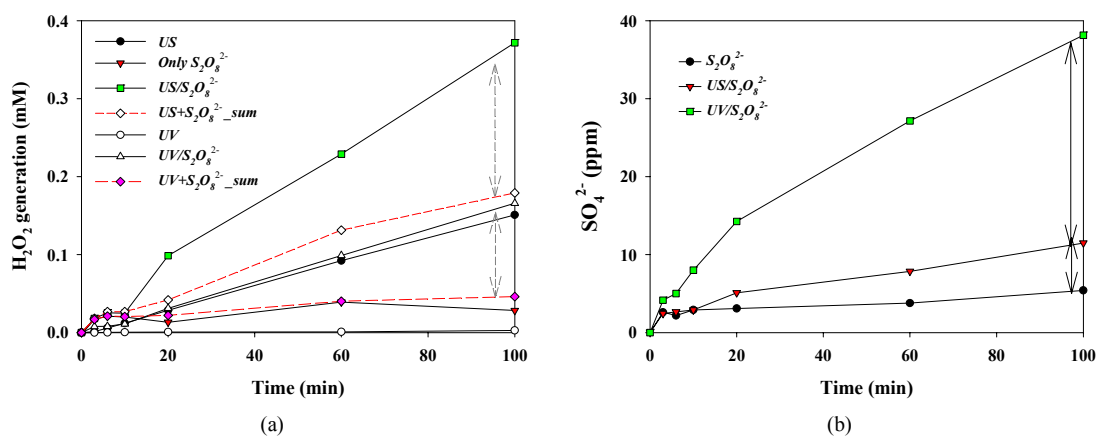


Fig. 3. The generated hydrogen peroxide(H₂O₂) (a) and sulfate ion(SO₄²⁻) (b) concentration (mM, mg/L) in single/combined process. (20 °C, pH=6.2, S₂O₈²⁻=0.22g/L, US: 90-85W/L, UV: 40W/L).

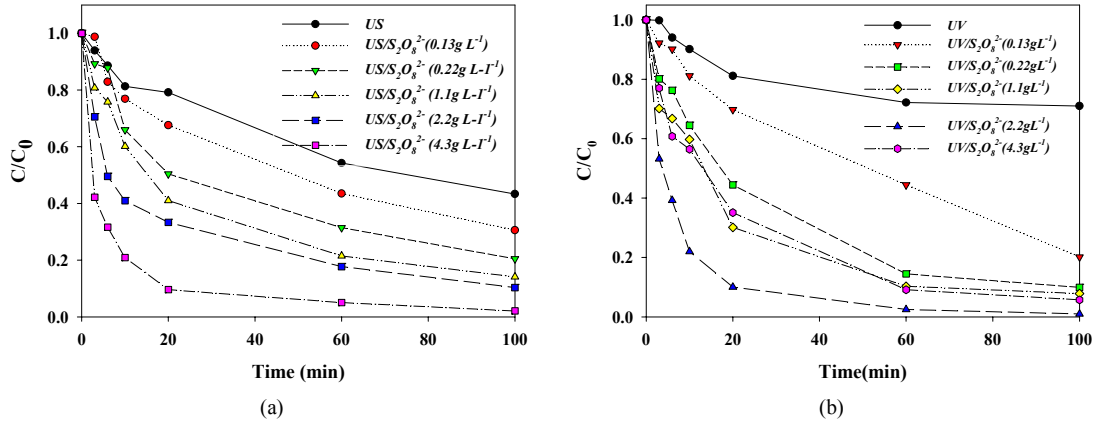
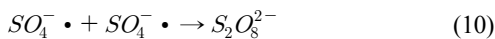
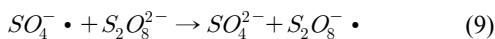


Fig. 4. The IBP degradation rate in US/S₂O₈²⁻(a) and UV/S₂O₈²⁻(b) process according to the different S₂O₈²⁻ concentrations. (0.13, 0.22, 1.1, 2.2 and 4.3 g/L), (20 °C, pH=6.2, S₂O₈²⁻=0.22 g/L, US: 90-85 W/L, UV: 40 W/L).

