

Sulfamethoxazole의 오존산화처리에 관한 연구

이철규[†]

청주대학교 이공대학 환경공학과

A Study on Ozonation of Sulfamethoxazole

Cheal-Gyu Lee[†]

Department of Environmental Engineering, Cheongju University
(Received 8 July 2019, Revised 27 September 2019, Accepted 3 October 2019)

Abstract

The ozonation of sulfamethoxazole (SMX) was performed at 20 °C using a pilot scale countercurrent bubble column reactor. Ozonation systems were combined with UV irradiation and TiO₂ addition. As the oxidation reaction proceeded in each treatment system, the pH of the sample decreased and in the O₃/UV/TiO₂ system, the pH change was the largest from 4.54 to 2.02. Under these experimental conditions, the scavenger impact of carbonate is negligible. The highest COD and TOC removal rate was observed in the O₃/UV/TiO₂ system due to the UV irradiation and the photocatalytic effect of TiO₂. Also, the highest mineralization ratio(ϵ) value is 0.2 in the O₃/UV/TiO₂ system, which means the oxidation capacity of the systems. The highest SMX degradation rate constants calculated by COD and TOC values (k_{COD} and k_{TOC}) were $2.15 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ and $1.00 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ in the O₃/UV/TiO₂ system, respectively. The activation energy (E_a) of ozone treatment follows the Arrhenius law. It was calculated based on k_{COD} and k_{TOC} . Each activation energy decreased in order of single O₃ > O₃/TiO₂ > O₃/UV > O₃/UV/TiO₂ system. The result showed that ΔH^\ddagger is more effective than ΔS^\ddagger in each SMX ozonation system, that is characteristic of the common oxidation reaction.

Key words : Activation energy, Advanced oxidation process, Ozonation, Sulfamethoxazole

[†] Corresponding author, 교수(Professor), cglee@cju.ac.kr, <https://orcid.org/0000-0001-7142-7122>

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.

1. Introduction

인간이 의약품을 소비하면 그중 일부는 대사되지 않은 체분비물을 통해서 하수에 유입되거나 사용되지 않고 하수에 폐기되는 의약품질의 양이 상당한 것으로 알려져 있다 (Baquero et al., 2008). 세계보건기구(WHO) 통계에 의하면 항생제는 매년 7,700 kg·day⁻¹가 생산되며, 이들 중 약 52%가 인간에 사용되고 나머지가 수의학적으로 사용된다고 한다(Gonzalez et al., 2009). 투여된 약품 중 최대 90%까지 대사되지 않은 형태로 환경으로 배출된다(Akhtar et al., 2011).

Sulfamethoxazole (SMX)은 인간뿐만 아니라 동물을 대상으로 가장 널리 처방된 항생제 중 하나이며, 병원균 감염을 예방 및 치료하거나 식품 생산 및 동물의 성장을 촉진하기 위해 사용되며, 체내에서 대사되거나 대사되지 않은 형태로 배설되어 하·폐수 처리시설로 유입된다(Dodd and Huang 2004; Lester et al., 2010; Perez et al., 2005). 배설된 SMX는 극성 및 항균성을 유지하고 있으므로 기존의 생물학적 폐수 처리과정에서 잘 제거되지 않고 자연수계로 배출된다(Gao et al., 2014; Shahidi et al., 2015). 유럽 각지의 하수 처리장에서 검출된 SMX의 농도는 0.01 ~ 2 mg·L⁻¹, 우리나라의 경우 폐수 처리장 유출수에서 3.8 ~ 407 ng·L⁻¹, 지표수에서 1.7 ~ 36 ng·L⁻¹ 수준으로 빈번히 검출되고 있다 (Alexandra et al., 2013; Kim et al., 2007).

자연에 노출된 의약품질은 기존에 환경오염물질로 인식하고 있는 다이옥신, PCBs, 농약류 등의 잔류성 유기오염물질(Persistent Organic Pollutants, POPs)보다 생물체에 대한 흡수 정도가 매우 크고 항생제 내성을 유지시키므로 저농도의 항생제에 병원균들이 지속해서 노출된 경우에도 항생제 내성이 생기기 때문에 공중보건 및 토양 및 수생태계에 잠재적인 위협요인이 될 수 있다(Goh and Lee, 2016; Guo et al., 2015; Jang et al., 2017; Jekel et al., 2015; Kümmerer, 2009; Lin et al., 2013; Park et al., 2016; Petrovic et al., 2003).

오존은 강력한 산화제로서 물속에서 오염물질과 직접 반응하거나 보다 강력한 산화제인 자유 라디칼로 분해되어 병원균 소독 및 난분해성물질의 처리에 사용되고 있지만, 단독으로 사용될 경우 충분한 무기화 및 독성의 제거가 어렵다(Pocostales et al., 2010).

이러한 단점을 개선하기 위하여 고도산화공정(Advanced Oxidation Processes, AOPs)을 이용한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 최근 Alexandra 등은 오존과 Active Carbon (AC), Multi Walled Carbon Nano Tube (MWCNT), CeO₂을 조합한 시스템으로 SMX 처리를 수행한 결과 O₃/AC/CeO₂ 시스템에서 TOC의 제거율이 향상된 것으로 발표하였고, Shahidi 등은 전이금속으로 치환된 montmorillonite 촉매를 사용한 SMX의 오존처리 연구를 통하여 COD를 효과적으로 제거하였다고 발표하였다(Alexandra et al., 2013; Shahidi et al., 2015). 또한, Martins 등은 단독오존 및 O₃/H₂O₂ 시스템에서 SMX 분

자, COD 그리고 TOC의 분해를 분석한 결과 단독오존처리에 의해서 SMX 모체분자는 완전히 제거되었으나 중간생성물에 의한 COD와 TOC는 거의 제거되지 않았고 O₃/H₂O₂ 시스템으로 처리한 결과 COD와 TOC 제거율이 크게 향상된 것으로 발표하였다(Martins et al., 2015).

Buffle 등은 amine과 phenol 폐수의 오존산화반응을 이용한 고도처리 실증연구를 통하여, 오존 주입량에 따른 오존흡수량은 일정 농도범위에서 100% 흡수되어 주입된 오존농도와 일치되게 나타나고 그 이상의 농도에서는 흡수율이 감소되어 안정화된 농도가 유지되며 오존분해반응은 촉매연쇄반응으로 일어나지 않는 일차반응으로 진행된다. 또한, pH 2, 6.7, 7.9인 실험 조건 중, pH 7.9에서 가장 큰 속도상수가 나타난 것은 ·OH 생성이 유리한 초기반응결과이고 처리수의 성상에 따라 오존과의 반응성이 달라지며, 탄산염이 ·OH scavenger로 중요하게 작용한다(Manahan, 1990). 특히 pH 4 ~ 6범위에서 실험결과가 부족하므로 모델링에 적합하지 않은 것으로 보고하였다(Buffle et al., 2006). Espejo 등은 도시 폐수 일차처리 유출수에 의약품을 추가하여 Fe(III)과 Fe₃O₄로 조합한 촉매를 사용한 연구결과 여러 가지 방해요인이 존재하는 것으로 발표하였다(Espejo et al., 2014). 이와같이 오존산화반응은 불안정한 기·액반응이고 일어나는 실험특성을 지니므로 연구결과의 편차가 크고 정확한 실험 데이터가 부족한 실정이다.

최근 항생제 내성관리 종합대책의 일환으로 하수처리장의 경우 SMX 모체분자 제거율을 우선적으로 모니터링하고 있다(NIER, 2013). 그러나 오존산화반응에 의한 SMX의 처리 관점에서 볼 때 SMX 모체분자의 산화분해반응에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으나(Beltran et al., 2009; Gao et al., 2014; Yang et al., 2017), 실험 조건에 따라 제시한 중간체, 발생 가스 등에 관한 연구결과가 차이가 나타나고 있는 것으로 보아 명확한 메커니즘 규명이 이루어지지 않은 것으로 볼 수 있으므로 SMX 모체분자의 산화분해반응에 관한 연구도 매우 중요하다.

