



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

博士學位論文

유전체장벽방전 플라즈마 반응기를
이용한 항생제의 분해특성에 관한 연구

濟州大學校 大學院

環境工學科

金 佶 成

2013年 8月

유전체장벽방전 플라즈마 반응기를 이용한 항생제의 분해특성에 관한 연구

指導教授 甘 相 奎

金 佶 成

이 論文을 工學 博士學位 論文으로 提出함

2013年 8月

金 佶 成의 工學 博士學位 論文을 認准함

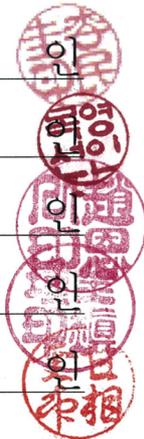
審査委員長 李 民 圭

委 員 睦 英 善

委 員 趙 恩 一

委 員 金 鎮 瑾

委 員 甘 相 奎



濟州大學校 大學院

2013年 8月

A Study on Characteristics of Antibiotics Degradation Using Dielectric Barrier Discharge Plasma Reactor

Kil-Seong Kim

(Supervised by professor Sang-Kyu Kam)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for the
degree of Doctor of Engineering

2013. 8.

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Min-Gyu Lee, Prof. of Chemical Engineering

Thesis director, Yeong-Seon Mok, Prof. of Chemical Engineering

Thesis director, Eun-Il Cho, Prof. of Environmental Engineering

Thesis director, Jin-Keun Kim, Prof. of Environmental Engineering

Thesis director, Sang-Kyu Kam, Prof. of Environmental Engineering

August. 2013

Department of Environmental Engineering

GRADUATE SCHOOL

JEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

Summary	x
I. 서 론	1
II. 이론적 고찰	4
1. 플라즈마	4
1) 플라즈마의 정의 및 종류	4
2) 플라즈마 생성 및 방전에 의한 활성종 생성기구	7
3) 활성종의 특성	9
4) 플라즈마 장치를 이용한 수처리기술	15
2. 항생제	16
1) 항생제의 종류	16
2) 항생제 사용량	20
3) 환경 중 노출실태	25
4) 항생제의 처리기술	29
III. 실험장치 및 방법	30
1. DBD 플라즈마 반응기	30
2. 실험재료	32
3. 분석방법	34
1) 항생제 및 분해산물의 분석	34
2) 음·양이온 및 유기산의 분석	37
3) 오존, 전기전도도, 수소이온농도, 총유기탄소 등의 분석	37
4. 분해특성에 대한 실험 방법	39
1) DBD 플라즈마 반응기 특성	39
2) 처리효율	39
3) 분해특성	40

4) 분해경로	40
IV. 결과 및 고찰	42
1. DBD 플라즈마 반응기 특성	42
1) 방전전력	42
2) 오존생성 특성	46
2. DBD 반응기의 운전조건에 따른 처리 효율	50
1) 가스의 유량변화에 따른 처리효율	50
2) 인가전압의 변화에 따른 처리효율	56
3) 유입가스의 종류에 따른 처리효율	64
4) 초기농도 변화에 따른 처리효율	71
3. 항생제의 분해특성	78
1) 분광학적 특성	78
2) pH의 변화	81
3) 전기전도도의 변화	85
4) TOC 변화	87
5) 분해산물의 생성	90
4. 항생제 분해경로	111
1) Sulfonamide계	111
2) Fluoroquinolone계	129
V. 결론	142
VI. 참고문헌	145

List of Figures

Fig. 1. Principles of plasma generation	6
Fig. 2. Schematic diagram of a dielectric barrier discharge (DBD) plasma reactor for degrading the antibiotics	31
Fig. 3. Typical waveforms of the voltage and charge obtained when dry air was used as a working gas (applied voltage: 26.1 kV; gas flow rate: 0.5 L/min)	43
Fig. 4. Lissajous plot for calculating power when dry air was used as a working gas (applied voltage: 26.1 kV; gas flow rate: 0.5 L/min)	43
Fig. 5. Typical waveforms of the voltage and charge when pure oxygen was used as a working gas (applied voltage: 26.1 kV; gas flow rate: 0.5 L/min)	44
Fig. 6. Lissajous plot for calculating power when pure oxygen was used as a working gas (applied voltage: 26.1 kV; gas flow rate: 0.5 L/min)	44
Fig. 7. Ozone concentration (a) and ozone generation rate (b) as a function of applied voltage with different gases (gas flow rate: 0.5 L/min)	48
Fig. 8. Ozone concentration (a) and ozone generation rate (b) as a function of gas flow rate with different gases (applied voltage: 20.1 kV)	49
Fig. 9. Effect of gas flow rate on the degradation of STZ (working gas: dry air, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50 mg/L)	53
Fig. 10. First order kinetics (a) and second order kinetics (b) for the degradation of STZ at different gas flow rates (working gas: dry air, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50 mg/L)	54
Fig. 11. Effect of the applied voltage on the degradation of STZ (working gas: dry air, gas flow rate: 0.5 L/min, initial concentration: 50 mg/L)	59
Fig. 12. First order kinetics (a) and second order kinetics (b) for the degradation of STZ at different applied voltages (working gas: dry air, gas flow rate: 0.5 L/min, initial concentration: 50 mg/L)	60
Fig. 13. Degradation efficiency of STZ as a function of delivered energy at	

	different applied voltages (working gas: dry air, gas flow rate: 0.5 L/min, initial concentration: 50 mg/L)	62
Fig. 14.	Relationship between specific input energy and the treatment time required to 90% of STZ (working gas: dry air, gas flow rate: 0.5 L/min, initial concentration: 50 mg/L)	63
Fig. 15.	Effect of the working gas type on the degradation of the antibiotics as a function of time (gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50 mg/L)	66
Fig. 16.	First order kinetics for the degradation of antibiotics when dry air (a) and pure oxygen (b) were used, respectively (gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50 mg/L)	67
Fig. 17.	Degradation efficiency of the antibiotics as a function of delivered energy obtained with different working gases (gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50 mg/L)	69
Fig. 18.	Effect of the initial concentration on the degradation of the antibiotics (working gas: dry air, gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV) ..	73
Fig. 19.	First order kinetics for the degradation of antibiotics at different initial concentrations (working gas: dry air, gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV)	74
Fig. 20.	Degradation efficiency of antibiotics as a function of delivered energy at different initial concentrations (working gas: dry air, gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV)	76
Fig. 21.	Variations of absorption spectra with the progress of the degradation of antibiotics (working gas: dry air, gas flow rate : 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50 mg/L)	80
Fig. 22.	Changes of antibiotic concentration and solution pH with each of their degradation (working gas: dry air, gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50 mg/L)	83
Fig. 23.	Changes of antibiotic concentration and solution conductivity with	

	each of their degradation (working gas: dry air, gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50 mg/L)	86
Fig. 24.	TOC removal with the degradation of antibiotics when each of dry air (a) and pure oxygen (b) was used as a working gas (gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50 mg/L)	89
Fig. 25.	Changes of NO_3^- concentration in blank solution during the degradation reaction (gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV)	94
Fig. 26.	Concentration changes of NH_4^+ formed with the degradation of antibiotics when each of dry air (a) and pure oxygen (b) was used as a working gas (gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50mg/L)	95
Fig. 27.	Concentration changes of NO_3^- formed with the degradation of antibiotics when each of dry air (a) and pure oxygen (b) was used as a working gas (gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50mg/L)	96
Fig. 28.	Stoichiometric transformed ratio of antibiotics into NH_4^+ with its degradation when each of dry air (a) and pure oxygen (b) was used as a working gas (gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50mg/L)	97
Fig. 29.	Stoichiometric transformed ratio of antibiotics into NO_3^- with its degradation when each of dry air (a) and pure oxygen (b) was used as a working gas (gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50mg/L)	98
Fig. 30.	Concentration changes of SO_4^{2-} formed with the degradation of antibiotics when each of dry air (a) and pure oxygen (b) was used as a working gas (gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50 mg/L)	100
Fig. 31.	Stoichiometric transformed ratio of antibiotics into SO_4^{2-} with its degradation when each of dry air (a) and pure oxygen (b) was used	

	as a working gas (gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50 mg/L)	101
Fig. 32.	Concentration changes of F^- formed with the degradation of antibiotics when each of dry air (a) and pure oxygen (b) was used as a working gas (gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50 mg/L)	103
Fig. 33.	Stoichiometric transformed ratio of antibiotics into F^- with its degradation when each of dry air (a) and pure oxygen (b) was used as a working gas (gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50 mg/L)	104
Fig. 34.	Concentration changes of acetate formed with the degradation of antibiotics when each of dry air (a) and pure oxygen (b) was used as a working gas (gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50 mg/L)	107
Fig. 35.	Concentration changes of formate formed with the degradation of antibiotics when each of dry air (a) and pure oxygen (b) was used as a working gas (gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50 mg/L)	108
Fig. 36.	Concentration changes of oxalate formed with the degradation of antibiotics when each of dry air (a) and pure oxygen (b) was used as a working gas (gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50 mg/L)	109
Fig. 37.	Concentration changes of organic acids formed with the degradation of antibiotics (gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50 mg/L)	110
Fig. 38.	Molecular structures of the sulfonamide compounds	112
Fig. 39.	Fragmentation pathways followed by sulfonamides	112
Fig. 40.	Daughter ions of sulfonamides at MS^2	113
Fig. 41.	Chromatograms of the initial STZ solution and of the treated solution	

	for various plasma treatment durations, up to 60 min	116
Fig. 42.	The LC-TOF-MS chromatogram of STZ reaction solution recorded in total ion mode after treatment for 25 min	117
Fig. 43.	Proposed degradation pathways for STZ on the plasma reaction	118
Fig. 44.	Chromatograms of the initial SMT solution and of the treated solution for various plasma treatment durations, up to 60 min	121
Fig. 45.	The LC-TOF-MS chromatogram of SMT reaction solution recorded in total ion mode after treatment for 25 min	122
Fig. 46.	Proposed degradation pathways for SMT on the plasma reaction ..	123
Fig. 47.	Chromatograms of the initial SMZ solution and of the treated solution for various plasma treatment durations, up to 60 min	126
Fig. 48.	The LC-TOF-MS chromatogram of SMZ reaction solution recorded in total ion mode after treatment for 30 min	127
Fig. 49.	Proposed degradation pathways for SMZ on the plasma reaction ..	128
Fig. 50.	Molecular structures for the quinolone compounds	129
Fig. 51.	Chromatograms of the initial ENR solution and of the treated solution for various plasma treatment durations, up to 60 min	132
Fig. 52.	The LC-TOF-MS chromatogram of ENR reaction solution recorded in total ion mode after treatment for 30 min	133
Fig. 53.	Proposed degradation pathways for ENR on the plasma reaction ..	135
Fig. 54.	Chromatograms of the initial CIP solution and of the treated solution for various plasma treatment durations, up to 60 min	138
Fig. 55.	The LC-TOF-MS chromatogram of CIP reaction solution recorded in total ion mode after treatment for 30 min	139
Fig. 56.	Proposed degradation pathways for CIP on the plasma reaction	141

List of Tables

Table 1. Classification of plasma	6
Table 2. Gas phase reactions involving electrons and heavy species	8
Table 3. Oxidation potentials of common oxidants	14
Table 4. Production of antibiotics (2005 ~ 2009)	22
Table 5. Marketing amounts of veterinary antibiotics with use	23
Table 6. Marketing amounts of veterinary antibiotics with animals	23
Table 7. Marketing amounts of veterinary antibiotics with group in Korea	24
Table 8. Reviews of the antibiotics contamination in sewage treatment plants	27
Table 9. Reviews of the antibiotics contamination in livestock wastewater treatment plants	28
Table 10. Properties of antibiotics used in this study	33
Table 11. Summary of analytical conditions of LC-MS/MS used in this study	35
Table 12. The conditions of LC-MS/MS for the analysis of antibiotics by MRM	36
Table 13. Summary of analytical conditions of LC-TOF-MS used in this study	36
Table 14. Summary of analytical conditions of ion chromatography used in this study	38
Table 15. Relationship between applied voltage and discharge power, along with the effect of working gas type (gas flow rate: 0.5 L/min)	45
Table 16. Kinetic parameters for the degradation of STZ at different gas flow rates (working gas: dry air, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50 mg/L)	55
Table 17. Kinetic parameters for the degradation of STZ at different applied voltages (working gas : dry air, gas flow rate : 0.5 L/min, initial concentration : 50 mg/L)	61
Table 18. First order kinetic parameters for the degradation of antibiotics at	

	different working gases (flow rate : 0.5 L/min, applied voltage : 20.1 kV, initial concentration : 50 mg/L)	68
Table 19.	Treatment time, delivered energy, and energy requirement needed for the degradation of 90% of antibiotics at different working gases (gas flow rate : 0.5 L/min, applied voltage : 20.1 kV, initial concentration : 50 mg/L)	70
Table 20.	First order kinetic parameters for the degradation of antibiotics at different initial concentrations (working gas : dry air, gas flow rate : 0.5 L/min, applied voltage : 20.1 kV)	75
Table 21.	Treatment time, delivered energy and energy requirement needed for the degradation of 90% of the antibiotics at different initial concentrations (working gas: dry air, gas flow rate : 0.5 L/min, applied voltage : 20.1 kV)	77
Table 22.	Change of pH of antibiotic solutions with their degradation (BK : Blank Solution, A : dry air, O : pure oxygen)	84
Table 23.	Measured accurate mass of STZ degradation products and calculated formula	117
Table 24.	Measured accurate mass of SMT degradation products and calculated formula	122
Table 25.	Measured accurate mass of SMZ degradation products and calculated formula	127
Table 26.	Measured accurate mass of ENR degradation products and calculated formula	134
Table 27.	Measured accurate mass of CIP degradation products and calculated formula	140

Summary

The objective of this work is to investigate the degradation characteristics of antibiotics, such as sulfonamides (sulfathiazole (STZ), sulfamethazine (SMT) and sulfamethoxazole (SMZ)) and fluoroquinolones (ciprofloxacin (CIP) and enrofloxacin (ENR)) using dielectric barrier discharge(DBD) plasma reactor. For this purpose, the effects of operating conditions, such as working gas type (dry air and pure oxygen), gas flow rate, applied voltage and initial antibiotic concentration on their degradation are examined. Moreover, their possible degradation pathways are proposed by identification of the intermediates formed during their degradation by means of LC - TOF-MS. The results obtained are summarized as follows.

Ozone concentration and its generation rate increase with increasing applied voltage. With increasing gas flow rate, ozone concentration decreases, regardless of gas type, and its generation rate increases when a pure oxygen as a working gas is used, and increases below a fixed gas flow rate and decreases above the flow rate due to the scavenging effect of ozone by nitrogenous compounds formed, when a dry air is used.

When a dry air as a working gas is used, the degradation rate of STZ increases in the range of flow rate of 0.1 ~ 0.5 L/min but above the flow rate, decreases because of the decrease of active species formed and a short contact time between active species and STZ. With increasing applied voltage, its degradation rate increases sharply in a early stage and slowly after the stage.

The degradation rate of antibiotics is higher for a pure oxygen than for a dry air as a working gas, is generally higher for sulfonamides than fluoroquinolones,

decreases in the order of SMT > STZ > ENR, SMZ > CIP among the antibiotics, and decreases with increasing initial antibiotic concentration.

With increasing the treatment time of DBD plasma, the absorbance at λ_{\max} of each antibiotics gradually decreases, indicating that its original compound is degraded into mineralization; the pH of the solution changes more greatly for a pure oxygen than a dry gas, as a working gas, and for fluoroquinolones than for sulfonamides among the antibiotics; the conductivity increases nearly linearly for a dry gas and for a pure oxygen, it increases rapidly in an early stage and slowly after the stage, and increases more rapidly for sulfonamides than for fluoroquinolones; the removal efficiency of TOC is higher for a pure oxygen than for a dry air and for fluoroquinolones than sulfonamides.

From the mineralization of antibiotics by plasma treatment, ions (SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+) and organic acids (acetate, formate and oxalate) for sulfonamides, and ions (F^- , NO_3^- and NH_4^+) and organic acids (acetate, formate and oxalate) for fluoroquinolones, are formed. The above ions and organic acids increase with increasing the treatment time, and increase more rapidly and their concentrations are higher for a pure gas than for a dry air, as a working gas. After 60 min treatment time of DBD plasma using a pure oxygen as a working gas, the transformed ratio of sulfonamides into SO_4^{2-} is in the range of 66.9 ~ 86.4%, and decreases in the order of STZ > SMZ > SMT among the sulfonamides, and the transformed ratio of fluoroquinolones into F^- is in the range of 91.0 ~ 97.4%, and decreases in the order of ENR > CIP among the fluoroquinolones. And the transformed ratio of antibiotics into NH_4^+ plus NO_3^- is in the range of 15.7 ~ 33.2%, showing a lower transformed ratio, compared with that into SO_4^{2-} or F^- , and is higher for sulfonamides than for fluoroquinolones. It can be found that the nitrogen contained in sulfonamides transforms into NH_4^+ than NO_3^- but the nitrogen contained in fluoroquinolones transforms into NO_3^- than NH_4^+ .

The concentration of organic acids formed from the degradation of antibiotics

decreases in the order of formate > oxalate > acetate for STZ, ENR and CIP and in the order of formate > acetate > oxalate for SMT and SMZ, indicating that the concentration of organic acids formed varies depending on the antibiotics. And it can be found that with the treatment time up to 60 min of DBD plasma, the concentration of acetate and formate reaches to a maximum and then decreases slowly, and the concentration of oxalate increases continuously.

The possible degradation pathways of antibiotics are proposed by identification of the intermediates formed during their degradation by means of LC - TOF-MS. From these results, it is considered most intermediates may be the products formed by the reaction of hydroxylation or oxidation.

I. 서론

항생제는 미생물이 원인이 되는 질병을 치료하거나 예방을 목적으로 사용되는 의약품으로 1928년 Alexander Fleming이 발견한 penicillin 이후 수많은 항생제가 개발되어 인류 및 축산업에 많은 공헌을 하였으나, 최근에는 과다사용, 오남용 및 불용 항생제의 폐기 등으로 인하여 환경 중에서 다양한 항생제가 검출됨에 따라 새로운 환경오염문제로 대두되고 있는 실정이다.¹⁾

항생제는 생체 내에서 일부가 대사되고 나머지와 대사산물은 분뇨를 통해 체외로 배출된다. 항생제는 직접적인 사용을 통해 환경 중으로 배출되기도 하며, 분뇨의 토양투기, 표면유출, 유출수의 배출 등과 같은 간접적인 경로를 통해 배출되기도 한다.²⁾ 또한 간접적인 배출경로로서 체외로 배출되어 오·폐수처리장으로 유입된 항생제는 생물학적인 분해에 대한 저항성이 있어 기존의 생물학적 공법을 사용하고 있는 수처리공법으로는 항생제 처리가 완벽하게 이루어지지 않기 때문에 처리장의 유출수와 주변 수생태계에서 각종 항생제가 미량 검출되고 있는 실정이다.^{3,4)}

항생제 중 sulfonamide계는 극성이며 양쪽성인 물질로 물에 쉽게 녹기 때문에 환경 중에서 이동성이 용이하여 지표수에서 자주 검출되고 있으며,⁴⁾ fluoroquinolone계는 다양한 세균에 대하여 광범위하게 사용되고 있는 항생제로^{5,6)} 대부분 체내에서 완전히 분해되지 않은 채 체외로 배출되며,^{7,8)} quinolone ring의 화학적인 안정성과 가수분해에 대한 저항성 때문에 환경오염을 지속시킬 수 있는 잠재성이 있다.⁹⁾

수환경 중에서 항생제의 검출에 관한 연구는 많이 이루어지고 있다. Kim 등¹⁰⁾은 한강유역에 위치한 하수처리장에서 잔류항생제를 분석한 결과, 주로 sulfonamide계인 sulfamethoxazole이 유입수와 방류수에서 각각 0.156 ~ 0.984 µg/L와 0.025 ~ 0.492 µg/L의 범위에서 검출되었으며, 주변의 강에서도 sulfadimethoxine과 sulfamethoxazole이 각각 0.013과 0.082 µg/L까지 검출되었다고 보고하였다. Myung¹¹⁾은 전국의 수계별 4대강 유역의 축산폐수처리장의 유입수에서 tetracycline계, sulfonamide계 및 lincosamide계 항생제가 각각 2,959.512 µg/L, 659.742 µg/L 및 235.783 µg/L까지 검출되었으며, 방류수에서도 상기의 각 항생제가 각각 523.648 µg/L, 241.672 µg/L 및 25.863 µg/L까지

검출되었다고 보고하였다. Kam¹²⁾은 제주지역의 축산폐수처리장에 대한 항생제의 잔류실태 결과에서도 주로 sulfonamide계, lincosamide계, tetracycline계, macrolide계 및 fluoroquinolone계 항생제가 검출되었으며, 방류수 중에서도 0.01 ~ 0.23 µg/L까지 검출되고 있어 기존의 생물학적 처리공법으로는 항생제가 완벽하게 처리되지 않는다고 보고하였다.

환경 중에 노출된 항생제는 새로운 부류의 환경오염물질로서 항생제 내성균을 발현시키거나,¹³⁾ 내분비계 장애물질로서 수생생태계에 위해를 초래하므로¹⁴⁾ 이를 제거하기 위해서는 기존의 생물학적 처리방법 외에 추가적인 처리방법에 대한 개발이 절실히 필요한 실정이다.

여러 연구자들은 항생제를 완벽하게 처리할 수 있는 처리방법으로써 오존, 과산화수소와 같은 산화제 및 광촉매, UV 등의 공정을 결합한 고급산화공정(AOP, advanced oxidation process)을 제시하고 있다.

Garoma 등¹⁵⁾ 및 Lange 등¹⁶⁾은 오존산화법은 항생제의 제거에 매우 효과적인 방법이라고 보고하였으며, Balcioglu와 Ötoker¹⁷⁾는 항생제 처리에 있어 O₃ 공정, O₃/H₂O₂ 공정 및 O₃/UV 공정을 비교한 결과, O₃ 공정과 O₃/H₂O₂ 공정은 비슷한 분해능을 나타내나 O₃/UV 공정은 약간 향상된 분해능을 보여, O₃ 공정 및 O₃/UV 공정은 항생제 분해를 위한 유망한 기술이라고 하였다. González 등¹⁸⁾, Homen과 Santos¹⁹⁾ 및 Oller 등²⁰⁾은 AOP 공정과 생물학적 처리공정의 결합은 항생제를 포함하는 난분해성인 폐수 처리에 대해 최적의 처리공정이라고 보고하였다.

고급산화공정과 더불어 최근에는 플라즈마에 의하여 생성된 각종 활성종들을 이용한 플라즈마 공정에 대한 연구가 진행 중에 있다. 플라즈마 공정은 O₃, OH 라디칼(OH[°])과 H₂O₂ 등과 같이 산화전위가 높은 활성종들을 생성하기 때문에 유기오염물질을 산화시켜 분해시키는 데 매우 효과적이며,^{21~23)} 광범위하게 사용이 가능하고 2차 오염물질을 생성하지 않기 때문에 친환경적인 기술로 알려져 있다.²⁴⁾ 플라즈마를 이용한 수중의 유기물질 제거와 관련하여 염료,^{25~28)} 농약,²¹⁾ 페놀^{29~31)} 등에 대하여 수행한 연구들은 많이 있으나, 항생제의 분해에 관한 연구는 극히 드문 편이다.

플라즈마를 이용한 항생제의 분해에 관한 연구로는 Magureanu 등^{32,33)}에 의한 기액계면에서 생성되는 유전체장벽방전(dielectric barrier discharge, DBD) 플라즈마를 이용한 β-lactam계 항생제의 분해능에 대한 연구와 Lou 등³⁴⁾의 대기압 DBD 플라즈마를

이용한 chloramphenicol로 오염된 토양의 정화능에 대한 연구가 있으며, 이들의 연구결과 플라즈마 공정은 난분해성 항생제를 포함한 폐수 및 토양처리에 매우 효과적인 처리 공정이라고 제안하였다.

본 연구에서는 국내외적으로 각종 오·폐수처리시설의 생물학적 처리시스템에서 제거되지 않고 잔류하는 항생제로 인한 환경위해성을 예방할 목적으로 DBD 플라즈마 반응기를 이용하여 항생제의 분해특성에 대한 연구를 수행하고자 하였으며, 분해 대상 항생제로는 다양한 세균성 질환을 예방하기 위하여 인간 및 축산용 의약품에서 광범위하게 사용되고 있으며, 그로 인해 각종 처리시설 및 환경 중에서 많이 검출되고 있는 것으로 보고되고 있는 sulfonamide계인 sulfathiazole(STZ), sulfamethazine(SMT) 및 sulfamethoxazole(SMZ)과 fluoroquinolone계인 enrofloxacin(ENR)과 ciprofloxacin(CIP)을 선정하였다. DBD 플라즈마 반응기를 이용하여 선정된 상기 5 종류 항생제의 분해효율에 미치는 유입가스, 가스유량, 인가전력 및 초기농도 등 여러 가지 운전 조건의 영향을 살펴보고, 또한 항생제의 분해로부터 생성되는 분해산물은 LC-TOF-MS 등의 기기분석을 통하여 물질을 확인하여 플라즈마 반응에 의한 각 항생제의 분해경로를 제시하였다.

II. 이론적 고찰

1. 플라즈마

1) 플라즈마의 정의 및 종류

일반적으로 물질의 상태는 고체·액체·기체 등 세 가지의 형태로 나누어지며, 이러한 물질 중에서 고체는 가장 낮은 에너지를 갖고 있는 상태로 원자 또는 분자들이 규칙적으로 배열되어 있다. 이 상태에 에너지를 가하면 액체상태를 거쳐 분자 또는 원자가 자유로이 움직이는 기체상태로 상전이가 일어나게 된다. 기체가 더 큰 에너지를 받으면 상전이와는 다른 원자의 핵에 묶여 있던 전자가 떨어져 나와 이온과 전자로 분리되어 생성되는 이온화된 입자들, 즉 양과 음의 총 전하수는 거의 같지만 전체적으로는 전기적인 중성을 띠는 상태가 된다. 이와 같이 이온화된 가스를 흔히 제4의 물질상태라고 하는 플라즈마(plasma)라고 불리우며, 우주에서 보이는 대부분의 물질은 플라즈마 상태에 있다고 알려져 있다.³⁵⁾

이온화된 가스에서의 글로우 방전(glow discharge)에 대한 현상은 1930년대 Michael Faraday에 의하여 알려졌고, 그 후 Ampere(1850's), Hittorf(1869), Crookes(1879), Thompson(1890)과 Townsend(1903) 등의 연구자들에 의하여 연구되어 졌으며, 1928년 Langmuir에 의해 처음으로 플라즈마라는 용어를 도입하게 되었다.³⁶⁾

인위적인 플라즈마는 충분한 에너지를 갖고 있는 전자를 중성가스 중의 중성원자와 분자에 충돌시킴으로써 생성시킬 수 있으며, 플라즈마를 생성시키는데 필요한 에너지는 Fig. 1과 같은 열적 에너지, 가스의 단열압축, 전자빔, 전기와 자기장 등에 의한 여러 가지 방법에 의하여 공급될 수 있다.³⁷⁾

넓은 의미에서 플라즈마는 Table 1과 같이 고온 플라즈마(high temperature plasma, HTP)와 저온 플라즈마(low temperature plasma, LTP)의 두 가지 그룹으로 분류할 수 있다. HTP는 전자, 이온과 중성입자 모두가 열적으로 평형인 상태에 있는 것을

의미하며, LTP는 다시 국부적으로 열평형에 있는 준평형 플라즈마(quasi-equilibrium plasma)라고도 불리우는 열 플라즈마(thermal plasma)와 비평형 플라즈마(nonequilibrium plasma) 또는 저온 플라즈마(cold plasma)라고도 불리우는 비열 플라즈마(non thermal plasma)로 나눌 수 있다. 열 플라즈마의 종류는 아크 플라즈마(arc plasma), 플라즈마 토치(plasma torches) 및 라디오 주파수 유도결합플라즈마[radio frequency(RF) inductively coupled plasma] 등이 있으며, 저온 플라즈마는 글로우(glow), 코로나(corona), 유전체 장벽방전(dielectric barrier discharge) 등이 있다.³⁸⁾

열플라즈마는 전자, 이온, 중성입자로 구성된 기체로 구성입자가 약 10,000 K에 이르는 반면, 저온 플라즈마를 생성시키기 위하여 주입되는 에너지는 매우 적고 유입 가스 또는 반응기의 온도상승이 열 플라즈마에 비하여 매우 작다.³⁹⁾

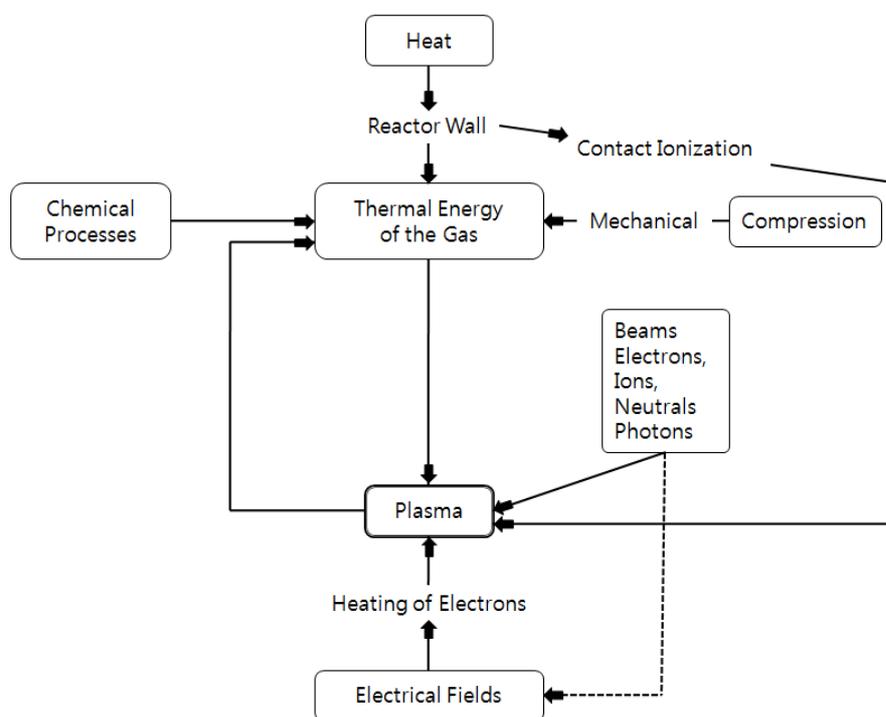


Fig. 1. Principles of plasma generation.³⁷⁾

Table 1. Classification of plasma³⁸⁾

Plasma	State	Example
High temperature plasma (Equilibrium plasma)	$T_e \approx T_i \approx T_g$, $T_p = 10^6-10^8$ K $n_e \geq 10^{20} \text{ m}^{-3}$	Laser fusion plasma
Low temperature plasma		
Thermal plasma (Quasi-equilibrium plasma)	$T_e \approx T_i \approx T_g \leq 2 \times 10^4$ K $n_e \geq 10^{20} \text{ m}^{-3}$	Arc plasma, plasma torches, RF inductively coupled discharges
Non thermal plasma (Non-equilibrium plasma)	$T_e \gg T_i \approx T_g = 300 \dots 10^3$ K $n_e \approx 10^{10} \text{ m}^{-3}$	Glow, corona, APPJ(atmospheric pressure plasma jet), DBD (dielectric barrier discharge), OAUGDP(One atmosphere uniform glow discharge plasma), plasma needle etc

T_e : electron temperature, T_i : ion temperature, T_g : gas temperature, T_p : plasma temperature, n_e : electron density

2) 플라즈마 생성 및 방전에 의한 활성종 생성기구

플라즈마는 기저상태 또는 여기상태의 전자, 양이온, 음이온, 자유라디칼, 가스상의 원자 및 분자와 같은 매우 다양한 종류의 화학적으로 반응성이 큰 가스상이다. 플라즈마에서 일어나는 화학작용은 일반적으로 매우 복잡하고 많은 수의 기초적인 반응들을 수반한다. 플라즈마에서 일어나는 반응들의 주된 형태는 동종반응(homogenous reactions)과 이종반응(heterogenous reactions)으로 나뉘어진다. 동종반응은 전자와 무거운 종들(heavy species) 또는 무거운 종들 간의 충돌의 결과로 인하여 기체상태에서 일어나는데 반해, 이종반응은 플라즈마 종과 고체의 표면사이에서 일어나며, 전형적인 가스상의 동종반응은 Table 2와 같다.³⁸⁾

DBD는 전형적인 비평형 플라즈마(non-equilibrium plasma)로, 공기가 있는 상태에서 DBD에 의하여 UV가 발생되며, 자유전자, 음·양이온, 라디칼, H₂O₂, 오존 등과 같은 반응성이 큰 활성종이 생성된다. 방전에 의한 이들 활성종의 발생에 대한 상세한 메카니즘은 다음 식과 같다.²¹⁾

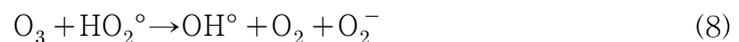
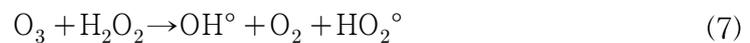
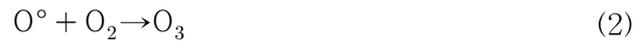


Table 2. Gas phase reactions involving electrons and heavy species³⁸⁾

Name	Reactions	Description
Excitation of atoms or molecules	$e + A_2 \rightarrow A_2^* + e$ $e + A \rightarrow A^* + e$	Leads to electronically excited state of atoms and molecules by energetic electron impact.
De-excitation	$e + A_2^* \rightarrow A_2 + e + h\nu$	Electronically excited state emits electromagnetic radiations on returning to the ground state.
Ionization	$e + A_2 \rightarrow A_2^+ + e$	Energetic electrons ionize neutral species through electron detachment and positively charged particles are formed.
Dissociation	$e + A_2 \rightarrow 2A + e$	Inelastic electron impact with a molecule causes its dissociation without ions.
Dissociative attachment	$e + A_2 \rightarrow A^+ + A + e$	Negative ions are formed when free electrons attach themselves to neutral species.
Dissociative ionization	$e + A_2 \rightarrow A + e$	Negative ions can also be produced by dissociative ionization reactions.
Volume recombination	$e + A + B \rightarrow A + B$	Loss of charged particles from the plasma by recombination of opposite charges.
Penning dissociation	$M^* + A_2 \rightarrow 2A + M$	Collision of energetic metastable species with neutral leads to ionization or dissociation.
Penning ionization	$M^* + A \rightarrow A^+ + M + e$	
Charge exchange	$A^+ + B \rightarrow B^+ + A$	Transfer of charge from incident ion to the target neutral between two identical or dissimilar partners.
Recombination of ions	$A^- + B^+ \rightarrow AB$	Two colliding ions recombine to form a molecule.
Electron-Ion recombination	$e + A_2^+ + M \rightarrow A_2 + M$	Charge particles are lost from the plasma by recombination of opposite charges.
Ion-ion recombination	$A^+ + B^- + M \rightarrow AB + M$	Ion-ion recombination can take place through three body collisions.

3) 활성종의 특성

플라즈마 공정은 유기오염 물질의 분자결합을 깨뜨릴 수 있는 높은 산화전위를 갖고 있는 활성종들을 생성하기 때문에 유기오염물질을 산화시켜 분해시키는 데 매우 효과적이며,^{21~23)} 광범위하게 사용이 가능하고 2차 오염물질을 생성하지 않기 때문에 친환경적인 기술로 알려져 있다.²⁴⁾

공기의 존재하에 전기방전을 일으키면 O° , OH° , N° , O_3^* , N_2^* , N^* , OH^- , O_2^- , O^- , O_2^+ , N_2^+ , N^+ , O^+ 등과 같은 활성종이 생성되며, 이들 활성종은 매우 반감기가 짧아 물에 도달하기 전에 감쇠하지만 물과 근접한 상태에서 전기방전을 일으키면 활성종 중 일부는 물에 도달하게 되어 수중의 오염물질을 분해시킬 수 있다. 이들 활성종의 대부분은 Table 3과 같이 강력한 산화제들로 구성되어 있다.⁴⁰⁾

Table 3은 일반적인 산화제의 산화전위를 나타낸 것으로, F 다음으로 가장 강한 산화력을 가진 것이 OH° 이며 그 다음으로 O와 O_3 이다. 이들 활성종 중 OH° , O° , O_3 과 H_2O_2 은 화학반응에 있어 가장 중요하며, 특히 OH° 은 세균사멸과 유기오염물질의 분해에 있어 중요한 역할을 한다고 알려져 있다.⁴¹⁾

(1) 오존

수처리 측면에 있어 오존은 광범위하게 사용되어지고 있으며, 전기방전은 오존발생에 있어 공업적으로 널리 인정을 받고 있는 기술이다. 특히 DBD는 최초로 공기 또는 산소를 사용하여 오존을 생성시키는 장치로 개발되었으며, 현재까지도 이 분야에서 중요한 역할을 하고 있다.⁴²⁾

오존은 수처리에 있어서 전통적인 염소처리와 비교하여 다음과 같은 장점이 있다.⁴⁰⁾

- ① 독성화학물질을 보관하거나 다룰 필요가 없다.
- ② 오존처리로 인해 생성되는 물질 중 인체와 환경에 부의 영향을 미치는 것으로 알려진 물질은 없다.
- ③ 오존은 강력하고 반응이 빠른 산화제이다.
- ④ 오존은 광범위한 유기오염물질을 안전하게 분해시킬 수 있다.
- ⑤ 오존은 색도, 맛 및 부유물질의 제거에도 도움이 된다.

⑥ 오존은 박테리아, 바이러스 등의 사멸에도 효과가 있다.

오존 생성 메카니즘은 주로 수반되는 반응의 수에 의하여 달라지기는 하지만, 일반적으로 몇 개의 모델이 제시되고 있으며, 공기가 존재하는 경우 전기적인 방전에 의한 오존 생성 메카니즘은 공기 중의 질소가 질소산화물(NO_x)로 산화되어 오존생성을 방해하는 소거인자(scavenger)로 작용하기 때문에 보다 복잡해진다.⁴³⁾

전기방전에 의하여 생성된 전자의 가장 주된 역할은 O₂와 N₂를 여기시키고 해리시키는 것이므로, O₃과 NO_x의 생성에 있어서 가장 먼저 일어나는 반응의 단계는 식 (11) 및 식 (12)와 같이 O₂와 N₂가 전자의 충돌에 의하여 해리되는 것이다.



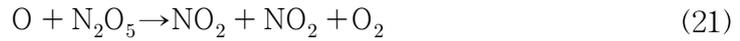
상기에서 생성된 N은 식 (13)과 식 (14)의 반응과 같이 O₂ 또는 O₃와 반응하여 NO가 생성된다.



그리고 질소산화물인 NO와 NO₂는 식 (15) 및 식 (16)과 같은 순환반응에 의하여 오존을 파괴시킨다.



NO₂는 식 (17) 및 식 (18)과 같은 반응에 의하여 소멸되며, 식 (19) ~ 식 (21)과 같은 반응에 의하여 재생성된다.



오존을 파괴시키는 또 다른 반응으로는 식 (22)와 같은 반응이 있다.