S₂O₈²⁻의 농도에 비례하여 SO₄⁻ · 라디칼로 전환하여 반응성을 높이기 때문에 판단된다. 반면에, UV/S₂O₈²⁻의 경우 S₂O₈²⁻의 농도에 비례하여 IBP 제거가 증가하였으나 (최대 99% 제거), S₂O₈²⁻ 4.3 g/L 조건에서는 역으로 IBP 제거율이 소폭 감소하였다. 이는 자외선에 의해 흡수·활성화율이 높은 S₂O₈²⁻가, 어느 일정 농도 이상의 조건에서는 식(9), (10) 그리고 (11)과 같이 포화 형성된 황산이온 라디칼이 다시 재결합(recombination)함으로써 오염물질과 라디칼을 두고 경쟁하기 때문으로 판단된다(Khataee와 Mirzajani, 2010; Sarari 등, 2008).



3.3. 에너지 강도(power density)가 IBP 분해속도에 미치는 영향

Fig. 5는 UV/S₂O₈²⁻와 US/S₂O₈²⁻ 공정에서 초음파(90, 60 그리고 50±5 W/L)와 자외선(40, 20 그리고 10 ±5 W/L) 주입강도 변화에 따른 IBP 분해특성을 나타낸다.

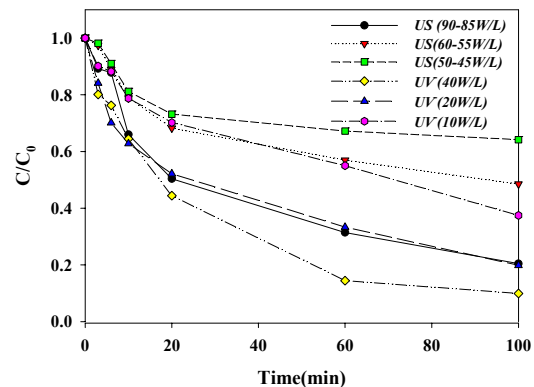


Fig. 5. The IBP degradation rate in UV/S₂O₈²⁻(40-10±5 W/L) and US/S₂O₈²⁻(90-50±5 W/L) process according to the various input power density. (20 °C, pH=6.2, S₂O₈²⁻=0.22 g/L).

초음파, 자외선 강도가 증가함에 따라 IBP 분해속도는 비례적으로 증가하였고, 조건에 따라 다르지만, 초음파는 최대 80%, 자외선은 50%까지 향상 되었다. 이는 초음파의 경우, 강도가 증가할수록 수용액상에 발생하는 캐비테이션 버블의 수가 증가하고, 이로 인해 많은 양의 라디칼이 발생하고 오염물질과 반응하여 분해되기 때문이다(Méndez-Arriaga 등, 2008; Lim 등, 2007). 자외선 역시, 강도가 증가할수록 광량자 수

와 에너지가 높아져, 수용액상에 들뜬상태 (excited state)의 오염물질 양을 높일 수 있고 빛에 의해 활성화된 많은 양의 $S_2O_8^{2-}$ 가 황산라디칼을 형성하기 때문에 판단된다(Tarr, 2003; Khataee와 Mirzajani, 2010).

3.4. IBP 분해속도에 온도가 미치는 영향

초음파와 자외선 혼합공정에서 온도가 IBP분해에 미치는 영향을 알아보기 위해, Fig. 6에 온도 (20, 40 그리고 60°C) 변화에 따른 IBP 분해율을 조사하였다.