그리고 SMX 오존산화반응의 중간생성물질이 여러 가지 존재하고 난분해성이며 독성이 높은 것으로 발표된 것으로부터(Alexandra et al., 2013; Martins et al., 2015; Qi et al., 2014), 모체화합물과 중간생성물 전체를 포함하는 SMX 처리의 관점에서 COD 및 TOC의 농도개념이 도입된 오존산화반응에 연구의 중요성이 대두되어 수많은 연구가 진행 중이다(Luna et al., 2012; Martins et al., 2015; Xin et al., 2014).

본 연구에서는 오존가스 흡수율이 우수하고 오존 평형농도가 일정하게 유지되는 것으로 밝혀진 수직형 향류흐름 기포탑 반응조를 사용하였다. 반응물 SMX의 오존처리 특성을 알아보기 위하여 반응조 내에 단독 O₃, O₃/TiO₂, O₃/UV 및 O₃/UV/TiO₂ 처리시스템을 구성하였으며 온도변화에 따른 처리수의 pH, COD, TOC 등의 측정치에 기초한 처리효율, 시스템의 산화능력(ϵ), 반응속도 및 활성화 파라미터 등 오존산화 반응시스템에 필수적인 기초연구를 수행하였다.

2. Materials and Methods

2.1. 시약제조 및 실험과정

실험에 사용한 SMX (analytical standard)와 TiO₂ (99.5%)는 Sigma-Aldrich사 제품을 구입하여 사용하였다. SMX는 분자량 253.3 g·mol⁻¹, 융점 168~172 °C인 흰색 고체이다. SMX의 분자구조를 Fig. 1에 나타내었다.

본 실험에서 SMX 용액의 농도는 200 mg·L⁻¹(7.9 × 10⁻⁴ M)로 제조하였다. SMX 용액 4 L가 포함된 반응조에 순도 99% 이상인 산소를 사용하여 발생시킨 오존을 주입하고, 추가로 UV 조사 및 TiO₂ 첨가 시스템을 조합하여 구성한 실험을 수행하였다. TiO₂가 첨가된 실험에서 TiO₂는 0.1 g·L⁻¹을 첨가하였으며 반응이 종료된 시료는 고속 원심분리기(SUPRA22K)를 사용하여 60분 동안 5,000 rpm으로 원심분리한 후 상등액을 취하여 분석하였다. 각각의 처리시스템에서 60분 동안 pH, COD 및 TOC 변화를 10분 간격으로 측정하였고, 처리효율 및 온도의존성과 관련된 실험은 20~40 °C 온도조건에서 수행하였다.

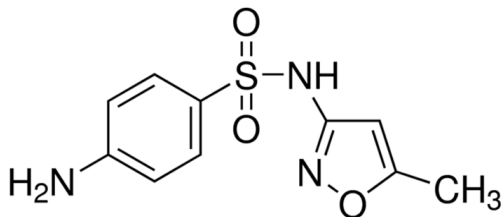


Fig. 1. Molecular structure of sulfamethoxazole.

2.2. 오존산화 반응장치

오존처리 특성을 파악하기 위하여 pilot plant 규모의 수직형 향류흐름 기포탑 반응조(counter current bubble column)를 사용하였다(Bin et al., 2001; Chen et al., 2003; Cremasco and Castilho, 2018; Kang et al., 2002; Lucas et al., 2010; Qi et al., 2016; Zhou et al., 1994). 반응조는 내경 8 cm, 높이 85 cm, 용량 4.5 L의 회분식 원통형 스테인리스 제품이고 반응기 저부에는 기체분산노즐을 설치하였다. 중앙 내부에는 39 W의 저압수은램프를 설치하여 254 nm 파장의 자외선을 조사하였다. 오존발생장치는 LAB-1을 사용하였다. 생성된 오존은 오존분석기(OZM-7000GN)에 통과시켜 주입 오존농도를 측정하였으며 오존분석기를 통과한 가스는 SMX 시료가 포함된 반응조로 유입시켰다. 온도는 반응기를 향한 수조의 내부에 설치하여 조절하였고 반응 후 배출되는 오존 가스는 2% KI용액이 들어있는 2개의 스크러버에 통과시켜 제거하였다. 본 연구에 사용된 오존산화장치 개요도를 Fig. 2에 나타내었다.

실험에 사용한 오존가스의 유량은 1.0 L·min⁻¹, 오존가스의 농도는 300 ± 10 mg·L⁻¹로 동일한 농도 및 유량조건으로 연속주입하였으며, 20 °C 조건에서 계산된 반응조 내의 용존오존농도는 90 mg·L⁻¹이다.

기포탑 반응조의 구조는 직경 대 높이가 비가 1:10 정도이면 오존의 평형농도 유지에 안정적인 실험결과를 나타내는 것

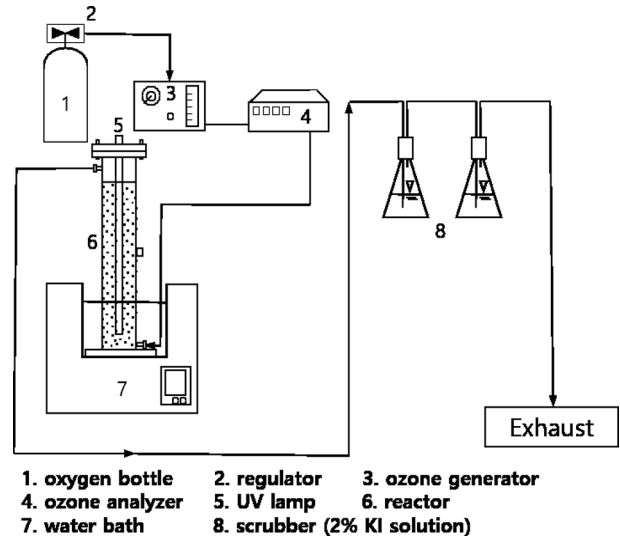


Fig. 2. Schematic diagram of ozone reactor.

으로 연구결과가 축적되어 있다(Bin et al., 2001; Kang et al., 2002; Qui, 1999). 반응기 저부로 일정농도의 오존가스가 연속적으로 주입되면 반응기내의 H₂O에 전달, 흡수되어 6 min 이내에 평형농도를 유지하게 된다(Bin et al., 2001; Egorova et al., 2015; Kang et al., 2002). 20 °C에서 오존의 용해도는 570 mg·L⁻¹로 O₂ 보다 용해도가 높으므로(Kang et al., 2002) 이 때 주입된 오존가스(C_g, mg·L⁻¹)와 용존오존(C_l, mg·L⁻¹)의 평형농도비(R_t = C_l/C_g)는 20 °C에서 0.3±0.1로 일정하게 유지된다(Bin et al., 2001; Cremasco and Castilho, 2018; Egorova et al., 2015).

수용액상태에서 오존은 반감기는 짧고 여러 단계의 오존분해반응 과정을 거쳐 다양한 라디칼 및 분자상태의 물질 등으로 존재하며 오존분해 연쇄반응은 Arrhenius 법칙에 따른다(DeMore and Tschuikow-Roux, 1974; Elovitz and Gunten, 1998; Mizuno et al., 2007; Nelson and Mark, 1994). 그러므로 일정한 평형농도를 유지하기 위해서는 반드시 일정한 양의 오존가스가 연속적으로 주입되어야 한다.

2.3. 시료 분석 측정

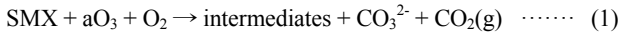
pH 측정은 VSTAR40A를 사용하였고, buffer solution(DAEJUNG CHEMICALS & METALS Co., Ltd)은 pH 4.0과 pH 7.0을 사용하여 보정하였다. Chemical Oxygen Demand (COD) 측정은 수질공정시험방법의 다이크롬산칼륨(K₂Cr₂O₇)법으로 수행하였다(ME, 2018). TOC 측정은 TOC-V CPH를 사용하였다. TOC standard solution을 사용하여 calibration 하였고, TOC 값은 680~900 °C에서 측정된 시료의 Total Carbon (TC)와 Inorganic Carbon (IC) 값의 차로 구해진다(ME, 2018).

2.4. 이론

2.4.1. SMX 분해반응

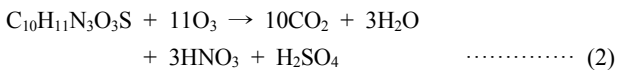
분자의 중심골격인 탄소에 초점을 둔 SMX의 오존산화분해 반응은 여러 단계의 중간생성물 과정을 거치고 최종생성물인 CO₂와 H₂O로 반응이 완결된다. SMX가 오존산화분해

되는 과정을 식 (1)에 나타내었다.