상기의 오존 생성 메카니즘 모델은 여기입자, 다른 분자 및 오존의 자기파괴 반응 등을 포함하고 있지 않기 때문에 매우 단순하며, 반응속도는 방전의 전기적인 요소, 온도 등 여러 가지 인자에 의하여 좌우된다.

Chang 등⁴⁴⁾은 두 가지 형태의 DBD 장치를 가지고 여러 가지 인자에 대하여 오존 생성에 관한 특성을 연구한 결과, 인가된 전압을 증가시키면 O_2 의 해리가 증가하여 더 많은 O 과 O_3 가 생성된다고 보고하였다. 또한 유입가스의 체류시간을 증가시켜도 오존의 농도는 증가되지만, 일정한 유량이상으로 증가시켰을 경우에는 오존발생속도는 감소되며, NO_x 역시 인가된 전압과 가스의 유량의 증가와 더불어 증가하였고 유입 가스 중의 수분함량과 온도의 상승은 오존생성 속도를 현저하게 감소시킨다고 보고하였다.

(2) OH 라디칼(OH°)

OH° , O_3 , O° , H_2O_2 등과 같은 활성종 중에서 OH° 는 표준환원전위가 2.56 V로 매우 강력한 산화제로 알려져 있으며, 전기방전(electrical discharges),^{25,26,28)} 광촉매,^{45~47)} photo-fenton⁴⁸⁾ 등 고도처리공정(AOPs)에서는 다음과 같은 여러 가지의 메카니즘에 의하여 생성된다.⁴⁹⁾

전기방전에서는 가스의 종류와 상관없이 OH°는 식 (24)와 같이 전자가 H₂O에 충돌하여 H₂O를 해리시킴으로써 생성되며, 식 (25)와 같이 전자에 의하여 이온화된 H₂O⁺가 식 (26)과 같이 다른 H₂O과 반응하여 생성되기도 한다.



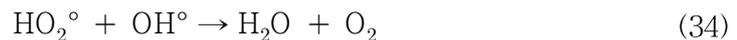
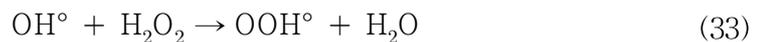
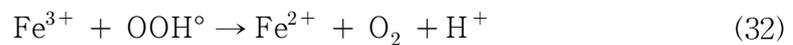
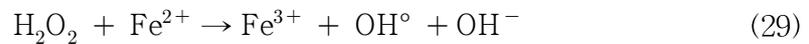
산소분위기(oxygen atmosphere) 내에서 OH°는 식 (27)과 같이 여기상태의 산소 원자[O(¹D)]에 의하여 H₂O가 해리되어 생성될 수도 있다.



또한, 아르곤 존재하의 코로나방전에서 OH°는 식 (28)과 같이 여기상태의 아르곤 원자에 의하여 H₂O가 해리되어 생성되기도 한다.



Sun 등⁴⁸⁾은 fenton 산화공정에서의 주된 반응은 식 (29) ~ 식 (35)와 같으며, 이러한 반응에 의하여 OH°가 생성되기도 하며 소멸되기도 한다고 보고하였다.





또한, 기존의 fenton 산화공정에 자외선(ultraviolet) 조사를 결합시킨 photo-fenton 산화공정은 오염물질의 처리에 더욱 증대한 효과를 가져다 주었으며, photo-fenton 반응에 있어서 OH° 의 생성반응은 식 (36) 및 식(37)과 같다고 보고하였다.



Table 3. Oxidation potentials of common oxidants

Species	Oxidation potential (V)
Fluorine (F ₂)	3.03
Hydroxyl radical (OH [°])	2.80
Atomic oxygen (O)	2.42
Ozone (O ₃)	2.07
Hydrogen peroxide (H ₂ O ₂)	1.78
Perhydroxyl radical (HO ₂ [°])	1.70
Permanganate (MnO ₄ ⁻)	1.68
Chlorine dioxide (ClO ₂)	1.57
Hypochlorous acid (HOCl)	1.49
Chlorine (Cl ₂)	1.36

4) 플라즈마 장치를 이용한 수처리기술

플라즈마를 이용한 처리방법은 오염물질을 획기적으로 줄일 수 있고, 방류수의 처리에 소모되는 비용을 감소시킬 수 있는 장점이 있기 때문에 친환경적인 기술로 고려될 수 있다.⁵⁰⁾ 특히, 저온 플라즈마는 가스 및 액상에서 다양한 화학적인 반응을 일으켜 오염물질을 감소시키기 위한 도구로써 인식되어져 왔으며, 휘발성유기물질(VOC)의 제거, 디젤 배기가스상에서 NO_x와 매연의 동시 제거 및 공기와 물의 소독 등과 같은 환경개선을 위하여 적용가능성이 많은 장치로 알려져 왔다.⁵¹⁾

산성가스(SO_x, CO₂ 등), 휘발성유기물질(VOCs), 유해입자 및 미생물 등과 같은 대기오염물질의 제어에는 여러 가지 형태의 전기방전을 이용한 연구가 진행 중에 있으며, 수처리 분야에서도 가능한 처리기술로 전기방전에서 생성되는 플라즈마가 역시 연구되었다. 코로나방전(corona discharges), 유전체장벽방전(DBD), 글라이딩 아크(gliding arc), 접촉 글로우방전(contact glow discharges) 등 다양한 기하학적 구조를 가진 방전 반응기가 연구되었는데,³³⁾ 이와 같은 반응기에서 플라즈마는 직접적으로 액체에서 또는 액체 위의 기체에서 또는 혼성반응기에서는 액체 및 기체에서 생성되며, 액체에서의 전기방전은 오염물질 제거에 효과적인 활성종(H[•], O[•], OH[•] 등의 라디칼, H₂O₂, H₂, O₂ 및 O₃ 등의 분자)의 생성뿐만 아니라 고전기장, 강력한 UV 방사, 충격파와 같은 다양한 물리화학적 영향을 일으키는 것으로 밝혀졌다.⁵²⁾

기액계면에서의 전기방전으로부터 생성되는 비열플라즈마 역시 액체로 확산시킬 수 있는 강력한 산화제를 생성하며,^{52,53)} 플라즈마에 의해 방출되는 빛에 대한 분광학적 연구를 통하여 OH[•] 및 O의 생성이 증명되었고,⁵⁴⁾ O₃ 및 H₂O₂의 생성에 대한 연구도 수행되었다.^{52,53)} 또한, 수중에서 phenols,^{55,56)} 유기색소⁵⁷⁾ 등과 같은 다양한 유기화합물의 산화에 대해서도 연구되었으며, 플라즈마를 이용한 의약품질의 분해는 최근에 Krause 등⁵⁸⁾에 의해 연구되었는데, 그는 물위의 corona 방전에 의해 내분비장애물질인 carbamazepine, cloflicric 및 iopromide 등의 분해를 연구하였다.

2. 항생제

1) 항생제의 종류

항생제란 일반적으로 미생물의 대사과정에서 생산하는 물질을 말하는 것으로 다른 미생물의 성장을 억제하거나 사멸시킬 수 있는 물질을 말하며,⁵⁹⁾ 이러한 화학물질을 총칭하여 “antibiotics”라는 용어를 처음으로 사용하였다. 1928년 Alexander Fleming이 우연히 세균을 배양하는 실험을 하던 중 발견한 penicillin 이후 methicillin, streptomycin 등 미생물로부터 항생제가 개발되기 시작된 이래로 무수한 항생제가 개발되었다.⁶⁰⁾

일반적으로 항생제는 화학구조에 따라 크게 sulfonamide계, quinolone계, β -lactam계, aminoglycoside계, macrolide계, tetracycline계, glycopeptide계, lincosamide계 등으로 구분할 수 있다.

(1) Sulfonamide계

Sulfonamide계 항생제는 1932년 최초로 발견한 이래 약 6,000여종이 개발되었으며 공통적으로 설펜아미드기를 가지고 있는 유이구조로 되어 있으며,⁵⁰⁾ 인체, 가축 및 어류에 대하여 박테리아 및 기타 미생물에 기인한 다양한 질병을 치료하기 위한 항생제이다.⁶¹⁾

그람 음성 및 양성균에 넓은 항균력을 가지고 있어 가축에 있어서는 매우 중요한 항균제이지만 인체에서는 조혈기능 장애, 간장장애 과민반응 등을 일으킬 수 있고, 특히 sulfamethazine은 발암성이 의심되는 것으로 알려져 있으며,⁶²⁾ 극성이며 양쪽 성인 물질로 물에 쉽게 녹기 때문에 환경 중에서 이동성이 용이하여 지표수에서 자주 검출되고 있다.⁴⁾

주요 sulfonamide계 항생제는 sulfathiazole, sulfamethazine, sulfamethoxazole, sulfacetamide, sulfadiazine, sulfasalazine 등이 있다.

(2) Quinolone계

Quinolone계 항생제는 1962년 항말리아제인 chloroquine을 합성하는 과정 중에 증류물로 부터 분리한 1,8-naphthyridine, 즉 nalidixic acid가 효시이며 현재에는 25개 이상의 유도체들이 있다.⁶³⁾ 이 계열의 항생제는 4-quinolone을 모핵으로 파생된 약제로 이중방향족(heteroaromatic), 이중환(bicyclic)을 가지고 있으며, 그람 양성균, 그람 음성균 및 비 정형균과 혐기성균에도 항균 스펙트럼을 갖는 광범위한 항균제로 사람뿐만 아니라 가축 및 수산동물의 치료목적으로도 사용되고 있다.⁶⁴⁾ 항균기전은 DNA gyrase를 억제하여 살균작용을 나타내며 전신 감염의 치료에 전 세계적으로 널리 사용되고 있는 항생제이다.⁶⁵⁾

주요 가축에서 fluoroquinolone계 항생제는 닭의 만성 호흡기 질병 대장균 감염증, 살모넬라감염증 등에, 돼지에서는 유행성 폐렴, 흉막폐렴, 대장균 감염증의 예방 및 치료목적으로 사용되어지고 있으며 소에서는 기관지 폐렴, 수송열, 대장균 감염증 등에 쓰여지고 있다.⁶⁶⁾ 대표적인 항생제로는 ofloxacin, norfloxacin, ciprofloxacin, enrofloxacin, danofloxacin, orbifloxacin, cenfloxacin, perfloxacin 등이며, 가축 및 수산용으로 국내에서 많이 사용되고 있는 항생제들이다.⁶⁷⁾

Fluoroquinolone계는 다양한 세균에 대하여 광범위하게 사용되고 있는 항생제로^{5,6)} 대부분 체내에서 완전히 분해되지 않은 채 체외로 배출되며,^{7,8)} quinolone ring의 화학적인 안정성과 가수분해에 대한 저항성 때문에 환경오염을 지속시킬 수 있는 잠재성이 있다.⁹⁾

(3) β -Lactam계

β -Lactam계 항생제는 아민기와 카르복실기가 분자 내 탈수반응에 의해 형성된 4원환의 베타락탐 고리라는 독특한 구조를 갖고 있는 화합물로 널리 사용되고 있으며,⁶⁸⁾ 베타락탐 고리는 안정성이 매우 낮아 화학적으로 반응하기 쉬운 특성을 가지고 있기 때문에 환경 중으로 배출될 경우 다른 효소들과 반응함으로써 베타락탐 고리가 파괴되어 본래의 구조를 유지하기는 힘들다.⁶⁹⁾

가장 대표적으로 penicillin계, cephalosporin계, carbapenem계, monobactam계 등이

있다. 이 항생제는 그람양성균, 그람음성균 및 혐기성 세균에 항균력이 좋은 항생제로 알려져 있으며⁷⁰⁾ 오늘날 전세계 항생제시장에서 65%를 차지할 만큼 널리 사용되어지고 있다.⁷¹⁾

(4) Aminoglycoside계

Aminoglycoside계 항생제는 대표적인 세균의 단백질합성 억제제로 약간의 그람 양성균과 많은 그람음성균에 효과적으로 작용하기 때문에 넓은 범위에서 사용되고 있으며,⁷²⁾ 종류로는 gentamicin, kanamycin, neomycin, streptomycin 등이 있다. 그러나 이 계열의 항생제는 리보솜의 결합 친화성의 저하 또는 분해효소의 합성증가 등과 같은 기전으로 내성발현의 가능성이 높아 사용에 안전을 요하는 항생제로 인식되고 있다.⁷³⁾ 또한 이 계열의 항생제는 내이독성과 신장독성의 영향으로 인하여 임상에는 제한적으로 사용되고 있지만,^{74,75)} 축산업에서는 장염과 유선염과 같은 세균성 감염을 치료할 목적으로 널리 사용되고 있으며, 성장촉진과 예방을 목적으로 사료배합용으로도 사용되고 있다.⁷⁶⁾

(5) Macrolide계

마크로라이드란 “커다란 고리(large ring)”라는 뜻으로, 14 ~ 16각형의 락톤고리 (lactone ring)고리에 중성당과 아미노당뿐만 아니라 수산기, 알킬기와 케톤기가 치환되어 있는 형태의 항생제로 세균의 단백질합성을 억제하는 작용을 한다.⁷⁷⁾

Macrolide계 항생제는 *Mycoplasma*와 *Clamidia*같은 그람양성균에는 광범위한 활성을 나타내나 대부분의 그람음성 세균에는 미약한 작용을 한다. 이러한 이유로 호흡기계 치료제 또는 성장촉진을 위한 사료첨가제 등으로 사용되고 있으나 인체에 독성효과나 과민반응을 유발할 수 있으며, 또한 내성균을 생성할 수도 있는 것으로도 알려져 있다.⁷⁸⁾ 종류로는 erythromycin, roxithromycin, josamycin, kitasamycin, oleandomycin, tylosin, spiramycin 등이 있다.

(6) Tetracycline계

Tetracycline계 항생제의 역사는 1948년 *Streptomyces aureofaciens*에서 추출된 chlorotetracycline이 처음 소개되었으며 *S. rimosus*라는 일종의 토양 방선균에서 결정형 약물인 oxytetracycline이 분리되었다. tetracycline계 항생제는 그람양성 및 음성 균의 성장을 억제하는 광범위한 정균성 항생물질이며 마이코플라즈마병(mycoplasmosis), 스피로헤타증(spirochetosis) 및 원충성질환 치료에도 효과가 있는 것으로 알려져 있다.⁷⁹⁾

이 항생제는 가축의 질병을 예방 및 성장촉진제로 광범위하게 사용되는 항생제이며,^{80,81)} 종류로는 tetracycline, oxytetracycline, chlorotetracycline, doxycycline, methacycline, demeclocycline 등이 있고, 이 중에서 tetracycline, oxytetracycline, doxycycline은 인수공용으로 질병의 치료에 사용된다.⁸²⁾

(7) Glycopeptide계

Glycopeptide계 항생제는 화학구조적으로 벤젠고리를 가진 다섯 개 이상의 아미노산이 직선형으로 펩티드를 형성하고 있으며 각각의 아미노산 벤젠고리에는 당, 염소, 메틸기 등이 종류에 따라 다르게 연결되어 있는 구조적 특징을 가지고 있다. Glycopeptide계 항생제는 세균의 세포벽 생합성을 억제하여 작용하는 강력한 항생제로, teicoplanin은 *Actinoplanes teicomyceticus*에서 생산된 항생제로 vancomycin과 함께 변원성 그람양성균인 methicillin resistant *Staphylococcus aureus*(MRSA) 치료제로 임상에서 널리 사용되고 있다.⁸³⁾

특정적인 글리코펩티드계 항생제의 종류로는 vancomycin, teicoplanin, telavancin, bleomycin, ramoplanin 및 decaplanin 등이 있다.

(8) Lincosamide계

Lincosamide계 항생제는 *Clostridium perfringens*에 의한 괴사성장염(necrotic enteritis)에 효과적인 항생제⁸⁴⁾로 박테리아에서 50S대아입자(50S ribosomal subunit)와

결합하여 세포성장과 세균의 단백질 합성을 억제하는 가장 일반적인 그람양성균에 대하여 활성이 있다.⁸⁵⁾

Lincomycin은 *Streptomyces lincolnensis*에서 분리된 광범위 항생제이며,⁸⁶⁾ clindamycin, lincomycin, pirlimycin 등이 있다.

(9) 기타

이외에도 rifampin, oxazolidonones, streptogramin, bacitracin, chloramphenicol, trimethoprim, polymyxin, mupirocin 등 다양한 항생제가 개발되어 사용하고 있다.

2) 항생제 사용량

Table 4는 한국제약협회에서 제공한 연도별 항생제의 생산실적(2005 ~ 2009년)을 나타낸 것이다.⁸⁷⁾ 2009년 생산실적 중 cephalosporin계, penicillin계, antifungals와 quinolone계가 차지하는 비율은 각각 44.8%, 16.5%, 10.8와 10.1%으로, cephalosporin계 > penicillin계 > antifungals > quinolone계 > macrolide계의 순으로 나타났다. Cephalosporin계, quinolone계, macrolide계 및 기타 β -lactam계는 비교적 연차적으로 증가하는 추세를 보였으며, aminoglycoside계, tetracycline계, β -lactams계 및 chloramphenicol 계는 감소하는 추세를 보였다.

국내 축산용 항생제에 대한 2002 ~ 2009 년 동안의 용도별 항생제 판매 실적은 Table 5와 같다.⁸⁸⁾ 판매실적을 바탕으로 용도별 항생제의 사용량을 추정해 보면 '03년도까지만 해도 배합사료 제조용 > 자가치료 및 예방용 > 수의사 처방용의 순으로 배합사료 제조용과 자가치료 및 예방용이 비슷한 수준에서 대부분을 차지하였지만, '04년도 이후 자가치료 및 예방용에 비하여 배합사료 제조용의 사용량이 상대적으로 줄어들면서 자가치료 및 예방용 > 배합사료 제조용 > 수의사 처방용의 순으로 나타났다. 배합사료 제조용으로 사용되는 항생제는 '02년도 48%, '03년도 47%, '04년도 44%, '05년도 44%, '06년도 43%, '07년도 40%, '08년도 37%, '09년도는 24%로 점차 감소하는 경향을 보이고 있다. 전체 축산용 항생제 중 배합사료 제조용 항생제 '09년

237톤으로 '05년(683톤)에 비해 약 65%, '02년(741톤)에 비해서는 약 68% 감소하였는데, 이는 '05년부터 농림수산물식품부에서 추진해온 배합사료 제조용 항생제 감축정책에 따라 배합사료 제조용 항생제 수가 점차 감소('05년 4월 53종→25종 '09.1월 25종→18종)하였고, HACCP제도 도입 등 축산물안전성 확보를 위해 배합사료의 위생관리가 크게 강화되었기 때문으로 보고하였다.⁸⁸⁾

국내 축산용 항생제에 대한 2002 ~ 2009 년 동안의 축종별 항생제 판매 실적은 Table 6과 같다.⁸⁸⁾ 축종별 항생제의 판매량을 살펴보면 주요 사육가축에서의 판매량 중 각 사육가축이 차지하는 비율은 돼지 > 닭 > 수산용 > 소의 순이었으며, 이는 국내 축종별 사육두수와 비례하는 것으로 보고하였다.⁸⁸⁾ '02년도부터 '09년까지 소의 경우 약 7 ~ 8%, 돼지의 경우 54 ~ 57%, 닭의 경우는 18 ~ 24%, 수산용은 11 ~ 18% 가 판매되었으며 수산용만 비율이 다소 증가한 반면 나머지는 예년과 유사하였다.

항생제 판매량은 수산용을 제외한 모든 축종에서 감소한 것으로 나타났으며, 특히 '08년에 비해 돼지(551톤)와 닭(206톤)에서는 약 17 ~ 20%, 특히 소(63톤)에서는 약 36% 감소하였다. 이는 수산용을 제외한 배합사료용 항생제 사용량은 크게 감소하였기 때문인 것으로 보인다.

국내 축산용 항생제에 대한 2002 ~ 2009 년 동안의 항생제 계열별 판매 실적은 Table 7과 같다.⁸⁸⁾

Table 7에 나타난 바와 같이 '02년에 주로 사용하는 항생제 계열은 tetracycline계, sulfonamide계, penicillin계와 aminoglycoside계였으나, '09년에는 tetracycline계, penicillin계, polypeptide계, sulfonamide계와 macrolide계의 항생제를 주로 사용하는 것으로 조사되었다. '02년 이후부터 '07년까지 tetracycline계가 연간 약 620 ~ 770톤으로 전체 사용량의 약 41 ~ 51% 정도를 차지하였으나 '08년에는 470톤 '09년에는 287톤으로 사용량이 급속히 감소하여 '09년에는 전체사용량의 약 29%를 차지하였다. 이는 배합사료내 사용금지로 인한 tetracycline계의 감소폭이 가장 크게 나타난 것으로 보고하였다. 그 다음으로 많이 사용되는 항생제는 2000년대 초반 하더라도 sulfonamide계와 penicillin계의 항생제가 주류를 이루었으나, sulfonamide계는 후반에 들어서면서 초반에 비해 약 50%이상이 줄어든 반면 polypeptide계는 약 4.3 배 가량이 증가된 경향을 보였으며, phenicol계의 항생제 또한 '02년에 비해 '09년에는 약 22 배나 많이 사용하는 항생제로 나타났다. Nitrofurane계는 사용이 금지되었던 2004년

이후로는 사용되지 않았으며, 발암성 등의 문제로 '09.1.1일자로 제조수입이 금지된 quinoxaline계 역시 사용량이 급격히 감소하였다.⁸⁸⁾

Table 4. Production of antibiotics (2005 ~ 2009)⁸⁷⁾

Unit : Million Won					
Antibiotics	2005	2006	2007	2008	2009
Cephalosporins	652,592	699,709	701,666	763,422	785,272
Penicillins	270,657	270,043	256,868	280,251	289,955
Antifungals	196,941	190,810	193,549	209,665	189,983
Quinolones	141,195	147,719	174,849	195,109	177,581
Macrolides	71,990	77,321	74,034	84,218	99,334
Other β -lactams	32,161	35,632	51,779	68,372	86,810
Aminoglycosides	114,541	89,529	91,397	77,735	71,815
Other antibiotics	40,685	38,434	51,343	54,335	49,154
Tetracyclines	6,618	5,531	6,712	5,854	3,357
Antibacterial combinations	1,955	1,423	1,311	1,213	862
Chloramphenicols	560	381	539	310	262
Total	1,529,895	1,556,532	1,604,047	1,740,484	1,754,385

Table 5. Marketing amounts of veterinary antibiotics with use⁸⁸⁾

Unit : M/T

Use	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Preparation of formula feed	741.9	680.6	601.2	682.6	627.3	603.7	447.0	236.5
Prescription of veterinarian	127.2	109.7	101.3	94.6	83.9	84.4	89.8	92.8
Self-treatment and prevention	672.2	658.2	665.6	776.2	746.6	838.6	673.7	668.8
Total	1,541.3	1,438.5	1,368.0	1,553.5	1,457.8	1,526.7	1,210.6	998.2

Table 6. Marketing amounts of veterinary antibiotics with animals⁸⁸⁾

Unit : M/T

Animal	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Cow	129.0	107.6	97.5	112.0	118.9	121.3	99.3	63.1
Pig	879.0	818.4	770.7	831.3	835.8	874.3	661.5	551.1
Chicken	346.6	347.5	282.2	334.9	281.8	280.5	256.3	205.6
Fish	186.7	165.0	217.7	275.3	221.3	250.7	193.5	178.4
Total	1,541.3	1,438.5	1,368.0	1,553.5	1,457.8	1,526.7	1,210.6	998.2

Table 7. Marketing amounts of veterinary antibiotics with group in Korea⁸⁸⁾

Unit : M/T

Antibiotics	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Tetracyclines	774.3	723.7	698.6	723.5	630.0	624.2	470.9	287.7
Sulfonamides	209.2	180.7	164.4	200.0	184.3	183.2	157.5	92.1
Penicillins	127.7	130.0	169.2	229.5	225.1	267.0	170.7	150.6
Aminoglycosides	74.3	78.8	62.8	71.9	82.1	93.7	73.2	51.2
Macrolides	59.8	47.6	48.6	55.3	74.5	75.3	68.6	88.1
Quinolones	40.4	32.7	44.5	52.9	47.6	56.6	51.3	37.4
Ionophores	60.3	61.7	57.0	63.1	51.2	58.7	46.9	51.4
Polypeptides	22.7	24.7	24.0	34.1	35.2	38.9	43.6	96.5
Phenicols	2.5	10.0	20.4	24.9	28.3	34.4	35.9	54.5
Pleuromutilins	17.0	15.1	13.0	18.2	22.6	21.2	20.0	35.0
Quinoxalines	26.9	29.6	35.4	15.6	10.0	13.1	18.0	4.6
Lincosamides	11.2	9.8	12.0	14.4	18.1	16.4	12.0	5.7
Cephems	0.8	9.5	1.9	2.2	3.3	2.0	2.7	3.2
Streptogramins	4.1	4.3	4.8	4.9	4.5	4.9	5.1	8.2
Orthosomycins	5.8	5.4	3.6	4.0	4.7	5.4	5.2	5.6
Glycolipid	5.2	4.9	2.9	3.0	2.4	2.3	2.0	2.5
Nitrofurans	90.2	63.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Others	8.9	6.9	4.8	36.1	34.0	29.3	27.1	23.9
Total	1,541.3	1,438.5	1,368.0	1,553.5	1,457.8	1,526.7	1,210.6	998.2

3) 환경 중 노출실태

국내 하수처리시설 및 축산폐수처리시설의 유입수와 방류수 및 주변 하천수에 대한 항생제의 잔류실태를 조사한 결과들을 취합하여 Table 8과 Table 9에 나타내었다.

Kim 등¹⁰⁾은 한강유역에 위치한 하수처리장의 유입수, 방류수와 주변 강에서의 항생제 오염실태를 조사한 결과, sulfonamide계 항생제인 sulfamethazine, sulfathiazole, sulfamethoxazole 등이 검출되었다고 보고하였다. 이 중 sulfamethoxazole은 유입수와 방류수에서 각각 0.156 ~ 0.984 µg/L와 0.025 ~ 0.492 µg/L의 범위에서 상시 검출되었으며, 주변의 강에서도 sulfadimethoxine, sulfamethoxazole 및 trimethoprim이 각각 0.013, 0.082 및 0.026 µg/L까지 검출되었다고 보고하였다.

Myung¹¹⁾은 전국의 수계별 4대강 유역에서 하수·축산폐수 처리장의 유입수, 방류수와 하천수 중 의약품물질의 잔류실태를 조사한 결과, 하수처리장의 유입수에서는 neomycin 등 9 종의 항생제가 0.013(ciprofloxacin) ~ 2.023(sulfamethoxazole) µg/L, 방류수에서는 8 종의 항생제가 0.066(trimethoprim) ~ 7.83(neomycin) µg/L 범위에서 검출되었으며, 주변 하천에서도 10 종의 항생제가 0.001(ciprofloxacin) ~ 5.404(chlorotetracycline) µg/L 범위에서 검출되었다고 보고하였다. 축산폐수처리장의 유입수에서는 neomycin 등 12 종의 항생제가 0.072(cephradine) ~ 2,959.512(chlorotetracycline) µg/L 범위에서 검출되었으며 이들 중에서 높은 농도로 검출되는 항생제는 lincosamide계, sulfonamide계 및 tetracycline계 항생제들이었다. 방류수에서도 12 종의 항생제가 0.099(erythromycin) ~ 523.648(chlorotetracycline) µg/L 범위에서 검출되었으며, 높은 농도로 검출되는 항생제는 유입수에서 검출되는 양상과 비슷하였다. 주변의 하천에서도 9 종의 항생제가 0.011(ciprofloxacin) ~ 2.237(chlorotetracycline) µg/L 범위에서 검출되었으며, 잔류농도가 높은 항생제는 chlorotetracycline(2.237 µg/L)과 sulfathiazole(1.377 µg/L)이었다.

Lee 등⁸⁹⁾은 부산지역에 있는 하수처리장의 유입수와 방류수를 대상으로 잔류 항생제를 조사한 결과, 유입수에서는 amoxicillin과 lincomycin이 각각 최대 2.285 µg/L와 0.399 µg/L 검출되었으며, 방류수에서도 amoxicillin, lincomycin 및 erythromycin이 각각 최대 0.399 µg/L, 0.240 µg/L 및 0.106 µg/L 검출되었다고 보고하였다.

Choi 등⁹⁰⁾은 하수처리장의 유입수와 방류수 중의 sulfonamide계와 tetracycline계의

항생제를 분석한 결과, 유입수에서는 sulfonamide계 항생제 중 sulfathiazole이 최대 1,158.68 $\mu\text{g/L}$ 으로 가장 높게 검출되었으며, tetracycline계 항생제 중에서는 tetracycline이 최대 171.0 $\mu\text{g/L}$ 로 가장 높은 것으로 보고하였다. 또한 방류수에서도 유입수에서 검출되었던 6 종의 sulfonamide계 항생제 중 sulfachloropyridazine이 0.06 $\mu\text{g/L}$ 검출되었으며, tetracycline계 항생제는 0.03 ~ 90.90 $\mu\text{g/L}$ 의 범위에서 검출되었다고 보고하였다.

Kam¹²⁾은 제주지역의 하수 및 축산폐수처리장에 대한 항생제의 잔류실태를 조사한 결과, 하수처리장의 유입수에서는 ciprofloxacin 등 7 종의 항생제가 0.014 ~ 0.385 $\mu\text{g/L}$ 의 범위에서 검출되었으며, 방류수에서도 6 종의 항생제가 0.014 ~ 0.24 $\mu\text{g/L}$ 의 범위에서 검출되었다고 보고하였다. 또한 축산폐수 처리장의 유입수에서는 ciprofloxacin 등 10 종의 항생제가 0.02(roxithromycin) ~ 5134.1(sulfathiazole) $\mu\text{g/L}$ 의 범위에서 검출되었으며, 방류수에서도 6 종의 항생제가 0.01(ciprofloxacin) ~ 0.23(sulfamethazine) $\mu\text{g/L}$ 의 범위에서 검출되었다고 보고하였다.

상기의 각종 폐수처리시설 및 환경 중의 잔류항생제에 대한 실태조사 결과, 대체적으로 고농도로 검출되는 항생제는 sulfonamide계와 tetracycline계 항생제이며, 그 다음으로는 lincosamide계, macrolide계 및 fluoroquinolone계의 항생제인 것으로 나타났다.

Table 8. Reviews of the antibiotics contamination in sewage treatment plants

(Unit : $\mu\text{g/L}$)

Group	Name	Influent	Effluent	Stream
Aminoglycosides	Neomycin	0 ~ 1.38 ¹¹⁾	0 ~ 7.83 ¹¹⁾	0 ~ 0.94 ¹¹⁾
β -Lactams	Amoxicillin	2.078 ~ 2.285 ⁸⁹⁾	0.581 ~ 0.862 ⁸⁹⁾	
	Cefadroxil		0 ~ 0.093 ¹¹⁾	
Cephalosporins	Cephradine	0 ~ 0.121 ¹¹⁾		
	Ciprofloxacin	0 ~ 0.013 ¹¹⁾ 0 ~ 0.385 ¹²⁾	0 ~ 0.239 ¹¹⁾ 0 ~ 0.199 ¹²⁾	0 ~ 0.001 ¹¹⁾
	Enrofloxacin			0 ~ 0.076 ¹¹⁾
Lincosamides	Lincomycin	0.09 ~ 0.56 ¹¹⁾ 0.340 ~ 0.399 ⁸⁹⁾ 0 ~ 0.097 ¹²⁾	0 ~ 0.51 ¹¹⁾ 0.167 ~ 0.240 ⁸⁹⁾ 0 ~ 0.031 ¹²⁾	0 ~ 0.246 ¹¹⁾ 0.165 ⁸⁹⁾
Macrolides	Erythromycin	0.069 ~ 0.336 ¹¹⁾	0 ~ 0.207 ¹¹⁾ 0 ~ 0.106 ⁸⁹⁾	0 ~ 0.033 ¹¹⁾ 0.054 ⁸⁹⁾
	Roxithromycin	0 ~ 0.014 ¹²⁾	0 ~ 0.016 ¹²⁾	
	Sulfachloropyridazine	0 ~ 0.476 ¹⁰⁾ 1.56 ~ 6.53 ⁹⁰⁾	0 ~ 0.149 ¹⁰⁾ 0 ~ 0.06 ⁹⁰⁾	
	Sulfadimethoxine	0 ~ 0.213 ¹⁰⁾ 0.46 ~ 12.23 ⁹⁰⁾	0 ~ 0.070 ¹⁰⁾	0 ~ 0.013 ¹⁰⁾
	Sulfamerazine	1.53 ~ 3.45 ⁹⁰⁾		
	Sulfamethazine	4.01 ~ 97.23 ⁹⁰⁾ 0 ~ 0.03 ¹²⁾	0 ~ 0.014 ¹²⁾	0 ~ 0.296 ¹¹⁾
Sulfonamides	Sulfamethoxazole	0 ~ 2.023 ¹¹⁾ 0.156 ~ 0.984 ¹⁰⁾ 3.11 ~ 5.11 ⁹⁰⁾ 0 ~ 0.124 ¹²⁾	0 ~ 0.817 ¹¹⁾ 0.025 ~ 0.492 ¹⁰⁾ 0 ~ 0.032 ¹²⁾	0 ~ 0.168 ¹¹⁾ 0 ~ 0.082 ¹⁰⁾
	Sulfathiazole	0 ~ 0.031 ¹¹⁾ 0 ~ 0.531 ¹⁰⁾ 10.57 ~ 1158.68 ⁹⁰⁾ 0 ~ 0.079 ¹²⁾	0 ~ 0.24 ¹²⁾	0 ~ 1.882 ¹¹⁾
	Trimethoprim	0 ~ 0.061 ¹¹⁾ 0 ~ 0.496 ¹⁰⁾ 0 ~ 0.02 ¹²⁾	0 ~ 0.066 ¹¹⁾ 0 ~ 0.174 ¹⁰⁾ 0 ~ 0.02 ¹²⁾	0 ~ 0.012 ¹¹⁾ 0 ~ 0.026 ¹⁰⁾
Tetracyclines	chlorotetracycline	0 ~ 1.778 ¹¹⁾ 0.97 ~ 171.0 ⁹⁰⁾	0 ~ 0.406 ¹¹⁾ 0.04 ~ 90.90 ⁹⁰⁾	0 ~ 5.404 ¹¹⁾
	Demeclocycline	0.27 ~ 3.15 ⁹⁰⁾	0.03 ~ 2.70 ⁹⁰⁾	
	Doxycycline	0.22 ⁹⁰⁾	0.03 ⁹⁰⁾	
	Meclocycline	0.50 ~ 1.07 ⁹⁰⁾	0.18 ~ 0.37 ⁹⁰⁾	
	Minocycline	0.38 ~ 8.90 ⁹⁰⁾		
	Oxytetracycline	0.24 ~ 23.62 ⁹⁰⁾	0 ~ 6.53 ⁹⁰⁾	
	Tetracycline	0.11 ~ 0.98 ⁹⁰⁾	0 ~ 1.41 ⁹⁰⁾	

Table 9. Reviews of the antibiotics contamination in livestock wastewater treatment plants

(Unit : $\mu\text{g/L}$)

Group	Name	Influent	Effluent	Stream
Aminoglycosides	Neomycin	0 ~ 1.62 ¹¹⁾	0 ~ 1.04 ¹¹⁾	
Cephalosporins	Cephradine	0 ~ 0.072 ¹¹⁾		
Fluoroquinolones	Ciprofloxacin	0 ~ 0.288 ¹¹⁾ 0 ~ 133.12 ¹²⁾	0 ~ 0.01 ¹²⁾	0 ~ 0.011 ¹¹⁾
	Enrofloxacin	0 ~ 17.81 ¹²⁾	0 ~ 0.529 ¹¹⁾	0 ~ 0.087 ¹¹⁾
Lincosamides	Lincomycin	0 ~ 235.783 ¹¹⁾ 0 ~ 3980.55 ¹²⁾	0 ~ 25.863 ¹¹⁾ 0 ~ 0.03 ¹²⁾	0 ~ 0.343 ¹¹⁾
Macrolides	Erythromycin	0 ~ 2.037 ¹¹⁾	0 ~ 0.099 ¹¹⁾	0 ~ 0.031 ¹¹⁾
	Roxithromycin	0 ~ 0.02 ¹²⁾		
	Tylosin	0 ~ 4.189 ¹¹⁾ 0 ~ 253.24 ¹²⁾	0 ~ 1.899 ¹¹⁾ 0 ~ 0.06 ¹²⁾	
Penicillins	Penicillin G		0 ~ 0.699 ¹¹⁾	
Sulfonamides	Sulfamethazine	0 ~ 69.688 ¹¹⁾ 0 ~ 1142.7 ¹²⁾	0 ~ 37.244 ¹¹⁾ 0 ~ 0.23 ¹²⁾	0 ~ 0.304 ¹¹⁾
	Sulfamethoxazole	0 ~ 73.835 ¹¹⁾ 0 ~ 163.49 ¹²⁾	0 ~ 6.92 ¹¹⁾	0 ~ 0.435 ¹¹⁾
	Sulfathiazole	0 ~ 659.742 ¹¹⁾ 0 ~ 5134.1 ¹²⁾	0 ~ 241.672 ¹¹⁾ 0 ~ 0.07 ¹²⁾	0 ~ 1.377 ¹¹⁾
	Trimethoprim	0 ~ 3.596 ¹¹⁾	0 ~ 0.164 ¹¹⁾	0 ~ 0.021 ¹¹⁾
Tetracyclines	chlorotetracycline	0.082 ~ 2959.512 ¹¹⁾ 0 ~ 267.68 ¹²⁾	0 ~ 523.648 ¹¹⁾ 0 ~ 0.04 ¹²⁾	0 ~ 2.237 ¹¹⁾
	Oxytetracycline	0 ~ 741.463 ¹¹⁾ 0 ~ 39.97 ¹²⁾	0 ~ 35.23 ¹¹⁾	

4) 항생제의 처리기술

각종 하수 및 축산폐수처리시설의 유입수에는 다양한 종류의 항생제가 잔류하고 있으며 기존의 생물학적 처리방법으로는 처리가 완벽하게 이루어지지 않아 방류수 중에 항생제가 잔류하고 있는 것으로 알려져 있다. 이에 여러 연구자들은 항생제를 완벽하게 처리할 수 있는 처리방법으로써 흡착법, 오존, 과산화수소와 같은 산화제 및 광촉매, UV 등의 공정을 결합한 고급산화공정(AOP, advanced oxidation process)을 제시하고 있으며, 오존과 고급산화공정에 의한 산화공정은 항생제의 처리에 있어서 유망한 처리방법 중의 하나라고 보고하였다.⁹¹⁾

Choi 등⁹²⁾은 PAC(powdered activated carbon)를 이용한 항생제의 흡착처리에서 항생제는 계열에 따라 흡착제거능이 달라지나, 활성탄의 종류에는 차이가 없다고 보고하였으며, Garoma 등¹⁵⁾ 및 Lange 등¹⁶⁾은 오존산화법은 항생제의 제거에 매우 효과적인 방법이라고 보고하였으며, 따라서 폐수처리에 권장할 만한 기술이라고 보고하였다.⁹³⁾ Balcioğlu와 Ötke¹⁷⁾는 항생제 처리에 있어 O₃ 공정, O₃/H₂O₂ 공정 및 O₃/UV 공정을 비교한 결과, O₃ 공정과 O₃/H₂O₂ 공정은 비슷한 분해능을 나타내나 O₃/UV 공정은 약간 향상된 분해능을 보여, O₃ 공정 및 O₃/UV 공정은 항생제 분해를 위한 유망한 기술이라고 하였으며, González 등¹⁸⁾, Homen과 Santos¹⁹⁾ 및 Oller 등²⁰⁾은 AOP 공정과 생물학적 처리공정의 결합은 항생제를 포함하는 난분해성인 폐수처리에 대해 최적의 처리공정이라고 보고하였다.