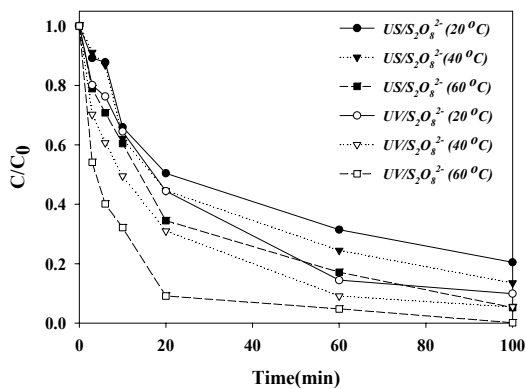


Fig. 6. The IBP degradation rate in combined process with different temperature. (20~60°C) (pH=6.2, $S_2O_8^{2-}$ =0.22g/L, US: 90-85W/L, UV: 40±5 W/L).

그 결과, 대부분의 화학반응에서 관찰할 수 있듯이 US/ $S_2O_8^{2-}$ 와 UV/ $S_2O_8^{2-}$ 공정의 경우, 온도가 증가 할수록 IBP 분해율은 증가하였고, 분해속도 상수는 각각 1.8×10^{-2} (20°C)에서 $3.0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (60°C)으로, 2.6×10^{-2} (20°C)에서 $6.6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (60°C)로 2배 이상 증가하였다. 이는 Nachiappan와 Muthukumar(2013), Huang와 Huang(2009)이 제안한 결과와 유사한 것으로, 온도 변수가 $S_2O_8^{2-}$ 를 포함한 혼합공정에서 긍정적인 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과의 주된 이유를 확인하기 위해, 단일 공정별 (US, UV, $S_2O_8^{2-}$) 온도 변화에 따른 IBP 분해율을 Fig. 7과 같이 살펴보았다.

그 결과, $S_2O_8^{2-}$ 단독 공정에서는 온도가 상승함에 따라 IBP 제거율이 5%에서 약 50% 이상으로 향상되었으나, 초음파와 자외선 단독공정에서는 온도 증가함에 따라 각각 최대 IBP제거율 대비 50% 정도 감소하는 것으로 나타났다. 이는 온도가 올라감에 따라

$S_2O_8^{2-}$ 이온이 열적으로 활성화되어 황산이온 라디칼을 식(12)와 같이 생성하기 때문이다(Tan 등, 2013; Bennedsen 등, 2012).

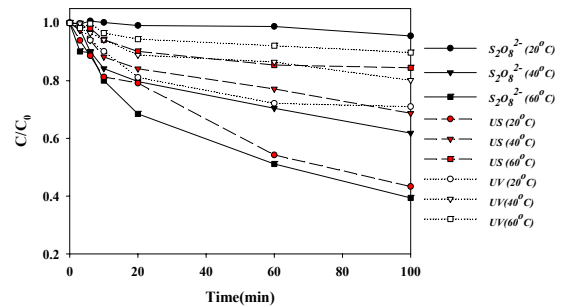


Fig. 7. The IBP degradation rate in single process (UV, US, $S_2O_8^{2-}$) with different temperature. (20-60°C) (pH=6.2, $S_2O_8^{2-}$ =0.22g/L, US: 90-85W/L, UV: 40 W/L).

즉, 온도가 높아질수록 활성화된 $S_2O_8^{2-}$ 이온이 추가 황산라디칼을 형성하고 이로 인해 IBP와 반응함으로써 분해속도를 향상시킨다. 이는 오염물질이 없는 조건에서 온도 변화에 따라 생성된 황산이온 농도 (Fig. 8) 변화를 통해서도 확인할 수 있다.

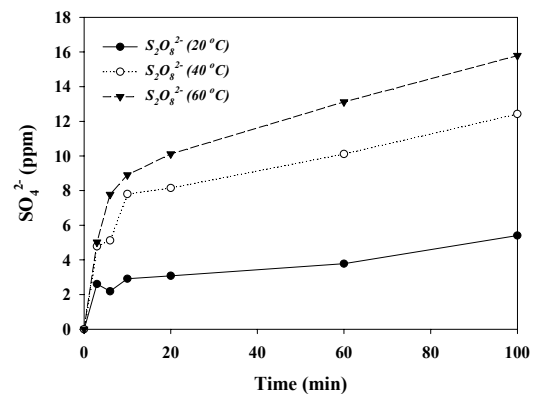


Fig. 8. The produced sulfate ion (SO_4^{2-}) concentration with different temperature (20~60°C) in only $S_2O_8^{2-}$ process. (pH=6.2, $S_2O_8^{2-}$ =0.22 g/L, without IBP).