SMX가 오존과 반응하여 생성된 중간생성물들은 3-amino-5-methylisoxazole, 1,4-benzo quinone, oxamic acid, pyruvic acid, maleic acid, muconic acid, glyoxal, oxalic acid 등이 제시되고 있으며(Abellan et al., 2007; Alexandra et al., 2013; Gao et al., 2014; Guo et al., 2015; Kim et al., 2015; Martini et al., 2018; Shahidi et al., 2015; Yin et al., 2016), 이러한 중간체들은 오존이 물과 반응하여 생성된 물질 사이에서 매우 복잡한 산화반응 과정이 진행되고 COD 및 TOC는 점차 감소한다. 또한 SMX의 분자에 포함된 S와 N 성분은 SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- 형태로 전환되는 것으로 보고되었다(Abellan et al., 2007; Alexandra et al., 2013; Martini et al., 2018; Shahidi et al., 2015).

SMX가 전적으로 오존을 사용하여 완전산화하는 반응식은 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.



이때 반응용액 중에 존재하여 오존과 산화반응을 일으켜 연쇄반응에 영향을 주는 모든 물질은 scavenger로 작용하므로(Buffle et al., 2006; Elovitz and Gunten, 1998; Elovitz et al., 2000), SMX와 오존의 산화반응성과 관계가 있다. 오존과 반응하는 반응물 이외의 scavenger가 포함된 처리수가 부가될 경우 COD 및 TOC에 기초한 분해속도상수를 구하거나 문헌값을 이용하여 계산할 수 있고, HRT, 실험 조건의 변화에 따른 반응 등을 물질수지식으로 계산하여 주입 오존농도 및 운전조건을 결정할 수 있다(Kang et al., 2002).

2.4.2. 산화 및 무기화 반응의 관계

유기물산화에 관한 전기화학 및 오존산화 연구 분야에서 반응이 진행되는 과정에서 측정된 COD 및 TOC 실험결과에 기초하여 산화반응의 양론적 관계를 유기탄소의 평균 산화상태(Average Oxidation State of Carbon, AOSC) 변화로 설명하는 연구결과가 발표되었다(Abellan et al., 2007; Beltran et al., 2012; Carbajo et al., 2007; Espejo et al., 2014; Martins et al., 2015; Rivas et al., 2001; Velegraki et al., 2010).

유기탄소 평균 산화상태의 변화($\Delta AOSC$)는 SMX가 산화 분해생성물로 분해되고 CO_2 로 무기화되는 반응과정에서 다양하게 존재하는 유기물 성분의 평균 산화수 변화를 나타낸다. 이 값은 탄소를 기준으로 최소 $-4(CH_4)$, 최대 $+4(CO_2)$ 의 범위를 가지며, 관계식을 식 (3),(4)에 나타내었다.

$$AOSC = \frac{4(TOC - COD)}{TOC} \dots\dots (3)$$

$$\begin{aligned} \Delta AOSC &= \frac{4(TOC - COD)}{TOC} - \frac{4(TOC_i - COD_i)}{TOC_i} \\ &= 4\left(\frac{COD_i}{TOC_i} - \frac{COD_t}{TOC_t}\right) \dots\dots (4) \end{aligned}$$

여기서 $\Delta AOSC$ 가 증가하는 것은 산화된 중간생성물이 생성되는 것을 의미한다. 그러나 실험이 진행되는 동안 산화수에 영향을 미치는 탄소 이외 무기물들의 산화반응이 포함되어 있는 경우 COD 변화만으로는 무기화 및 완전 산화 반응에 대한 양론적 관계를 파악하기 어렵다.

그러나 무기화 반응을 수반하는 탄소의 산화 반응이 주로 진행되는 경우 반응 전후의 COD 및 TOC 실험결과를 이용하여 무기화에 의한 COD 제거량($COD_{Partial}$)을 식 (5)와 같이 추론할 수 있으며 $\Delta COD_{Partial}$, ε 값을 식 (6), (7)으로 계산한다.

$$\begin{aligned} COD_{Partial} &= \left(\frac{COD_i}{TOC_i} - \frac{COD_t}{TOC_t}\right) TOC_t \\ &= COD_i \left(\frac{TOC_t}{TOC_i}\right) - COD_t \dots\dots (5) \end{aligned}$$

$$\Delta COD_{Partial} = \left(\frac{COD_i}{TOC_i} - \frac{COD_t}{TOC_t}\right) \Delta TOC \dots\dots (6)$$

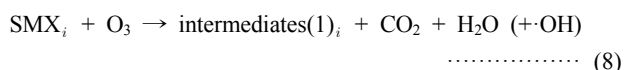
$$\varepsilon = \frac{\Delta COD_{Partial}}{\Delta COD} \dots\dots (7)$$

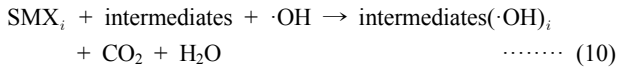
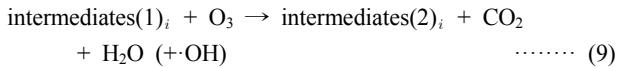
식 (7)로 표현되는 ε 값은 전체 COD 감소에 대한 척도로 나타낼 수 있고 COD 감소에 대한 부분산화반응($COD_{Partial}$)의 비율로 정의된다. ε 값이 0에 가까울수록 산화반응이, 1에 가까울수록 무기화 반응이 우세함을 의미한다. 여기서 아래 첨자 i 는 반응초기, t 는 반응 t 시간 후를 의미한다.

2.4.3. 반응속도

Shiyun 등은 Naphthalene sulfonic acids의 오존산화반응에 관한 연구결과, COD 농도에 기초한 유사일차 반응속도관계식을 정립하였다(Shiyun et al., 2003). 그리고 수많은 물질들이 복잡하게 참여하는 반응에 있어서 물질들의 총괄농도인 COD의 변화가 유사일차 반응이 성립되며, SMX의 오존산화 반응이 진행되는 동안 생성된 많은 중간생성물(intermediate)은 오존뿐만 아니라 반응과정에서 생성된 $\cdot OH$ 과 반응하여 최종생성물로 CO_2 와 H_2O 가 생성되는 것으로 발표되었다(Alexandra et al., 2013; Martini et al., 2018; Shahidi et al., 2015).

각 반응에서 화합물 i 와 모든 중간생성물을 포함한 반응물의 종합적인 반응을 유사일차반응식으로 나타내면 다음과 같다(Beltran et al., 2009; Lee and Kim, 2010; Lee, 2016; Shiyun et al., 2003).





위 식 (8)~(10)을 SMX에 관련된 반응식으로 정리하면 식 (11)와 같다.

$$r = \frac{d\text{SMX}_{\text{COD}}}{dt} = -k_{\text{COD}i}, t \quad \dots\dots\dots (11)$$

여기서 반응이 진행되는 SMX와 중간생성물의 총괄 농도는 COD 및 TOC 농도로 나타낼 수 있으며, 반응시간에 따른 COD 농도의 변화로부터 COD에 기초한 반응속도상수 k_{COD} 를 구할 수 있다.

$$\ln(\text{COD}_i/\text{COD}_{i0}) = -k_{\text{COD}i}, t \quad \dots\dots\dots (12)$$

동일한 방법으로 TOC 제거율에 기초한 반응속도 k_{TOC} 식은 식 (13)이 된다.

$$\ln(\text{TOC}_i/\text{TOC}_{i0}) = -k_{\text{TOC}i}, t \quad \dots\dots\dots (13)$$

2.4.4. 온도의존성

Van't Hoff와 Arrhenius가 정립한 Arrhenius 법칙은 화학반응 속도론에서 가장 중요한 관계 중의 하나이고, 반응 메커니즘에 관한 많은 정보를 제공해주는 것은 반응속도와 온도의 관계이다(Laidler, 1964). 활성화 에너지(E_a)는 분자가 반응을 일으키는 능력을 갖기 위하여 획득하지 않으면 안되는 에너지이고 이 법칙은 기본반응에 반드시 적용된다. Arrhenius 법칙에 따르지 않는다는 것은 반응메커니즘이 다르다는 증거이다. Qui 등은 Dichlorophenol의 오존산화반응에 관한 연구결과, pH 2~6 범위에서 Arrhenius 법칙이 성립된다고 발표하였다(Qui, 1999).