Baran 등⁴⁾은 TiO₂, Fe염과 TiO₂/FeCl₃의 광촉매를 사용한 항생제의 제거에 관한 연구에서 FeCl₃를 사용하였을 때 가장 적합한 결과를 나타낸다고 보고하였으며, Liu와 Wang⁹⁴⁾ 및 Hu 등⁹⁵⁾과 더불어 각종 AOPs공정에서 항생제의 분해는 OH[•]에 의한 수산화반응 및 각종 결합의 해리 등에 의하여 이루어진다고 보고하였다.

최근에 들어서는 DBD 플라즈마를 이용한 항생제의 제거방법으로 Magureanu 등^{32,33)}은 β-lactam계 항생제의 분해능을 연구하였으며, Lou 등³⁴⁾은 chloramphenicol로 오염된 토양의 정화능을 검토한 결과 플라즈마 공정은 난분해성 항생제를 포함한 폐수 및 토양처리에 매우 효과적인 처리공정이라고 제안하였다.

III. 실험장치 및 방법

1. DBD 플라즈마 반응기

항생제의 분해특성을 연구하기 위하여 사용한 DBD 플라즈마 반응기의 개요도는 Fig. 2와 같다. 반응기는 크게 활성종과 자외선이 발생하는 DBD 장치, 외부반응기와 교류전원 공급장치 등 세부분으로 나누어진다.

DBD 장치는 유전체, 방전전극 및 지지대로 이루어져 있다. 유전체로는 플라즈마에서 발생하는 자외선의 투과율을 높이기 위하여 석영관(내경: 22 mm; 외경: 25 mm)을 사용하였으며, 그 내부에는 고전압이 인가되는 방전전극으로 스테인레스재질의 나사형 전극(외경: 7 mm)을 사용하였고 석영관의 정중앙에 방전전극이 위치하도록 기공이 있는 테플론 재질의 지지대를 상부와 하부에 위치시켜 방전전극을 고정시켰다. 하부에는 이온화된 기체가 외부반응기의 항생제 용액으로 미세기포 형태로 확산될 수 있도록 확산기(diffuser)를 장착시켰다. DBD 장치의 일부분(하부 약 15 cm)은 항상 수중에 잠겨 있는 상태이며, 방전전극의 높이 100 mm부터 200 mm까지는 석영관의 외벽을 구리박판을 감싸 형성되는 플라즈마의 길이가 일정하도록(200 mm) 고정시켰다.

외부반응기는 내경이 90 mm이고 외경이 100 mm이며 높이가 250 mm인 아크릴 재질의 원통형으로 1,000 mL 항생제 용액의 처리가 가능하도록 제작하였으며, 접지 전극(상대전극)은 유전체장벽인 석영관을 감싸고 있는 용액자체를 이용하였다.

교류전원 공급장치는 주파수 60 Hz, 220 V의 상용교류전원을 네온트랜스를 이용하여 고전압을 발생시켜 전극에 공급하였으며, 슬라이더스(Slide-AC)를 이용하여 인가전압을 조절하였다.

유입가스로는 건조공기와 고순도 산소(99.999%)를 사용하였으며, 유량계를 거쳐 DBD 장치 상부의 기공을 통하여 유입된 기체는 고전압으로 인가된 방전전극을 통과하면서 오존 및 각종 라디칼이 함유된 이온화기체가 되고 하부에 장착된 확산기를 통하여 항생제 용액 속으로 분산되어 수중의 항생제가 분해되도록 설계하였다.

DBD 반응기에 인가되는 전력과 전하량은 1000:1 고전압 probe(PVM-4, North Star Research, Corp., USA)와 1.0 μF 축전기를 사용하여 연속적으로 디지털오실로스코프(TDS 3032, Tektronix)로 측정하여 방전전력을 구하였다.

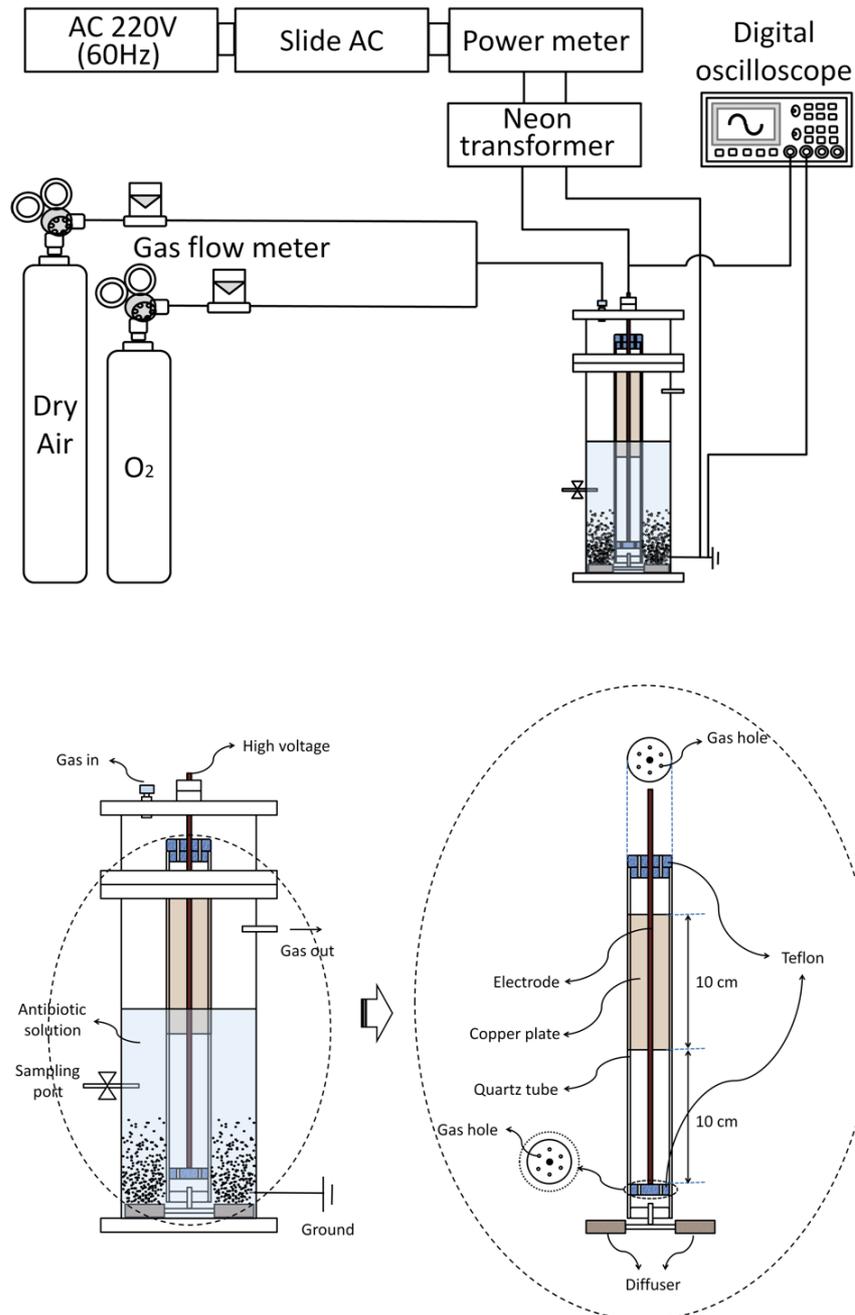


Fig. 2. Schematic diagram of a dielectric barrier discharge (DBD) plasma reactor for degrading the antibiotics.

2. 실험재료

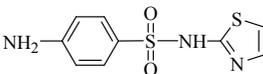
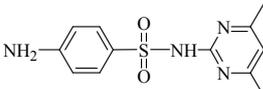
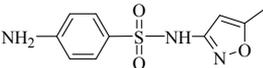
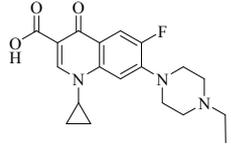
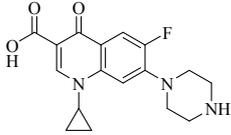
연구대상 항생제는 Fluka사(USA)로 부터 고순도 시약인 sulfathiazole(STZ, $\geq 98\%$), sulfamethazine(SMT, $\geq 99\%$), sulfamethoxazole(SMZ, $\geq 98\%$), enrofloxacin(ENR, $\geq 98\%$), 및 ciprofloxacin(CIP, $\geq 98\%$)을 구입하여 사용하였으며, 각 물질에 대한 특성은 Table 10에 나타내었다.

분해특성 연구에 사용된 항생제 용액은 연구 목적에 따라 정제수에 각 연구대상 항생제를 첨가하여 5, 10, 25 및 50 mg/L의 농도가 되도록 조제하였다.

DBD 반응기에서 생성된 배기가스 중 오존의 농도는 오존검지관(Gastec Co., Japan)을 구입하여 측정하였으며, 음·양이온 및 유기산의 분석에 사용되어진 표준품인 fluoride, nitrate, sulfate 및 ammonium(1,000 mg/L)은 AccuStandard사(USA)로부터, acetate, formate 및 oxalate(1,000 mg/L)는 Alltech사(USA)로부터 구입하여 분석 조건에 맞게 희석하여 사용하였다.

LC-MS/MS의 이동상 조제시 사용된 formic acid($>98\%$)는 Fluka사(USA), ammonium formate($>98\%$)는 Sigma-Aldrich사(USA), 이온크로마토그래피의 양이온 분석시 사용된 methanesulfonic acid($\geq 99.5\%$)는 Sigma-Aldrich사(USA)의 제품을 사용하였고, 기타 시약은 특급시약을 사용하였으며 증류수는 Milli-Q system을 통과한 3차 증류수를 사용하였다.

Table 10. Properties of antibiotics used in this study

Type	Antibiotics	CAS NO.	Molecular weight	pKa	Structural formula
Sulfonamides	Sulfathiazole (STZ)	72-14-0	255.32	7.2	
	Sulfamethazine (SMT)	57-68-1	278.33	6.0/6.9	
	Sulfamethoxazole (SMZ)	723-46-6	253.28	5.81	
Fluoroquinolones	Enrofloxacin (ENR)	93106-60-6	359.39	6.0/6.9	
	Ciprofloxacin (CIP)	85721-33-1	331.34	6.1/8.7	

3. 분석방법

1) 항생제 및 분해산물의 분석

항생제의 분석은 시료 자동주입기(Acquity Sample Manager, Waters, USA), UPLC(Acquity Binary Solvent Manager, Waters, USA)와 질량분석기(ACQUITY TQ Detector, Waters, USA)가 연결된 Waters사의 액체크로마토그래피-질량분석기(LC-MS/MS)를 사용하여 정량하였으며, 그에 대한 자세한 기기분석조건은 Table 11과 같다.

분석시 사용된 LC 컬럼은 Waters사의 UPLC 전용컬럼인 ACQUITY UPLC BEH C18(2.1 × 100 mm, 1.7 μm)을 사용하였으며, 컬럼의 온도는 30°C가 되도록 유지하였다. 이동상은 0.1% formic acid가 함유된 water(A)와 0.1% formic acid가 함유된 MeOH(B)을 사용하여 0 min: 95%(A), 5%(B), 4 min: 5%(A), 95%(B), 5 min: 5%(A), 95%(B), 7 min: 95%(A), 5%(B)의 기울기용리(gradient elution) 조건으로 설정하여 물질을 분리하였으며, 이 때 이동상의 유속은 0.2 mL/min이었다. 질량분석기의 세부적인 조건으로는 capillary 전압은 3.5 kV, source 온도는 120 °C 및 desolvation 온도는 350°C이었으며, 시료는 10 μL를 주입하였다. 이온화방식은 전기분무이온화(ESI, electrospray ionization)방식을 이용하였으며, 으로 양이온모드(positive mode)에서 분석하였으며, 각 물질별 선구이온(precursor ion)을 선택하여 생성이온(product ion)을 생성시킨 후 MRM(multiple reaction monitoring)방법을 사용하여 분석하였으며, 자세한 조건은 Table 12와 같다.

분해산물의 분석 및 구조예측에 사용된 분석기기는 시료 자동주입기(1260 Hip Autosampler, Agilent, USA)와 UPLC(1260 Binary Pump, Agilent, USA)가 장착된 LC-TOF-MS(Agilent 6530 Q-TOF System, Agilent, USA)를 사용하였으며, 자세한 기기분석 조건은 Table 13과 같다.

분석시 사용된 LC 컬럼은 Agilent사의 Zorbax Eclipse Plus C18(2.1 × 100 mm, 1.8 μm)을 사용하였으며, 컬럼의 온도는 40°C가 되도록 유지하였다. 이동상은 5 mM ammonium formate와 0.01% formic acid가 함유된 water(A)와 5 mM ammonium

formate와 0.01% formic acid가 함유된 acetonitrile/water(95/5)(B)를 사용하여 0 min: 97%(A), 3%(B), 1 min: 97%(A), 3%(B), 15 min: 75%(A), 24%(B), 17 min: 5%(A), 95%(B), 20 min: 5%(A), 95%(B), 20.1 min: 97%(A), 3%(B) 및 23 min: 97%(A), 3%(B)의 기울기용리(gradient elution) 조건으로 설정하여 물질을 분리하였다. 이 때 이동상은 유속은 0.3 mL/min이었으며, 시료는 10 µL를 주입하였다. 이온화 방식은 전기분무이온화(ESI, electrospray ionization)방식을 이용하였으며, 양이온 모드(positive mode)에서 분석하였다.

Table 11. Summary of analytical conditions of LC-MS/MS used in this study

Parameters	Conditions
Instrument	Waters® ACQUITY® TQ Detector
Ionization	Positive ion electrospray
Acquisition	MRM mode
Capillary voltages	3.5 kV
Source temperature	120°C
Desolvation temperature	350°C
LC column	Waters ACQUITY UPLC BEH C18(100×2.1 mm, 1.7 µm)
Mobile phase	A : water(0.1% formic acid) B : methanol(0.1% formic acid)
Gradient	Time(min) 0 4 5 7 Solvent B(%) 5 95 95 5
Column flow rate	0.2 mL/min
Injection volume	10 µL
Column temperature	30°C

Table 12. The conditions of LC-MS/MS for the analysis of antibiotics by MRM

Compounds	R.T. (min)	Precursor ion (m/z)	Confirm ion (m/z)	Quantitation ion (m/z)	Cone (V)
STZ	2.89	256.1	156.2	92.2	28
SMT	3.28	279.1	92.2	186.2	36
SMZ	3.55	254.2	156.1	92.2	30
ENR	3.07	360.2	84.2	245.2	40
CIP	3.06	332.2	188.0	231.2	38

Table 13. Summary of analytical conditions of LC-TOF-MS used in this study

Parameters	Conditions																
Instrument	Agilent 6530 Q-TOF system, 1260 binary pump																
Autosampler	1260 Hip Autosampler																
Ionization	Positive ion electrospray																
LC column	Agilent Zorbax Eclipse Plus C18(2.1 × 100 mm, 1.8 μm)																
Mobile phase	A : 5 mM ammonium formate + 0.01% formic acid in water B : 5 mM ammonium formate + 0.01% formic acid in acetonitrile/water (95/5)																
Gradient	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Time(min)</th> <th>0</th> <th>1</th> <th>15</th> <th>17</th> <th>20</th> <th>20.1</th> <th>23</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Solvent B(%)</td> <td>3</td> <td>3</td> <td>25</td> <td>95</td> <td>95</td> <td>3</td> <td>3</td> </tr> </tbody> </table>	Time(min)	0	1	15	17	20	20.1	23	Solvent B(%)	3	3	25	95	95	3	3
Time(min)	0	1	15	17	20	20.1	23										
Solvent B(%)	3	3	25	95	95	3	3										
Column flow rate	0.3 mL/min																
Injection volume	10 μL																
Column temp.	40°C																

2) 음·양이온 및 유기산의 분석

음이온(fluoride, nitrate, sulfate), 양이온(ammonium) 및 유기산(acetate, formate, oxalate)은 이온크로마토그래프(ICS 3000, Dionex, USA)를 사용하여 분석하였다.

음이온 및 유기산의 분석 시 사용된 컬럼은 AS19(4 × 250 mm, Dionex, USA)이며 온도는 30°C가 되도록 유지하였고, 이동상은 KOH의 농도가 6 ~ 35 mM가 되도록 설정된 기울기용리(gradient elution) 조건하에서 1 mL/min의 속도로 흘려보내 물질을 분리시켜 전도도검출기(conductivity detector)를 이용하여 정량하였다. 양이온의 분석은 CS12A(4 × 250 mm, Dionex, USA) 컬럼을 사용하였으며, 이동상은 16 mM methanesulfonic acid를 1 mL/min의 속도로 등용매용리(isocratic elution) 조건하에서 분리시켜 전도도검출기를 이용하여 정량하였으며, 자세한 이온크로마토그래피의 분석조건은 Table 14와 같다.

3) 오존, 전기전도도, 수소이온농도, 총유기탄소 등의 분석

오존의 농도는 반응기 내부의 항생제 용액을 거치지 않고 통과된 배기가스를 오존 검지관(Gastec Co., Japan)이 삽입된 가스검지기(gas sampling pump)를 이용하여 채취한 후 오존검지관의 변화된 색을 관찰하여 측정하였다.

각 항생제별 플라즈마 처리에 따른 UV 스펙트럼 변화는 흡광광도계(Agilent 8453, Hewlett Packard, Germany)를 사용하여 200 ~ 400 nm범위의 파장에서 측정하였으며, pH와 전기전도도는 Seven Multi(Mettler Toledo, Switzerland)를 사용하여 측정하였다.

TOC는 총유기탄소분석기(Multi N/C 3100, Analytik Jena, Germany)를 사용하여 측정하였다.

Table 14. Summary of analytical conditions of ion chromatography used in this study

Parameters	Conditions	
	Anion, Organic acid	Cation
Eluent	KOH (6 ~ 35 mM) gradient	16 mM methanesulfonic acid
Injection volume	100 μ L	25 μ L
Flow rate	1.0 mL/min	1.0 mL/min
Column heater temperature	30 $^{\circ}$ C	30 $^{\circ}$ C
Cell heater temperature	30 $^{\circ}$ C	30 $^{\circ}$ C
Guard column	Dionex IonPac TM AG19 (RFIC TM , 4 \times 50 mm)	Dionex IonPac TM CG12A (RFIC TM , 4 \times 250 mm)
Analytical column	Dionex IonPac TM AS19 (RFIC TM , 4 \times 250 mm)	Dionex IonPac TM CS12A (RFIC TM , 4 \times 250 mm)
Suppressor	ASRS 300 4-mm	CSRS 300 4-mm
Suppressor current	87 mA	59 mA
Detector	Conductivity detector	
Software	Chromeleon	

4. 분해특성에 대한 실험 방법

1) DBD 플라즈마 반응기 특성

항생제를 분해시키는데 필요한 에너지와 분해효율 등을 구하기 위해서는 DBD 반응기의 특성을 평가할 필요가 있다.

방전전력은 반응기에 유입되는 가스의 종류 및 인가전압에 따라 달라지게 되며, DBD 반응기에 투입되는 에너지는 운전조건에 따른 방전전력을 측정함으로써 계산할 수 있다. 인가전압은 1000:1 고전압 probe를 사용하였으며, 전하량은 반응기와 직렬로 연결된 1.0 μF 축전기와 디지털오실로스코프를 사용하여 측정한 후 전압과 전하량과의 관계로부터 방전전력을 구하였다.

플라즈마 처리에 의한 항생제의 분해효율에 가장 큰 영향을 미치는 오존은 유입 가스의 종류, 가스유량 및 인가전압 등과 같은 운전인자의 변수에 따라 발생특성이 달라지므로,^{44,56)} 유입가스인 건조공기와 순산소에 대하여 가스유량을 0.1 ~ 2 L/min, 인가전압을 16.5 ~ 26.1 kV로 변화시키면서 배기가스 중의 오존농도를 측정하여 운전조건에 따른 오존발생특성을 파악하였다.

2) 처리효율

DBD 반응기 운전조건에 따른 항생제의 처리효율을 알아보기 위하여 유입가스의 종류, 가스유량, 인가전압 및 초기농도를 변화시키면서 처리시간에 따른 잔류항생제를 측정하였다.

유입가스의 종류, 가스유량 및 인가전압 변화에 따른 처리효율은 STZ를 대상으로 하였으며, 초기농도와 항생제 종류의 변화에 따른 처리효율은 sulfonamide계의 STZ, SMT 및 SMZ과 fluoroquinolone계의 ENR과 CIP를 대상으로 하여 평가하였다.

모든 실험에 있어서 항생제 용액의 조제는 1,000 mL가 되도록 조제하였다. 이때 각 항생제의 초기농도는 50 mg/L였으나 초기농도 변화에 따른 실험에서는 5, 10, 25 및 50 mg/L로 변화시키면서 수행하였으며, 처리 후 0, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30,

35, 40, 45, 50, 55 및 60 min이 경과된 후 시료를 채취하였다.

유입가스의 종류, 초기농도 변화 및 항생제 종류에 따른 분해효율에 대한 실험은 인가전압은 20.1 kV, 유량은 0.5 L/min으로 고정시킨 후, 건조공기 또는 순산소를 변화시키면서 수행하였으며, 가스유량 변화에 따른 실험은 유입가스로는 건조공기, 인가전압은 20.1 kV로 고정시킨 후, 유량을 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5 및 2.0 L/min으로 변화시키면서 수행하였다. 또한 방전전력 변화에 따른 실험은 유입가스는 건조공기, 유량은 0.5 L/min으로 고정시킨 후, 인가전압을 16.3, 18.4, 20.1, 21.4, 23.3, 24.7 및 26.1 kV로 변화시키면서 수행하였다.

3) 분해특성

플라즈마 처리에 의한 항생제의 무기질화과정에서 나타나는 수질변화특성을 알아보기 위하여, 각 항생제의 농도가 50 mg/L 되도록 조제하였으며, 건조공기와 순산소를 유입가스로 하여 유량은 0.5 L/min, 인가전압은 20.1 kV로 일정하게 유지시켰고, 처리 후 0, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 및 60 min이 경과된 후 시료를 채취하여 처리시간에 따른 UV 스펙트럼의 변화를 관찰하였으며, pH, 전기전도도, TOC, 음·양이온 및 유기산을 측정하였다.

4) 분해경로

플라즈마에서 생성되는 각종 라디칼 등에 의하여 항생제는 다양한 분해산물을 생성하게 되며 최종적으로는 무기질화과정을 통하여 무기물질로 전환된다.

플라즈마 처리에 의한 분해산물의 생성과 변화특성은 저분해능의 LC-MS/MS를 이용한 full scan mode에서 초기농도가 50 mg/L인 각 항생제 용액에 대하여 처리시간에 따른 시료를 분석하여 관찰하였다. 이때 건조공기의 유량은 0.5 L/min, 인가전압은 20.1 kV로 일정하게 유지시켰으며, 처리 후 0, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 및 60 min이 경과된 후 시료를 채취하였다.

분해산물의 확인은 고분해능의 LC-TOF-MS를 사용하여 분석하였으며, MassHunter Acquisition Software를 이용하여 50 ~ 1,000 m/z의 범위에서 측정한다.

full scan의 자료를 얻은 후, 같은 시간대에 나온 스펙트럼에서 연관성있는 이온들 (adduct, dimer, trimer, multiple charge 등)을 자동으로 찾아 하나의 유효이온정보를 제공하는 기능을 갖고 있는 MFE(molecular feature extraction)기능을 이용하여 유효한 precursor ion(parents ion)을 찾고 분자식을 생성하였다. 앞에서 찾은 이온들을 바탕으로 targeted MS/MS scan(CE = 10, 25)을 이용하여 얻어진 질량스펙트럼을 기반으로 하여 MSC(molecular structure correlator software)를 이용하여 화학물질 데이터베이스인 Chemspider([http:// www.chemspider.com](http://www.chemspider.com))와 연동하여 기존물질과 구조적으로 연관성이 있는 성분을 찾거나 예상구조를 넣고 질량스펙트럼과의 연관성을 확인하여 물질의 구조를 예측한 후, 각 항생제의 분해경로를 제시하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. DBD 플라즈마 반응기 특성

1) 방전전력

플라즈마 반응기에서 방전전력은 오존 및 반응 활성종 농도를 지배하는 주된 인자로서 일정전압이 반응기에 인가되어도 유입가스의 종류에 따라 달라지게 되며, 운전비용을 결정하게 된다.⁹⁵⁾ 본 연구에서는 건조공기 또는 순산소의 유량을 0.5 L/min으로 일정하게 유지시킨 후, 슬라이다스를 조절하여 인가전압의 변화에 따른 방전전력을 측정하였다.

인가전압은 1000:1 고전압 probe(PVM-4, North Star Research, Corp., USA)를 사용하여 측정하였으며, 전하량은 반응기와 직렬로 연결된 1.0 μ F 축전기와 디지털 오실로스코프를 사용하여 측정하였다. 인가전압이 26.1 kV일 때 건조공기와 순산소를 사용하여 측정한 전압과 전하량의 파형을 Fig. 3과 Fig. 5에 도시하였다. Fig. 4와 Fig. 6은 Fig. 3과 Fig. 5에 대한 Lissajous curve(전압-전하 선도)를 나타낸 것으로 이를 바탕으로 방전전력을 구할 수 있다.^{97,98)}

Fig. 4와 Fig. 6에서 전압-전하 선도의 평행사변형의 면적은 교류 1 주기당 플라즈마 반응기에서 방전으로 소모되는 에너지를 나타내므로, 각 인가전압에 따른 방전전력은 이 면적에 교류 주파수(60 Hz)를 곱한 값으로 구할 수 있으며, 그 결과를 Table 15에 나타내었다. Table 15에서 보여지는 바와 같이, 유입가스가 건조공기인 경우 플라즈마 반응기에 16.3, 18.4, 20.1, 21.4, 23.3, 24.7 및 26.1 kV의 전압을 인가하였을 때의 방전전력은 0.25, 1.08, 2.82, 4.53, 6.70, 8.14 및 9.51 W였으며, 순산소인 경우에는 각각 0.47, 2.21, 4.06, 5.49, 7.61, 9.44 및 10.76 W로 인가전압이 16.3 kV를 제외하고 건조공기에 비하여 약 1.1 W 정도 높은 결과를 나타내었다.

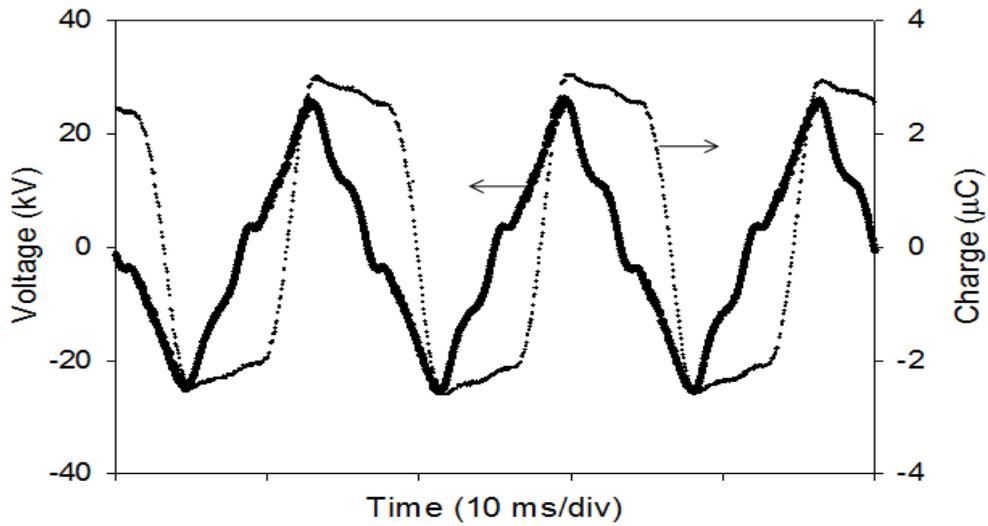


Fig. 3. Typical waveforms of the voltage and charge obtained when dry air was used as a working gas (applied voltage: 26.1 kV; gas flow rate: 0.5 L/min).

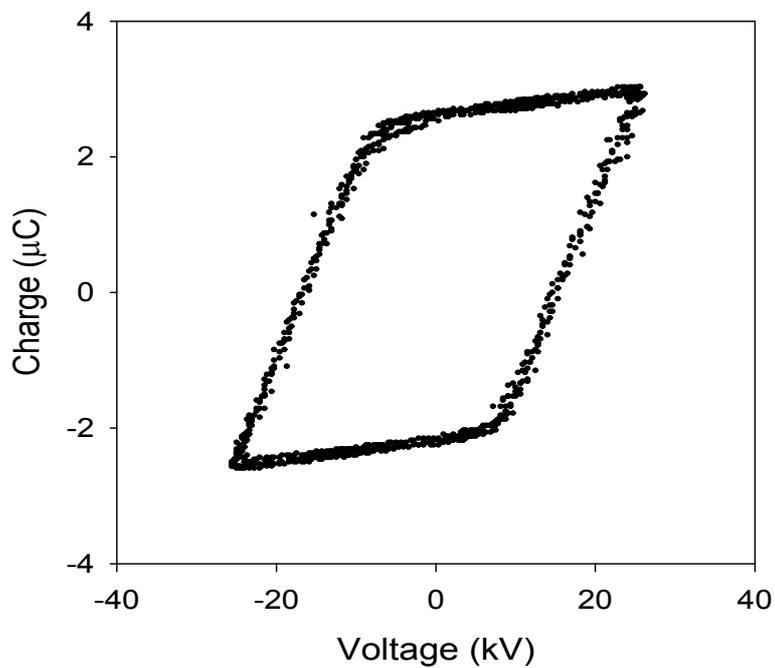


Fig. 4. Lissajous plot for calculating power when dry air was used as a working gas (applied voltage: 26.1 kV; gas flow rate: 0.5 L/min).

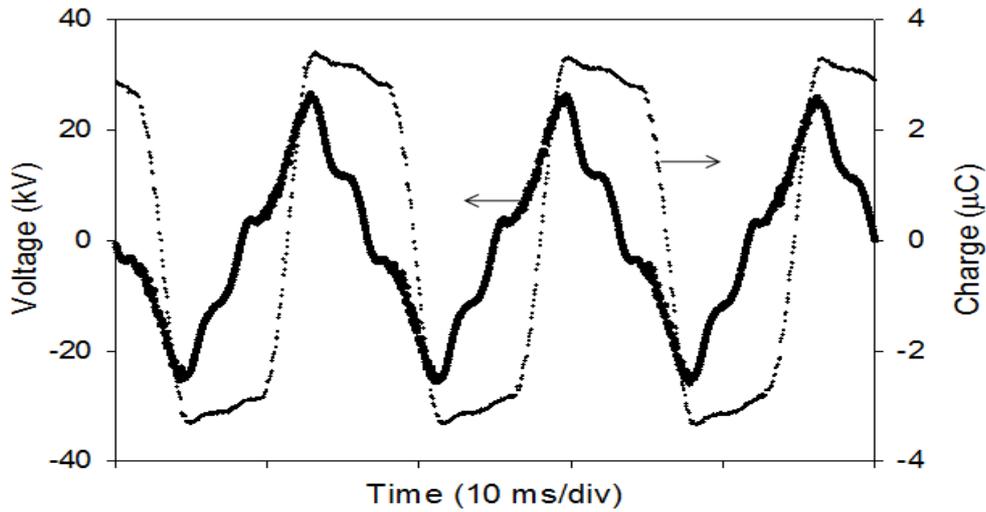


Fig. 5. Typical waveforms of the voltage and charge when pure oxygen was used as a working gas (applied voltage: 26.1 kV; gas flow rate: 0.5 L/min).

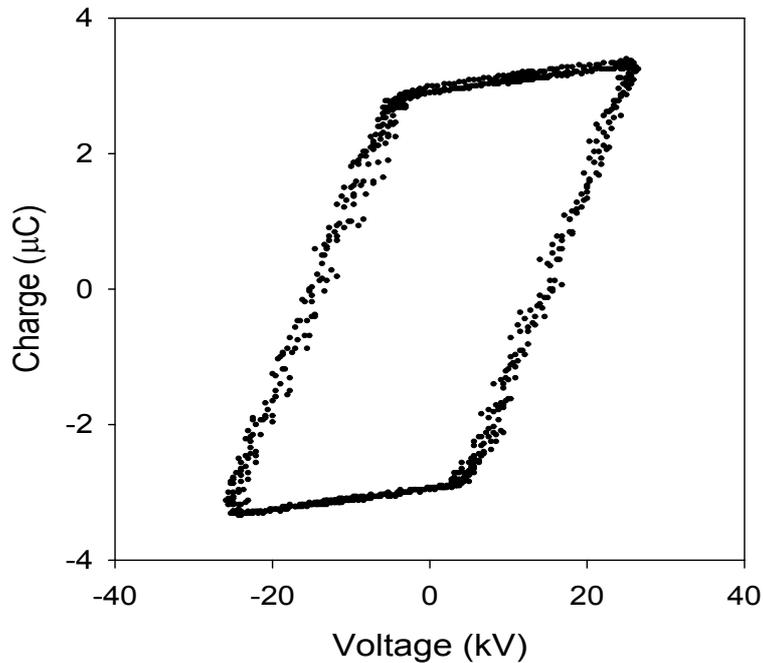


Fig. 6. Lissajous plot for calculating power when pure oxygen was used as a working gas (applied voltage: 26.1 kV; gas flow rate: 0.5 L/min).

Table 15. Relationship between applied voltage and discharge power, along with the effect of working gas type (gas flow rate: 0.5 L/min)

Applied voltage (kV)	Discharge power (W)	
	Dry air	Pure oxygen
16.3	0.25	0.47
18.4	1.08	2.21
20.1	2.82	4.06
21.4	4.53	5.49
23.3	6.70	7.61
24.7	8.14	9.44
26.1	9.51	10.76

2) 오존생성 특성

DBD 반응기의 운전인자인 유입가스 종류, 가스유량 및 인가전압의 변화에 따른 오존생성 특성을 알아보기 위하여, 각 변수의 변화에 따른 배기가스 중의 오존농도를 측정하였다.

Fig 7(a)와 (b)는 각각 건조공기 또는 순산소의 유량을 0.5 L/min으로 일정하게 유지시킨 후, 인가전압을 16.3 ~ 26.1 kV로 변화시키면서 측정한 오존의 농도 및 오존생성속도를 나타낸 것이다. Fig. 7(a)에서 보여지는 바와 같이, 인가전압이 16.3 kV일 때, 건조공기와 순산소 유입시 생성되는 배기가스 중의 오존농도는 각각 2.7 g/m³과 8.4 g/m³이었으며, 건조공기보다 순산소를 사용하였을 때 약 3.1배 높은 농도를 나타내었다. 이는 DBD 반응기를 이용한 methylene blue의 분해에 관한 Magureanu 등⁵⁷⁾의 연구에서 순산소가 건조공기보다 약 3.4배 많은 오존을 생성한다고 보고된 것과 잘 일치하였다. Tang 등²⁶⁾은 DBD에 의한 O₃ 생성에 대한 속도상수를 구한 결과, 건조공기와 순산소인 경우 각각 1.20 과 35.8 μmol L⁻¹min⁻¹로 건조공기에 비하여 순산소에서 오존생성속도가 월등히 빠르다고 보고하였다. 인가전압을 증가시킴에 따라 배기가스 중의 오존농도는 점차 증가하였으며, 인가전압이 26.1 kV일 때 건조공기와 순산소 유입 시 오존농도는 각각 8.9 g/m³과 19.0 g/m³이었다. 이처럼 오존의 농도가 증가하는 원인은 인가전압의 증가에 따라 플라즈마내에서 O₂의 해리속도가 증가되어 O와 O₃의 생성을 증가시키기 때문이다.⁴⁴⁾ Fig. 7(b)에서 보여지는 바와 같이, 인가전압이 16.3 kV일 때, 건조공기와 순산소 유입시 오존의 생성속도는 각각 1.3 mg/min과 4.2 mg/min이었으며, 인가전압의 증가에 따라 생성속도도 증가하였다. 인가전압이 26.1 kV일 때, 건조공기와 순산소 유입시 오존 생성속도는 각각 4.5 mg/min과 9.5 mg/min으로 나타나 인가전압이 16.3 kV일 때보다 각각 약 3.5배와 2.3배 증가하였다.

가스유량은 반응기내에서 가스의 체류시간과 상관성이 있기 때문에 오존생성과 매우 밀접한 관계를 가지게 되는데, 각 유량에 대한 반응기내에서의 체류시간은 플라즈마의 형성부피(68.3 cm³)와 가스유량으로부터 구할 수 있다.

가스유량의 변화에 따른 오존의 생성특성을 알아보기 위하여 인가전압을 20.1 kV로 일정하게 유지시킨 후, 유량을 0.1 ~ 2.0 L/min으로 변화시키면서 오존의 농도 및 오존생성속도를 측정하여 각각 Fig. 8(a)와 8(b)에 나타내었다. Fig. 8(a)에서

보여지는 바와 같이 가스유량이 0.1 L/min(체류시간 41.0 sec)일 때 건조공기와 순산소 유입시 배기가스 중의 오존농도는 각각 9.7 g/m³과 24.0 g/m³이었다. 또한 유량의 증가에 따라 오존농도는 점차 감소하였으며 가스유량이 2.0 L/min(체류시간 2.0 sec)일 때, 건조공기와 순산소 유입시 오존농도는 각각 0.8 g/m³과 4.4 g/m³으로 나타났다. 유량이 0.1 L/min일 때보다 각각 12.1배와 5.5배 낮아졌다. 이와 같이 낮은 유량에서 오존의 농도가 증가하는 이유는 유량이 낮은 상태에서는 플라즈마 내에서의 가스체류시간이 증가하여 가스단위체적당 더 많은 에너지가 집중되었기 때문이다.⁴⁴⁾ Fig. 8 (b)에서 보여지는 바와 같이, 순산소의 유량이 0.1 L/min(체류시간 41.0 sec)일 때 오존의 생성속도는 2.4 mg/min이었다. 유량이 증가함에 따라 오존 생성속도도 지속적으로 증가하여 1.5 L/min(체류시간 2.7 sec)일 때 9.0 mg/min으로 최고치를 나타내었으며, 유량을 2.0 L/min(체류시간 2.0 sec)으로 증가시켰을 경우에는 8.7 mg/min으로 다소 낮아진 경향을 나타내었다. 하지만 건조공기의 경우에는 유량이 0.1 L/min(체류시간 41.0 sec)일 때 오존생성속도는 1.0 mg/min이었으며, 유량이 0.5 L/min(체류시간 8.2 sec)일 때까지는 급격하게 증가하였으나, 이후에는 서서히 감소하는 경향을 나타내었으며, 순산소에 비하여 낮은 유량에서 최고치를 나타내었다. 이는 건조공기 중의 질소가 플라즈마 내에서 NO, NO₂ 등의 질소산화물로 산화되어 오존을 파괴하는 소거인자(scavenger)로 작용하고,⁴³⁾ 가스유량이 증가함에 따라 더욱 많은 질소산화물이 생성되기 때문인 것으로 사료된다.