온도 증가에 따라 황산이온 농도 역시 0.054, 0.124, 0.158 mg/min 속도로 증가하였으며, 이를 통해 온도

가 $S_2O_8^{2-}$ 의 라디칼 생성에 영향을 미칠 수 있음을 간접적으로 확인 할 수 있었다.

하지만, Fig. 7에서 제시한 초음파의 경우, 액상의 온도가 올라가면 공동화 기포안의 증기압이 올라가고, 기포 안에 존재하는 물질(수증기, 오염물질)이 많아져 기포가 내부 폭발을 할 때 외부로 전달되는 에너지 흐름이 방해받고 그만큼 라디칼의 생성율이 낮아져(Kim 등, 2004), 오염물질 분해속도에 부정적인 영향을 미칠 수 있다. Wang 등, (2006)과 Manousaki 등, (2004) 역시 이러한 이유로 낮은 온도 조건에서 오염물질(sodium dodecylbenzene sulfonate, methyl parathion)의 분해 효과가 높다고 보고하였다. 자외선 공정 역시 온도가 높을수록 점도가 낮아진 용매에 라디칼과 광량자 에너지의 반응성 및 흡수율이 떨어져 오염물질의 분해속도가 낮아지는 것으로 판단된다.

3.5. IBP 처리 시 음이온이 미치는 영향

앞서 언급한 $S_2O_8^{2-}$ 를 포함한 혼합공정에서의 IBP 분해특성은, 실제 현장에 존재하는 많은 음이온의 영향을 고려하지 않았다. 이에 따라, Fig. 9는 수용액에 대표적으로 존재하는 Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} 등의 음이온 존재 유·무에 따른 공정별 IBP 분해 특성을 조사하였다.

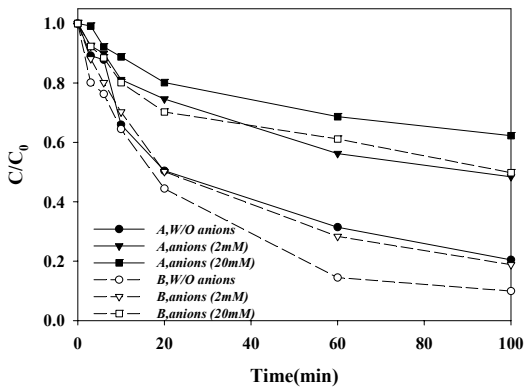
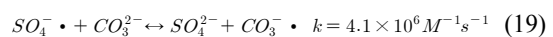
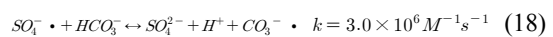
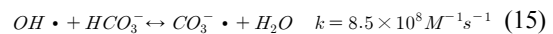


Fig. 9. The IBP degradation rate in combined system (US/ $S_2O_8^{2-}$ (A) and UV/ $S_2O_8^{2-}$ (B)) without and with anions. (Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} =0, 2, 20mM) (pH=6.2, $S_2O_8^{2-}$ =0.22 g/L, US: 90-85 W/L, UV: 40±5 W/L).

그 결과, 주입된 음이온 농도가 증가할수록 IBP 분해는 감소하였고, 음이온을 주입하지 않은 조건보다

(US/ $S_2O_8^{2-}$ (A조건)= $1.8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, UV/ $S_2O_8^{2-}$ (B조건)= $3.0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) 주입한 경우, $5.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (A)와 $7.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (B, 20 mM 기준)로 IBP 분해속도가 약 50% 이상 감소하였다. 이는 Li 등, (2013)과 Gu 등, (2013)이 제시한 식(13)~(19)와 같이, 음이온이 $SO_4^{\cdot -}$, OH 라디칼과 순간적으로 반응하여 오염물질과 경쟁하기 때문이다.