활성화 에너지(E_a), 활성화 엔탈피(ΔH^\ddagger), 활성화 엔트로피(ΔS^\ddagger) 및 활성화 자유에너지(ΔG^\ddagger)의 관계식을 정리하면 다음 식 (14)~(17)와 같다.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad \dots\dots\dots (14)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_a - R \cdot T \quad \dots\dots\dots (15)$$

$$\ln A = 1 + \ln \frac{k_b \cdot T}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad \dots\dots\dots (16)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger \quad \dots\dots\dots (17)$$

여기서 k_b 는 Boltzmann 상수($1.380 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$), h 는 Plank 상수($6.624 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{sec}$), 그리고 R ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)은 기체상수를 나타낸다.

3. Results and Discussion

3.1. pH 변화

20 °C에서 O₃, UV 그리고 TiO₂를 조합한 각각의 시스템에서 SMX 수용액상의 산화반응이 진행되는 동안 측정된 pH 변화를 Table 1에 나타내었다.

SMX의 pK_a는 pK_{a1}=1.6, pK_{a2}=5.7이다(Hou et al., 2013). 반응 중의 pH가 2.02~4.54로 나타나는것으로부터 각 시스템에서 반응하는 SMX의 분자구조는 주로 중성상태로 분해반응이 진행된 것으로 판단된다(Długosz et al., 2015; Hou et al., 2013).

Table 1에 나타난 바와 같이 오존산화반응이 진행되는 동안 pH 변화가 단독 O₃ < O₃/TiO₂ < O₃/UV < O₃/UV/TiO₂ 시스템 순으로 pH 변화가 크게 감소한 것으로부터 SMX가 오존산화반응이 진행됨에 따라 산성물질이 생성됨을 알 수 있다.

지금까지 연구결과 제시된 SMX의 산화반응을 정리해보면 1단계로 빠르게 진행되어 3-amino-5-methyl isoxazole, 1,4-benzoquinone 등이 생성되고 H⁺이 발생된다(Abellan et al., 2007; Alexandra et al., 2013; Gao et al., 2014; Guo et al., 2015; Kim et al., 2015; Martini et al., 2018; Shahidi et al., 2015; Yin et al., 2016). 2단계로 oxamic acid, pyruvic acid, oxalic acid 등의 유기산이 발생되고 탄산으로 산화되며 일부는 이산화탄소로 배출된다(Alexandra et al., 2013; Martini et al., 2018; Shahidi et al., 2015).

또한, SMX 분자에 포함된 S와 N 성분이 산화되어 SO₄²⁻와 NH₄⁺ 또는 NO₃⁻ 등이 생성된다(Abellan et al., 2007; Alexandra et al., 2013; Martini et al., 2018). Table 1에 나타난 pH 변화는 지금까지 제시된 정성적인 연구결과 일치하는 것으로 판단된다. 그리고 오존산화반응과정에서 반응용액의 pH는 4.54~2.02를 나타내고 있으므로 CO₂와 HCO₃⁻ 평형이론에 따르면 탄산염의 축적으로 인한 pH 영향은 무시할 수 있을 것이다(Manahan, 1990). 그러나 반응용액에 포함된 여러 가지 물질들이 상호작용하여 나타내는 H⁺ 농도를 정량적으로 설명하기 위해서는 더 많은 연구가 필요하다.

Table 1. Variation of pH values during oxidation process at 20 °C(initial pH 4.54)

Process	Time(min)					
	10	20	30	40	50	60
O ₃	3.05	2.81	2.65	2.49	2.39	2.36
O ₃ /TiO ₂	2.89	2.69	2.56	2.43	2.33	2.20
O ₃ /UV	2.76	2.62	2.50	2.39	2.24	2.17
O ₃ /UV/TiO ₂	2.58	2.37	2.29	2.24	2.16	2.02

3.2. COD 및 TOC 제거

첨가되는 TiO₂에 SMX가 흡착되는 정도를 알아보기 위하여 동일한 실험과정으로, SMX 수용액에 TiO₂를 첨가한 실험과 첨가하지 않은 실험을 수행하여 COD와 TOC를 측정하였다. 측정 결과, TiO₂의 첨가 유무는 COD 및 TOC 측정결과 유의미한 차이를 보이지 않았다. 또한, Długosz 등은 pH 5.1 조건에서 TiO₂-expanded perlite에 대한 SMX 흡착실험결과 0.1%가 흡착되었다고 발표하였다(Długosz et al., 2015). 이와 같은 연구결과로부터 SMX 촉매 오존처리시스템 연구에 있어서 흡착은 처리용액 중에 포함된 COD 및 TOC 측정값에 영향을 미치지 않을 것으로 판단된다.

단독 O₃, O₃/TiO₂, O₃/UV, 그리고 O₃/UV/TiO₂ 시스템에서 SMX의 처리반응이 진행되는 동안 측정된 COD 및 TOC 값을 Fig. 3에 나타내었다.

단독 O₃ 시스템에서 60분 처리 시 COD 및 TOC 제거율은 각각 44.8%, 12.7%로 나타났다. Alexandra 등은 SMX의 단독 O₃ 처리 시, COD 및 TOC 제거가 잘 이루어지지 않는 것은 단독 O₃ 시스템에 의해서 잘 분해되지 않는 oxamic acid, pyruvic acid, oxalic acid 등 중간체의 생성에 기인한 것으로 설명하고 있다(Alexandra et al., 2013; Martini et al., 2018; Shahidi et al., 2015).

O₃/TiO₂ 시스템에서 60분 처리 시 COD 및 TOC 제거율은 각각 48.1%, 15.6%로 나타났다. 이와 같이 O₃/TiO₂ 시스템에서 단독 O₃ 시스템보다 각각의 제거율이 3.3%, 2.9% 증가한 실험결과는 TiO₂ 촉매가 오존처리시스템에 첨가될 경우 오존 분해속도가 증가되어 처리효율이 향상된다고 보고한 Beltran 등의 연구결과와 일치한다(Beltran et al., 2002).

O₃/UV 시스템에서 60분 처리 시 COD 및 TOC 제거율은

각각 54.1%, 24.5%로 나타났다. 이와 같이 O₃/UV 시스템에서 단독 O₃ 시스템보다 각각의 제거율이 9.3%, 11.8% 증가한 실험결과는 UV가 조사되어 O₃과 SMX 및 중간체의 반응이 촉진되고 ·OH이 생성되어 반응이 이루어지는 사이클이 촉진됨으로써 SMX로부터 생성된 중간생성물이 단독 O₃ 시스템보다 효과적으로 분해된 것으로 판단된다(Beltran et al., 2009).

O₃/UV/TiO₂ 시스템에서 60분 처리 시 COD 및 TOC 제거율은 각각 57.6%, 28.4%로 나타났다. 이와같이 O₃/UV/TiO₂ 시스템에서 단독 O₃ 시스템보다 각각의 제거율이 12.8%, 15.7% 증가한 실험결과는 O₃과 UV가 반응하여 ·OH 생성이 촉진되고, UV/TiO₂의 광촉매 반응으로 생성된 전자(e⁻)와 정공(h⁺)이 오존과 서로 반응하여 추가적으로 ·OH을 생성하여 난분해성 유기물질의 분해능이 증가한 것으로 설명할 수 있다(Beltran et al., 2009; Kasprzyk-Hordern et al., 2003).

구성된 시스템에서 나타난 이상의 실험결과는 Beltran 등이 발표한 단독 O₃ < O₃/TiO₂ < O₃/UV < O₃/UV/TiO₂ 시스템 순으로 처리효율이 증가한다는 연구결과와 경향이 일치한다(Beltran et al., 2008).

3.3. 산화 및 무기화 반응의 관계

SMX의 오존산화분해반응에 대하여 반응이 진행되는 동안 각각 시스템에서 측정된 반응 전후 COD 및 TOC 측정값을 식 (4)로 계산한 ΔAOSC(유기 탄소의 평균산화수 변화)를 Table 2에 나타내었다. 또한, 식 (7)로 계산한 ε(무기화 비율)을 Table 3에 나타내었다.