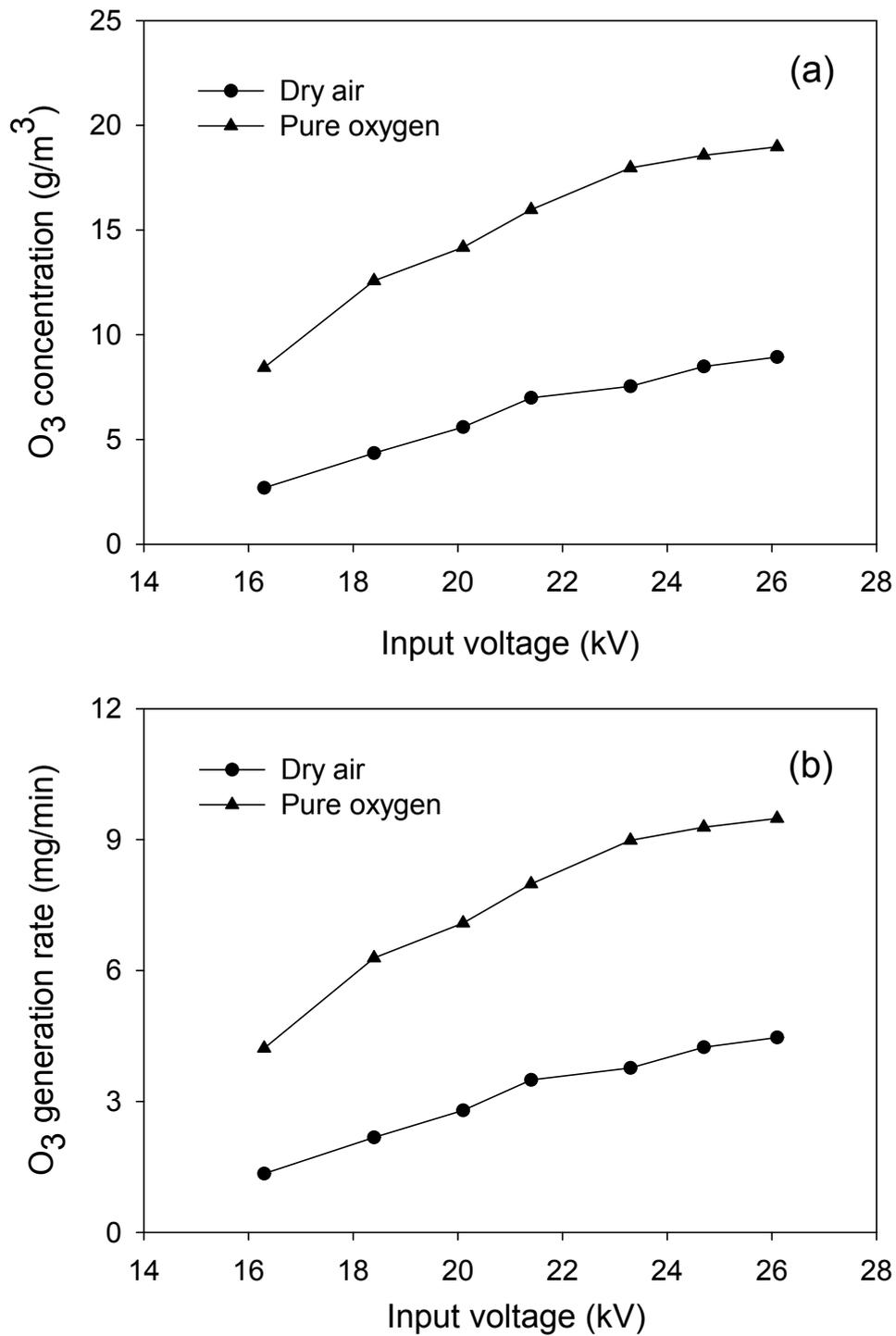


Fig. 7. Ozone concentration (a) and ozone generation rate (b) as a function of applied voltage with different gases (gas flow rate: 0.5 L/min).

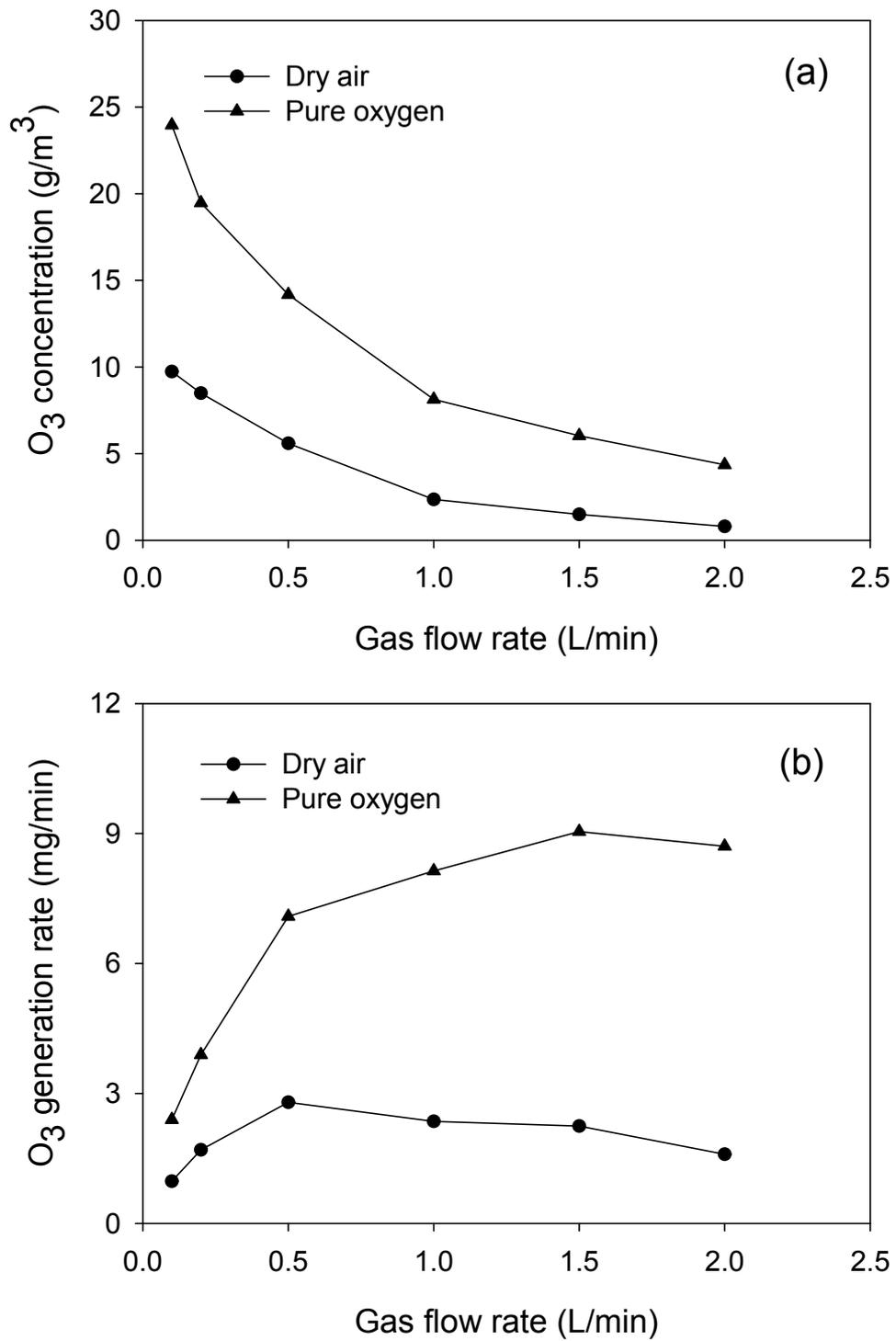


Fig. 8. Ozone concentration (a) and ozone generation rate (b) as a function of gas flow rate with different gases (applied voltage: 20.1 kV).

2. DBD 반응기의 운전조건에 따른 처리 효율

1) 가스의 유량변화에 따른 처리효율

가스유량은 플라즈마 반응기에 유입되는 가스분자의 수와 밀접한 관련이 있으므로 가스분자가 해리되어 생성되는 활성종의 수에 영향을 미치게 된다. 더불어 반응기 내에서 가스의 체류시간과 활성종과 오염물질의 반응체류시간에 영향을 주게 된다. 가스유량이 증가하면 반응기에 유입되는 가스의 양이 증가하게 되어 플라즈마 반응과정에서 생성되는 활성종도 증가하게 됨으로써 수중의 오염물질을 분해시키는데 효과적이 될 수 있다. 하지만 유량을 일정기준 이상으로 증가시키면 플라즈마 반응기 내에서 가스의 체류시간이 줄어들어 이로부터 생성되는 활성종이 감소할 뿐만 아니라 활성종과 오염물질과의 접촉시간도 감소하여 오염물질의 분해효율을 떨어뜨릴 수 있다.⁹⁹⁾

가스유량 변화에 따른 항생제의 최적의 처리효율을 알아보기 위하여 초기농도(C_0) 50 mg/L의 STZ 용액을 대상으로 하여 인가전압 20.1 kV, 건조공기의 유량을 0.1 ~ 2.0 L/min으로 변화시키면서 처리시간에 따른 STZ의 초기농도(C_0)에 대한 잔류농도(C)의 비인 분해정도(C/C_0)를 Fig. 9에 나타내었다. 가스유량이 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 1.5 및 2.0 L/min인 경우, 60 min의 플라즈마 처리 후 C/C_0 는 각각 30.82, 0.13, 0.00, 0.03, 0.39 및 1.64%로 나타났으며, 0.1 L/min에서 0.5 L/min까지는 가스유량을 증가시킴에 따라 항생제 용액 내 STZ의 잔류량은 감소하였으나 그 이후에는 가스유량의 증가에 따라 오히려 잔류량이 증가하는 결과를 나타내었다. 가스유량이 0.5 L/min일 때 STZ는 플라즈마 처리 50 min 후 완벽하게 분해되는 것으로 나타나 최적의 가스유량임을 알 수 있었다. 이러한 결과는 아래에서 언급되는 STZ의 분해속도식을 통해 구한 속도상수로부터 확인될 수 있다.

항생제의 처리공정의 설계에 있어서 분해속도의 산정은 중요하므로, 유량변화에 따른 분해반응에 대하여 1차 속도식(first order kinetic)과 2차 속도식(second order kinetic)을 적용하여 평가하였다.

1차 속도식은 반응물의 농도만의 함수로 나타낼 수 있으므로 식 (38)과 같이 표현

할 수 있다.

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C \quad (38)$$

$$-\frac{dC}{C} = k_1 dt \quad (39)$$

여기서 k_1 는 1차 속도상수(1/min), t 는 반응시간, C 는 t 에서 각 항생제의 농도이다. 이 식을 $C=C_0, t=0$ 와 $C=C, t=t$ 의 조건을 적용하여 적분하면 다음과 같은 식이 된다.

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_1 t \quad (40)$$

따라서, 식 (40)을 시간 t 에 대하여 $\ln(C_0/C)$ 를 도시하면 속도상수 k_1 을 구할 수 있다. 또한, 2차 속도식은 식 (41)과 같이 표현할 수 있다.

$$-\frac{dC}{dt} = k_2 C^2 \quad (41)$$

$$-\frac{1}{C^2} dC = k_2 dt \quad (42)$$

여기서 k_2 는 2차 속도상수(L/mg · min), t 는 반응시간, C 는 t 에서 각 항생제의 농도이다. 이 식을 $C=C_0, t=0$ 와 $C=C, t=t$ 의 조건을 적용하여 적분하면 다음과 같은 식이 된다.

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 t \quad (43)$$

따라서, 식 (43)을 시간 t 에 대하여 $1/C-1/C_0$ 를 도시하면 속도상수 k_2 를 구할 수 있다. 유입가스의 변화에 따른 각 항생제의 분해속도를 식 (40)의 1차 속도식과 식 (43)의

2차 속도식을 적용하여 구한 결과를 Fig. 10(a)와 (b)에 각각 나타내었으며, 이들 속도식으로부터 구한 분해속도상수(k_1 , k_2)와 결정계수(r^2)를 Table 16에 나타내었다. Table 16에서 보는 바와 같이 1차 속도식의 경우 r^2 는 0.9116 ~ 0.9961이고 2차 속도식의 경우 r^2 는 0.3078 ~ 0.9593으로 STZ의 가스유량에 따른 분해속도는 2차 속도식보다는 1차 속도식에 더 잘 부합됨을 알 수 있었다. 가스유량이 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5 및 2.0 L/min일 때 1차 속도식으로 부터 구한 속도상수 k_1 은 각각 0.0192, 0.0956, 0.1821, 0.1225, 0.0845 및 0.0618 /min으로 가스유량이 0.5 L/min일 때 가장 빠르게 분해되는 것으로 나타났다.

즉, 가스유량이 0.5 L/min까지는 플라즈마 반응기에서 활성종이 증가하여 STZ의 분해능을 증가시키나 이 이상의 가스유량에서는 플라즈마 반응기에서 가스의 체류시간이 줄어들어 생성되는 활성종이 감소하고, 또한 활성종과 STZ의 접촉시간도 감소하여 STZ의 분해효율을 감소시키는 것으로 판단된다. 따라서 오염물질의 처리시 최대 분해효율을 나타내기 위해서는 적절한 가스유량의 조절이 필요하다.

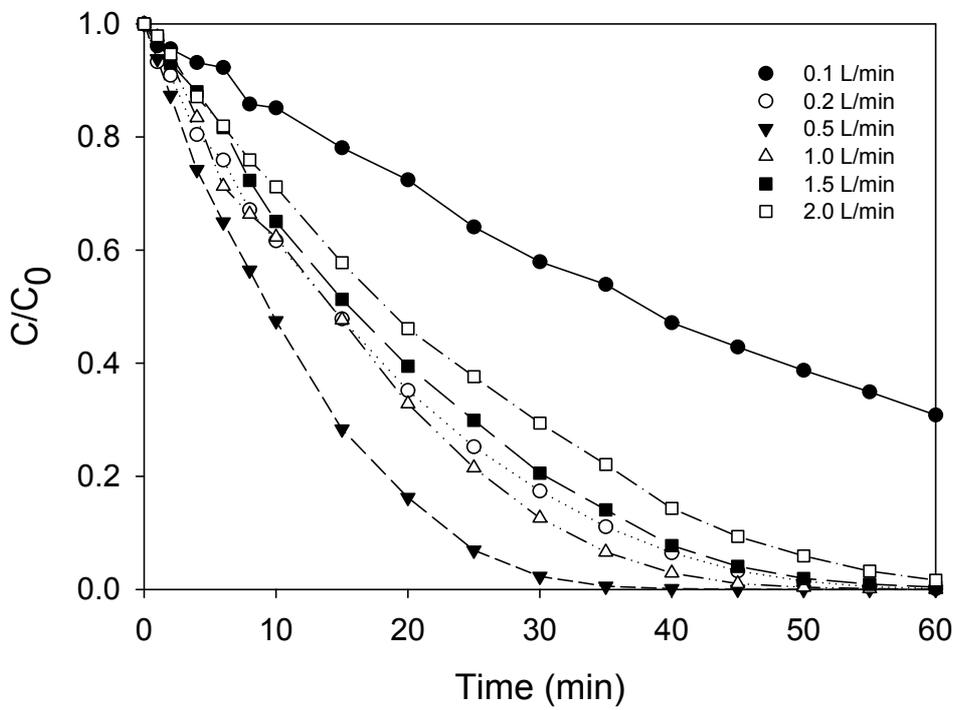


Fig. 9. Effect of gas flow rate on the degradation of STZ (working gas: dry air, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50 mg/L).

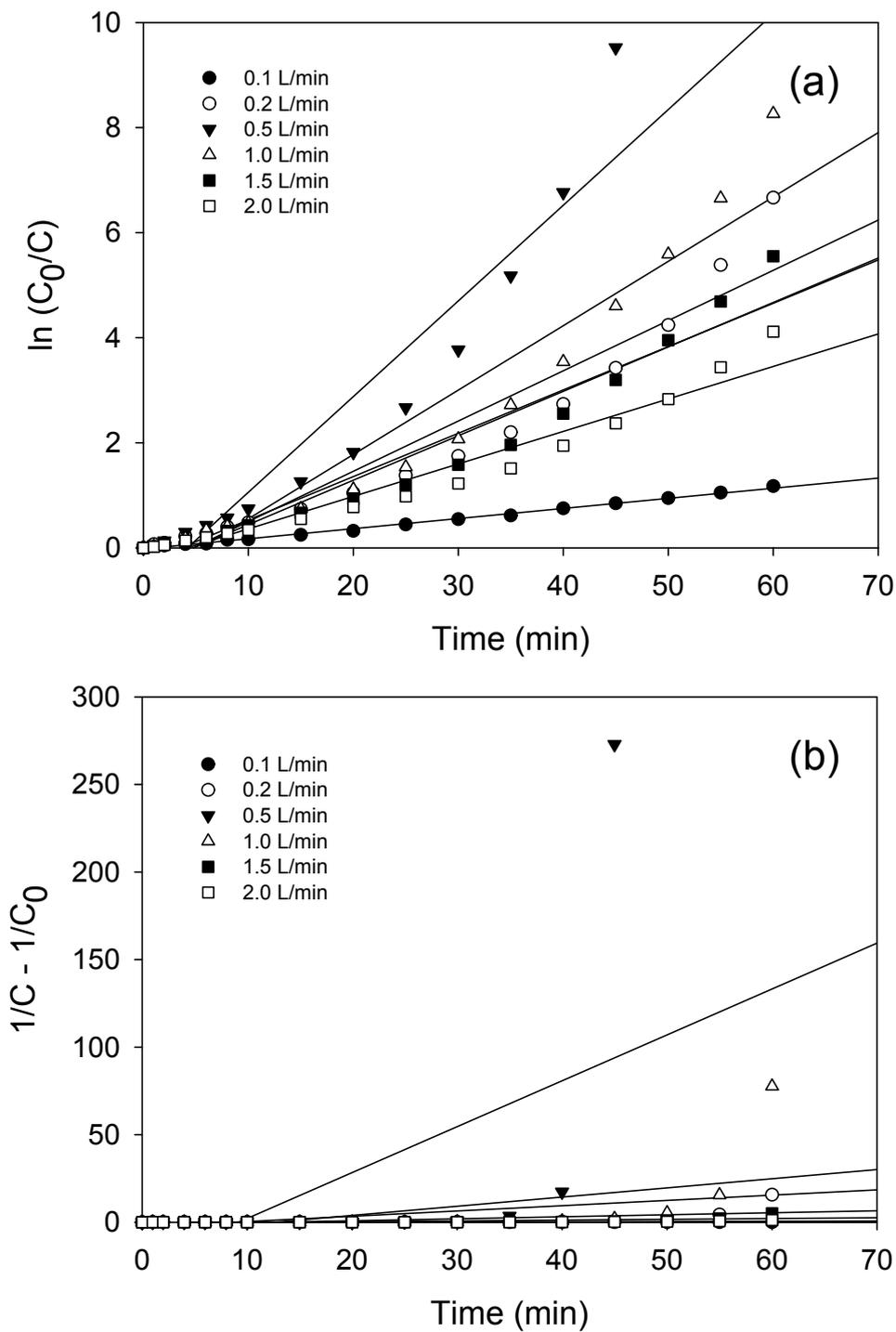


Fig. 10. First order kinetics (a) and second order kinetics (b) for the degradation of STZ at different gas flow rates (working gas: dry air, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50 mg/L).

Table 16. Kinetic parameters for the degradation of STZ at different gas flow rates (working gas: dry air, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50 mg/L)

Gas flow rate (L/min)	First order		Second order	
	k_1 (1/min)	r^2	k_2 (L/mg · min)	r^2
0.1	0.0192	0.9961	0.0007	0.9593
0.2	0.0956	0.9248	0.1137	0.3628
0.5	0.1821	0.9116	2.6202	0.3078
1.0	0.1225	0.9286	0.5231	0.3202
1.5	0.0845	0.9459	0.0442	0.4779
2.0	0.0618	0.9531	0.0116	0.5724

2) 인가전압의 변화에 따른 처리효율

인가전압의 변화에 따른 항생제의 처리효율을 알아보기 위하여, 초기농도(C_0) 50 mg/L의 STZ 용액을 대상으로 유입가스를 건조공기, 유량을 0.5 L/min으로 유지하면서 인가전압을 16.3 ~ 26.1 kV으로 변화시키면서 처리시간에 따른 STZ의 잔류농도(C)의 변화를 조사하여 Fig. 11에 나타내었으며, 각 인가전압에서의 방전전력은 Table 15에 나타내었다. Fig. 11에서 보여지는 바와 같이, 인가전압이 16.3 kV(방전전력 0.25 W)일 때 STZ는 플라즈마 처리 60 min이 경과된 후 초기농도의 약 50%만이 처리되었으나 인가전압을 20.1 kV이상으로 증가시켰을 경우에는 완벽하게 처리되는 것으로 나타났으며, 인가전압의 증가에 따라 100% 처리되는데 소요되는 시간은 점차 감소하는 것으로 나타났다. STZ 초기농도의 90%가 처리되는 데 걸리는 시간은 인가전압이 16.3 kV를 제외한 18.4, 20.1, 21.4, 23.3, 24.7 및 26.1 kV일 때 각각 34.9, 23.4, 19.0, 16.9, 14.8 및 14.5 min이 걸리는 것으로 나타났으며, 인가전압의 증가에 따라 처리시간은 단축되었고 인가전압이 24.7과 26.1 kV일 때에는 거의 차이가 없는 것으로 나타났다.

Fig. 12는 인가전압의 변화에 따른 분해속도를 식 (40)의 1차 속도식 및 식 (43)의 2차 속도식에 적용하여 도식한 결과이며, 이로 부터 구한 속도상수(k_1 , k_2)와 결정계수(r^2) Table 17에 나타내었다. Fig. 12 및 Table 17에서 보여지는 바와 같이 STZ의 인가전압의 변화에 대한 분해속도는 가스유량 변화와 마찬가지로 1차 속도식에 잘 부합됨을 알 수 있었고, 인가전압이 16.3, 18.4, 20.1, 21.4, 23.3, 24.7 및 26.1 kV일 때 식 (40)의 1차 속도식으로 부터 구한 속도상수 k_1 은 각각 0.0122, 0.1100, 0.1821, 0.2087, 0.2121, 0.2275 및 0.2616 /min으로 처음에는 급격하게 증가하였으나 점차 완만하게 증가하는 경향을 나타내었다.

인가전압을 증가시키는 것은 방전전력을 증가시키는 것과 같은 의미이며, 방전전력은 활성종의 생성에 있어 아주 큰 영향을 미치기 때문에 방전전력을 상승시키면 플라즈마 내에서 전자는 더 많은 에너지를 얻어 더 강력한 이온화를 일으키게 되므로 분해속도가 높아지게 된다.^{26,99)} 인가전압의 증가에 따라 STZ의 분해속도가 증가하는 것은 플라즈마내에서 O_2 의 해리속도를 상승시켜 STZ의 분해에 영향을 미치는 활성종인 O와 O_3 의 생성이 증가되기 때문이다.⁴⁴⁾ DBD를 이용한 Acid Red 88의 분해에

대한 Tang 등²⁶⁾의 연구에서 인가전압의 증가에 따라 분해속도는 증가하였으나 일정한 기준이상에서는 오히려 감소하였으며, 이는 과도한 방전전력 이상에서는 NOx의 생성이 증가되고 이로 인하여 OH°의 생성속도가 감소하였기 때문이라고 하였다. 하지만 본 연구에서는 플라즈마 반응기에서 사용가능한 최대의 인가전압인 26.1 kV(방전전력 9.51W)까지 증가하였으나 STZ의 분해속도가 감소되는 현상은 관찰되지 않았다.

항생제 제거를 위한 처리시스템으로서 DBD 반응기의 타당성 검토를 위한 항목으로 운전비용의 산정은 매우 중요한 것이며, 이는 반응기의 에너지 효율을 구함으로써 평가할 수 있다.

인가전압의 변화에 있어서 처리시간에 따라 플라즈마 반응기에 투입된 에너지는 식 (44)에 의하여 구할 수 있다.

$$E = P \times t \quad (44)$$

여기에서, E는 투입된 에너지(delivered energy, J), P는 방전전력(W), t는 경과시간(s)이다.

Fig. 11의 가스유량 0.5 L/min에서 각 인가전압에 따른 방전전력은 Table 15와 같고, 여기에 처리시간(t)를 곱하여 환산한 투입된 에너지에 대한 처리효율을 Fig. 13에 나타내었다. Fig. 13에서 보여지는 바와 같이, 인가전압이 16.3 kV(방전전력 0.25 W)일 때 60분의 처리시간 동안에 초기농도의 약 50%만이 처리되었으며, 이 때 반응기에 투입된 총에너지는 0.9 kJ이었다. 인가전압을 높여 방전전력을 증가시키면 따라 60분의 처리시간 동안 STZ는 완전히 처리가 되는 것이 관찰되었으나 투입되는 총에너지는 증가하였다. 인가전압(18.4, 20.1, 21.4, 23.3, 24.7 및 26.1 kV)에 따라 STZ 초기농도의 90%가 처리되는데 투입된 에너지는 식 (44)에 따라 각각 2.3, 4.0, 5.2, 6.8, 7.2 및 8.3 kJ로 나타났으며, 이를 단위질량당 필요한 에너지요구량으로 계산하여 보면 각각 50, 88, 115, 151, 161 및 183 J/mg으로 인가전압을 증가시킬수록 단위질량당 처리시키는데 필요한 에너지요구량은 증가됨으로써 에너지효율은 나빠지는 것으로 나타났다.

Fig. 14는 STZ이 90% 처리되는데 투입된 에너지와 처리시간에 대한 관계를 나타낸

것으로 항생제를 처리하는데 있어서 에너지와 처리시간과는 반비례의 관계에 있는 것을 알 수 있었다. 따라서 낮은 에너지는 긴 처리시간을 요구하고 과도한 에너지의 투입은 처리시간을 줄일 수는 있지만 운전비용을 증가시키는 원인이 되므로 효율적인 운전을 위해서는 폐수의 성상에 맞는 적절한 에너지의 투입이 필요하다고 사료된다.

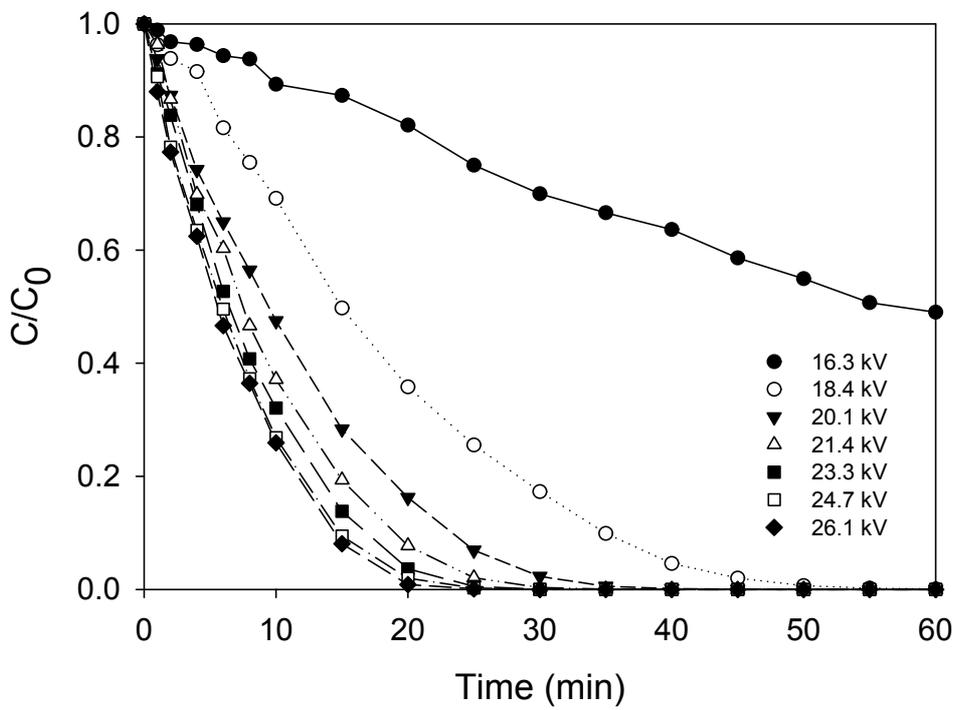


Fig. 11. Effect of the applied voltage on the degradation of STZ (working gas: dry air, gas flow rate: 0.5 L/min, initial concentration: 50 mg/L).

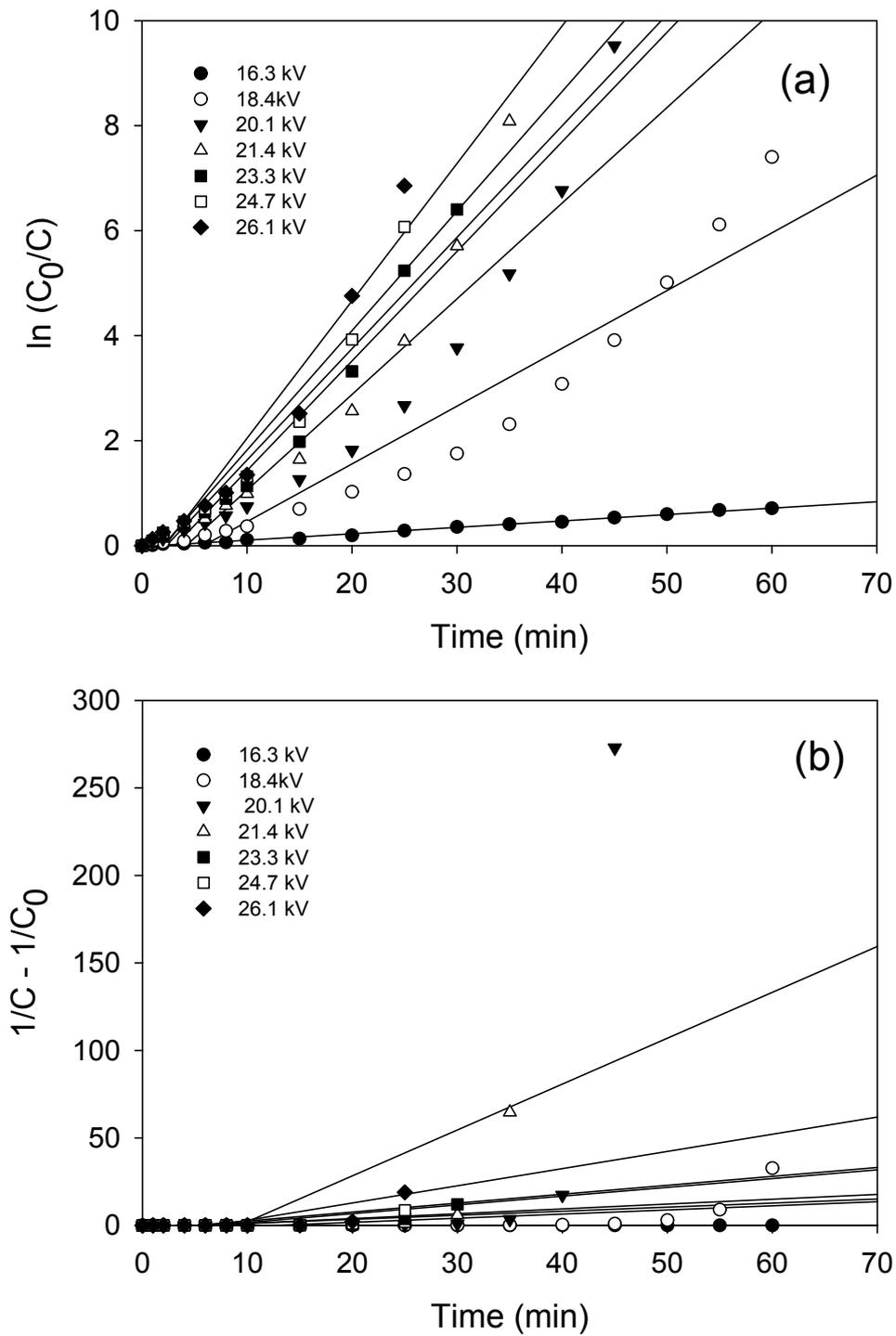


Fig. 12. First order kinetics (a) and second order kinetics (b) for the degradation of STZ at different applied voltages (working gas: dry air, gas flow rate: 0.5 L/min, initial concentration: 50 mg/L).

Table 17. Kinetic parameters for the degradation of STZ at different applied voltages (working gas : dry air, gas flow rate : 0.5 L/min, initial concentration : 50 mg/L)

Applied voltage (kV)	First order		Second order	
	k_1 (1/min)	r^2	k_2 (L/mg · min)	r^2
16.3	0.0122	0.9955	0.0003	0.9813
18.4	0.1100	0.9214	0.2362	0.3585
20.1	0.1821	0.9116	2.6202	0.3078
21.4	0.2087	0.9289	0.9809	0.3982
23.3	0.2121	0.9599	0.2754	0.5855
24.7	0.2275	0.9459	0.2320	0.5262
26.1	0.2616	0.9380	0.5095	0.5255

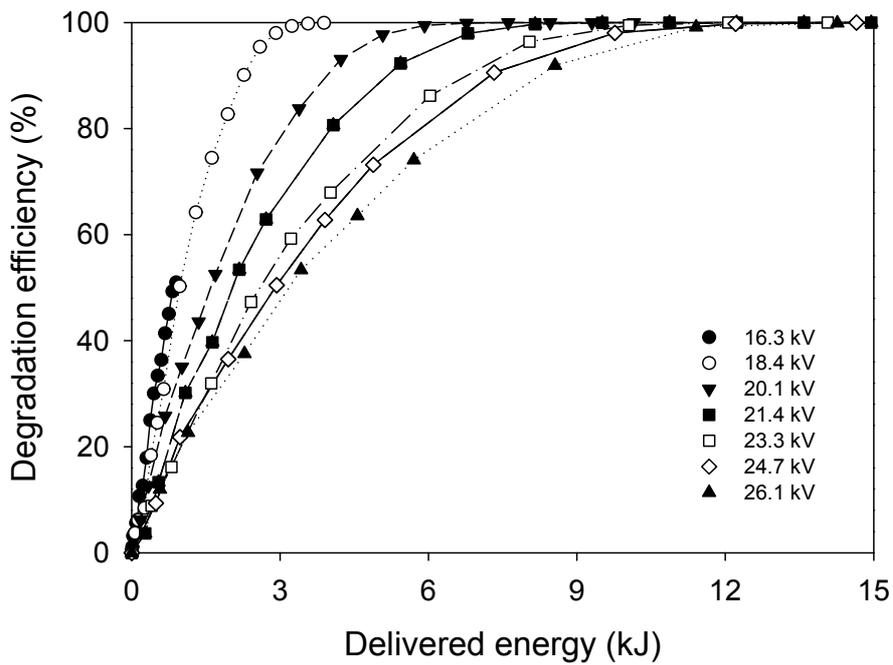


Fig. 13. Degradation efficiency of STZ as a function of delivered energy at different applied voltages (working gas: dry air, gas flow rate: 0.5 L/min, initial concentration: 50 mg/L).

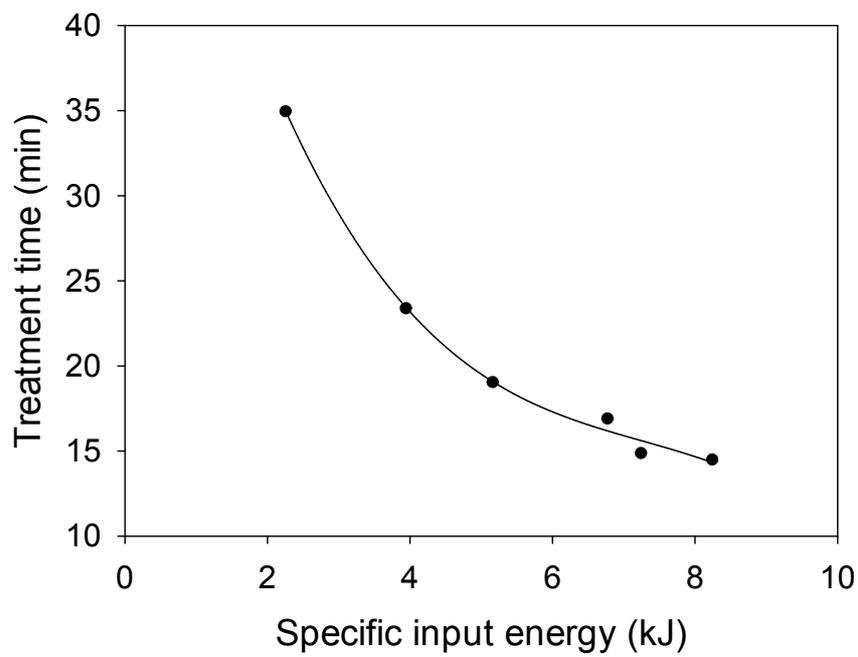


Fig. 14. Relationship between specific input energy and the treatment time required to 90% of STZ (working gas: dry air, gas flow rate: 0.5 L/min, initial concentration: 50 mg/L).

3) 유입가스의 종류에 따른 처리효율

플라즈마 반응기에서 유입가스 종류에 따른 각 항생제별 처리효율을 알아보기 위하여 sulfonamide계의 STZ, SMT, SMZ과 fluoroquinolone계의 ENR, CIP에 대하여 각 항생제의 초기농도(C_0)를 50 mg/L, 인가전압을 20.1 kV로 하고 건조공기 및 순산소의 유량을 0.5 L/min로 일정하게 유지시킨 후 각 항생제별 유입가스의 종류에 따른 처리시간에 대한 농도(C)변화를 Fig. 15에 나타내었다. 또한, 건조공기와 순산소를 사용하였을 때의 분해속도를 식 (40)의 1차 속도식을 적용하여 Fig 16에 도시하였고, 이로 부터 구한 속도상수(k_1)와 결정계수(r^2)를 Table 18에 나타내었다. Fig. 16에서 보여지는 바와 같이, 건조공기를 유입가스로 하였을 때 STZ, SMT, SMZ 및 ENR은 각각 50 min, 40 min, 55 min 및 55 min이 경과한 후 완전히 분해되었으나, CIP는 60 min이 경과한 후에도 미량 잔류하고 있는 것으로 나타났으며, 순산소의 경우는 모든 항생제가 플라즈마 처리 후 30 min 이내에 분해가 완료되었음을 알 수 있었다. Table 18에 나타난 바와 같이 STZ, SMT, SMZ, ENR 및 CIP의 속도상수 k_1 은 건조공기의 경우 각각 0.1821, 0.2399, 0.1307, 0.1459 및 0.1185 /min으로 플라즈마에 의하여 분해가 쉽게 이루어지는 항생제는 SMT > STZ > ENR > SMZ > CIP의 순이었다. 순산소의 경우 속도상수 k_1 은 각각 0.4438, 0.4796, 0.3824, 0.3448 및 0.3259 /min이었으며, 분해가 용이한 항생제는 SMT > STZ > SMZ > ENR > CIP의 순으로 건조공기와 유사한 결과를 나타내었다. 대체적으로 sulfonamide계가 fluoroquinolone계보다 분해가 용이하였으며, 유입가스로는 건조공기보다 순산소를 사용하였을 때 분해속도가 2배 이상 증가하는 것으로 나타났다.