즉, 위 반응식에서 제시한바와 같이 음이온이 라디칼과 반응함으로써, 라디칼의 스캐빈저로 작용할 수 있다. 일부 음이온은 라디칼과 반응하여 $Cl \cdot$ 과 $CO_3^{\cdot -}$ 과 같은 라디칼을 형성하지만, 이는 비생산적 라디칼 소모물질(non-productive radical sink)로서(Grčić 등, 2012), 오염물질 분해에 충분한 역할을 기대할 수 없다. 따라서, 수중에 음이온이 존재 시 대상오염물질을 처리 하는데 방해요인으로 작용할 수 있어, 실제 현장의 경우 수용액상의 pH, 온도 변화에 따른 음이온의 농도 및 분포형태에 따라 오염물질 분해에 미치는 영향 역시 확인해 볼 필요가 있다.

4. 결론

본 연구는 수계에 빈번하게 검출되는 IBP 항생물질을 초음파, 자외선의 파 에너지와 $S_2O_8^{2-}$ 산화제를 혼합공정으로 처리할 경우, 각 공정별 IBP 분해특성과 영향인자(산화제 주입량, 강도, 온도, 음이온 존재 유·무)별 IBP 분해속도가 어떻게 달라지는지 아래와 같이 알아보았다.

1) IBP의 경우, 자외선 단일공정에서의 분해속도

가 초음파 공정 보다 낮음에도 불구하고, UV/S₂O₈²⁻ 공정에서는 US/S₂O₈²⁻에 비하여 IBP 분해속도가 항상 높게 나타났다. 이는 초음파보다 자외선이 S₂O₈²⁻ 산화제의 활성화 및 라디칼 발생율을 높이기 때문에 판단되며, IBP 처리 시 S₂O₈²⁻를 이용할 경우에는 초음파보다는 자외선공정을 이용하는 것이 더 효과적이다. 하지만, 본 연구에서 측정한 라디칼 생성농도는, 체류시간이 매우 짧고 반응성이 높은 라디칼의 절대적 발생량을 통한 비교값이 아니며, 초음파와 자외선의 단위 전력 또는 에너지 소모량 대비 발생하는 산화력(라디칼 생성율)을 표준화 할 기준이 달리 없어 절대적이라 할 수 없고, 오염물질에 특성에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 추후 에너지 소모대비, 발생할 수 있는 산화력 기준으로, 오염물질 종류에 따라 초음파와 자외선 혼합공정을 비교한 연구가 필요하다.

2) UV/S₂O₈²⁻와 US/S₂O₈²⁻공정에서 S₂O₈²⁻의 주입량 결정은 라디칼의 재결합 현상 발생함으로서 제거효율이 떨어질 수 있어 중요하여, 본 연구에서 IBP 반응속도가 가장 높은 S₂O₈²⁻ 주입량은 초음파, 자외선 혼합공정에 각각 4.3 g/L, 2.2 g/L 으로 자외선 공정에서 산화제 주입량이 낮아 효과적임을 확인 할 수 있었다.

3) UV/S₂O₈²⁻와 US/S₂O₈²⁻ 혼합공정에서 파 에너지 강도 및 온도가 증가할수록 IBP 분해속도는 이에 비례하였다. 이는 강도가 높을수록 S₂O₈²⁻를 활성화 할 수 있는 캐비테이션 효과와 광양자 에너지가 증가하고, 온도가 높을수록 S₂O₈²⁻가 활성화되어 라디칼 생성이 높아지기 때문이며, 이는 라디칼 생성 지표인자(황산이온농도)를 통해서도 관찰 할 수 있었다.