Table 2에 나타난 바와 같이 ΔAOSC 값은 모든 처리시스템에서 반응 시간이 진행됨에 따라 증가하였으며 ΔAOSC 값은

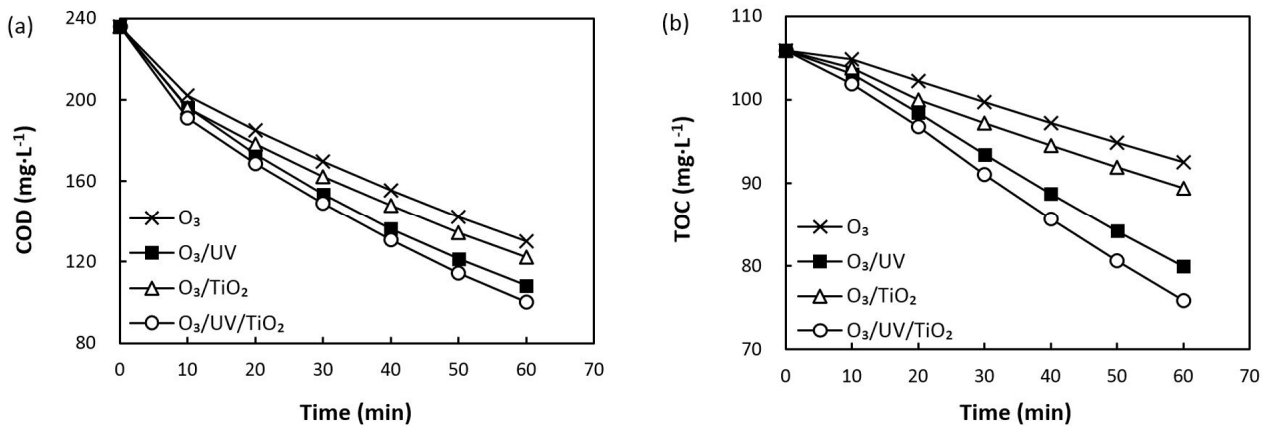


Fig. 3. Variations of the (a) COD, (b) TOC oxidation processes at 20 °C.

Table 2. Variation of ΔAOSC values during oxidation process at 20 °C

Process	Time(min)					
	10	20	30	40	50	60
O ₃	1.20	1.67	2.11	2.53	2.92	3.28
O ₃ /TiO ₂	1.30	1.78	2.23	2.66	3.06	3.43
O ₃ /UV	1.36	1.87	2.34	2.77	3.14	3.50
O ₃ /UV/TiO ₂	1.42	1.94	2.37	2.81	3.24	3.63

Table 3. Variation of ε values during oxidation process at 20 °C

Process	Time(min)					
	10	20	30	40	50	60
O ₃	0.01	0.03	0.05	0.07	0.09	0.10
O ₃ /TiO ₂	0.02	0.05	0.07	0.09	0.11	0.13
O ₃ /UV	0.02	0.06	0.09	0.12	0.15	0.18
O ₃ /UV/TiO ₂	0.03	0.07	0.10	0.16	0.17	0.20

단독 O₃ < O₃/TiO₂ < O₃/UV < O₃/UV/TiO₂ 시스템 순으로 증가하였고, O₃/UV/TiO₂ 시스템에서 60분 처리 시, 3.63로 가장 크고 단독 O₃ 시스템에서 3.28로 가장 낮게 나타났다.

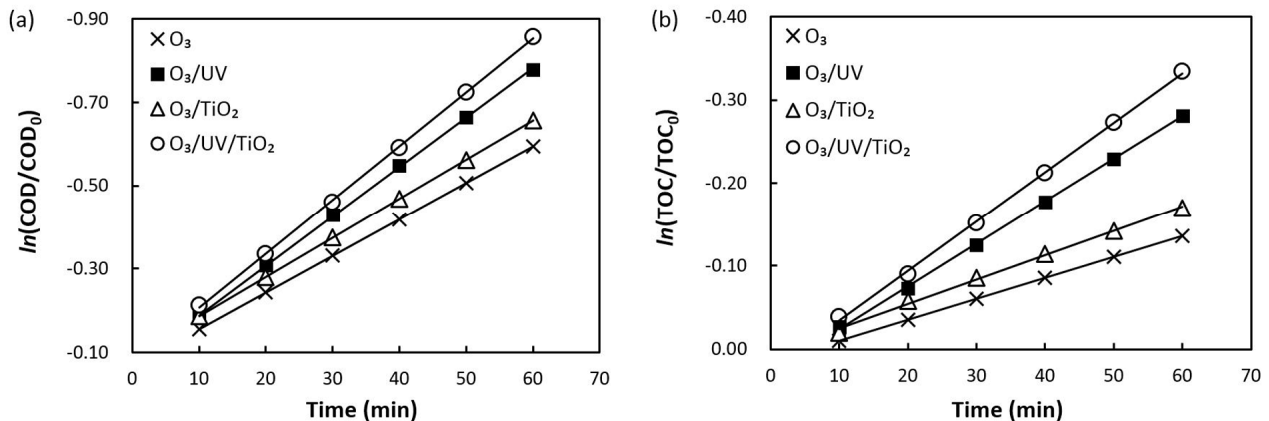
또한, Table 3에 나타난 바와 같이 ε 값은 모든 처리시스템에서 반응이 진행됨에 따라 ε 값은 단독 O₃ < O₃/TiO₂ < O₃/UV < O₃/UV/TiO₂ 시스템 순으로 증가하였으며, 단독 O₃ 시스템에서 60분 처리 시, 0.10으로 가장 작고 O₃/UV/TiO₂ 시스템에서 0.20으로 가장 크게 나타났다.

이와 같은 실험결과는 SMX의 오존산화분해반응이 진행됨에 따라 유기 탄소의 평균 산화수가 증가하게 되고, 부분적으로 최대 산화 상태인 +4 이상이 되면 CO₂로 무기화되는 것으로 설명할 수 있다. 또한, Δ AOSC 및 ε 값이 각각의 시

스템에서 나타나는 COD 및 TOC 제거 효율과 관계됨을 알 수 있다. 그리고 오존산화반응과정에서 반응용액의 pH는 3.05 ~ 2.02를 나타내고 있으므로 CO₂와 HCO₃⁻ 평형이론에 따르면 탄산염에 의한 scavenger 영향은 무시할 수 있는 정도로 적고 무기화반응이 활발히 진행됨을 알 수 있다 (Manahan, 1990).

3.4. 반응속도

오존처리반응이 진행되는 동안 시간에 따른 SMX의 $\ln(\text{COD}/\text{COD}_0)$ 와 $\ln(\text{TOC}/\text{TOC}_0)$ 값을 도시한 결과 Fig. 4에 나타난 바와 같이 유의미한 직선관계가 나타난 것으로부터 반응이 유사 일차반응으로 진행됨을 확인하였고, 식(12)과 식(13)의 기

**Fig. 4.** The relationship between (a) $\ln(\text{COD}/\text{COD}_0)$, (b) $\ln(\text{TOC}/\text{TOC}_0)$ and time of SMX at 20°C.**Table 4.** k_{COD} and k_{TOC} for the O₃, O₃/UV, O₃/TiO₂ and O₃/UV/TiO₂ for degradation of SMX at different temperature

Processes	Temperature(°C)	$k_{\text{COD}} \times 10^4, \text{sec}^{-1}$	$k_{\text{TOC}} \times 10^4, \text{sec}^{-1}$
O ₃	20	1.47	0.42
	30	1.68	0.50
	40	1.87	0.58
O ₃ /TiO ₂	20	1.57	0.48
	30	1.78	0.53
	40	1.98	0.63
O ₃ /UV	20	1.98	0.85
	30	2.23	0.97
	40	2.50	1.08
O ₃ /UV/TiO ₂	20	2.15	1.00
	30	2.32	1.10
	40	2.65	1.23

율기로부터 k_{COD} 와 k_{TOC} 값을 구하여 Table 4에 나타내었다.