Fig. 17은 반응기에 투입된 에너지에 대한 분해율을 나타낸 것이며, Table 19는 각 항생제가 90% 분해되었을 때의 경과시간, 투입된 총에너지 및 단위질량당 에너지요구량을 계산하여 나타낸 것이다. 각 항생제가 90% 처리되는데 소요되는 시간은 건조공기의 경우 STZ, SMT, SMZ, ENR 및 CIP가 각각 23.4, 18.8, 28.0, 26.5 및 28.9 min이었으며, 순산소의 경우는 각각 8.1, 7.1, 9.3, 8.9 및 10.9 min으로 건조공기에 비하여 약 3배 정도 빠르게 처리되는 것으로 나타났다. 각 항생제가 90% 처리되는데 소모되는 에너지는 건조공기의 경우 STZ, SMT, SMZ, ENR 및 CIP이 각각 4.0, 3.2, 4.7, 4.5 및 4.9 kJ이었으며, 순산소의 경우는 각각 2.0, 1.7, 2.3, 2.2 및

2.7 kJ로 건조공기에 비하여 약 50%의 에너지가 소모되는 것으로 나타났다. 이를 STZ, SMT, SMZ, ENR 및 CIP의 분해에 필요한 단위질량당 에너지요구량으로 계산하면 건조공기는 각각 88, 71, 105, 100 및 109 J/mg, 순산소는 각각 44, 38, 50, 48 및 59 J/mg로 나타나 SMT를 분해하는데 가장 적은 에너지가 소모되며 CIP는 가장 많은 에너지가 소모되는 것으로 나타났다.

Hayashi 등²⁹⁾은 코로나방전을 이용한 유입가스의 종류에 따른 phenol의 분해에 대한 연구에서 분해속도는 Oxygen > Argon > Air순으로 나타났으며, 이는 Oxygen 과 Argon의 경우는 방전에 투입된 에너지가 O°, O₃, OH°와 같은 활성종을 생성하는데 소모되는 반면 Air인 경우는 주로 N₂를 여기시키는데 소모되기 때문이라고 설명하였다. 따라서 유입가스의 차이에 따라 항생제의 분해속도가 달라지는 것은 유입가스의 조성, 인가전압 등의 조건변화에 따라 O°, O₃, OH°와 같은 활성종의 생성특성이 서로 다르게 나타나기 때문인 것으로 사료된다.

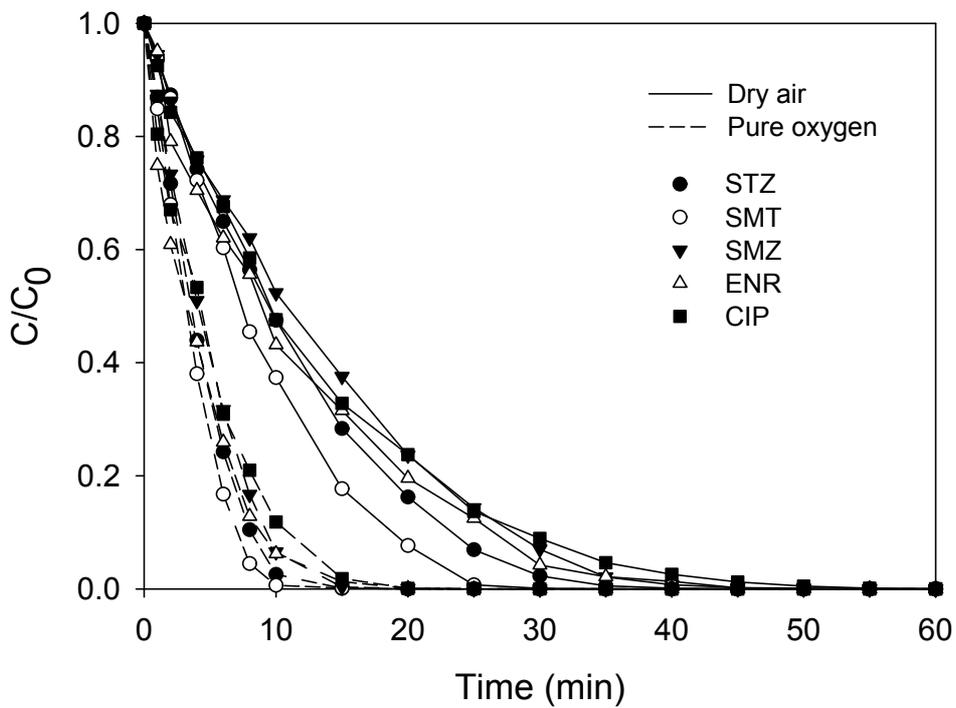


Fig. 15. Effect of the working gas type on the degradation of the antibiotics as a function of time (gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50 mg/L).

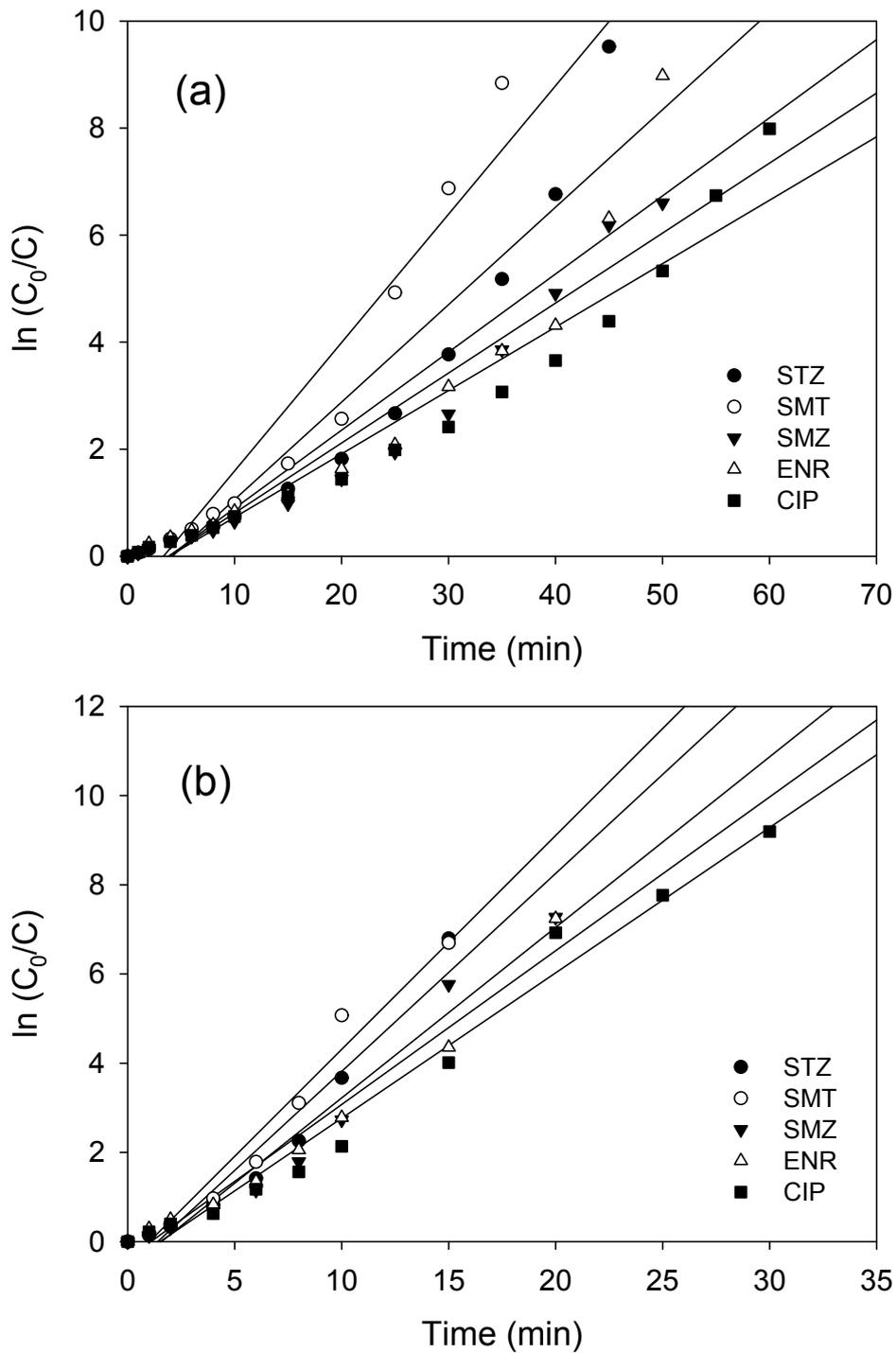


Fig. 16. First order kinetics for the degradation of antibiotics when dry air (a) and pure oxygen (b) were used, respectively (gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50 mg/L).

Table 18. First order kinetic parameters for the degradation of antibiotics at different working gases (flow rate : 0.5 L/min, applied voltage : 20.1 kV, initial concentration : 50 mg/L)

Gas	Antibiotics	k_1 (1/min)	r^2
Dry air	STZ	0.1821	0.9116
	SMT	0.2399	0.9298
	SMZ	0.1307	0.9368
	ENR	0.1459	0.8997
	CIP	0.1185	0.9502
Pure oxygen	STZ	0.4438	0.9460
	SMT	0.4796	0.9654
	SMZ	0.3824	0.9635
	ENR	0.3448	0.9699
	CIP	0.3259	0.9801

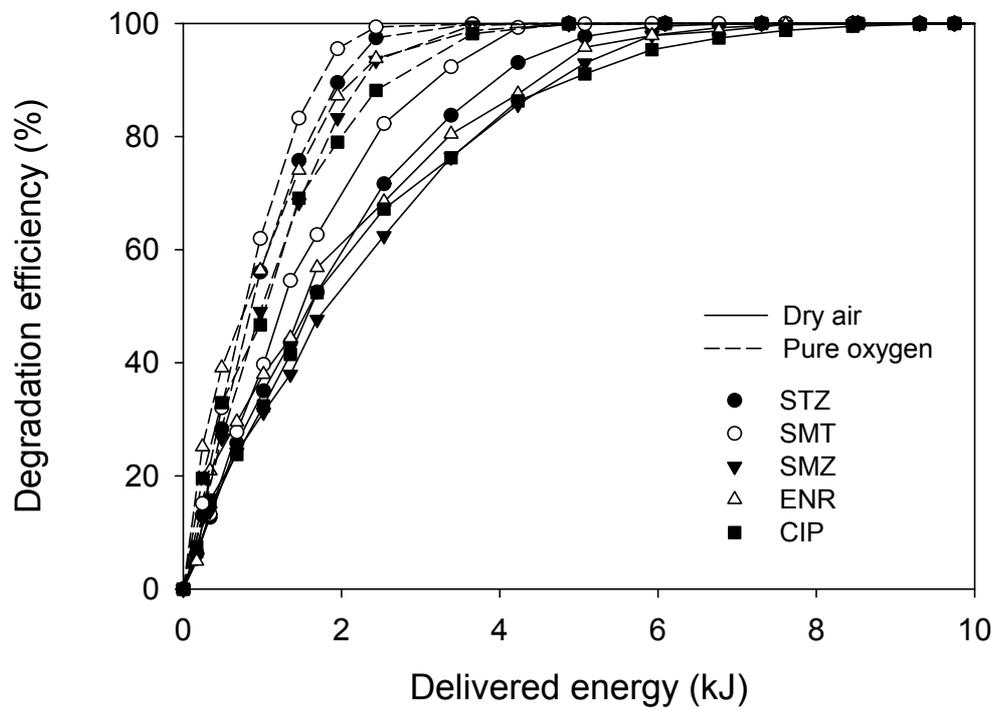


Fig. 17. Degradation efficiency of the antibiotics as a function of delivered energy obtained with different working gases (gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50 mg/L).

Table 19. Treatment time, delivered energy, and energy requirement needed for the degradation of 90% of antibiotics at different working gases (gas flow rate : 0.5 L/min, applied voltage : 20.1 kV, initial concentration : 50 mg/L)

Gas	Type	Antibiotics	Treatment time (min)	Delivered energy (kJ)	Energy requirement (J/mg)
Dry air	Sulfonamides	STZ	23.4	4.0	88
		SMT	18.8	3.2	71
		SMZ	28.0	4.7	105
	Fluoroquinolones	ENR	26.5	4.5	100
		CIP	28.9	4.9	109
		STZ	8.1	2.0	44
Pure oxygen	Sulfonamides	SMT	7.1	1.7	38
		SMZ	9.3	2.3	50
		ENR	8.9	2.2	48
	Fluoroquinolones	CIP	10.9	2.7	59

4) 초기농도 변화에 따른 처리효율

각종 사업장의 방류수 중에는 다양한 농도의 오염물질이 존재할 수 있기 때문에 폐수처리에 있어서 폐수중의 농도는 중요한 변수가 되므로²⁷⁾ 각 항생제별 초기농도의 변화에 따른 분해효율을 알아볼 필요성이 있다.

초기농도의 변화에 따른 분해효율을 살펴보기 위하여, 건조공기의 유량을 0.5 L/min, 인가전압을 20.1 kV로 일정하게 유지시킨 후, 각 항생제의 초기농도(C_0)를 5, 10, 25 및 50 mg/L으로 하여 각 항생제별 초기농도변화에 따른 처리시간에 대한 농도(C)변화를 Fig. 18에 나타내었다. Fig. 19는 각 항생제의 초기농도의 변화에 따른 분해속도를 식 (40)의 1차 속도식을 적용하여 도시한 결과이며, 이로부터 구한 속도상수(k_1)와 결정계수(r^2)를 Table 20에 나타내었다. Fig. 19에서 알 수 있는 바와 같이, 각 항생제는 초기농도가 낮을수록 빠르게 처리되었으며, 초기농도가 5 ~ 50 mg/L의 범위에서 STZ, SMT, SMZ, ENR 및 CIP의 속도상수 k_1 은 각각 1.0204 ~ 0.1821, 1.1923 ~ 0.2399, 1.0899 ~ 0.1307, 0.7352 ~ 0.1459 및 0.9597 ~ 0.1185 /min으로 나타났다. 모든 항생제의 경우 초기농도가 낮을수록 속도상수는 증가하였으며, 초기농도가 50 mg/L보다 5 mg/L일 때 속도상수는 5.0 ~ 8.3 배 증가하였으며, 이러한 결과는 Ghezzer 등²⁷⁾, Gao 등²⁸⁾, Hayashi 등³⁰⁾ 및 Magureanu 등³³⁾의 연구에서 농도가 감소할수록 속도상수가 증가하였다는 결과와 일치하였다. 이는 인가전압 및 유입가스의 유량이 일정할 때 생성되는 반응 활성종의 양도 일정하게 되는데, 용액 중에서 반응물의 농도가 높다는 것은 플라즈마 반응기에서 생성되는 각종 라디칼과 반응할 수 있는 분자의 수가 많다는 것을 의미하고, 반응이 시작되면 항생제 용액 중에는 원래의 물질과 분해산물이 동시에 존재하게 되며 분해산물의 양 또한 낮은 초기농도의 경우에 비하여 많이 존재하게 되므로, 반응 활성종이 원래의 물질과 분해산물 사이에서 반응이 경쟁적으로 이루어지게 되므로 초기농도가 높아질수록 상대적으로 속도상수는 감소하게 된다.²⁷⁾

Fig. 20은 반응기에 투입된 에너지에 대한 분해율을 나타낸 것이며, Table 21은 각 항생제의 초기농도에 대하여 90%가 처리되는 데 소모된 시간, 투입된 총에너지 및 단위질량당 에너지요구량을 나타낸 것이다. 초기농도가 5 ~ 50 mg/L일 때 각 초기농도의 90%가 분해되는 데 소요되는 시간은 STZ, SMT, SMZ, ENR 및 CIP가

각각 4.2 ~ 23.4, 3.8 ~ 18.8, 4.0 ~ 28.0, 4.5 ~ 26.5 및 3.6 ~ 28.9 min이었다. 초기 농도의 90%가 분해되는 데 투입된 에너지는 STZ, SMT, SMZ, ENR 및 CIP가 각각 0.7 ~ 4.0, 0.6 ~ 3.2, 0.7 ~ 4.7, 0.8 ~ 4.5 및 0.6 ~ 4.9 kJ이었으며, 단위질량당 에너지요구량은 각각 160 ~ 88, 143 ~ 71, 150 ~ 105, 169 ~ 100, 및 137 ~ 109 J/mg이었다. 이는 농도가 낮을 경우에는 항생제를 분해하는데 짧은 시간이 소요되지만 단위질량당 높은 에너지가 필요하며, 농도가 높을수록 긴 시간이 소요되지만 단위 질량당 낮은 에너지가 요구된다는 것을 의미하며, STZ, SMT, SMZ, ENR 및 CIP의 초기농도가 50 mg/L에 비하여 5 mg/L인 경우 90% 분해시키는 데에는 각각 1.82, 2.01, 1.43, 1.69 및 1.26배의 에너지가 필요한 것으로 나타났다.

유입가스의 종류에 따른 항생제 처리효율의 결과에서 가장 분해가 어려운 것으로 나타난 CIP의 경우 25 mg/L이하의 농도에서는 다른 항생제와 유사하거나 오히려 낮은 에너지 요구량을 보이고 있으며, 또한 농도의 변화에 따른 에너지요구량의 변화가 가장 적은 것으로 나타났다. 이는 농도가 낮을 경우(25 mg/L이하) 플라즈마에 의한 분해가 용이하게 일어나나 고농도인 경우 생성되는 중간 분해산물의 경쟁적 방해 작용으로 인해 이의 분해를 어렵게 하기 때문인 것으로 판단된다.

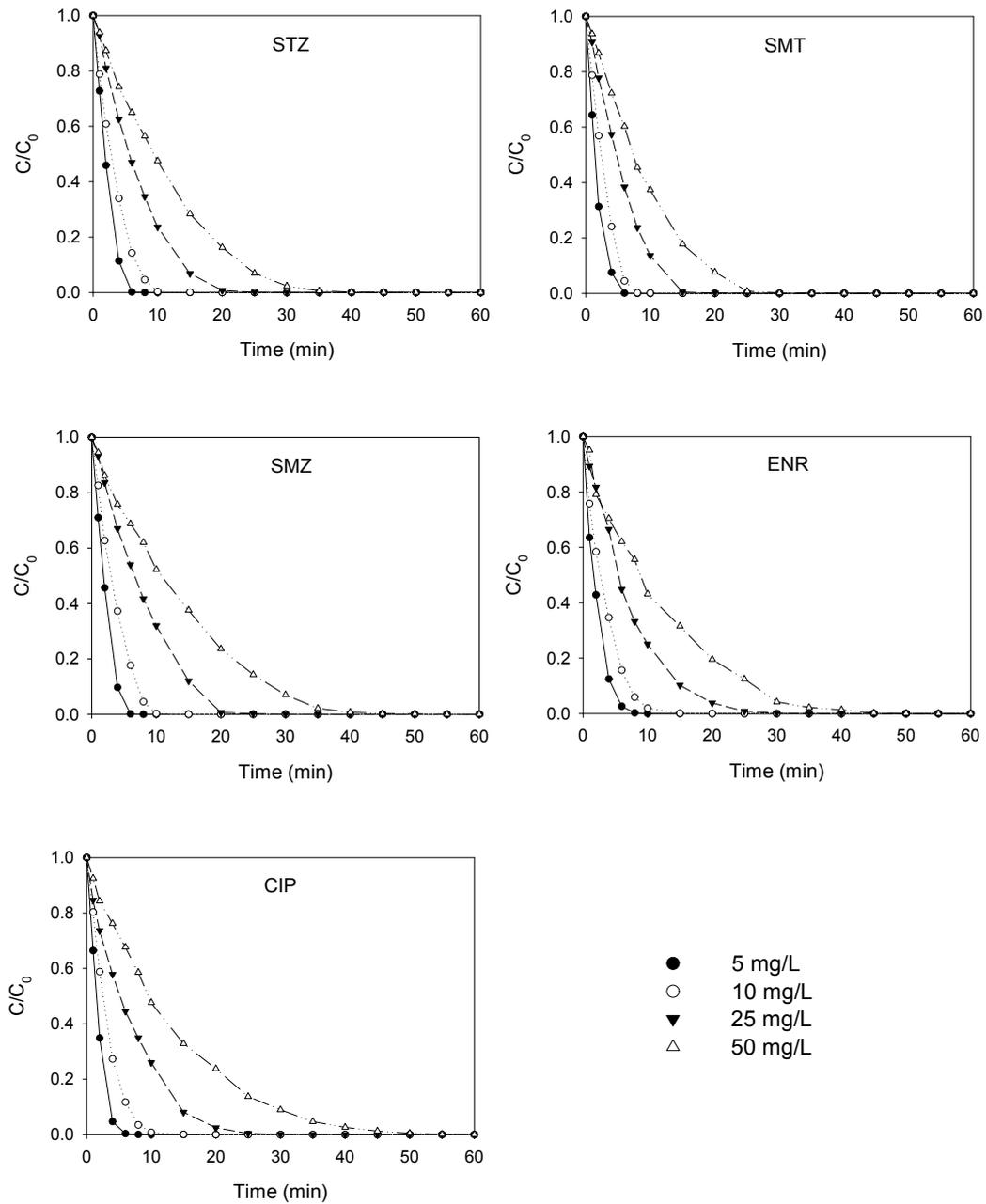


Fig. 18. Effect of the initial concentration on the degradation of the antibiotics (working gas: dry air, gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV).

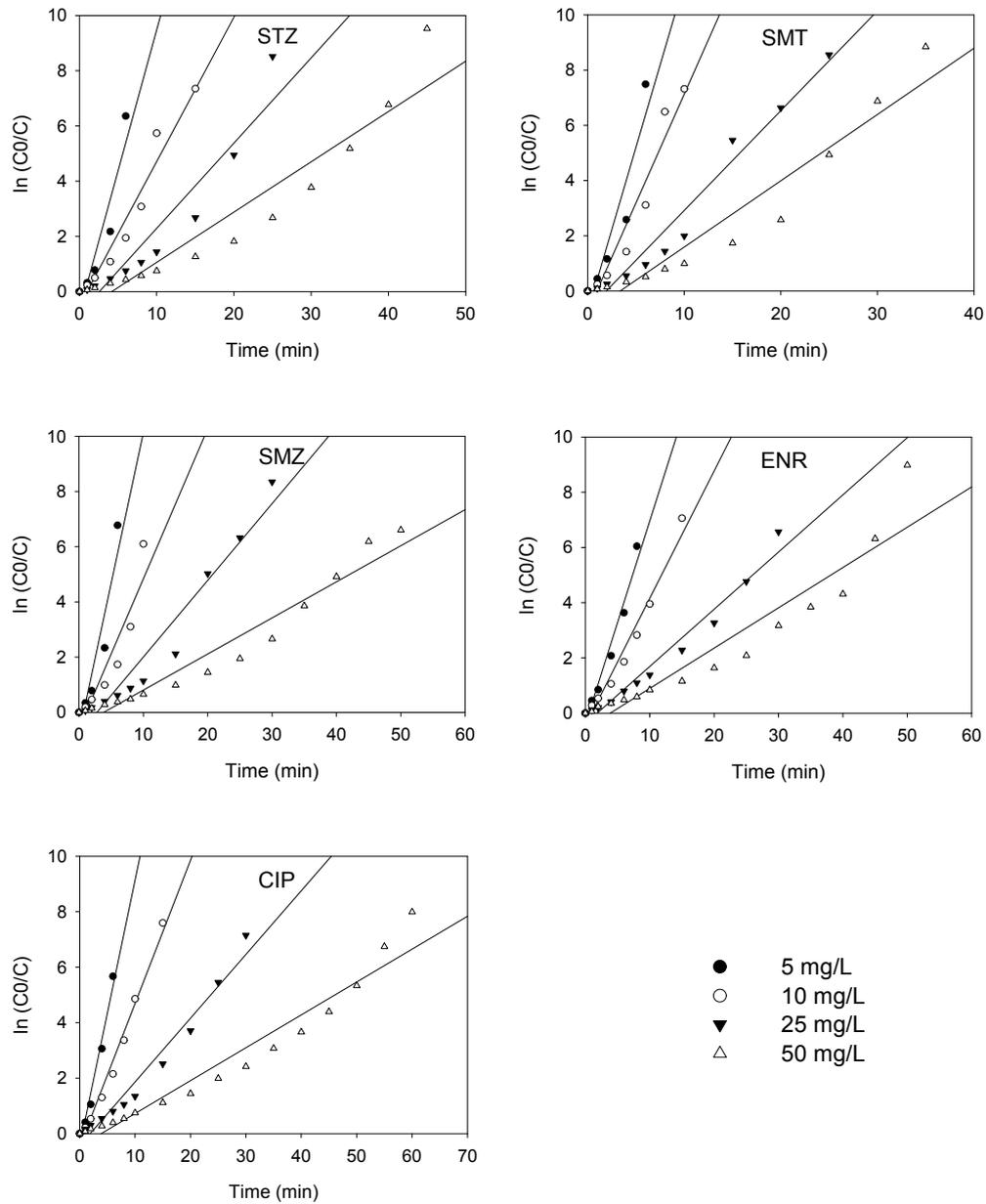


Fig. 19. First order kinetics for the degradation of antibiotics at different initial concentrations (working gas: dry air, gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV).

Table 20. First order kinetic parameters for the degradation of antibiotics at different initial concentrations (working gas : dry air, gas flow rate : 0.5 L/min, applied voltage : 20.1 kV)

Type	Antibiotics	Initial concentration (mg/L)	k_1 (1/min)	r^2
Sulfonamides	STZ	5	1.0204	0.8853
		10	0.5227	0.9535
		25	0.3087	0.9060
		50	0.1821	0.9116
	SMT	5	1.1923	0.8914
		10	0.7888	0.9406
		25	0.3614	0.9650
		50	0.2399	0.9298
	SMZ	5	1.0899	0.8853
		10	0.5446	0.8719
		25	0.2778	0.9462
		50	0.1307	0.9499
Fluoroquinolones	ENR	5	0.7352	0.9664
		10	0.4613	0.9707
		25	0.2072	0.9702
		50	0.1459	0.8997
	CIP	5	0.9597	0.9717
		10	0.5160	0.9840
		25	0.2297	0.9688
		50	0.1185	0.9502

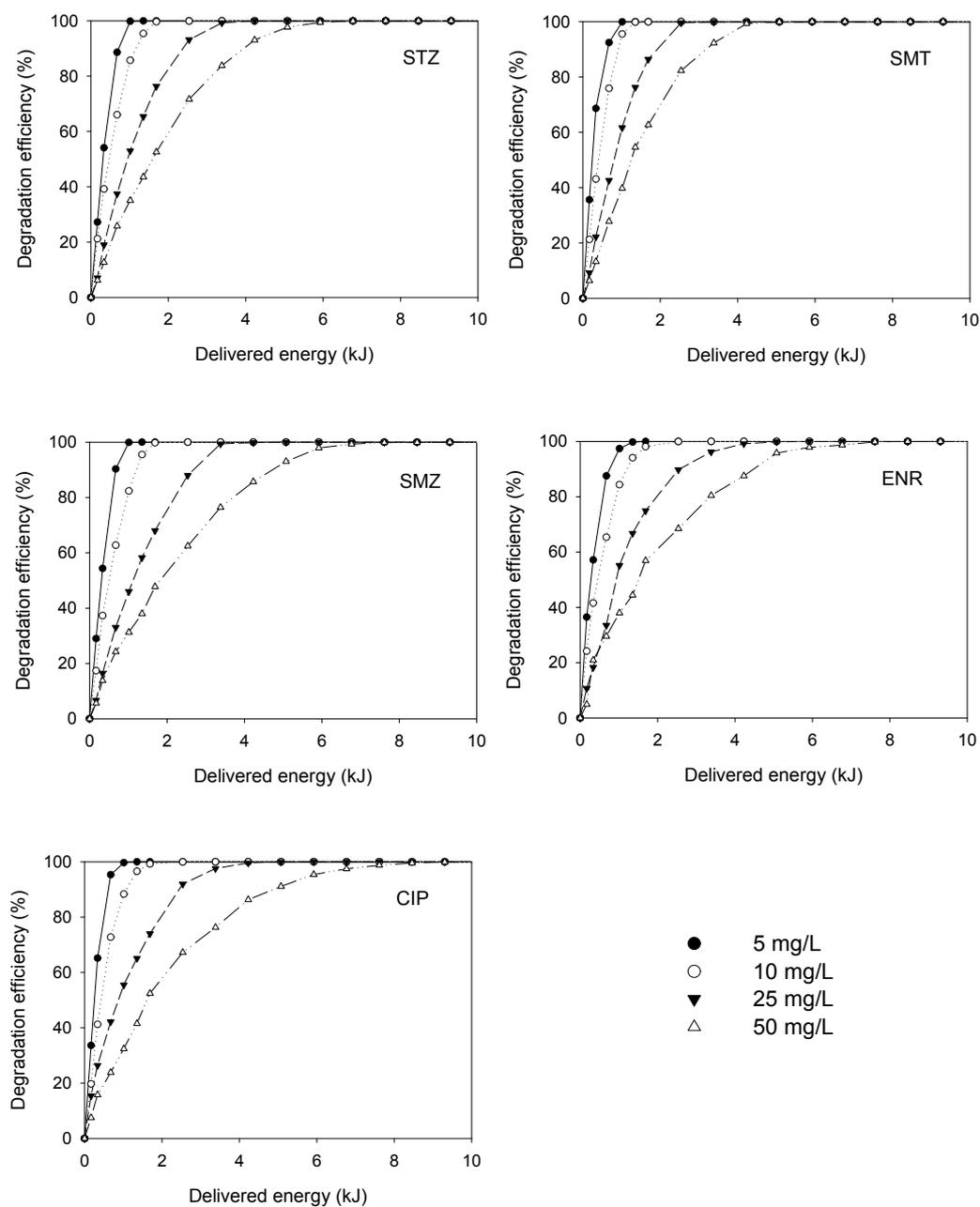


Fig. 20. Degradation efficiency of antibiotics as a function of delivered energy at different initial concentrations (working gas: dry air, gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV).

Table 21. Treatment time, delivered energy and energy requirement needed for the degradation of 90% of the antibiotics at different initial concentrations (working gas: dry air, gas flow rate : 0.5 L/min, applied voltage : 20.1 kV)

Type	Antibiotics	Initial concentration (mg/L)	Treatment time (min)	Delivered energy (kJ)	Energy requirement (J/mg)
Sulfonamides	STZ	5	4.2	0.7	160
		10	6.9	1.2	129
		25	14.1	2.4	106
		50	23.4	4.0	88
	SMT	5	3.8	0.6	143
		10	5.4	0.9	102
		25	11.4	1.9	85
		50	18.8	3.2	71
	SMZ	5	4.0	0.7	150
		10	7.2	1.2	135
		25	15.9	2.7	119
		50	28.0	4.7	105
Fluoroquinolones	ENR	5	4.5	0.8	169
		10	7.2	1.2	135
		25	15.2	2.6	114
		50	26.5	4.5	100
	CIP	5	3.6	0.6	137
		10	6.4	1.1	120
		25	14.5	2.4	109
		50	28.9	4.9	109

3. 항생제의 분해특성

1) 분광학적 특성

물질에 전자파를 통과시킬 때 흡수가 일어나며, 가시광선(380 ~ 800nm)과 자외선(200 ~ 380nm)의 흡수는 전자의 여기에 의하여 생기므로 여기되기 쉬운 전자(π 전자 또는 n전자)를 가진 물질에서 일어나므로 2중결합이 없는 물질들은 UV 흡수가 없으나 2중 결합이 많은 물질은 여러 개의 흡수피크가 나타나므로 구조결정에 큰 도움이 된다.¹⁰⁰⁾

플라즈마에 의한 항생제 처리 후 분해의 결과를 확인하기 위하여 각 항생제별로 50 mg/L의 농도로 조제한 용액에 건조공기의 유량 0.5 L/min, 인가전압을 20.1 kV로 일정하게 유지하여 200 ~ 400 nm 범위의 파장에서 0 ~ 60 min의 처리시간에 따른 UV 스펙트럼을 측정하여 그 결과를 Fig. 21에 나타내었다.

그림에서 보여지는 바와 같이, 각 항생제별 λ_{max} 는 STZ은 256과 280 nm, SMT는 241과 260 nm, SMZ은 268 nm, ENR은 270과 322 nm 그리고 CIP는 275와 322 nm에서 나타났다.

Sulfanilamide의 유도체들은 260 nm부근에서 강한 흡수띠를 가지고 있으며, STZ의 스펙트럼에서 나타나는 두 개의 흡수띠 중 257 ~ 259 nm는 sulfanilamide, 280 ~ 283 nm는 thiazole에 의하여 형성되는 것이며, SMT에서 나타나는 흡수띠 중 241 nm는 pyrimidine ring에 의하여 기인된 것이다.¹⁰¹⁾

CIP는 n - p* (HOMO - LUMO) 전자전이에 의하여 322 nm에서 흡수띠를 형성하며, 두 번째의 흡수띠는 275 nm에서 고리(ring)의 흡수에 의한 것이고,¹⁰²⁾ ENR 또한 CIP와 유사한 270 ± 1 과 314 ± 1 nm에서 흡수띠를 형성한다.¹⁰³⁾

플라즈마 처리에 의하여 분해가 진행됨에 따라 각 항생제의 흡수피크는 점차 낮아지는 형태를 나타내었는데, STZ은 256 nm보다 280 nm의 흡수피크가 더 빠르게 감소하는 경향으로 보아 STZ의 분자구조상 sulfanilamide부위보다 thiazole부위의 분해가 빠르게 진행되는 것으로 추정된다. 또한, SMT은 241 nm보다는 260 nm의 흡수피크가 더 빠르게 낮아지는 경향을 나타냄으로써 pyrimidine부위보다 sulfanilamide

부위의 분해가 더 빠르게 진행되는 것으로 추정된다. ENR과 CIP는 322 nm의 흡수 피크가 빠르게 감소하였으며, 이에 반해 270 nm부근의 흡수대는 느리게 감소하는 경향을 나타내었다.

플라즈마 처리에 의한 모든 항생제에 대하여 처리시간에 따른 스펙트럼의 변화 추이를 살펴본 결과, 모든 항생제의 최대흡수피크는 처리시간이 경과함에 따라 감소하는 것으로 나타났다. 이처럼 처리시간에 따라 각 항생제의 특징적인 흡수피크가 사라지는 것은 플라즈마 처리에 의하여 본래의 분자구조가 파괴되어 UV흡수가 일어나지 않는 2중 결합이 없는¹⁰⁰⁾ 다른 물질로 전환되었기 때문인 것으로 사료된다.

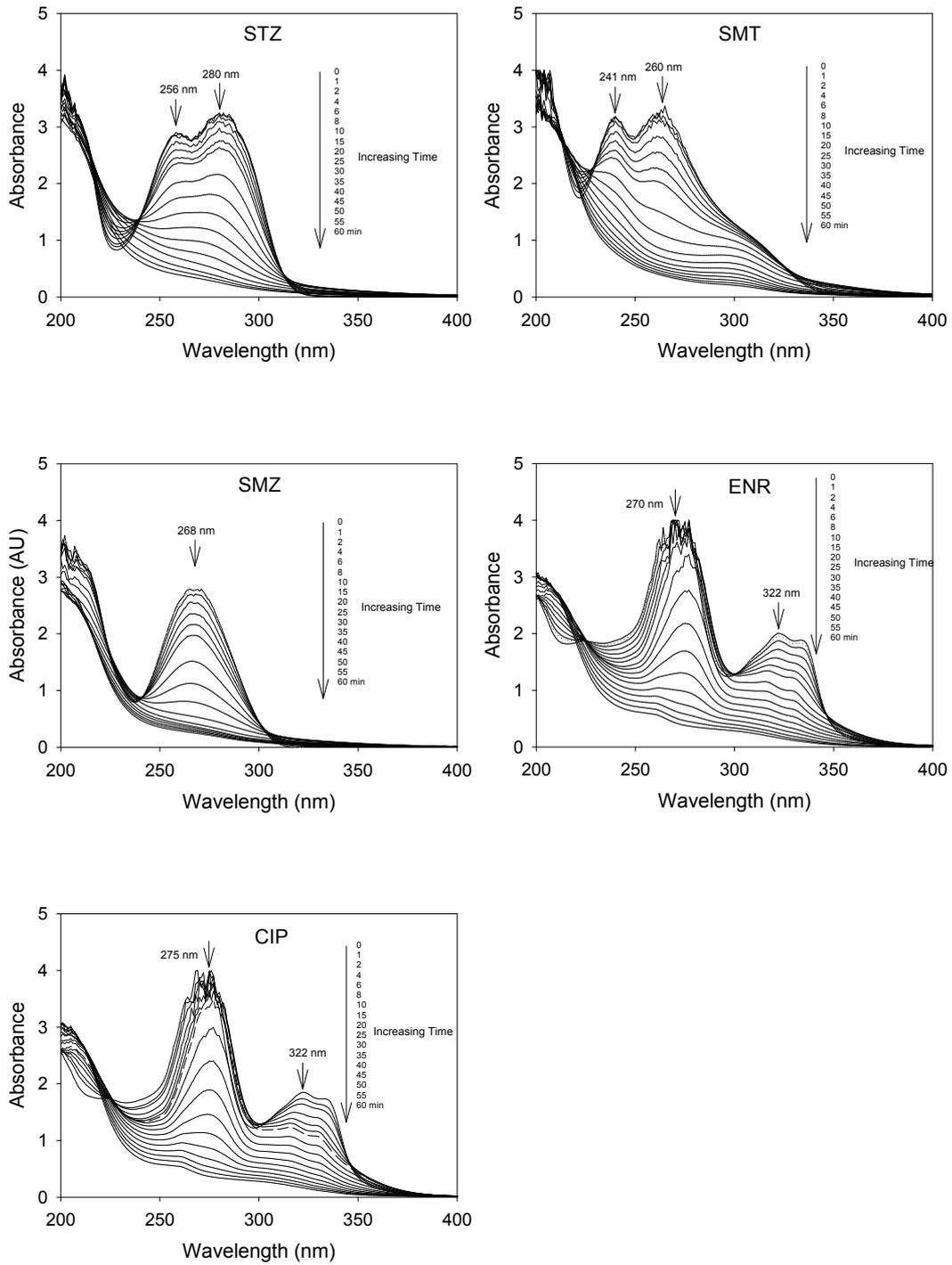
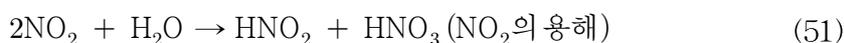
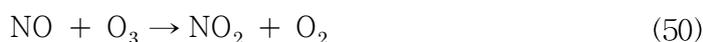


Fig. 21. Variations of absorption spectra with the progress of the degradation of antibiotics (working gas: dry air, gas flow rate : 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50 mg/L).