4) 수용액에 존재하는 음이온은 자외선, 초음파 혼합공정에서 라디칼의 스캐빈저로 작용하여 오염물질 분해에 부정적인 영향을 미칠 수 있어, 실제 현장적용 시 충분한 고려가 이루어져야 할 영향 인자임을 확인 하였다.

감사의 글

본 연구는 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 연구입니다. (No. KRF-2010-0025765) (No. KRF-2012R1A1A2A10042069)

참고 문헌

- Bagal, M. V., Lele, B. J., Gogate, P. R., 2013, Removal of 2,4-dinitrophenol using hybrid methods based on ultrasound at an operating capacity of 7L, *Ultrason. Sonochem.*, 20, 1217-1225.
- Beckett, M.A., Hua, I., 2001, Impact of ultrasonic frequency on aqueous sonoluminescence and sonochemistry, *J. Phys. Chem.*, 105, pp. 3796-3802.
- Bennedsen, L. R., Muff, J., Søgaard, E. G., 2012, Influence of chloride and carbonates on the reactivity of activated persulfate, *Chemosphere*, 86, 1092-1097.
- Cai, J. H. Na, S. M. Ahn, Y. Y. Lee, S. B. Khim, J. H. 2012, Degradation Properties of Ibuprofen using Photocatalytic Process, *J. Environ. Sci. Inter.*, 21(4), 411-419.
- Chen, W. S., Su, Y. C., 2012, Removal of dinitrotoluenes in wastewater by sono-activated persulfate, *Ultrason. Sonochem.*, 19, 921-927.
- FDA, 1998, Guidance for industry: environmental assessment of human drug and biologics applications.
- Gao, Y. Q., Gao, N. Y., Deng, Y., Yang, Y. Q., Ma, Y., 2012, Ultraviolet (UV) light-activated persulfate oxidation of sulfamethazine in water, *Chem. Eng. J.*, 195-196, 248-253.
- Grčić, I., Papić, S., Koprivanac, N., Kovačić, I., 2012, Kinetic modeling and synergy quantification in sono and photooxidative treatment of simulated dyehouse effluent, *Water Res.*, 46, 5683-5695.
- Gu, X., Lu, S., Qiu, Z., Banks, C. J., Imai, T., Lin, K., Luo, Q., 2013, Photodegradation performance of 1,1,1-trichloroethane in aqueous solution: in the presence and absence of persulfate, *Chem. Eng. J.*, 215-216, 29-35.
- Huang, Y. F., Huang, Y. H., 2009, Identification of produced powerful radicals involved in the mineralization of bisphenol A using a novel UV-Na₂S₂O₈/H₂O₂-Fe(II, III) two-stage oxidation process, *J. Haz. Mat.*, 162, 1211-1216.
- Hua, I., Hoffmann, M. R., 1997, Optimization of ultrasonic irradiation as an advanced oxidation technology, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2237-2243.
- Khataee, A. R., Mirzajani, O., 2010, UV/peroxydisulfate oxidation of C.I. Basic Blue 3: Modeling of key factors by artificial neural network, *Desalination*, 251, 64-69.