Table 4에 나타난 바와 같이 20 °C에서 계산된 k_{COD} 와 k_{TOC} 값은 단독 $O_3 < O_3/TiO_2 < O_3/UV < O_3/UV/TiO_2$ 시스템 순으로 증가하였으며 단독 O_3 시스템에서 각각 $1.47 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ 과 $0.42 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ 로 가장 낮았고, $O_3/UV/TiO_2$ 시스템에서 각각 $2.15 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ 과 $1.00 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ 로 가장 높았다.

이러한 결과는 COD 및 TOC 제거 경향과 일치하며 단독 O_3 시스템에 UV 조사와 TiO_2 첨가가 조합된 $O_3/UV/TiO_2$ 시스템에서 OH 라디칼의 생성이 촉진되어 SMX와 SMX 오존 처리 반응부산물의 제거반응속도가 가장 빠르게 나타남을 알 수 있다. 또한, 각각의 시스템에서 계산된 각각의 k_{COD} 와 k_{TOC} 값은 온도가 증가할수록 오존산화분해반응이 촉진되는 Wang 등의 연구결과와 일치한다(Wang et al., 2014).

3.5. 온도의존성

20 ~ 40 °C에서 구한 각각의 반응속도 상수로부터 식(12)에 나타난 Arrhenius 관계식에 따라 1/T에 대한 $\ln k_{COD}$, $\ln k_{TOC}$

값을 도시하여 Fig. 5에 나타내었다. 도시한 그래프의 기울기로부터 활성화 파라미터들을 계산하여 Table 5에 나타내었으며, 구성된 시스템에서 진행되는 SMX 산화분해 반응에 대하여 식 (14)~(17)에 의해 계산된 활성화 파라미터(E_a , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger)를 Table 5에 나타내었다.

Table 5에 나타난 바와 같이 시스템 상에서 진행되는 반응에 대한 E_a 값은 단독 O_3 , O_3/TiO_2 , O_3/UV , 및 $O_3/UV/TiO_2$ 순으로 감소하였다. 단독 O_3 시스템에서 각각 $9.21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 과 $12.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 로 가장 높았으며 $O_3/UV/TiO_2$ 시스템에서 각각 $7.95 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 와 $7.99 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 로 가장 낮았다. 또한 k_{COD} 및 k_{TOC} 에 기초하여 계산된 ΔG^\ddagger 값도 각각 단독 O_3 , O_3/TiO_2 , O_3/UV , 및 $O_3/UV/TiO_2$ 순으로 감소하였다. 이상의 결과로 단독 O_3 , O_3/TiO_2 , O_3/UV , 및 $O_3/UV/TiO_2$ 시스템에서 진행되는 SMX와 오존의 반응은 ΔH^\ddagger 가 우세한 영향을 미치는 반응임을 알 수 있다. 그리고 구성된 단독 O_3 , O_3/TiO_2 , O_3/UV , 및 $O_3/UV/TiO_2$ 시스템별로 SMX와 오존이 반응하는 오존산화반응의 E_a 및 ΔH^\ddagger 가 다르게 나타난 것으

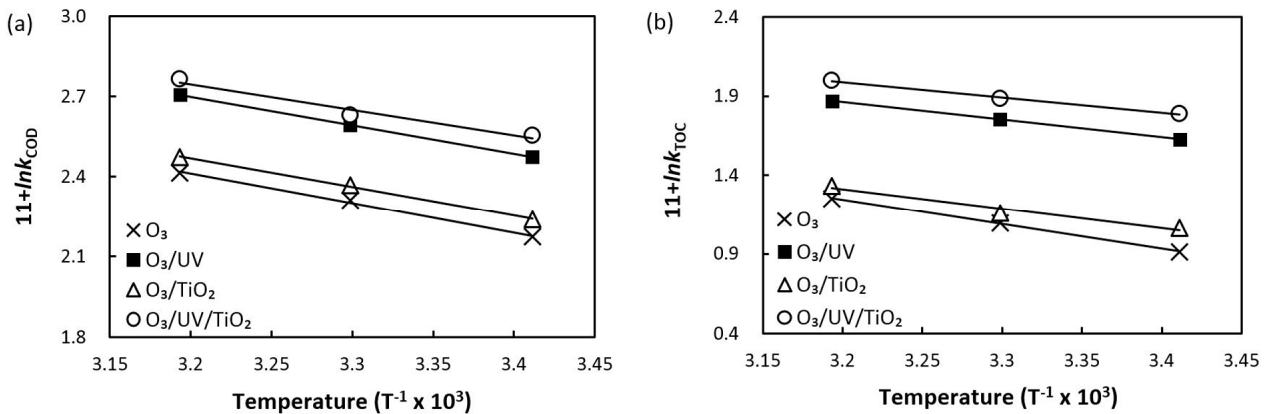


Fig. 5. Plots of (a) $\ln k_{COD}$ and (b) $\ln k_{TOC}$ versus 1/T for the oxidation processes of SMX.

Table 5. Activation parameter for the O_3 , O_3/UV , O_3/TiO_2 and $O_3/UV/TiO_2$ for the oxidation of SMX

Process	Parameter	k_{COD} bases	k_{TOC} bases
O_3	E_a (kJ·mol ⁻¹)	9.21	12.8
	ΔH^\ddagger (kJ·mol ⁻¹)	6.78	10.4
	ΔS^\ddagger (e.u.)	-0.298	-0.293
	ΔG^\ddagger (kJ·mol ⁻¹)	94.1	96.3
O_3/TiO_2	E_a (kJ·mol ⁻¹)	9.01	10.3
	ΔH^\ddagger (kJ·mol ⁻¹)	6.57	7.84
	ΔS^\ddagger (e.u.)	-0.295	-0.301
	ΔG^\ddagger (kJ·mol ⁻¹)	93.1	96.0
O_3/UV	E_a (kJ·mol ⁻¹)	8.83	9.26
	ΔH^\ddagger (kJ·mol ⁻¹)	6.40	6.82
	ΔS^\ddagger (e.u.)	-0.293	-0.299
	ΔG^\ddagger (kJ·mol ⁻¹)	92.5	94.6
$O_3/UV/TiO_2$	E_a (kJ·mol ⁻¹)	7.95	7.99
	ΔH^\ddagger (kJ·mol ⁻¹)	5.51	5.55
	ΔS^\ddagger (e.u.)	-0.296	-0.302
	ΔG^\ddagger (kJ·mol ⁻¹)	92.4	94.2

로부터 시스템별로 진행되는 오존산화반응이 서로 다르다는 것을 알 수 있다. 시스템별로 SMX의 오존산화반응이 서로 다르게 나타난 결과는 반응물로서 SMX와 산화분해된 중간 생성물들이 반응에 참여하고 산화제로서 오존과 오존연쇄반응으로 생성된 라디칼 및 분자들이 함께 참여한 결과로 볼 수 있다(Beltran et al., 2009). 또한, SMX 분자에 포함된 N 및 S의 영향을 미칠 수 있다(Ao and Liu, 2016; Yang et al., 2017). 그러므로 활성화 파라미터를 사용하여 오존산화 반응을 명확히 설명하기 위해서는 시스템상에서 SMX와 오존 사이에 일어나는 화학반응 종합적이고 체계적인 연구결과가 요구된다.

4. Conclusion

수직형 향류흐름 기포탑 반응조 내부에 단독 O_3 , O_3/TiO_2 , O_3/UV , $O_3/UV/TiO_2$ 시스템을 각각 구성하고 SMX의 오존산화 반응을 20 °C에서 60분 동안 수행한 결과 얻어진 결론은 다음과 같다.

1) 각각의 처리시스템에서 산화분해반응이 진행됨에 따라 반응용액의 pH는 감소하였고, $O_3/UV/TiO_2$ 시스템에서 pH변화는 4.54에서 2.02로 가장 크게 나타나 산성물질이 생성됨을 확인하였다. 주어진 실험조건에서 오존을 소모시키는 탄산염에 의한 scavenger 영향은 무시할 수 있는 정도이다.

2) 산화반응이 진행되는 동안 $O_3/UV/TiO_2$ 시스템의 경우 광촉매작용으로 단독 O_3 시스템보다 COD 및 TOC 제거율이 각각 10.2%, 16.6% 증가하였다.

3) $O_3/UV/TiO_2$ 시스템의 산화능력 특성을 나타내는 무기화 척도(ϵ)가 0.20이고 증가순서는 단독 $O_3 < O_3/TiO_2 < O_3/UV < O_3/UV/TiO_2$ 시스템 순이다.