2) pH의 변화

플라즈마 처리에 의한 항생제 용액의 pH변화를 알아보기 위하여 각 항생제별로 50 mg/L의 용액을 대상으로 하여 유입가스로는 건조공기와 순산소, 유량은 0.5 L/min, 인가전압은 20.1 kV를 반응기에 인가하여 처리한 후 경과시간에 따른 pH를 측정하였으며, 용액 중의 pH변화는 유입가스에 의한 영향을 받을 수 있으므로 항생제가 함유되지 않은 3차 증류수인 공시료(blank solution)에 대하여도 같은 조건 하에서 pH를 측정하여 그 결과를 Fig. 22와 Table 22에 나타내었다. Fig. 22에 보여 지는 바와 같이, 순산소를 유입가스로 사용하였을 때 공시료에 대한 pH변화는 거의 일어나지 않았으나, 건조공기의 경우 초기 pH는 5.99로 플라즈마 처리 초기에는 변화가 없었으나 10 min이 경과한 후부터 서서히 감소하면서 60 min이 경과한 후에는 4.46으로 낮아지는 경향을 나타내었다. 이는 유입가스로 사용된 건조공기 중의 질소가 플라즈마 반응을 거치면서 식 (45) ~ (50)에 의하여 생성된 NO₂가 수중에서 용해되어 식 (52)과 식 (53)과 같이 해리되어 양성자(H⁺)농도를 증가시키기 때문이다.



건조공기와 순산소에 대하여 60 min의 플라즈마 처리 후 STZ, SMT, SMZ, ENR 및 CIP 용액의 pH는 각각 1.8과 2.0, 1.7과 2.2, 1.5와 1.6, 3.0과 3.1 및 3.2와

3.4가 낮아졌다. 모든 항생제의 분해과정 중에서 pH의 변화는 플라즈마 초기에는 급격히 감소하였으나, 처리시간이 경과함에 따라 점차 완만하게 감소하였으며, 건조 공기보다 순산소를 사용하였을 때 큰 폭으로 감소하는 경향을 나타내었다(Table 3 참조).

항생제의 분해과정에 따른 pH의 감소는 플라즈마 처리에 의한 화학 반응들에 의한 결과로 해석할 수 있다. 즉 플라즈마에서 생성된 각종 활성종에 의하여 분해된 항생제는 무기질화의 과정을 통하여 유기산 및 SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- 등과 같은 산성이온들을 생성되기 때문이며,^{21,25)} 유기산들은 산 해리상수(acid dissociation constants)가 크므로 수용액의 pH를 감소시키는 데 큰 역할을 하게 된다.¹⁰⁴⁾

순산소를 사용하였을 때 건조공기에 비하여 항생제 용액 중의 pH를 더 감소시키는 이유는 항생제와 반응할 수 있는 활성종이 더 많이 생성되기 때문에 건조공기에 비하여 무기질화 과정이 빠르게 진행되어 유기산, SO_4^{2-} 및 NO_3^- 등과 같은 산성이온들이 더 많이 생성되었기 때문인 것으로 추정할 수 있다.

Sano 등²²⁾은 코로나방전을 이용한 유기물의 분해에 관한 연구에서 유입가스의 질소성분 때문에 pH가 감소함에 따라 유기물의 분해속도는 떨어졌으며, 따라서 pH를 감소시키는 HNO_3 의 생성을 억제하려면 N_2 대신 CO_2 를 유입가스에 포함시켜 HNO_3 보다 용해성이 적은 H_2CO_3 를 생성시킴으로써 pH의 감소를 억제할 수 있다고 보고하였다.

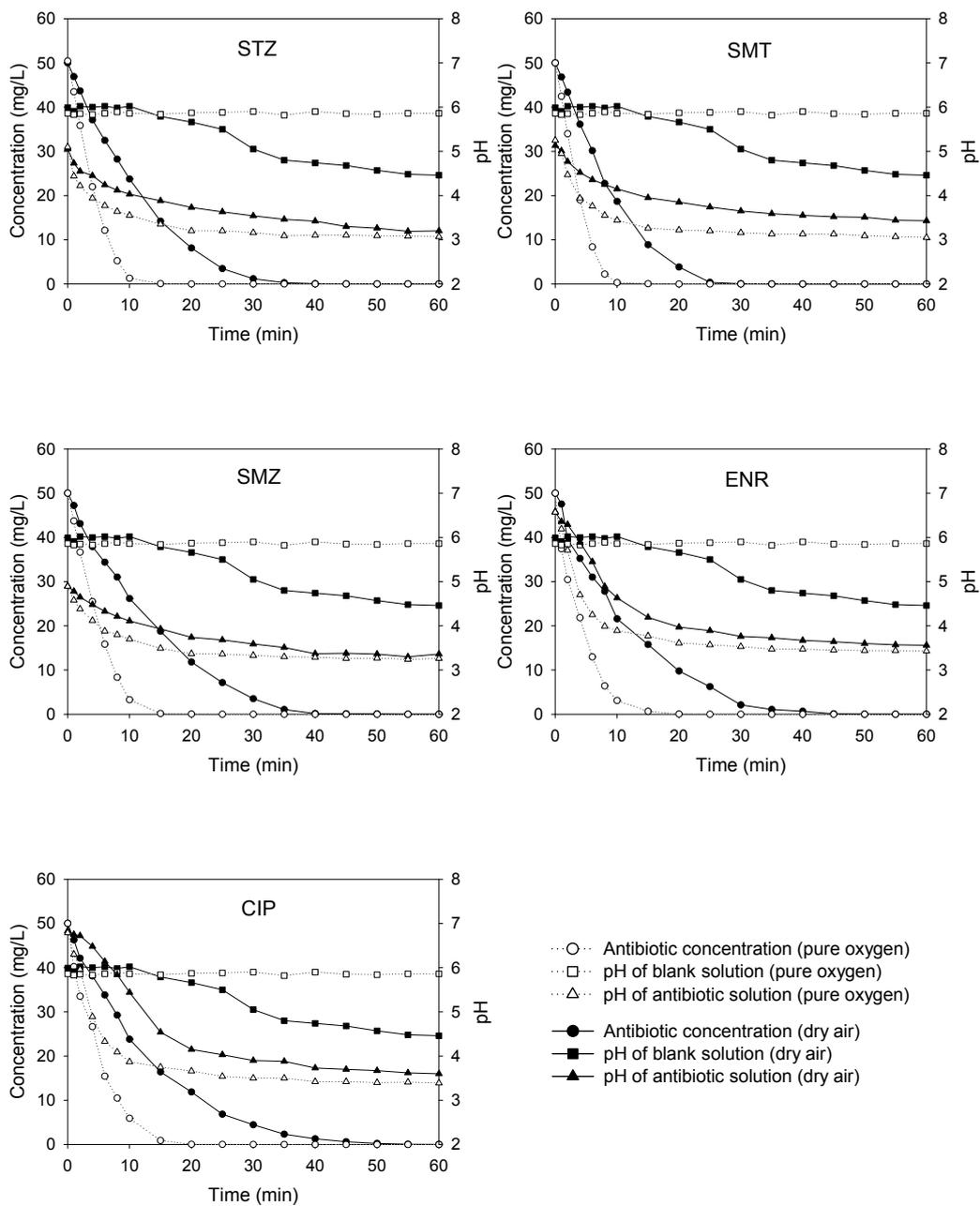


Fig. 22. Changes of antibiotic concentration and solution pH with each of their degradation (working gas: dry air, gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50 mg/L).

Table 22. Change of pH of antibiotic solutions with their degradation (BK : Blank Solution, A : dry air, O : pure oxygen)

Time (min)	BK		STZ		SMT		SMZ		ENR		CIP	
	A	O	A	O	A	O	A	O	A	O	A	O
0	5.99	5.86	5.06	5.10	5.13	5.25	4.90	4.89	6.58	6.57	6.83	6.79
1	5.91	5.83	4.73	4.44	5.01	4.95	4.78	4.58	6.36	6.19	6.75	6.30
2	6.02	5.85	4.55	4.22	4.77	4.47	4.65	4.38	6.29	5.71	6.72	5.96
4	6.00	5.83	4.45	3.94	4.52	3.94	4.48	4.12	5.89	4.70	6.48	4.89
6	6.02	5.86	4.24	3.77	4.36	3.76	4.33	3.88	5.45	4.25	6.14	4.33
8	5.98	5.89	4.12	3.64	4.25	3.55	4.21	3.80	4.89	3.99	5.84	4.09
10	6.02	5.86	4.03	3.55	4.15	3.44	4.11	3.70	4.63	3.89	5.44	3.87
15	5.79	5.84	3.88	3.35	3.95	3.26	3.93	3.49	4.19	3.77	4.54	3.75
20	5.66	5.87	3.73	3.20	3.85	3.22	3.74	3.37	3.97	3.61	4.15	3.66
25	5.50	5.88	3.63	3.20	3.74	3.20	3.68	3.36	3.89	3.57	4.03	3.54
30	5.05	5.90	3.54	3.16	3.65	3.16	3.59	3.33	3.76	3.53	3.90	3.50
35	4.80	5.82	3.46	3.09	3.59	3.13	3.51	3.30	3.73	3.47	3.88	3.50
40	4.74	5.90	3.42	3.10	3.55	3.13	3.37	3.29	3.67	3.47	3.73	3.42
45	4.68	5.85	3.30	3.10	3.52	3.13	3.38	3.26	3.64	3.45	3.70	3.42
50	4.57	5.84	3.26	3.09	3.51	3.09	3.36	3.27	3.6	3.44	3.67	3.40
55	4.48	5.86	3.19	3.08	3.44	3.07	3.30	3.24	3.57	3.44	3.62	3.41
60	4.46	5.86	3.20	3.07	3.43	3.05	3.36	3.26	3.56	3.43	3.60	3.39

3) 전기전도도의 변화

전기전도도(electric conductivity)는 용액이 전류를 운반할 수 있는 정도를 말하며, 용액중의 이온세기를 신속하게 평가할 수 있는 항목으로서 전기저항의 역수이다. 전기전도도는 물속에 들어있는 음이온과 양이온의 총량과 관계가 있고, 관련된 성분은 F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} 등으로 전기전도도를 측정함으로써 분해과정에서 생성된 무기질화의 정도를 간접적으로 판단할 수 있다.

플라즈마 처리에 의한 항생제 용액의 전기전도도의 변화를 알아보기 위하여, 50 mg/L의 각 항생제 용액과 항생제 성분이 포함되지 않은 공시료를 대상으로 하여 건조공기의 유량은 0.5 L/min, 인가전압은 20.1 kV로 일정하게 유지시킨 후 처리시간에 따른 전기전도도의 변화를 측정하여 Fig. 23에 나타내었다. Fig. 23에 보여지는 바와 같이, 공시료에 대하여 순산소의 경우 60 min의 플라즈마 처리 후에도 전기전도도는 아무런 변화가 없었으나, 건조공기의 경우에는 처리시간에 따라 직선적인 형태로 증가하였으며 처리 전에 비하여 32 $\mu S/cm$ 증가하였다. 이는 유입가스로 사용된 건조 공기 중의 질소가 플라즈마에 의하여 생성된 NO_2 가 수중에서 용해되어 NO_2^- 와 NO_3^- 와 같은 이온성물질로 전환되었기 때문인 것으로 사료된다.

항생제 용액에 대한 전기전도도의 변화는 건조공기의 경우 항생제의 분해가 진행됨에 따라 거의 직선적인 형태를 보이며 증가하였으며, 순산소인 경우에는 항생제의 분해가 완료된 후 약 10분이 경과할 때까지는 급격히 증가하다가 그 이후에는 점차 완만하게 증가하는 경향을 나타내었다. 플라즈마 처리 60 min 후 STZ, SMT, SMZ, ENR 및 CIP 용액의 전기전도도는 건조공기와 순산소의 경우 각각 294와 348 $\mu S/cm$, 161과 163 $\mu S/cm$, 202와 246 $\mu S/cm$, 119와 127 $\mu S/cm$ 및 110과 156 $\mu S/cm$ 으로 건조 공기보다 순산소를 사용하였을 때 더 크게 증가하였는데, 이는 건조공기에 비해 순산소의 경우 보다 많이 생성되는 활성종으로 인하여 본래의 항생제와 분해산물의 분해 속도가 높아져 무기질화가 빠르게 진행되기 때문인 것으로 판단된다.

각 항생제별 60 min의 처리 후 전기전도도의 증가는 $STZ > SMZ > SMT > CIP > ENR$ 의 순으로 나타났으며, sulfonamide계가 fluoroquinolone계의 항생제보다 더 크게 증가하는 것으로 보아 fluoroquinolone계의 ENR과 CIP는 플라즈마 처리에 의한 분해과정 중에서 난분해성물질이 생성되어 무기질화가 어려운 것으로 사료된다.

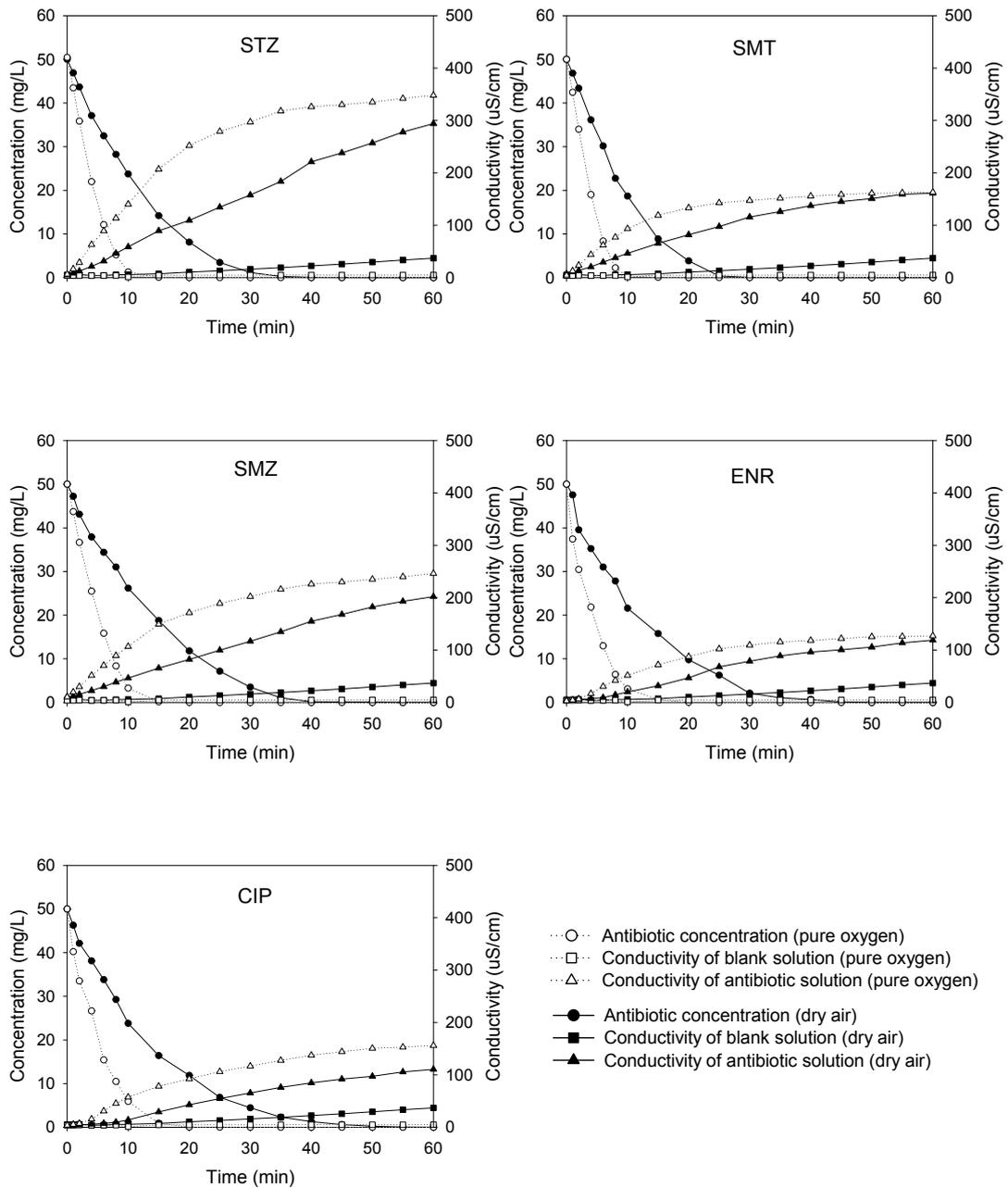


Fig. 23. Changes of antibiotic concentration and solution conductivity with each of their degradation (working gas: dry air, gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50 mg/L).

4) TOC 변화

플라즈마 처리에 의한 각 항생제의 무기질화를 평가하기 위하여, 유입가스로는 건조공기와 순산소를 사용하여 가스의 유량은 0.5 L/min, 인가전압은 20.1 kV로 일정하게 유지시킨 후 처리시간에 따른 TOC 제거율을 Fig. 24에 나타내었으며, 이 때 항생제 용액 중의 각 항생제의 초기농도는 50 mg/L로, STZ, SMT, SMZ, ENR 및 CIP의 이론적인 TOC 농도는 각각 21.2, 25.9, 23.7, 31.7 및 30.8 mg/L이다. Fig. 24에 보여지는 바와 같이, TOC 제거율은 건조공기의 경우 처리시간이 증가함에 따라 직선적으로 증가하였으며, 순산소의 경우에는 처리시간이 약 40 min이 경과할 때까지는 급격히 증가하였으나 그 이후에는 완만하게 증가하는 경향을 나타내었다. 건조공기의 경우, 60 min의 처리 후 STZ, SMT, SMZ, ENR 및 CIP의 TOC 제거율은 각각 10.9, 16.3, 12.1, 22.0 및 19.8%로 각 항생제의 분해에 의한 무기질화정도는 매우 낮은 것으로 나타났고, 순산소의 경우에는 각각 34.7, 24.2, 24.3, 38.2 및 50.2%로 건조공기에 비하여 다소 높은 결과를 보였으며, 대체적으로 sulfonamide계보다는 fluoroquinolone계 항생제가 TOC 제거율은 약간 높은 것으로 나타났다.

Gonçalves 등¹⁰⁵⁾은 탄소재료를 촉매로 사용한 SMZ의 오존산화에 관한 연구에서 오존산화와 촉매 오존산화를 비교한 결과 SMZ의 분해에는 영향을 미치지 않지만, TOC제거율에 있어서는 촉매 오존산화가 오존산화보다 효과적이며, MWCNTs (multi-walled carbon nanotubes)를 촉매제로 사용하였을 때는 35%에 그쳤지만 활성탄을 사용하였을 때에는 약 45%에 이른다고 보고하였다. Pérez-Moya 등¹⁰⁶⁾은 photo-fenton을 이용한 SMT(C_0 : 50 mg/L)의 분해에 관한 연구에서 SMT는 5 min만에 분해가 완료되었지만, TOC 제거율은 60 min의 반응시간에도 불구하고 55 %에 불과하며, fenton 시약, UV 등 여러 가지 변수의 변화에 따라 달라진다고 보고하였다. 본 연구에서도 유입가스의 종류에 따라 TOC 제거율은 달라졌으며, 각 항생제는 60 min의 처리시간 내에서 모두 분해되었으나 TOC 제거율이 50 %미만에 불과한 것은 각종 분해산물과 완전한 무기질화가 일어나기 전의 마지막 단계에서 생성되는 acetic acid, formic acid 및 oxalic acid 등과 같은 저분자량의 유기산때문인¹⁸⁾ 것으로 사료된다. 또한 상기 연구에서 fluoroquinolone계 항생제인 ENR과 CIP는 분해속도가 낮은 것으로 나타났으나 TOC 결과에서 높은 제거율을 보이는 것으로

보아 원래의 화합물 및 초기의 분해산물은 플라즈마에 의한 분해를 어렵게 하나 계속적인 반응에서는 무기질화 반응을 빠르게 진행하는 것으로 사료된다. 그러나 sulfonamide계는 원래의 화합물에 대해서는 분해를 빠르게 하나 생성되는 중간분해산물의 무기질화 반응은 fluoroquinolone계보다는 느리게 진행되는 것으로 판단된다.

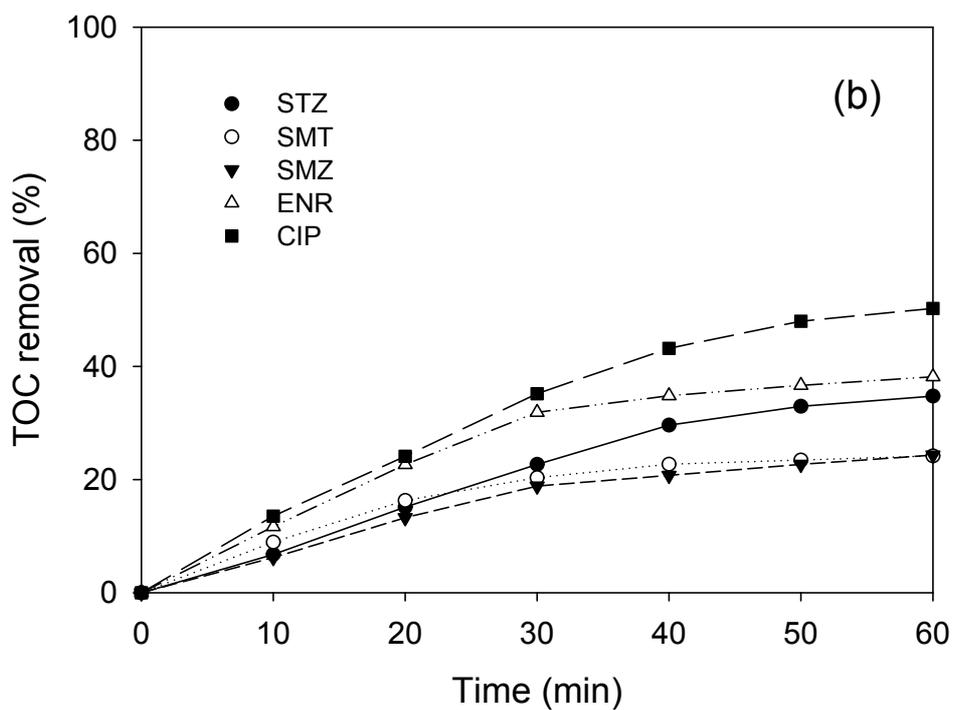
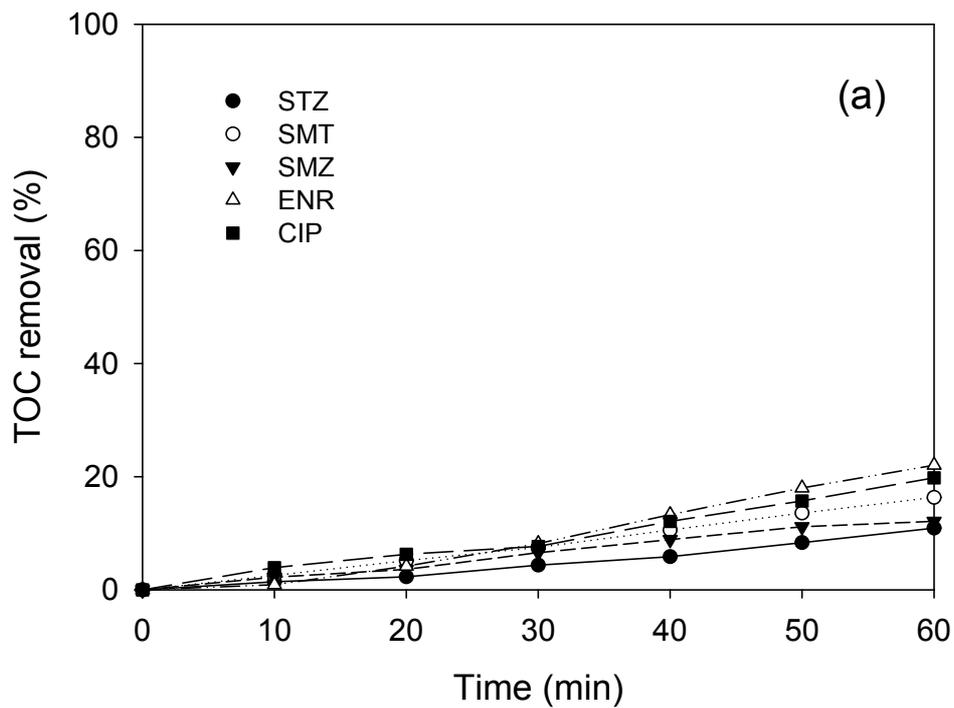


Fig. 24. TOC removal with the degradation of antibiotics when each of dry air (a) and pure oxygen (b) was used as a working gas (gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50 mg/L).

5) 분해산물의 생성

항생제는 여러 단계의 분해과정을 거쳐 본래의 물질에 비하여 난분해성인 물질이 되거나 더 독성을 발현하는 새로운 방향족 분해산물이 생성될 수 있으며,⁴⁸⁾ 일반적으로 이종원자(heteroatom)를 갖고 있는 유기화합물은 광촉매반응에 의한 무기질화과정을 통하여 CO₂나 무기성 이온으로 전환된다.⁴⁵⁾

Sulfonamide계와 fluoroquinolone계 항생제의 플라즈마 처리에 의한 분해산물의 생성특성을 알아보기 위하여, 50 mg/L의 각 항생제 용액과 공시료(3차 증류수)에 대하여 유입가스는 건조공기와 순산소, 유량은 0.5 L/min, 인가전압은 20.1 kV로 일정하게 유지시킨 후, 이온크로마토그래피를 사용하여 처리시간에 따라 생성되는 분해산물을 표준물질과 비교분석하여 각 물질에 대하여 정성 및 정량하였다.

항생제의 플라즈마 처리에 의하여 생성되는 물질들은 sulfonamide계의 경우, 이온성 물질인 SO₄²⁻, NO₃⁻ 및 NH₄⁺과 유기산인 acetate, formate 및 oxalate가 생성되었으며, fluoroquinolone계는 이온성 물질인 F⁻, NO₃⁻ 및 NH₄⁺와 유기산인 acetate, formate 및 oxalate가 생성되는 것으로 나타났다.

(1) Ammonium과 nitrate

항생제가 함유되지 않은 공시료(3차 증류수)에 대하여 플라즈마 처리시간에 따른 NO₃⁻의 변화를 Fig. 25에 나타내었다. 그림에 보여지는 바와 같이, 유입가스로 순산소를 사용하였을 경우 NO₃⁻의 농도는 처리시간에 따라 변화가 없었으며 건조공기의 경우에는 플라즈마 처리와 더불어 직선적인 형태로 증가하는 경향을 나타내었고 처리 60 min 후에는 4.9 mg/L까지 증가하는 것으로 나타났는데, 이는 유입가스로 건조공기를 사용하였을 경우, 건조공기 중의 질소성분이 플라즈마 반응을 거치면서 생성된 NO₂가 수중에서 용해되어 생성되기 때문인 것으로 사료된다. NO₃⁻ 이외의 이온성 물질과 유기산 등은 검출되지 않았다.

Calza 등⁴⁵⁾은 유기물질에 포함되어 있는 N은 분해과정에서 NH₄⁺, NO₂⁻와 NO₃⁻의 질소화합물 형태로 전환된다고 보고하였는데, 본 연구에서는 각 항생제의 분해과정에서 NH₄⁺와 NO₃⁻는 검출되었으나 NO₂⁻는 검출되지 않았으며, 각 항생제 용액에

대하여 처리시간에 따른 NH_4^+ 와 NO_3^- 의 변화를 각각 Fig. 26과 Fig. 27은 나타내었다. Fig. 26에 보여지는 바와 같이, 플라즈마 처리에 의한 각 항생제의 분해과정에서 NH_4^+ 의 생성특성은 항생제 계열간에 뚜렷한 차이를 보이는 것으로 나타났다. 건조공기의 경우 sulfonamide계인 STZ, SMT 및 SMZ은 플라즈마 처리가 시작됨과 동시에 NH_4^+ 은 직선적인 형태로 증가하였고 30 min 이후에는 다소 완만하게 증가하였으며, 60 min의 처리 후 항생제 용액 중 NH_4^+ 의 농도는 각각 1.49, 1.54 및 1.60 mg/L였다. Fluoroquinolone계의 ENR 및 CIP는 10 min이 경과할 때까지 NH_4^+ 의 생성은 거의 관찰되지 않았으나 그 이후로는 직선적인 형태로 완만하게 증가하였으며, 60 min의 처리 후 항생제 용액 중 NH_4^+ 의 농도는 각각 0.23 및 0.26 mg/L로 sulfonamide계에 비하여 매우 낮은 농도를 나타냈다. 순산소의 경우에서도 sulfonamide계에서의 NH_4^+ 생성량은 fluoroquinolone계보다 훨씬 높은 것으로 나타났으며, 처리시작과 더불어 20 min 까지는 급격히 증가하다가 그 이후에는 완만하게 증가하는 경향을 보였고 60 min의 처리 후 STZ, SMT 및 SMZ 용액 중의 NH_4^+ 농도는 각각 1.77, 1.80 및 1.98 mg/L로 건조공기에 비하여 약 0.3 mg/L 증가한 것으로 나타났다. 이에 반해 fluoroquinolone계는 처리 5 min 후 부터 서서히 증가하는 것으로 보아 sulfonamide계 보다는 NH_4^+ 형태로의 전환이 늦게 이루어지는 것으로 나타났으며, 60 min의 처리 후 ENR 및 CIP 용액 중 NH_4^+ 의 농도는 각각 0.37 및 0.60 mg/L로 건조공기에 비하여 각각 0.14 및 0.34 mg/L 증가하였다.

유기물질 중 N이 분해과정에서 무기성질소로 전환되는 형태는 분자구조상의 N이 존재하는 형태에 따라 달라지며,⁴⁶⁾ 방향족 복소환 고리구조(heterocyclic aromatic ring)상의 N는 NO_3^- 와 NH_4^+ 으로 전환되며, secondary, tertiary, quaternary nitrogen은 주로 NH_4^+ 으로 전환된다.¹⁰⁷⁾ Gonçalves 등¹⁰⁵⁾은 SMZ 중의 N은 NH_4^+ 과 NO_3^- 의 형태로 전환되는데, sulfanilic 부위와 S-N 결합부위의 amine 그룹은 주로 NH_4^+ 의 형태로, isoxazole ring의 N은 주로 NO_3^- 의 형태로 전환되며, isoxazole ring의 N은 안정하기 때문에 이를 함유하는 난분해성 분해산물들이 생성될 수 있다고 보고하였다.

위와 같은 결과들로 미루어 볼 때, sulfonamide계 항생제는 플라즈마 처리가 시작됨과 동시에 NH_4^+ 가 쉽게 생성되는 것으로 보아 항생제에 함유되어 있는 N 중 분자구조의 말단에 위치한 sulfanilic 부위와 S-N 결합에서의 N이 쉽게 해리되는

것으로 보이며, fluoroquinolone계인 항생제 중의 N은 방향족 복소환 고리구조에 위치하여 안정된 구조를 가지고 있기 때문에 NH_4^+ 으로의 전환이 쉽게 이루어지지 않아 sulfonamide계 보다는 늦게 생성되는 것으로 사료된다.

Fig. 27에 나타낸 NO_3^- 의 변화에서 보여지는 바와 같이, 건조공기의 경우 각 항생제는 처리시간이 증가함에 따라 더 급격하게 증가하는 형태를 보였으며, 60 min의 처리 후 STZ, SMT, SMZ, ENR 및 CIP 용액 중의 NO_3^- 농도는 각각 7.07, 6.52, 8.59, 6.53 및 6.36 mg/L로 NH_4^+ 의 경우와 같이 항생제의 계열별에 따른 커다란 차이를 보이지는 않았지만 sulfonamide계가 다소 높은 경향을 나타내었다. 순산소의 경우 각 항생제는 초기에는 아주 완만하게 증가하다 10 min부터 30 min까지는 급격하게 증가하였으며 그 이후에는 다시 완만하게 증가하는 S자 형태의 생성특성을 나타내었고, 60 min의 처리 후 STZ, SMT, SMZ, ENR 및 CIP 용액 중의 NO_3^- 농도는 각각 4.39, 2.08, 5.64, 3.03 및 4.44 mg/L로 오히려 건조공기보다 낮은 생성량을 보였는데, 이는 유입가스로 건조공기를 사용하였을 때에는 건조공기 중의 N으로 인하여 항생제 중의 NO_3^- 을 지속적으로 증가시키기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 26에 나타낸 NH_4^+ 의 변화특성과 Fig. 27에 나타낸 NO_3^- 의 변화특성을 비교해 보면, NH_4^+ 보다는 NO_3^- 가 늦게 생성되고 있다는 것을 알 수 있는데, 이는 sulfonamide계의 thiazole, pyrimidine 및 isoxazole ring과 fluoroquinolone계의 방향족 복소환 고리구조에 위치한 N이 NO_3^- 으로 전환되는 것이 sulfonamide계의 sulfanilic 부위와 S-N 결합에 위치한 N이 NH_4^+ 으로 전환되는 것보다 어렵기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 28과 Fig. 29는 각 항생제가 무기질화 과정을 통하여 원래의 화합물 중의 N이 무기성 이온인 NH_4^+ 과 NO_3^- 의 형태로 화학양론적으로 전환된 비율을 처리시간에 따라 나타낸 것으로, 이 때 건조공기인 경우 공기 중의 N에 의하여 생성되는 농도인 공시료의 NO_3^- 농도를 보정하여 계산하였다. Fig. 28에 보여지는 바와 같이, STZ, SMT, SMZ, ENR 및 CIP의 항생제에 대하여 60 min의 플라즈마 처리 후 NH_4^+ 으로의 전환율은 건조공기의 경우 각각 14.1, 11.9, 15.1, 3.0 및 3.2%였으며, 순산소의 경우는 각각 16.7, 13.9, 18.5, 4.9 및 7.3%로 나타났으며, sulfonamide계가 fluoroquinolone계보다 NH_4^+ 으로의 전환율은 높은 것으로 나타났다. 또한 Fig. 29에 나타낸 바와 같이, STZ, SMT, SMZ, ENR 및 CIP에 대하여 NO_3^- 로의 전환율은 건조공기의 경우

각각 6.0, 3.7, 10.1, 6.3 및 5.2%였으며, 순산소의 경우는 각각 11.4, 4.1, 14.7, 10.8 및 14.9%로 나타나, NH_4^+ 보다 NO_3^- 로의 전환율이 sulfonamide계는 낮아졌으나 fluoroquinolone계는 약 2배 정도 증가된 것으로 보아 sulfonamide계는 무기질화에 의하여 화합물 중의 N이 NO_3^- 보다 NH_4^+ 의 형태로 전환되며 fluoroquinolone계는 NH_4^+ 보다는 NO_3^- 의 형태로 전환되는 것으로 사료된다.

Calza 등⁴⁵⁾은 광촉매에 의한 sulfonamide계의 분해에 관한 연구에서 항생제 중의 N은 대부분 NH_4^+ 의 형태로 전환되었으며, 무기성질소로의 전환율은 sulfadimethoxin과 sulfathiazole이 각각 80과 100%라고 보고한데 반해, 본 연구에서의 NH_4^+ 과 NO_3^- 로의 전환율을 합하여 8.4 ~ 33.2%의 전환율은 매우 낮은 결과인 것으로 나타내었지만, sulfadiazine(10%)과 sulfamerazine(20%)의 전환율과는 유사한 결과를 나타내었다. 이렇게 낮은 전환율을 보이는 원인은 분해산물이 유기질소를 함유하는 안정한 화합물로 존재하기 때문이라고 하였다.^{45,105)}

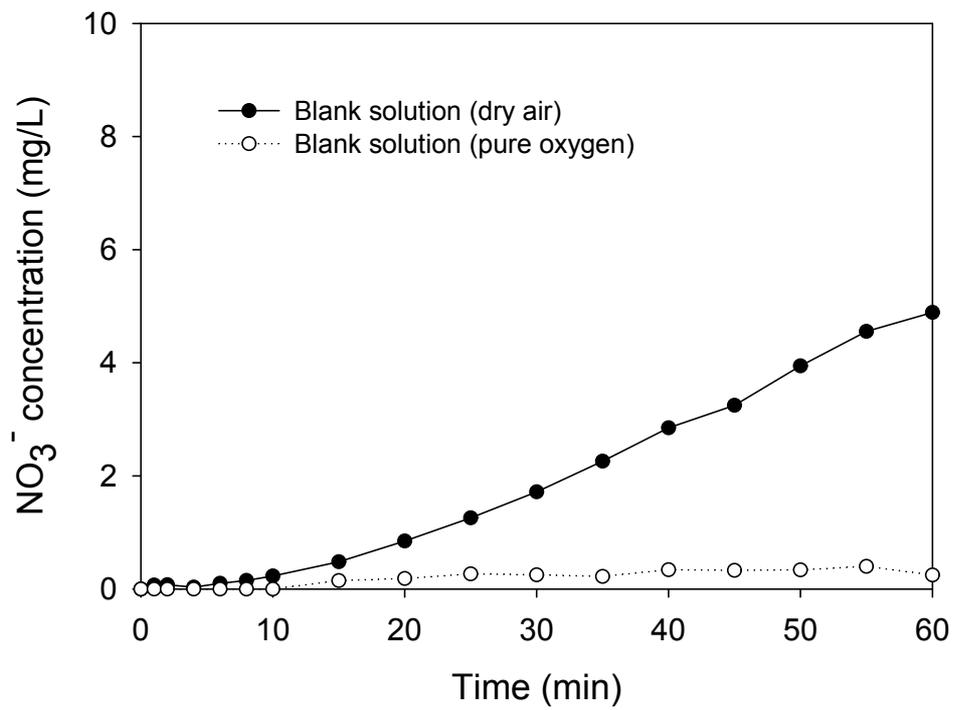


Fig. 25. Changes of NO₃⁻ concentration in blank solution during the degradation reaction (gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV).