- Kim, S. H., Lim, M. H., Khim, J. H., 2004, A Study on the Sonolysis of Chlorinated Compounds, *J. Korea Soci. Waste Manage.*, 21(2), 162-172.
- Kömmerer, K., 2003, Significance of antibiotic in the environment, *J. Antimicrob. Chemother.*, 52, 5-7.
- Lau, T. K., Chu, W., Graham, N., 2005, The degradation of endocrine disruptor di-n-butyl phthalate by UV irradiation: a photolysis and product study, *Chemosphere.*, 60, 1045-1053.
- Lau, T. K., Chu, W., Graham, N. J. D., 2007, The aqueous degradation of butylated hydroxyanisole by UV/S₂O₈²⁻: study of reaction mechanism via dimerization and mineralization, *ES&T.*, 41, 613-619.
- Lim, M. H., Kim, S. H., Kim, Y. U., Khim, J., 2007, Sonolysis of chlorinated compounds in aqueous solution, *Ultrason. Sonochem.*, 14, 93-98.
- Li, B., Li, L., Lin, K., Zhang, W., Lu, S., Luo, Q., 2013, Removal of 1,1,1-trichloroethane from aqueous solution by a sono-activated persulfate process, *Ultrason. Sonochem.*, 20, 855-863.
- Manousaki, E., Psillakis, E., Kalogerakis, N., Mantzavinos, D., 2004, Degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate in water by ultrasonic irradiation, *Water Res.*, 38, 3751-3759.
- Méndez-Arriaga, F., Torres-Palma, R. A., Pétrier, C., Esplugas, S., Gimenez, J., Pulgarin, C., 2008, Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen, *Water Res.*, 42, 4243-4248.
- Nachiappan, S., Muthukumar, K., 2013, Treatment of pharmaceutical effluent by ultrasound coupled with dual oxidant system, *Environ. Technol.*, 34, 209-217.
- Na, S. M., Ahn, Y. Y., Cui, M. C., Cho, S. H., Khim, J. H., 2011, Degradation Characteristic of Endocrine Disruptors (DEP, NP) using Combined Advanced Oxidation Processes (AOPs), *J. Environ. Sci. Inter.*, 20(2), 2231-2239.
- Na, S. M., Cai, J. H., Shin, D. H., Cui, M. C., Khim, J. H., 2012, (a) The Study of DEP degradation properties by combination US and UV lamp of different wavelength, *J. Environ. Sci. Inter.*, 21(7), 845-853.
- Na, S., Ahn, Y. G., Cui, M., Khim, J., 2012, (b) Significant diethyl phthalate(DEP) degradation by combined advanced oxidation process in aqueous solution, *J. Environ. Manage.*, 101, 104-110.
- Salari, D., Daneshvar, N., Niaei, A., Aber, S., Rasoulifard, M. H., 2008, The photo-oxidative destruction of C. I. Basic yellow 2 using UV/S₂O₈²⁻ process in an annular photoreactor, *J. Environ. Sci. Health Part A*, 43, 657-663.
- Shin, D. H., Na, S. M., Cai, J. H., Khim, J. H., 2012, Effect of initial pH removal of dichloroacetonitrile in photocatalytic ozonation by using compound parabolic concentrator modules, *Korean Soci. Haz. Mitiga.*, 12(4), 225-231.
- Stasinakis, A.S., Gatidou, G., Mamais, D., Thomaidis, N.S., Lekkas, T. D., 2008, Occurrence and fate of endocrine disruptors in Greek sewage treatment plants, *Water Res.*, 42, 1796-1804.
- Tan, C., Gao, N., Deng, Y., Rong, W., Zhou, S., Lu, N., 2013, Degradation of antipyrine by heat activated persulfate, *Sep. Purifi. Tech.*, 109, 122-128.
- Tarr, M. A., 2003, *Chemical degradation methods for wastes and pollutants*, Basel, Marcel Dekker, Inc., New York.
- Wang, J., Pan, Z., Zhang, Z., Zhang, X., Wen, F., Ma, T., Jiang, Y., Wang, L., Xu, L., Kang, P., 2006, Sonocatalytic degradation of methyl parathion in the presence of nanometer and ordinary anatase titanium dioxide catalysts and comparison of their sonocatalytic abilities, *Ultrason. Sonochem.*, 13, 493-500.
- Wang, D., Oppenländer, T., Ei-Din, M. G., Bolton, J. R., 2010, Comparison of the disinfection effects of vacuum-UV (VUV) and UV light on *Bacillus subtilis* spores in aqueous suspensions at 172, 222 and 254 nm, *Photochem. Photobiol.*, 86, 176-181.
- Yang, S., Wang, P., Yang, X., Shan, L., Zhang, W., Shao, X., Niu, R., 2010, Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide, *J. Haz. Mat.*, 179, 552-558.
- Drinking Water Quality Standard, 2011, Ministry of Environment, Korea.