4) 시스템별 COD 및 TOC 제거반응의 유사일차 반응속도 상수는 ϵ 증가 순서와 일치하였으며, 특히, $O_3/UV/TiO_2$ 시스템의 k_{COD} 와 k_{TOC} 는 각각 $2.15 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$, $1.00 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ 로 단독 O_3 시스템에 비해 k_{COD} 는 1.36배, k_{TOC} 는 2.43배 큰 값으로 나타났다.

5) k_{COD} 와 k_{TOC} 에 기초한 오존산화반응은 Arrhenius 법칙을 따르고 활성화 에너지(E_a)는 단독 $O_3 > O_3/TiO_2 > O_3/UV > O_3/UV/TiO_2$ 시스템 순으로 감소하였으며, E_a 에 ΔH^\ddagger 가 영향을 미치는 산화반응의 특성을 나타낸다.

6) 각각의 시스템에서 나타난 오존산화반응으로부터 SMX를 포함한 중간체와 오존을 포함한 생성 라디칼 및 생성 분자들 사이에서 일어나는 상호반응이 다르고, 시스템별로 반응성이 강한 라디칼종이 우세하게 존재할수록 제거율이 증가한다는 것을 활성화 파라미터 값과 비교하여 예상할 수 있다. 반응에 참여하는 라디칼종의 구성 및 성분비에 관해서는 더 많은 연구가 필요할 것으로 판단된다.

Acknowledgement

이 논문은 2018년도 청주대학교 산업과학연구소가 지원한 학술연구조성비(특별연구비)에 의해 연구되었음.

References

- Abellan, M. N., Bayarri, B., Gimenez, J., and Costa, J. (2007). Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO_2 , *Applied Catalysis B: Environmental*, 74, 233-241.
- Akhtar, J., Amin, N. S., and Aris, A. (2011). Combined adsorption and catalytic ozonation for removal of sulfamethoxazole using Fe_2O_3/CeO_2 loaded activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, 170, 163-144.
- Alexandra, G. G., Ofrao, J. J. M., and Pereira, M. F. R. (2013). Ceria dispersed on carbon materials for the catalytic ozonation of sulfamethoxazole, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 260-269.
- Ao, X. and Liu, W. (2016). Degradation of sulfamethoxazole by medium pressure UV and oxidants: peroxy monosulfate, persulfate, and hydrogen peroxide, *Chemical Engineering Journal*, 313, 629-637.
- Baquero, F., Martínez, J. L., and Cantón, R. (2008). Antibiotics and antibiotic resistance in water environments, *Current Opinion in Biotechnology*, 19, 260-265.
- Beltran, F. J., Aguinaco, A., and Garcia-Araya, J. F. (2009). Mechanism and kinetics of sulfamethoxazole photocatalytic ozonation in water, *Water Research*, 43, 1359-1369.
- Beltran, F. J., Aguinaco, A., and Garcia-Araya, J. F. (2012). Application of ozone involving advanced oxidation processes to remove some pharmaceutical compounds from urban wastewaters, *Ozone: Science and Engineering*, 34, 3-15.
- Beltran, F. J., Aguinaco, A., Garcia-Araya, J. F., and Oropesa, A. (2008). Ozone and photocatalytic process to remove the antibiotic sulfamethoxazole from water, *Water Research*, 42, 3799-3808.
- Beltran, F. J., Rivas, J., and Montero-de-Espinosa, R. (2002). Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO_2 slurry reactor, *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, 221-231.
- Bin, A. K., Duczmal, B., and Machniewski, P. (2001). Hydrodynamics and ozone mass transfer in a tall bubble column, *Chemical Engineering Science*, 56, 6233-6240.
- Buffle, M. O., Schumacher, J., Meylan, S., Jekel, M., and Gunten, U. V. (2006). Ozonation and advanced oxidation of wastewater: effect of O_3 dose, pH, DOM and HO·-scavengers on ozone decomposition and HO· generation, *Ozone: Science and Engineering*, 28, 247-259.
- Carbajo, M., Beltran, F. J., Gimeno, O., Acedo, B., and Rivas, F. J. (2007). Ozonation of phenolic wastewaters in the presence of a perovskite type catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 74, 203-210.
- Chen, Y. H., Chang, C. Y., Chiu, C. Y., Yu, Y. H., Chiang, P. C., Ku, Y., and Chen, J. N. (2003). Dynamic behavior of ozonation with pollutant in a countercurrent bubble column with oxygen mass transfer, *Water Research*, 37, 2583-2594.
- Creamasco, M. A. and Castilho, G. J. (2018). Simplified models to describe transport and decomposition of ozone in a bubble column, *Journal of Environmental Science and Engineering*

- B, 7, 243-252.
- DeMore, W. B. and Tschuikow-Roux, E. (1974). Temperature dependence of the reactions of OH and HO₂ with O₃, *The Journal of Physical Chemistry*, 78(15), 1447-1451.
- Długosz, M., Zmudzki, P., Kwiecien, A., Szczubiałka, K., Krzek, J., and Nowakowska, M. (2015). Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous solution using a floating TiO₂-expanded perlite photocatalyst, *Journal of Hazardous Materials*, 298, 146-153.
- Dodd, M. and Huang, C. (2004). Transformation of the antibacterial agent sulfamethoxazole in reactions with chlorine: kinetics, mechanisms and pathways, *Environmental Science & Technology*, 38, 5607-5615.
- Egorova, G. V., Voblikova, V. A., Sabitova, L. V., Tkachenko, I. S., Tkachenko, S. N., and Lunin, V. V. (2015). Ozone Solubility in Water, *Moscow University Chemistry Bulletin*, 70(5), 207-210.
- Elovitz, M. S. and Gunten, U. V. (1998). Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. I. The R_{ct} concept, *Ozone: Science and Engineering*, 21, 239-260.
- Elovitz, M. S., Gunten, U. V., and Kaiser, H. P. (2000). Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. II. The effect of temperature, pH, alkalinity, and DOM properties, *Ozone: Science and Engineering*, 22, 123-150.
- Espejo, A., Aguinaco, A., Amat, A. M., and Beltran, F. J. (2014). Some ozone advanced oxidation processes to improve the biological removal of selected pharmaceutical contaminants from urban wastewater, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 49, 410-421.
- Gao, S., Zhao, Z., Xu, Y., Tian, J., Qi, H., Lin, W., and Cui, F. (2014). Oxidation of sulfamethoxazole (SMX) by chlorine, ozone and permanganate-A comparative study, *Journal of Hazardous Materials*, 274, 258-269.
- Goh, E. S. and Lee, H. J. (2016). Development trend of biosensors for antimicrobial drugs in water environment, *Applied Chemistry for Engineering*, 27(6), 565-572. [Korean Literature]
- Gonzalez, O., Esplugas, M., Sans, C., Toress, A., and Esplugas, S. (2009). Performance of a dequencing batch biofilm reactor for the treatment of pre-oxidized sulfamethoxazole solutions, *Water Research*, 43, 2149-2158.
- Guo, W. Q., Yin, R. L., Zhou, X. J., Du, J. S., Cao, H. O., Yang, S. S., and Ren, N. Q. (2015). Sulfamethoxazole degradation by ultrasound/ozone oxidation process in water: Kinetics, mechanisms, and pathways, *Ultrasonics Sonochemistry*, 22, 182-187.
- Hou, L., Zhang, H., Wang, L., Chen, L., Xiong, Y., and Xue, X. (2013). Removal of sulfamethoxazole from aqueous solution by sono-ozonation in the presence of a magnetic catalyst, *Separation and Purification Technology*, 117, 46-52.
- Jang, Y. J., Yoo, Y. J., Sul, W. J., Cha, C. J., Rhee, O. J., and Chae, J. C. (2017). Effect of antibiotic resistant factors in effluent of wastewater treatment plant on stream, *Korean Journal of Microbiology*, 53(4), 316-319. [Korean Literature]
- Jekel, M., Dott, W., Bergmann, A., Dünbier, U., Gnir, R., Haist-Gulde, B., Hamscher, G., Letzel, M., Licha, T., Lyko, S., Miehe, U., Sacher, F., Scheurer, M., Schmidt, C. K., Reemtsma, T., and Ruhl, A. S. (2015). Selection of organic process and source indicator substances for the anthropogenically influenced water cycle, *Chemosphere*, 125, 155-167.
- Kang, J. W., Koo, J. Y., Choi, S. I., Jeong, J. C., and Yook, U. S. (Trans.). (2002). *Water treatment technology using ozone*, DongHwa Technology Publishing, Isao Soumiya (Original work Published 1989), 173-221. [Korean Literature]
- Kasprzyk-Hordern, B., Ziótek, M., and Nawrocki, J. (2003). Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment, *Applied Catalysis B: Environmental*, 46(4), 639-669.
- Kim, H. Y., Kim, T. H., and Yu, S. H. (2015). Photolytic degradation of sulfamethoxazole and trimethoprim using UV-A, UV-C and vacuum-UV (VUV), *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 50, 292-300.
- Kim, S. D., Cho, J. W., Kim, I. S., Vanderford, B. J., and Snyder, S. A. (2007). Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters, *Water Research*, 41, 1013-1021.
- Kümmerer, K. (2009). Antibiotics in the aquatic environment - a review - Part I, *Chemosphere*, 75(4), 417-434.
- Laidler, K. J. (1964). *Chemical Kinetics Second Edition*, McGraw-Hill Book Company, New York, 49-72.
- Lee, C. G. (2016). Effect of UV Irradiation and TiO₂ Addition on the Ozonation of Pyruvic Acid, *Journal of Korean Society on Water Environment*, 32(1), 23-29. [Korean Literature]
- Lee, C. G. and Kim, M. C. (2010). A study of ozonation characteristics of bis(2-chloroethyl) ether, *Applied Chemistry for Engineering*, 21(6), 610-615. [Korean Literature]
- Lester, Y., Avisar, D., and Mamane, H. (2010). Photodegradation of the antibiotic sulphamethoxazole in water with UV/H₂O₂ advanced oxidation process, *Environmental Technology*, 31, 175-183.
- Lin, H., Niu, J., Xu, J., Li, Y., and Pan Y. (2013). Electrochemical mineralization of sulfamethoxazole by Ti/SnO₂-Sb/Ce-PbO₂ anode: Kinetics, reaction pathways cost evolution, and energy, *Electrochimica Acta*, 97, 167-174.
- Lucas, M. S., Peres, J. A., Puma, G. L. (2010). Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics, *Separation and Purification Technology*, 72, 235-241.
- Luna, M. D., Veciana, M. L., Su, C. C., and Lu, M. C. (2012). Acetaminophen degradation by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using a double cathode electrochemical cell, *Journal of Hazardous Materials*, (217-218), 200-207.
- Manahan, E. S. (1990). *Environmental Chemistry Fourth Edition*, LEWIS PUBLISHERS, 22-25.
- Martini, J., Orge, C. A., Faria, J. L., Pereira, M. F. R., and