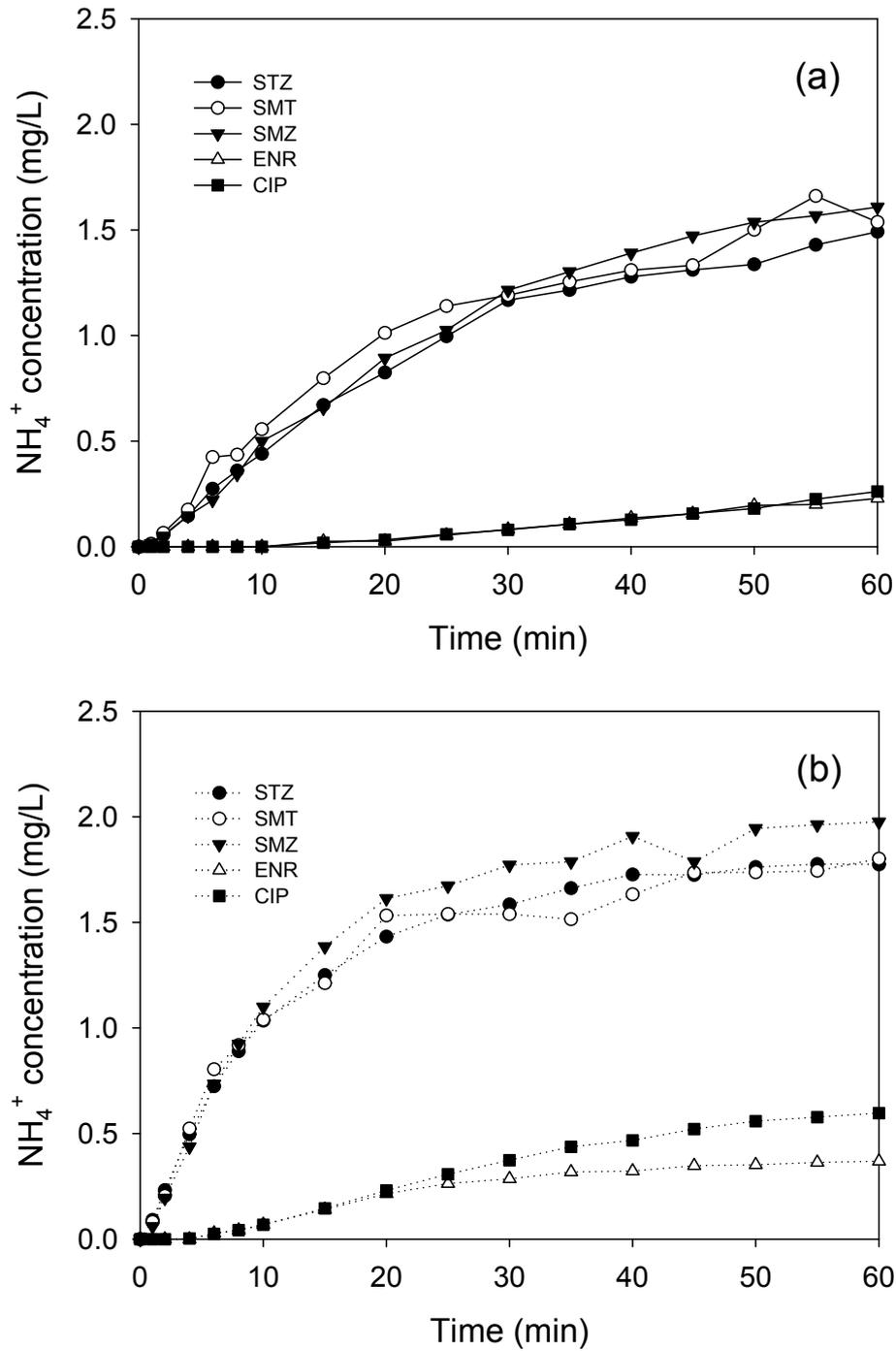


Fig. 26. Concentration changes of NH_4^+ formed with the degradation of antibiotics when each of dry air (a) and pure oxygen (b) was used as a working gas (gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50mg/L).

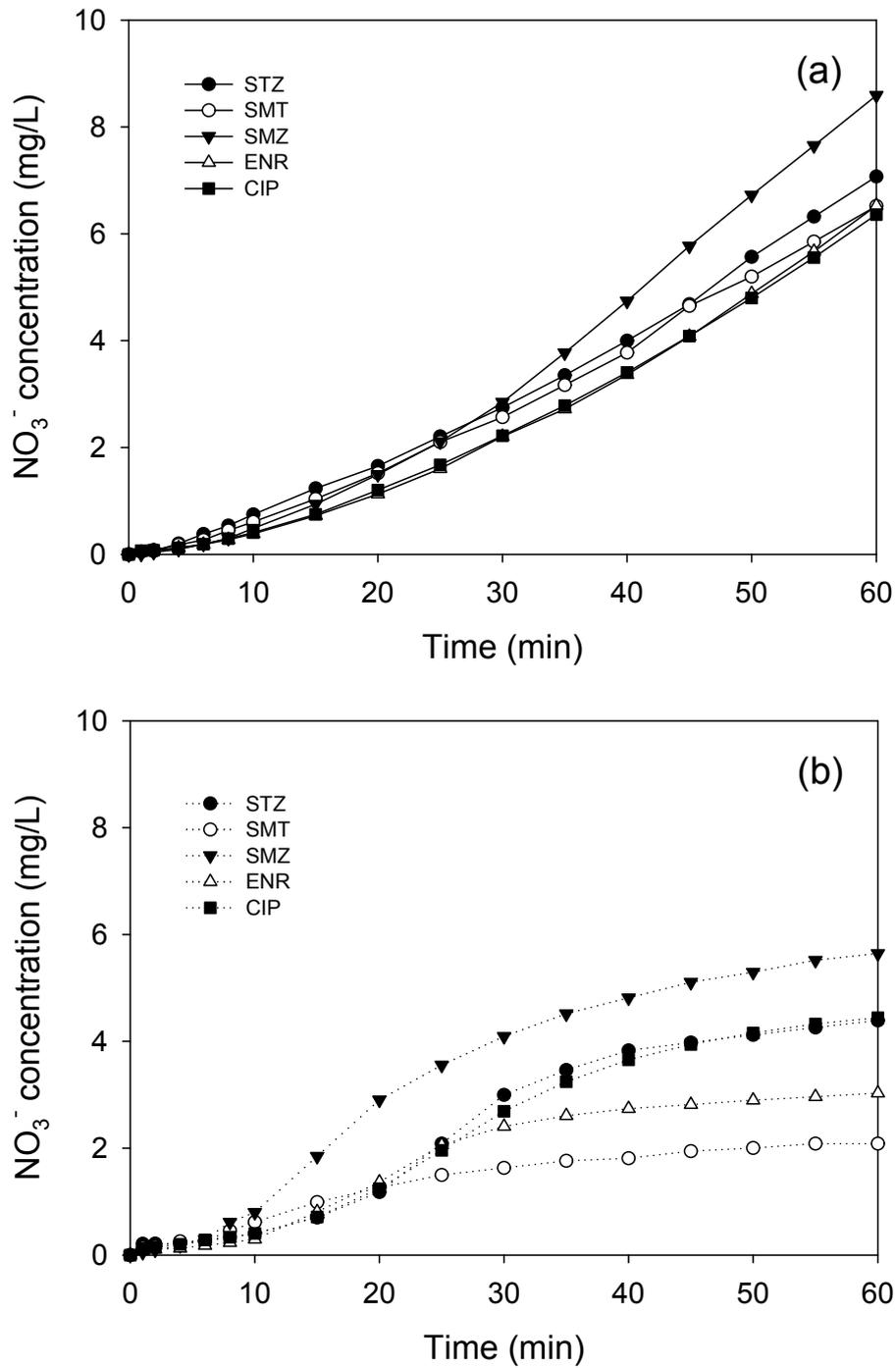


Fig. 27. Concentration changes of NO_3^- formed with the degradation of antibiotics when each of dry air (a) and pure oxygen (b) was used as a working gas (gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50mg/L).

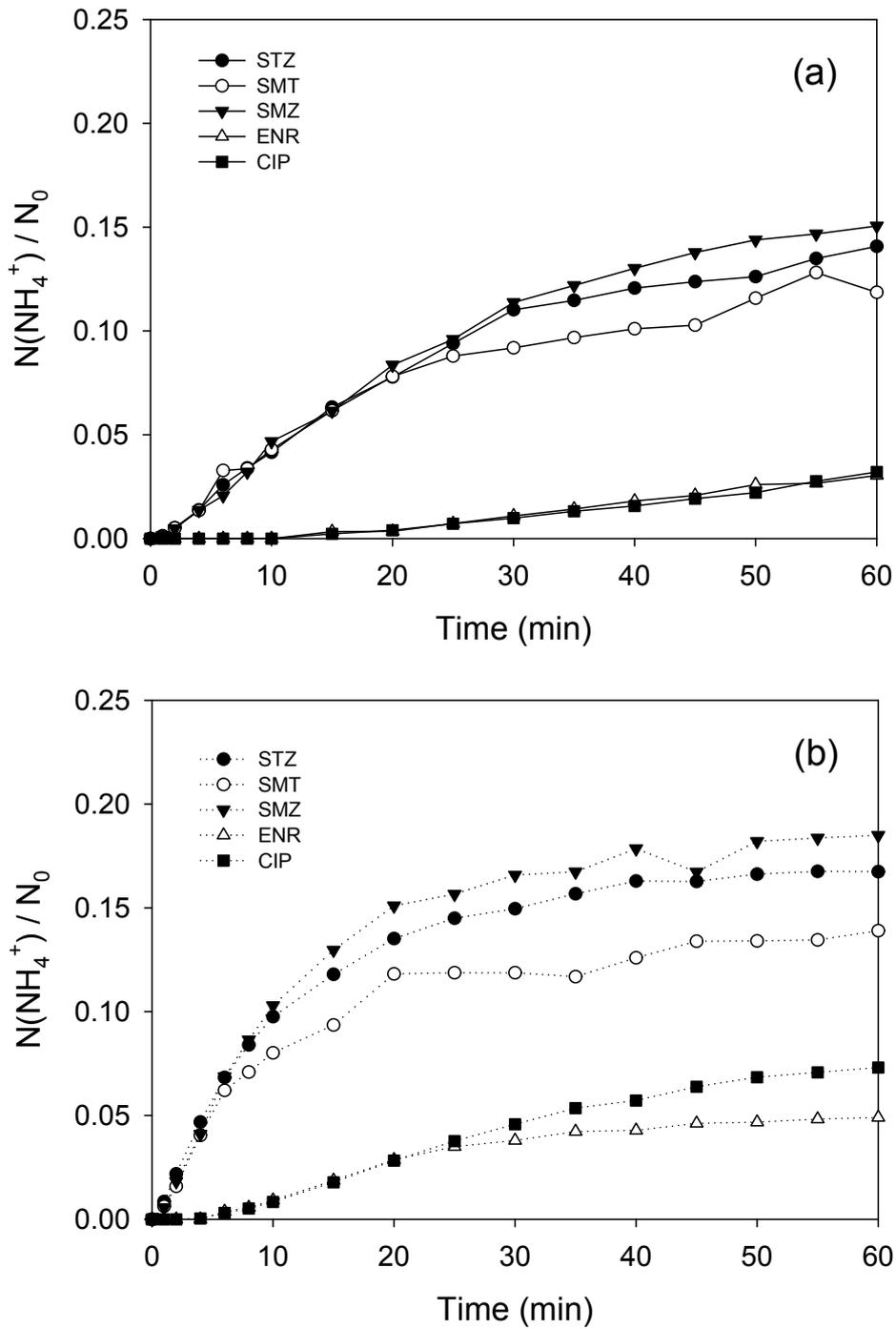


Fig. 28. Stoichiometric transformed ratio of antibiotics into NH_4^+ with its degradation when each of dry air (a) and pure oxygen (b) was used as a working gas (gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50mg/L).

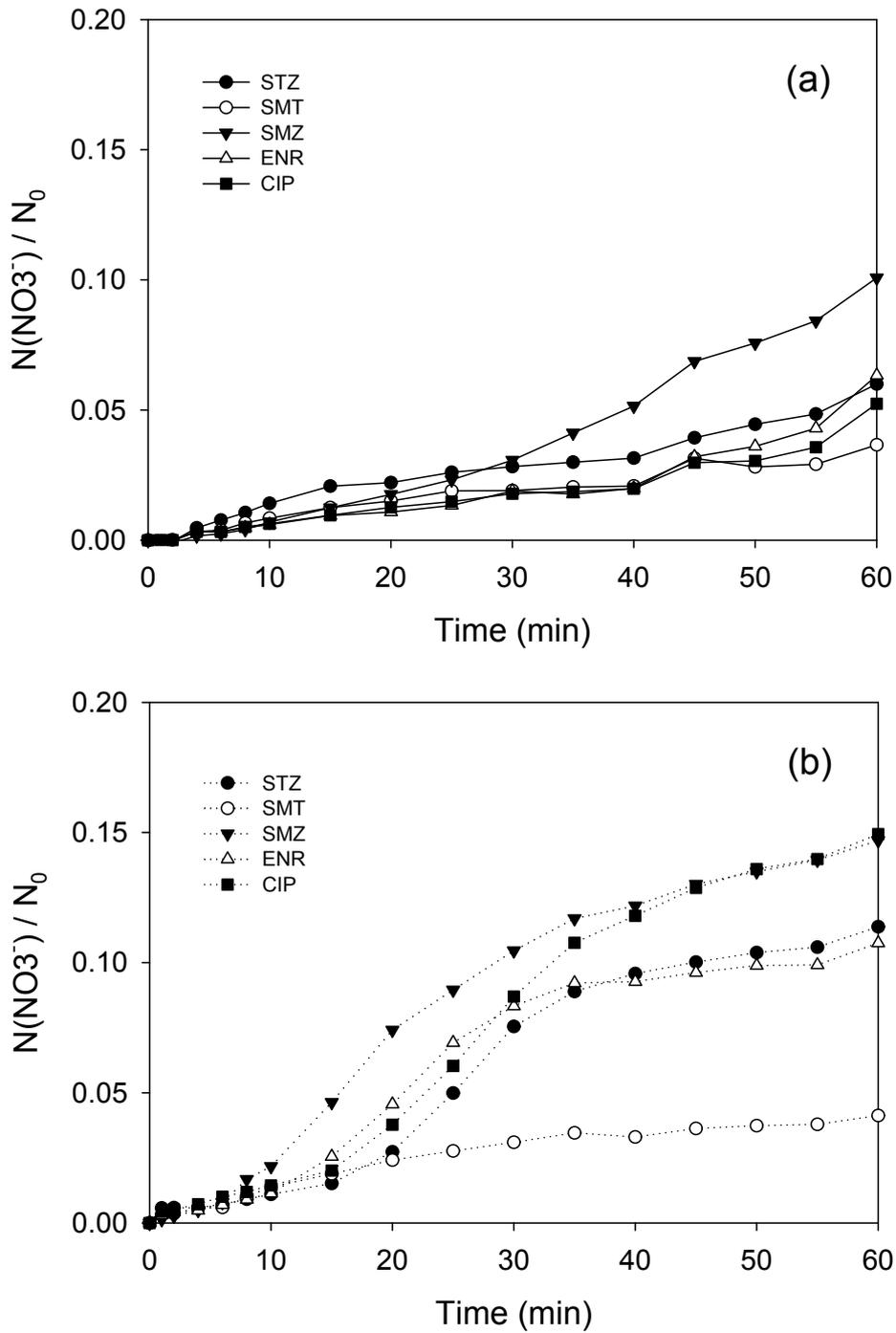


Fig. 29. Stoichiometric transformed ratio of antibiotics into NO_3^- with its degradation when each of dry air (a) and pure oxygen (b) was used as a working gas (gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50mg/L).

(2) Sulfate

Fig. 30은 sulfonamide계 항생제가 플라즈마에 의한 분해로부터 생성되는 SO_4^{2-} 을 처리시간에 따라 나타낸 것이며, Fig. 31은 원래의 화합물에 함유되어 있는 S가 무기성 이온인 SO_4^{2-} 의 형태로 화학양론적으로 전환된 비율의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 30에 보여지는 바와 같이, 건조공기의 경우 STZ, SMT 및 SMZ 용액 중의 SO_4^{2-} 농도는 처리시간에 따라 직선적인 형태로 증가하였으며 60 min의 처리 후에는 각각 23.33, 10.53 및 11.81 mg/L였다. 순산소의 경우는 처리 후 25 min까지는 직선적인 형태로 급격히 증가하였으나 그 이후에는 완만하게 증가하였고, 60 min의 처리 후에는 각각 32.49, 11.54 및 14.96 mg/L으로 건조공기에 비하여 각각 9.16, 1.01 및 3.15 mg/L 증가하였다. Fig. 31에 나타낸 바와 같이 건조공기의 경우 STZ, SMT 및 SMZ의 무기질화 과정에 따른 60 min 처리 후의 SO_4^{2-} 으로의 전환율은 각각 62.0, 61.0 및 62.3%이고 순산소의 경우는 각각 86.4, 66.9 및 78.9%로 나타났으며, 건조공기의 경우 SO_4^{2-} 으로의 전환율은 거의 차이가 없었으나, 순산소인 경우 전환율은 다소 증가하였고 각 항생제간 전환율이 높은 순서는 $\text{STZ} > \text{SMZ} > \text{SMT}$ 의 순이었다.

Liua와 Wang⁹⁴⁾은 감마조사를 이용한 SMT의 분해에 관한 연구에서 H_2O_2 의 농도가 0 ~ 30 mg/L이고 조사량이 5 kGy일 때 SMT 중의 S가 완전하게 해리되었다고 보고하였으며, Calza 등⁴⁵⁾의 광촉매에 의한 sulfonamide계의 분해에 있어서도 화학양론적으로 거의 대부분이 SO_4^{2-} 로 전환되었다는 결과에 비하여 비교적 낮은 전환율을 나타내었다. MWCNTs(multi-walled carbon nanotubes)를 촉매로 사용한 오존산화법에 의한 SMZ의 분해에 관한 Gonçalves 등¹⁰⁵⁾의 연구에서도 SMZ 중에 함유된 S의 전부가 SO_4^{2-} 으로 전환되었다고 하였으며, 이는 S가 모두 해리되어 무기질화가 이루어졌기 때문에 S를 함유하고 있는 분해산물은 없다는 것을 의미한다고 보고하였다. 하지만 본 연구에서는 분해효율이 좋은 순산소를 유입가스로 사용하였을 경우에도 60min의 처리시간 내에서 S의 전환율은 100%에 이르지 못한 것으로 나타났으며, 이는 STZ, SMT 및 SMZ 용액 중에는 각각 13.6, 33.1 및 21.1%의 해리되지 않은 S를 포함하고 있는 유기물질이 존재하고 있다는 것을 알 수 있는 결과이다.

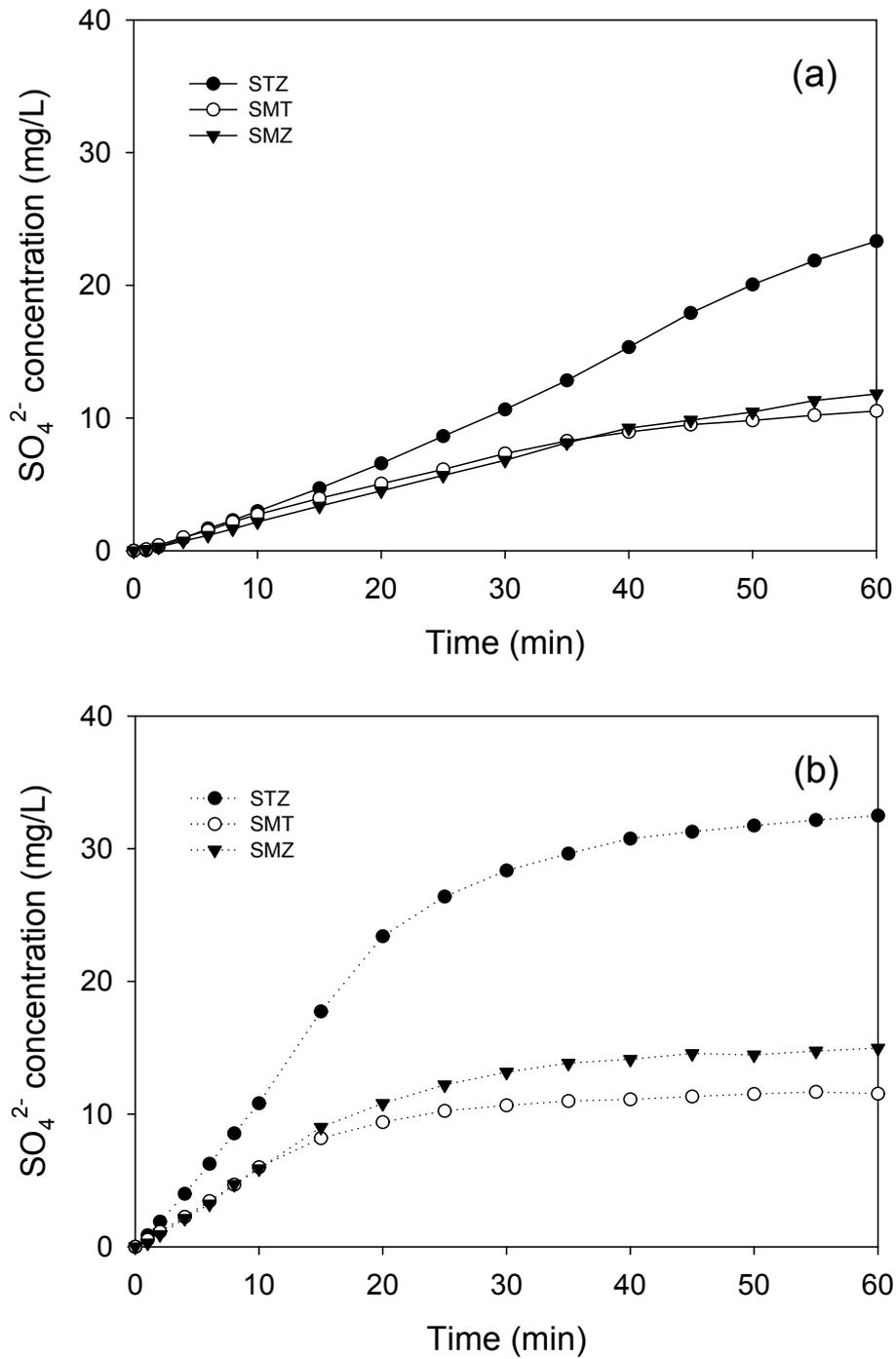


Fig. 30. Concentration changes of SO_4^{2-} formed with the degradation of antibiotics when each of dry air (a) and pure oxygen (b) was used as a working gas (gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50 mg/L).

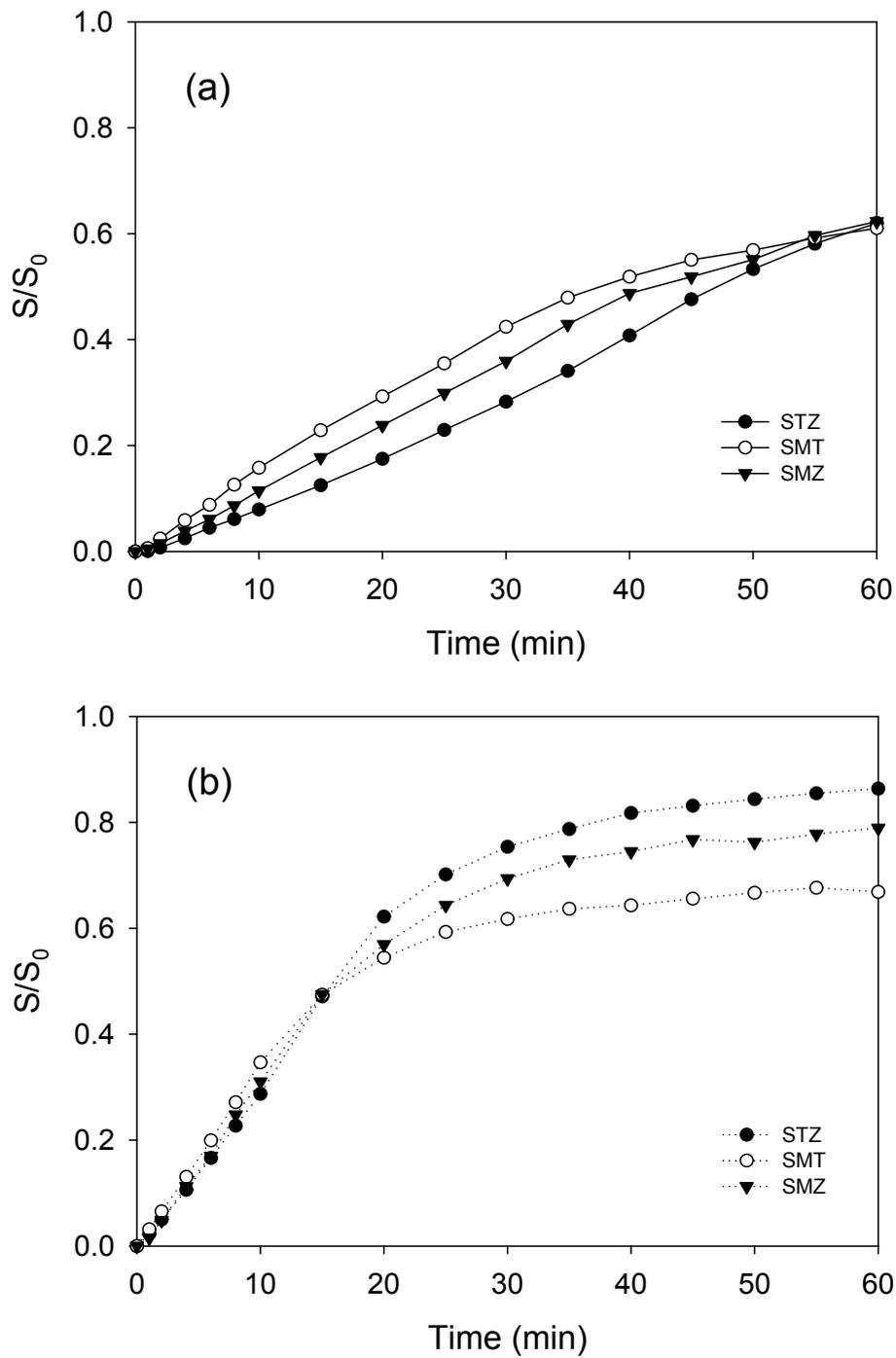


Fig. 31. Stoichiometric transformed ratio of antibiotics into SO_4^{2-} with its degradation when each of dry air (a) and pure oxygen (b) was used as a working gas (gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50 mg/L).

(3) Fluoride

Fig. 32는 플라즈마 처리시간에 따른 fluoroquinolone계 항생제의 분해로부터 생성되는 F^- 의 변화를 나타낸 것이며, Fig. 33은 원래의 화합물에 함유되어 있는 F가 무기성 이온인 F^- 의 형태로 화학양론적으로 전환된 비율의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 32에 보여지는 바와 같이, 건조공기의 경우 fluoroquinolone계의 ENR과 CIP 용액 중의 F^- 농도는 처리시간에 따라 거의 직선적인 형태로 증가하였고, 60 min 처리 후의 농도는 각각 2.31 및 2.44 mg/L였다. 순산소의 경우는 처리 후 20min 까지는 급격히 증가하였으나 그 이후에는 거의 변화가 없었으며, 60 min 처리 후의 농도는 각각 2.57 및 2.61 mg/L였다. Fig. 33에 나타낸 F^- 로의 전환율을 살펴보면, 건조공기의 경우 플라즈마 처리 60 min 후 ENR 및 CIP의 전환율은 각각 87.3 및 85.3%였고 순산소의 경우에는 각각 97.4 및 91.0%로 건조공기에 비하여 각각 10.1 및 5.7 % 증가하였으며, ENR은 CIP보다 전환율이 다소 높은 경향은 있었으나 원래의 두 항생제 중 F는 화학양론적으로 대부분 해리되는 것으로 나타났다.

Guinea 등¹⁰⁸⁾은 여러 종류의 산화공정인 전기화학적 산화, 오존산화 및 펜톤산화를 이용한 ENR의 분해에 관한 연구에서 오존산화에 의하여 F는 빠른 속도로 완전하게 해리되는 것으로 보아 ENR 분해의 처음 단계는 F가 해리되는 것이라고 하였으며, 펜톤산화 역시 F를 효과적으로 해리시킨다고 보고하였다. 각 항생제 용액에 대하여 플라즈마 처리에 의한 무기질화 과정을 통하여 생성되는 F^- 는 fluoroquinolone계의 C-F 결합의 균열에 의하여 생성되며, 상기의 결과로 미루어 볼 때 C-F결합은 플라즈마에 의하여 생성된 활성종인 OH^\bullet 등에 의하여 쉽게 깨져 F가 해리되는 것으로 사료된다.

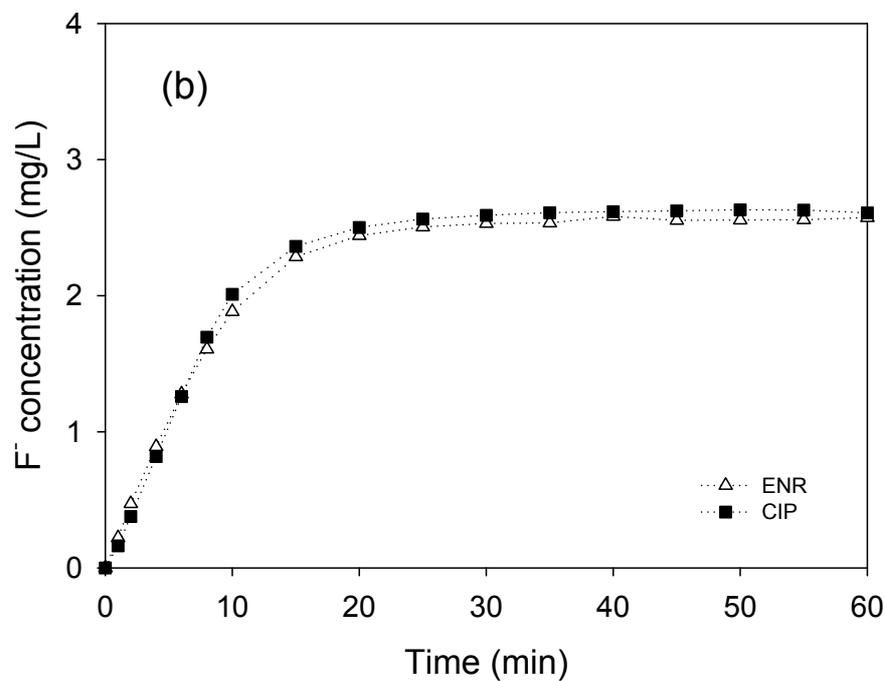
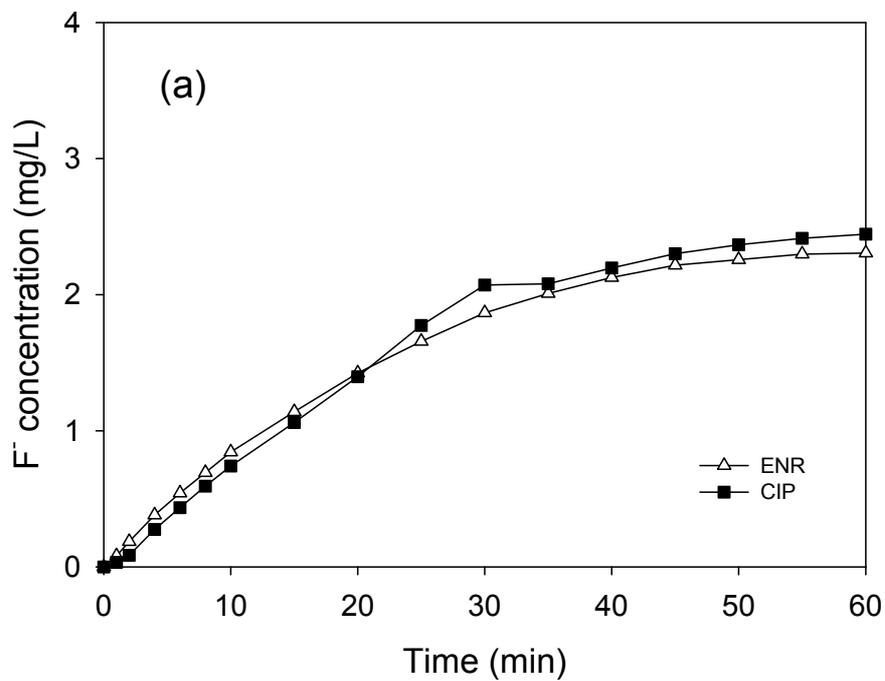


Fig. 32. Concentration changes of F^- formed with the degradation of antibiotics when each of dry air (a) and pure oxygen (b) was used as a working gas (gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50 mg/L).

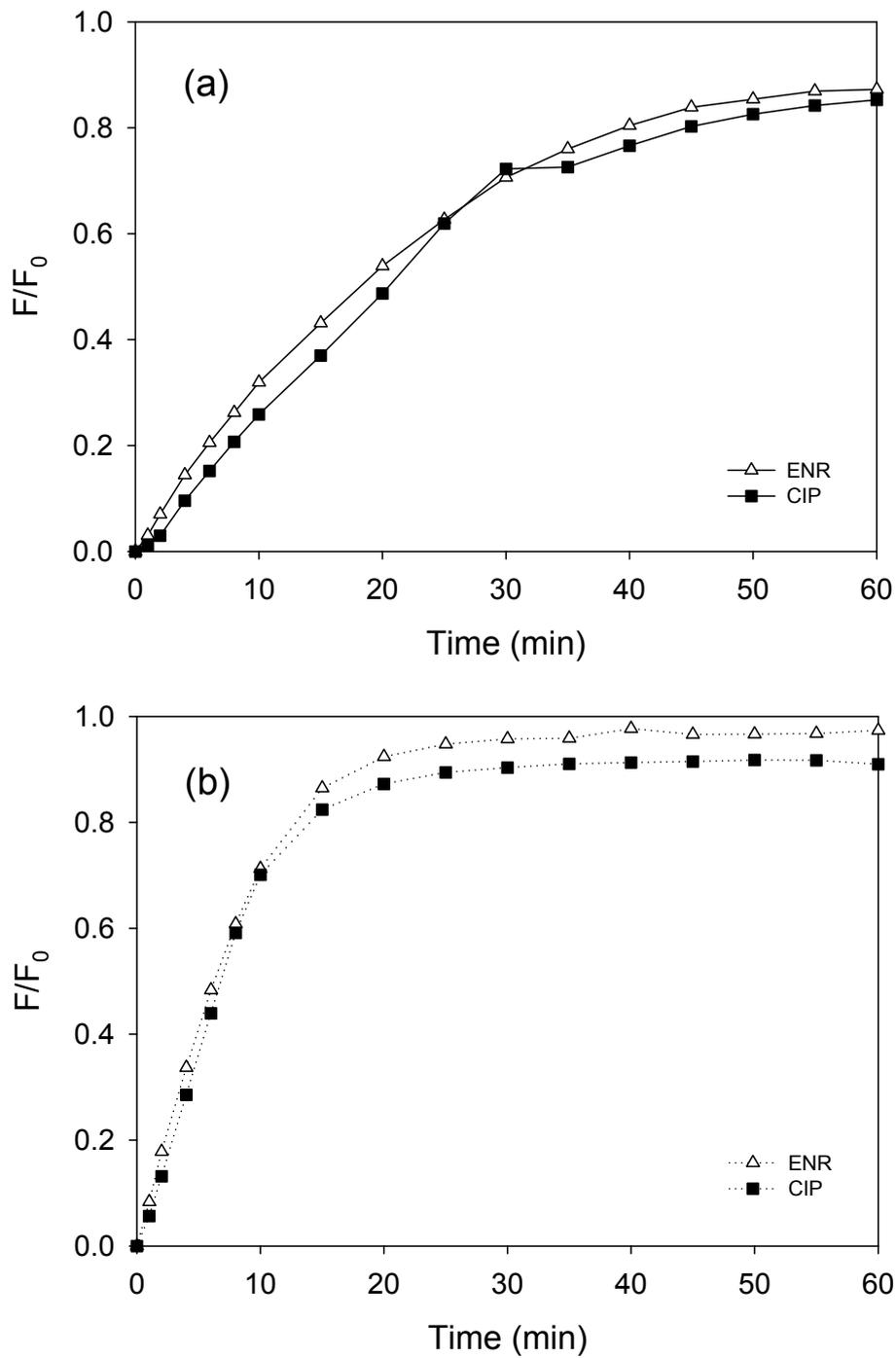


Fig. 33. Stoichiometric transformed ratio of antibiotics into F^- with its degradation when each of dry air (a) and pure oxygen (b) was used as a working gas (gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50 mg/L).

(4) 유기산

연구대상 항생제에 대하여 플라즈마 처리에 의하여 생성되는 유기산을 이온크로마토그래피를 사용하여 분석한 결과 acetate, formate 및 oxalate가 관찰되었으며, 처리시간에 따른 acetate, formate 및 oxalate의 농도를 측정하여 각각 Fig. 34 ~ Fig. 36에 나타내었다. Fig. 34에 보여지는 바와 같이 건조공기의 경우 생성되는 acetate는 처리시간에 따라 직선적으로 증가하였고 처리 60 min 후 STZ, SMT, SMZ, ENR 및 CIP 용액 중의 acetate 농도는 0.46, 5.75, 4.65, 1.34 및 0.38 mg/L로 다른 항생제에 비하여 SMT 및 SMZ가 높은 것으로 나타났다. 순산소의 경우 건조공기보다 급격하게 증가하였으며, sulfonamide계인 STZ, SMT 및 SMZ는 25 min이 경과될 때까지는 증가하였으나 그 이후에는 오히려 서서히 감소되는 경향을 나타냄으로써 생성된 acetate가 플라즈마 처리에 의하여 재분해되고 있음을 알 수 있었고, 가장 높은 acetate 농도는 각각 0.50, 5.16 및 4.75 mg/L였으며 60 min 후에는 각각 0.31, 4.16 및 4.41mg/L로 감소하였다. Fluoroquinolone계인 ENR 및 CIP는 각각 30 min 및 45 min이 경과될 때까지는 완만하게 증가하였으며 그 이후에는 거의 변화되지 않았고, 60 min 후의 농도는 각각 1.89 및 0.77 mg/L였다. Fig. 35에 나타낸 formate의 생성변화를 살펴보면, 건조공기의 경우 sulfonamide계는 직선적인 형태로 증가하다 후반부에 이르러서는 완만하게 증가하는 경향을 나타내었으나, fluoroquinolone계는 60 min의 처리시간 동안 직선적인 형태로 증가하였으며 sulfonamide계보다는 다소 낮은 경향을 나타내었다. STZ, SMT, SMZ, ENR 및 CIP 용액에 대하여 60 min 후의 농도는 각각 14.74, 10.06, 13.95, 10.58 및 10.59 mg/L였다. 순산소의 경우 모든 항생제는 건조공기보다 급격하게 증가하는 경향을 나타내었으나, 20 ~ 30 min 경과된 이후부터는 서서히 감소하는 경향을 보였으며, 특히 STZ은 다른 항생제에 비하여 급격하게 감소하는 경향을 나타내었다. STZ, SMT, SMZ, ENR 및 CIP 용액에 대하여 가장 높은 formate 농도는 각각 12.74, 10.07, 14.74, 11.51 및 11.78 mg/L였으며, 60 min 후에는 각각 6.98, 8.82, 13.32, 10.41 및 11.04 mg/L까지 감소하였다. Fig. 36에 나타낸 oxalate의 생성변화를 살펴보면, 건조공기의 경우 모든 항생제는 처리시간에 따라 직선적인 형태로 완만하게 증가하는 경향을 나타내었으며, STZ, SMT, SMZ, ENR 및 CIP 용액에 대하여 60 min 후의 oxalate 농도는 각각 4.87, 2.95, 3.50, 4.96

및 5.20 mg/L로 SMT와 SMZ는 다른 항생제에 비하여 다소 낮은 생성량을 나타내었다. 순산소의 경우 모든 항생제는 건조공기에 비하여 oxalate의 생성속도는 급격하게 증가하는 것으로 나타났으며, fluoroquinolone계의 ENR과 CIP는 다른 항생제들보다 더 급격하게 증가하는 것으로 나타났으나, SMT, ENR 및 CIP는 30 ~ 40 min이 경과된 후부터는 서서히 증가하는 경향을 나타내었다. STZ, SMT, SMZ, ENR 및 CIP 용액에 대하여 60 min 후의 oxalate 농도는 각각 7.16, 5.44, 6.90, 10.78 및 13.20 mg/L였으며, acetate 및 formate와 같이 일정시간이 경과한 이후 감소하는 경향을 보이지는 않았다.