- Soares, O. S. G. P. (2018). Sulfamethoxazole degradation by combination of advanced oxidation process, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4054-4060.
- Martins, R. C., Dantas, R. F., Sans, C., Esplugas, S., and Quinta-Ferreira, R. M. (2015). Ozone/H₂O₂ performance on the degradation of sulfamethoxazole, *Ozone: Science & Engineering*, 37, 509-517.
- Ministry of Environment (ME). (2018). *Standard methods for water quality*, Ministry of Environment [Korean Literature]
- Mizuno, T., Tsuno, H., and Yamada, H. (2007). Development of ozone self-decomposition model for engineering design, *Ozone: Science and Engineering*, 29, 55-63.
- National Institute of Environmental Research (NIER). (2013). *The 2ed Comprehensive Action Plan for Anti microbial resistance (2013-2017)*, National Institute of Environmental Research, Report 2013, 28-30. [Korean Literature].
- Nelson, Jr., D. D. and Mark, S. Z. (1994). A mechanistic study of the reaction of HO₂ radical with ozone, *The Journal of Physical Chemistry A*, 98, 2101-2104.
- Park, J. E., Kim, M. W., Lee, G. J., Baek, J. W., and Lee, S. K. (2016). Evaluation of behavior of activated sludge systems exposed to acetaminophen and sulfamethoxazole, *Journal of the Korean Society for Environmental Analysis*, 19(2), 119-125. [Korean Literature]
- Perez, S., Eichhorn, P., and Aga, D. S. (2005). Evaluating the biodegradability of sulfamethazine, sulfamethoxazole, sulfathiazole, and trimethoprim at different stages of sewage treatment, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2(4), 1361-1367.
- Petrovic, M., Gonzales, S., and Barcelo, D. (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water, *Trends in Analytical Chemistry*, 22, 685-696.
- Pocostales, J. P., Alvarez, P. M., and Beltran, F. J. (2010). Kinetic modeling of powdered activated carbon ozonation of sulfamethoxazole in water, *Chemical Engineering Journal*, 164, 70-76.
- Qi, C., Liu, X., Lin, C., Zhang, X., Ma, J., Tan, H., and Ye, W. (2014). Degradation of sulfamethoxazole by microwave-activated persulfate: kinetics, mechanism and acute toxicity, *Chemical Engineering Journal*, 249, 6-14.
- Qi, S. Q., Mao, Y. Q., Guo, X. F., Wang, X. M., Yang, H. W., and Xie, Y. F. F. (2016). Evaluating dissolved ozone in a bubble column using a discrete-bubble model, *Ozone: Science and Engineering*, 39(1), 44-53.
- Qui, Y. (1999). *Kinetic and mass transfer studies of the reactions between dichlorophenols and ozone in liquid-liquid and gas-liquid systems*, Doctor's Thesis, Mississippi State University. Mississippi, United States of America.
- Rivas, F. J., Beltran, F. J., Gimeno, O., and Acedo, B. (2001). Wet air oxidation of wastewater from olive oil mills, *Chemical Engineering and Technology*, 24(4), 415-421.
- Shahidi, D., Moheb, A., Abbas, R., Larouk, S., Roy, R., and Azzouz, A. (2015). Total mineralization of sulfamethoxazole and aromatic pollutants through Fe²⁺-montmorillonite catalyzed ozonation, *Journal of Hazardous Materials*, 298, 338-350.
- Shiyun, Z., Xuesong, Z., Daotang, L., and Weimin, C. (2003). Ozonation of naphthalene sulfonic acids in aqueous solutions: Part II—relationships of their COD, TOC removal and the frontier orbital energies, *Water research*, 37(5), 1185-1191.
- Velegraki, T., Balayiannis, G., Diamadopoulos, E., Katsaounis, A., and Mantzavinos, D. (2010). Electrochemical oxidation of benzoic acid in water over boron-doped diamond electrodes: Statistical analysis of key operating parameters, kinetic modeling, reaction by-products and ecotoxicity, *Chemical Engineering Journal*, 160, 538-548.
- Wang, X. D., Lv, Y., Li, M. M., and Liu, H. Y. (2014). Removal of nonylphenol from water by ozone, in advanced materials research, *Trans Tech Publications*, 859, 357-360.
- Xin, Y., Gao, M., Wang, Y., and Ma, D. (2014). Photoelectrocatalytic degradation of 4-nonylphenol in water with WO₃/TiO₂ nanotube array photoelectrodes, *Chemical Engineering Journal*, 242, 162-169.
- Yang, Y., Lu, X., Jiang, J., Ma, J., Liu, G., Cao, Y., Liu, W., Li, J., Pang, S., Kong, X., and Luo, C. (2017). Degradation of slufamethoxazole by UV, UV/H₂O₂ and UV/persulfate (PDS): Formation of oxidation products and effect of bicarbonate, *Water Research*, 118, 196-207.
- Yin, R., Guo, W., Zhou, X., Zheng, H., Du, J., Wu, Q., Chang, J., and Ren, N. (2016). Enhanced sulfamethoxazole ozonation by noble metal-free catalysis based on magnetic Fe₃O₄ nanoparticles: catalytic performance and degradation mechanism, *Royal Society of Chemistry*, 6, 19265-19270.
- Zhou, H., Smith, D. W., and Stanley, S. J. (1994). Modeling of dissolved ozone concentration profiles in bubble columns, *Journal of Environmental Engineering*, 120(4), 821-840.