Fig. 37은 각 항생제별 플라즈마 처리에 의하여 생성되는 유기산을 유입가스별로 처리시간에 따라 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이, 건조공기의 경우 각 항생제별 분해과정에 따라 많이 생성되는 유기산의 순서는 STZ, ENR 및 CIP는 formate > oxalate > acetate의 순이었으며, SMT 및 SMZ는 formate > acetate > oxalate의 순으로 항생제의 종류에 따라 유기산으로 전환되는 형태는 상이하였으나 처리시간에 따라 지속적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 순산소의 경우 유기산으로 전환되는 형태는 건조공기와 같았으나 보다 급격하게 증가하는 경향을 나타내었으며, oxalate를 제외한 acetate 및 formate는 20 min 전후의 시간대에서 최고농도에 다다른 후 대부분 서서히 감소하는 경향을 나타내었다.

Liua와 Wang⁹⁴⁾은 H₂O₂의 존재 하에 감마조사에 의해 생성되는 SMT의 분해산물인 유기산으로는 formate와 acetate가 검출되었으며, 각 유기산의 농도는 초기에는 증가하였으나 더 많은 조사가 이루어진 후에는 오히려 급격하게 감소하였다고 보고하였다. 또한 Mahmoodi 등¹⁰⁹⁾도 광촉매를 이용한 RB 8과 RB 220의 분해반응에 의하여 생성되는 유기산은 acetate, formate 및 oxalate이었으며, 동시에 증가하기 시작하여 극대점에 이른 후 감소하는 경향을 나타내었다고 보고하였다. 하지만 본 연구에서는 acetate와 formate는 대부분 최고점에 다다른 후 서서히 감소하는 경향을 나타내고 있어 다른 연구의 결과와 유사한 결과를 보인 반면, oxalate는 지속적으로 증가하는 경향을 나타내었는데, 이는 충분하지 않은 처리시간으로 인하여 나타난 결과로 보이며 플라즈마 처리가 충분하게 이루어진다면 분해가 완벽하게 이루어질 수 있다고 사료된다.

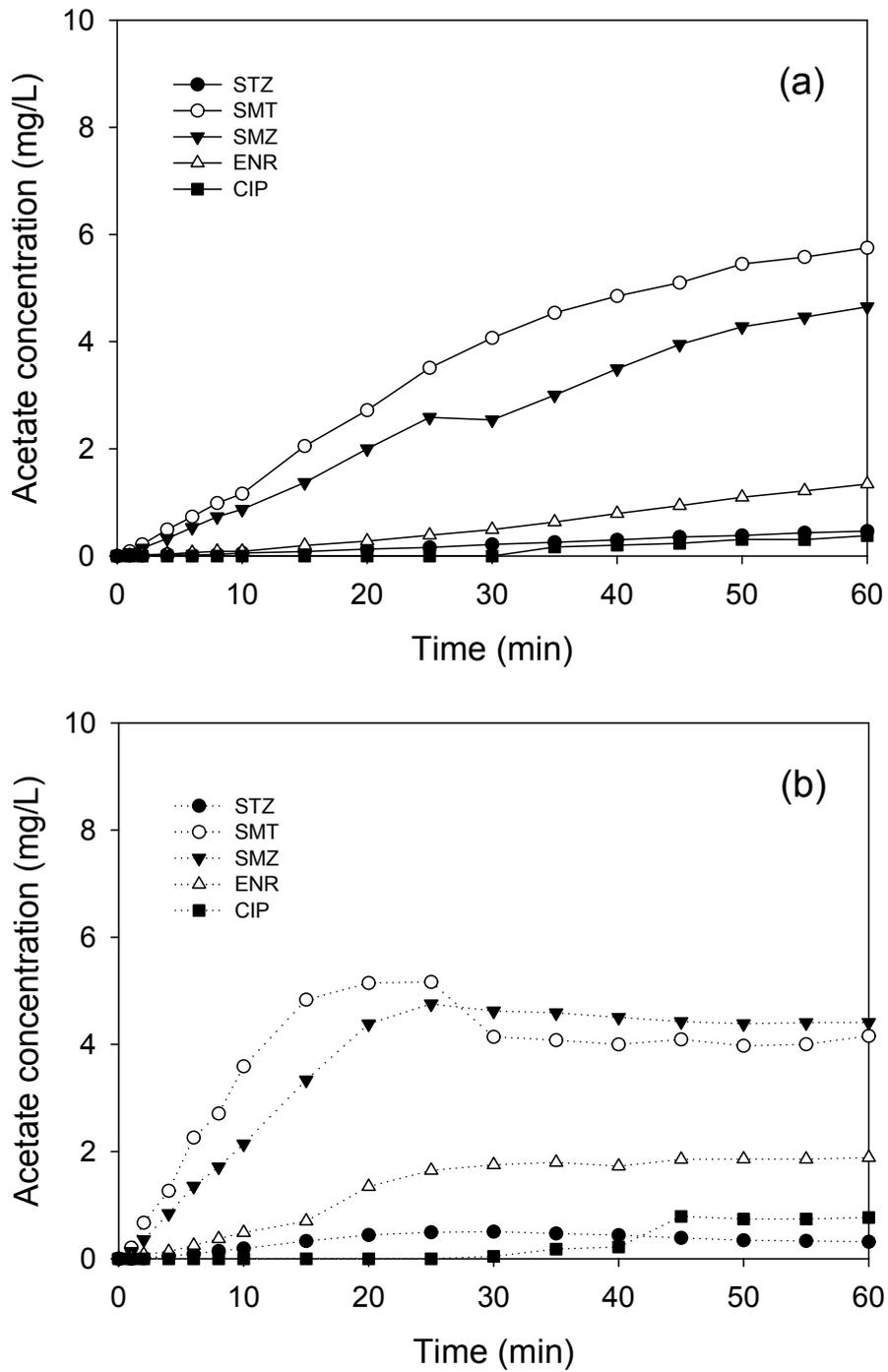


Fig. 34. Concentration changes of acetate formed with the degradation of antibiotics when each of dry air (a) and pure oxygen (b) was used as a working gas (gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50 mg/L).

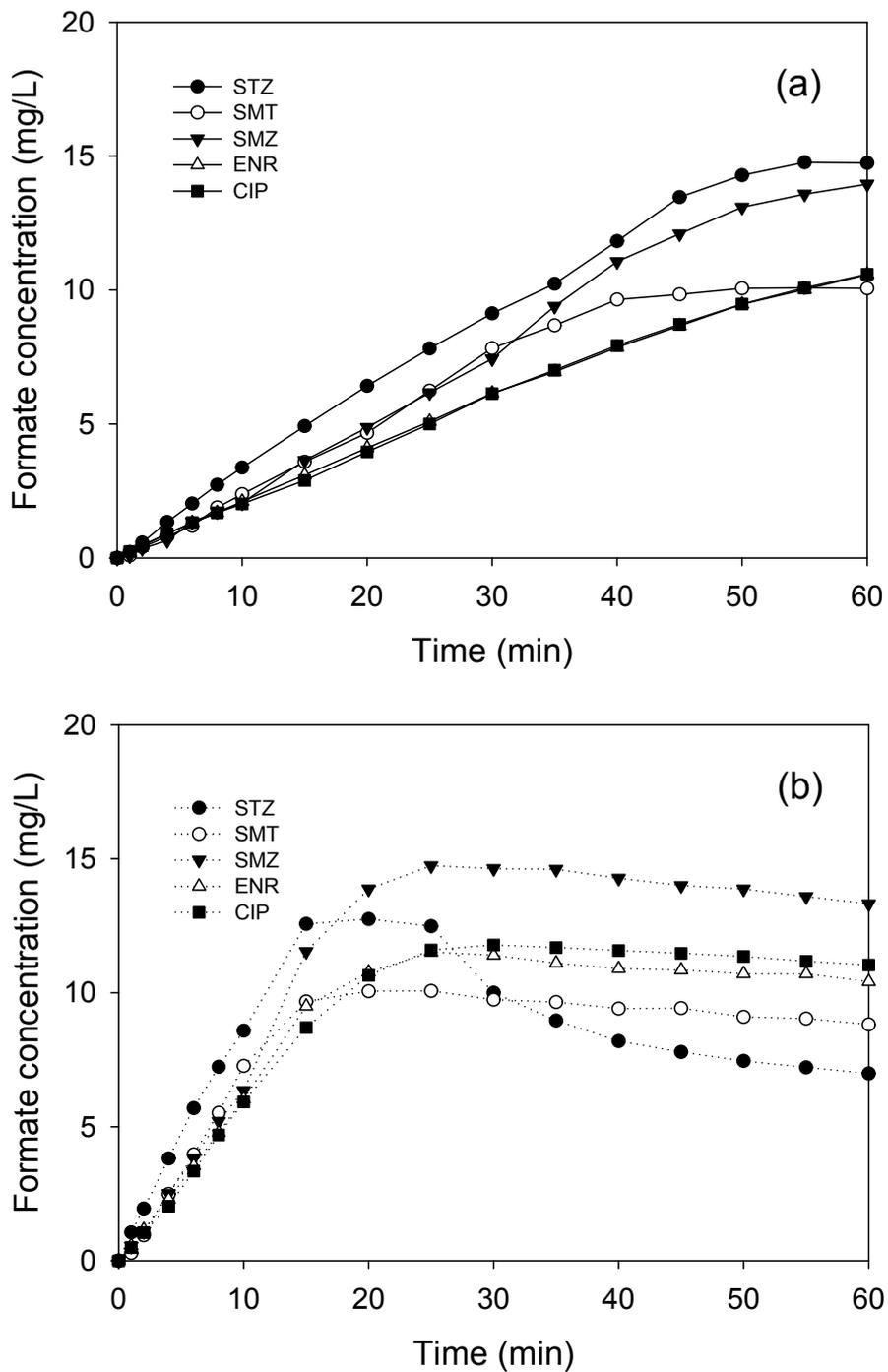


Fig. 35. Concentration changes of formate formed with the degradation of antibiotics when each of dry air (a) and pure oxygen (b) was used as a working gas (gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50 mg/L).

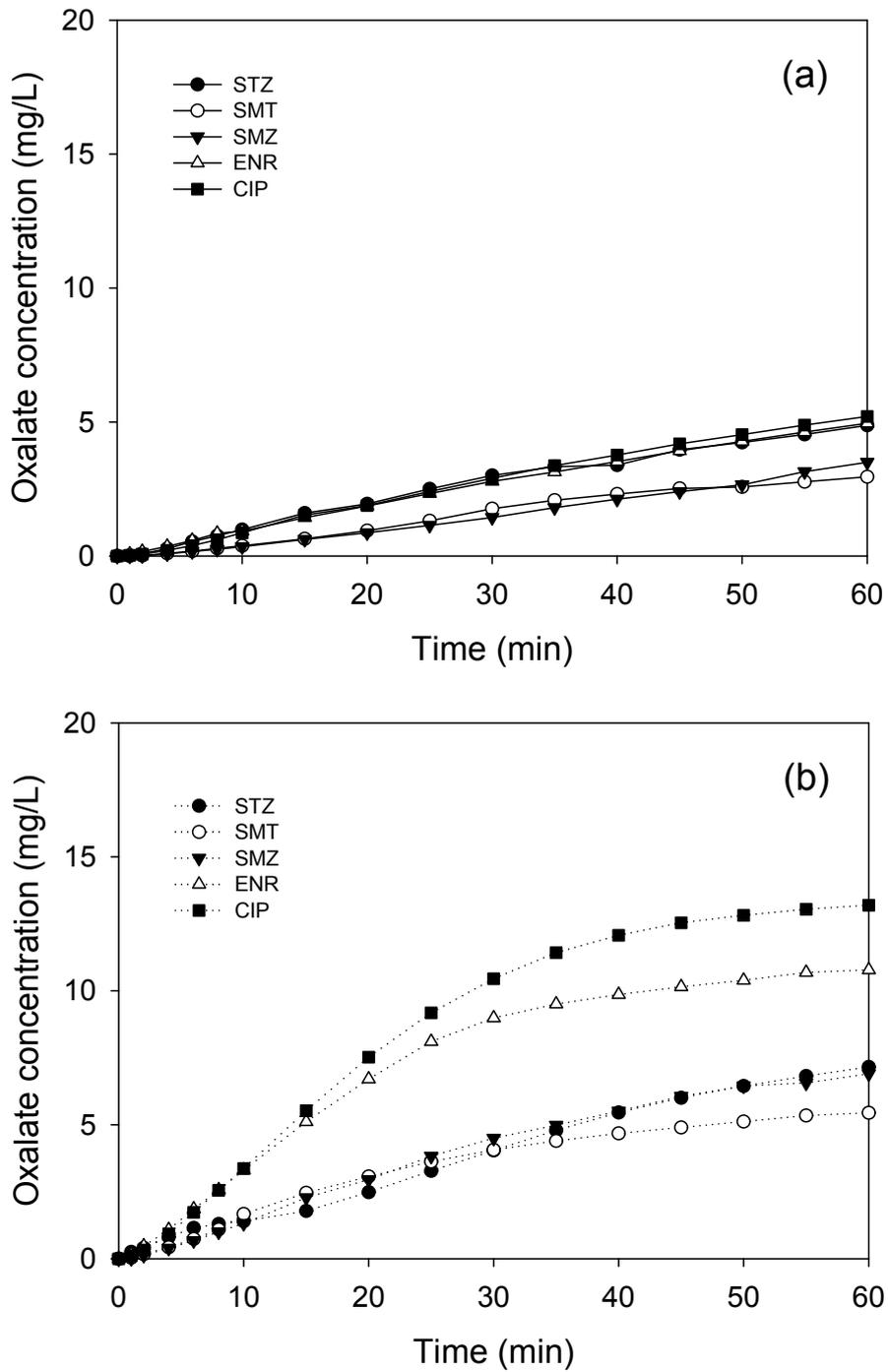


Fig. 36. Concentration changes of oxalate formed with the degradation of antibiotics when each of dry air (a) and pure oxygen (b) was used as a working gas (gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50 mg/L).

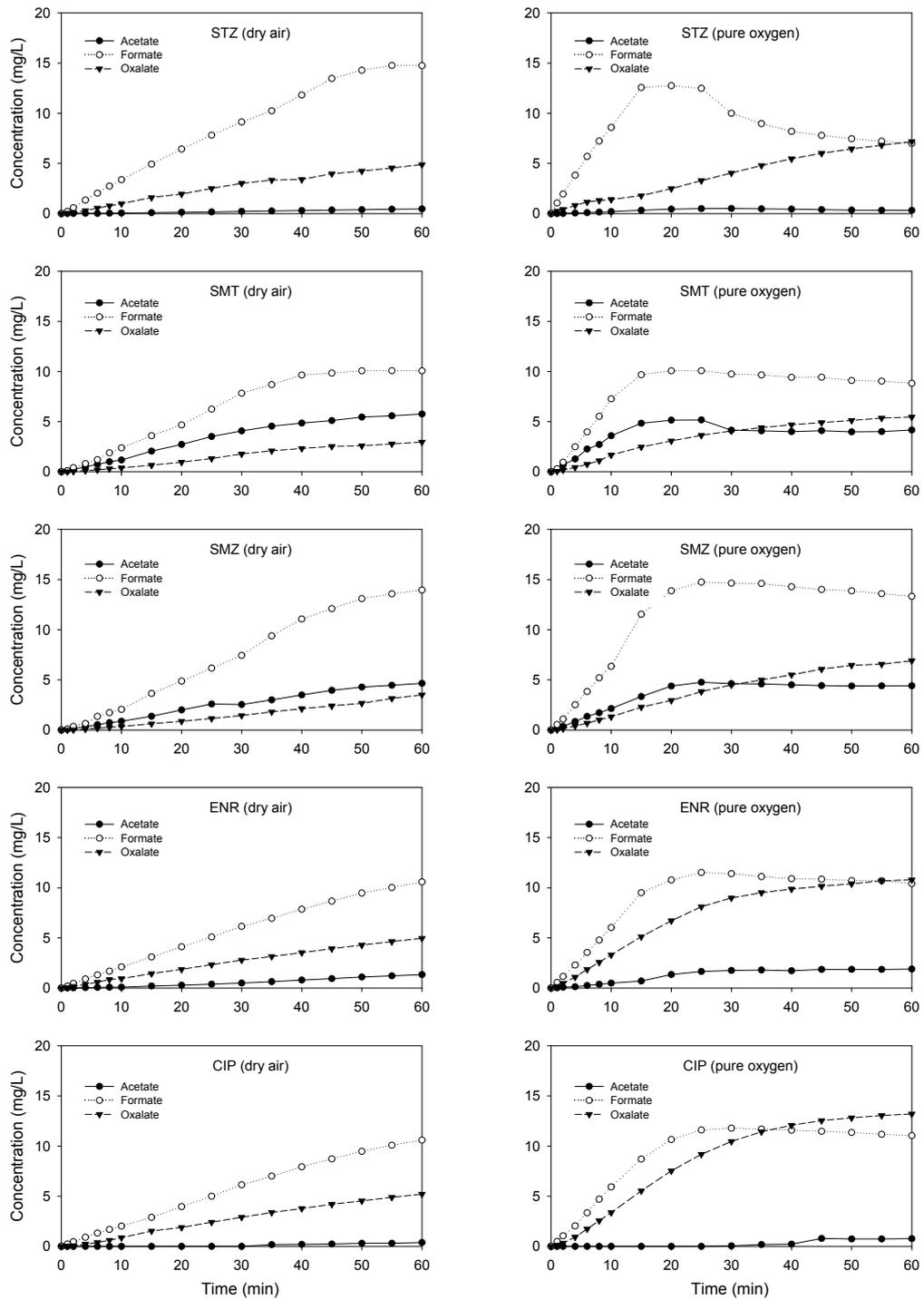


Fig. 37. Concentration changes of organic acids formed with the degradation of antibiotics (gas flow rate: 0.5 L/min, applied voltage: 20.1 kV, initial concentration: 50 mg/L).

4. 항생제 분해경로

플라즈마 처리에 의한 분해산물의 생성과 변화특성을 알아보기 위하여, 각 항생제가 50 mg/L인 항생제 용액에 대하여 건조공기 유량은 0.5 L/min, 인가전압은 20.1 kV로 일정하게 유지시켰으며, 처리 후 0, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 및 60 min이 경과된 후 시료를 채취하여 LC-MS/MS를 이용한 full scan mode에서 분석한 후 크로마토그램의 변화를 관찰하였다.

분해산물에 대한 분자식과 분자구조는 분해산물이 가장 많이 생성된 시간에 채취한 시료에 대하여 고분해능의 LC-TOF-MS를 사용하여 분석한 data를 이용하여 예측하였다. 분자식은 50 ~ 1,000 m/z의 범위에서 측정된 full scan의 data를 MassHunter Acquisition Software의 MFE(molecular feature extraction)기능을 이용하여 유효한 이온을 찾아 생성하였다. 각 이온들에 대한 targeted MS/MS scan(CE = 10, 25)을 이용하여 질량스펙트럼을 얻었으며, MSC(molecular structure correlator software)를 이용하여 화합물질데이터베이스인 chemspider(<http://www.chemspider.com>)와 연동하여 기존물질과 구조적으로 연관성이 있는 성분을 찾거나 예상구조를 넣고 질량스펙트럼과의 연관성을 확인하여 분해산물의 분자구조를 예측한 후, 각 항생제의 플라즈마 처리에 의한 분해경로를 제시하였다.

1) Sulfonamide계

STZ(4-Amino-N-(2-thiazolyl)benzenesulfonamide), SMT(4-Amino-N-(4,6-dimethyl-2-pyrimidinyl)benzenesulfonamide)과 SMZ(4-Amino-N-(5-methyl-3-isoxazolyl)benzenesulfonamide)은 sulfanilamide(SNA; p-amino benzenosulfonamide)로 부터 얻은 sulfonamide계 항생제이다. 이들 항생제는 Fig. 38과 같이 sulfanilamide에 서로 다른 치환기를 갖고 있는 기본적인 구조를 갖고 있다. STZ, SMT과 SMZ의 $[M+H]^+$ 이온은 각각 m/z 256, 279와 254이며, $[M+H]^+$ 이온의 fragmentation에 의하여 얻어지는 daughter ion은 m/z 92, 108, 156과 m/z $[M+H-155]^+$ 이며, 이들은 Fig. 39와 같은 fragmentation의 경로를 통하여 얻어진다.⁴⁵⁾

Fig. 40은 sulfonamide계를 실제 LC-MS/MS를 사용해 분석한 질량스펙트럼의 결과로 STZ, SMT과 SMZ의 $[M+H]^+$ 이온에 대한 MS²에서의 daughter ion은 공통적으로 m/z 92, 108과 156이 생성되었으며, m/z $[M+H]-155$ ⁺은 각각 m/z 101, 124와 99가 생성되는 것이 확인되었다.

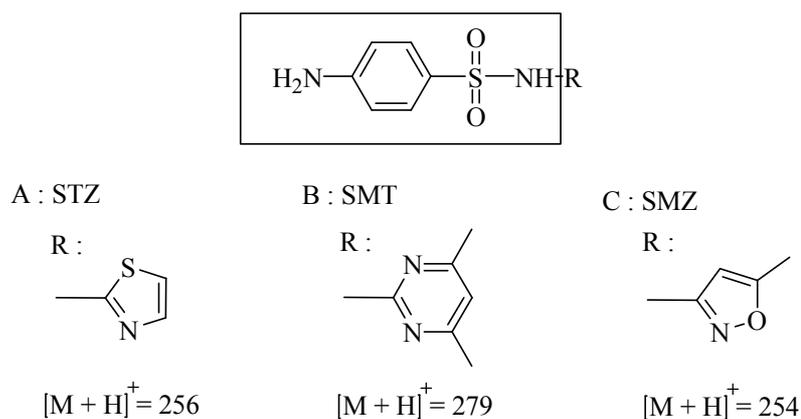


Fig. 38. Molecular structures of the sulfonamide compounds.

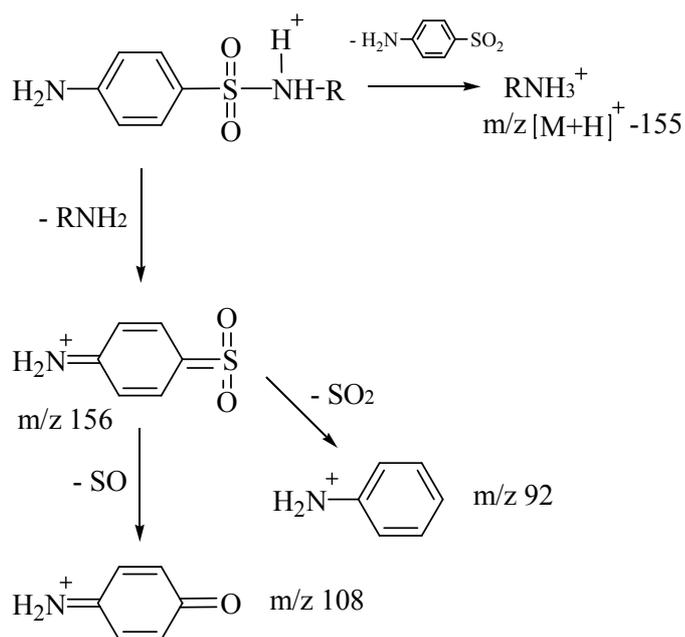


Fig. 39. Fragmentation pathways followed by sulfonamides.⁴⁵⁾

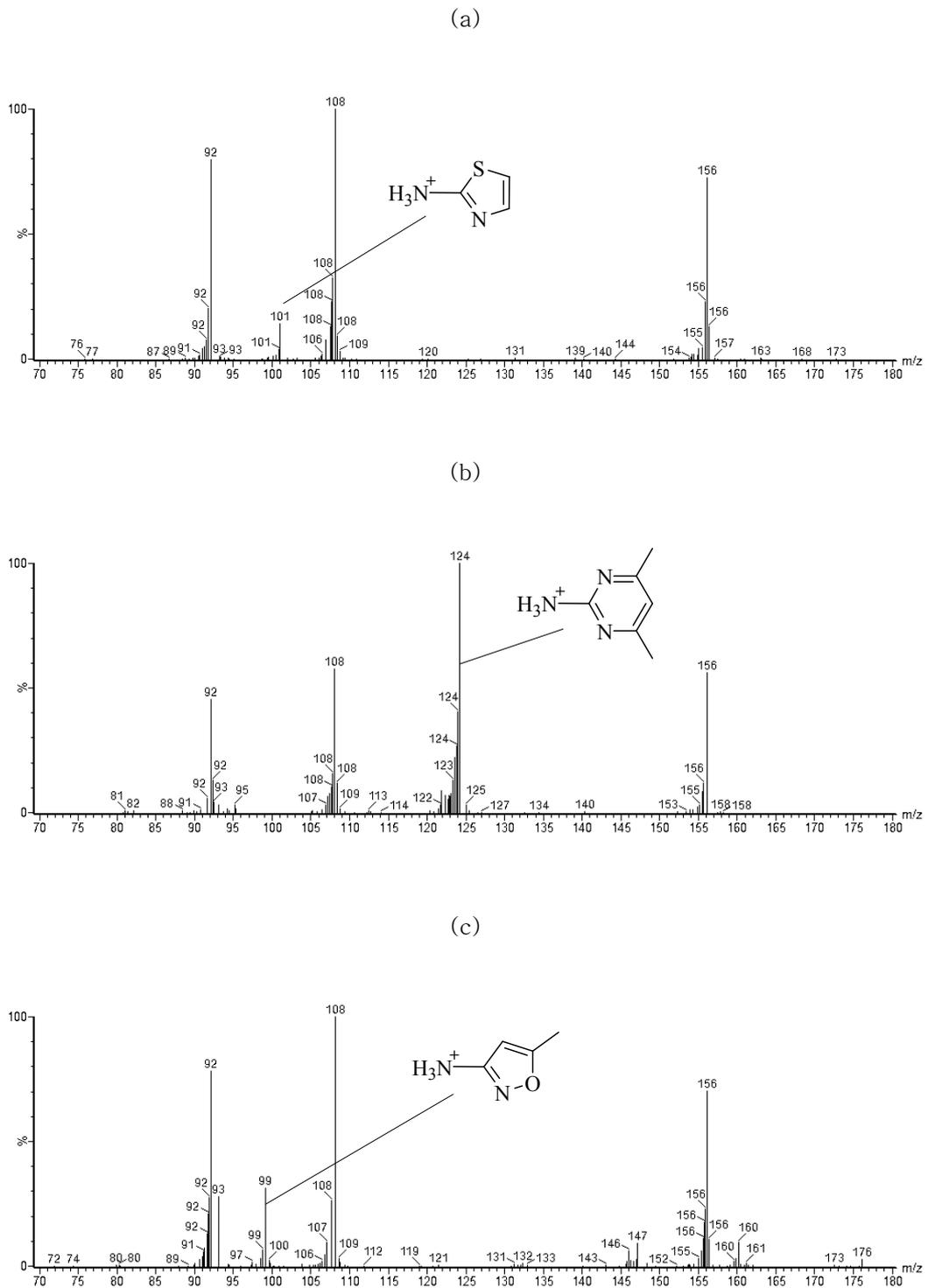


Fig. 40. Daughter ions of sulfonamides at MS²(a: STZ, b: SMT, c: SMZ).

(1) Sulfathiazole

STZ 용액의 플라즈마 처리시간에 따른 LC-MS 크로마토그램(TIC)의 변화를 Fig. 41에 나타내었다.

Fig. 41에서 보는 바와 같이, STZ(R.T. 10.3 min)은 플라즈마 처리시간에 따라 점차 감소하였으며, 45 min이 경과된 후에는 STZ의 피크가 완전히 사라지는 것이 관찰되었다. STZ가 분해가 되어 생성되는 분해산물로 예상되는 피크들이 크로마토그램상에서 처리시간이 증가함에 따라 점차 많이 생성되었다가 사라졌으며, 피크의 강도(intensity) 또한 증가하였다가 감소되는 것이 관찰되었다. 이는 플라즈마 처리에 의하여 STZ가 분해산물로 전환된 후 유기산, 무기물질 등의 최종분해산물로 다시 분해되기 때문인 것으로 추정된다.

STZ의 중간산물들은 컬럼에서의 머무름시간(R.T., retention time)이 STZ의 피크보다 빠르게 나타나는 것으로 보아 STZ보다는 친수성인 물질들이 생성되는 것으로 사료되며, 특히 머무름시간이 1 ~ 2 min 범위의 피크들은 처리시간이 경과됨에 따라 증가되는 것이 관찰되었다.

플라즈마 처리 25 min 후의 STZ 용액을 고분해능의 LC-TOF-MS를 사용하여 측정된 크로마토그램(TIC)과 예측한 분해산물에 대한 fragment pattern을 Fig. 42에 나타내었으며, Table 23에는 질량스펙트럼을 바탕으로 예측한 분해산물들에 대한 결과를 나타내었다. 그리고 최종적으로 이들을 바탕으로 플라즈마 처리에 의한 STZ의 분해경로를 Fig. 43에 제시하였다.

Table 23에 나타난 바와 같이, 플라즈마 처리에 의하여 생성된 STZ의 분해산물 중 확인된 물질은 A1 ~ A5로 총 5종이었다.

Fig. 43에 보여지는 바와 같이, STZ의 분해는 OH^\bullet 에 의한 반응으로 크게 3가지의 경로를 통해 이루어지는 것으로 보인다. 경로 A를 통해 생성되는 A3(m/z 290.0264, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$)는 주된 fragment ion으로 STZ의 질량스펙트럼에서 관찰되는 m/z 92.0498, m/z 108.0447, m/z 135.0251 및 m/z 156.0106을 포함하고 있어 thiazole ring에 OH^\bullet 이 도입이 되면서 이루어지는 수산화반응(hydroxylation)에 의하여 생성되는 수산화화합물(hydroxylated compound)임을 확인되었다. 경로 B는 benzene ring에서 OH^\bullet 에 의한 반응으로 시작되어 수산화화합물이 생성되는 단계로, 이 경로를 통하여

생성된 물질은 주된 fragment ion이 m/z 101.0149, m/z 126.0577 및 m/z 189.0104를 포함하고 있는 것으로 보아 수산화화합물인 A2(m/z 288.0112, C₉H₉N₃O₄S₂)임을 알 수 있었다. 경로 C를 통하여 생성되는 물질인 A5(m/z 257.0047, C₉H₈N₂O₃S₂)는 주된 fragment ion으로 m/z 93.0352, m/z 101.0145 및 m/z 156.9984을 가지고 있어 benzene ring의 아미노기가 OH°과 치환되어 생성된 물질인 것으로 예측되었으며, A4(m/z 256.0208, C₉H₉N₃O₂S₂)는 fragment ion은 m/z 101.0175, m/z 109.0285 및 m/z 172.9895를 가지고 있는 것으로 보아 A5의 benzene ring에 OH°이 도입되면서 생성되는 A5의 수산화화합물임을 알 수 있었다. STZ과 분해산물(A2, A4 및 A5)은 각 화합물의 S-N결합의 해리에 의하여 2-amino thiazole인 A1(m/z 101.0174, C₃H₄N₂S)이 생성되며, 각 화합물들은 더 이상의 산화반응을 통하여 유기산인 oxalate, acetate, formate 등을 생성하며 무기질화과정을 거쳐 NO₃⁻, NH₄⁺, SO₄²⁻, CO₂, H₂O 등으로 전환되는 것으로 사료된다.

Baran 등⁴⁾은 TiO₂, Fe salt와 TiO₂/FeCl₃의 광촉매를 이용한 설과제의 분해에 관한 연구에서 STZ의 분해는 OH°에 의한 방향족고리(aromatic ring)의 수산화반응(hydroxylation)으로 부터 시작되며, amide 그룹, amide 그룹의 라디칼 및 sulfonyl 그룹이 해리되거나 치환되면서 sulfanilic acid, oxalate acid, benzenesulfonic acid, acetic acid, sulfanilamide 등과 같은 분해산물이 생성되었으며, Boreen 등¹¹⁰⁾은 STZ는 광화학반응에 의하여 sulfanilic acid, sulfanilamide 및 2-aminothiazole으로 분해된다고 보고하였다. 이들은 STZ의 단순한 균열에 의한 분해산물만을 동정하였을뿐 OH°에 의한 수산화화합물을 확인하지는 못하였으나, 본 연구에서는 STZ의 benzene ring과 thiazole ring에서 OH°에 의하여 수산화화합물이 생성되는 것을 LC-TOF-MS를 사용하여 확인할 수 있었다. 하지만 sulfanilic acid, benzenesulfonic acid 및 sulfanilamide의 물질의 생성은 확인되지 않았다.

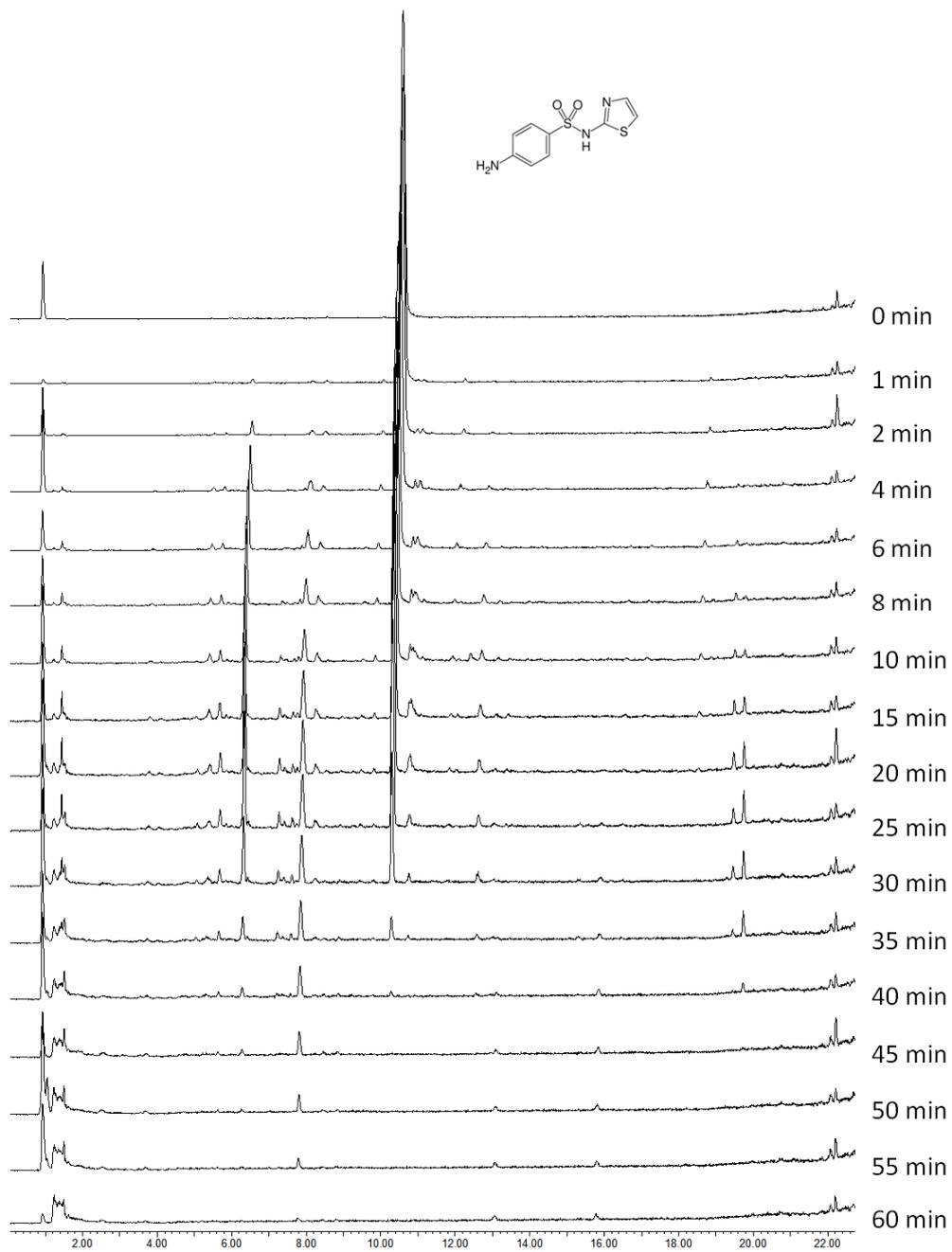


Fig. 41. Chromatograms of the initial STZ solution and of the treated solution for various plasma treatment durations, up to 60 min.

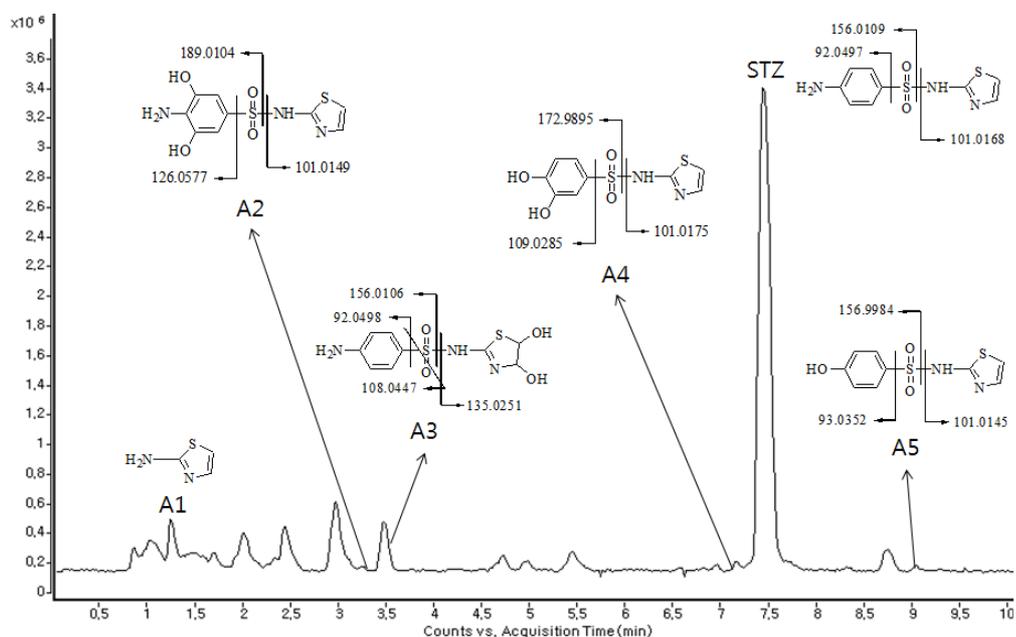


Fig. 42. The LC-TOF-MS chromatogram of STZ reaction solution recorded in total ion mode after treatment for 25 min.

Table 23. Measured accurate mass of STZ degradation products and calculated formula

R.T.	Compound name	Formula	m/z	Measured mass	Calculated mass	Mass accuracy (mDa)
1.2	A1	C ₃ H ₄ N ₂ S	101.0174	100.0101	100.0095	-0.61
3.3	A2	C ₉ H ₉ N ₃ O ₄ S ₂	288.0112	287.0033	287.0034	0.15
3.5	A3	C ₉ H ₁₁ N ₃ O ₄ S ₂	290.0264	289.0192	289.0191	-0.14
7.2	A4	C ₉ H ₈ N ₂ O ₄ S ₂	272.9991	271.9921	271.9925	0.47
7.5	STZ	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂ S ₂	256.0208	255.0136	255.0136	0.00
9.1	A5	C ₉ H ₈ N ₂ O ₃ S ₂	257.0047	255.9975	255.9976	0.11

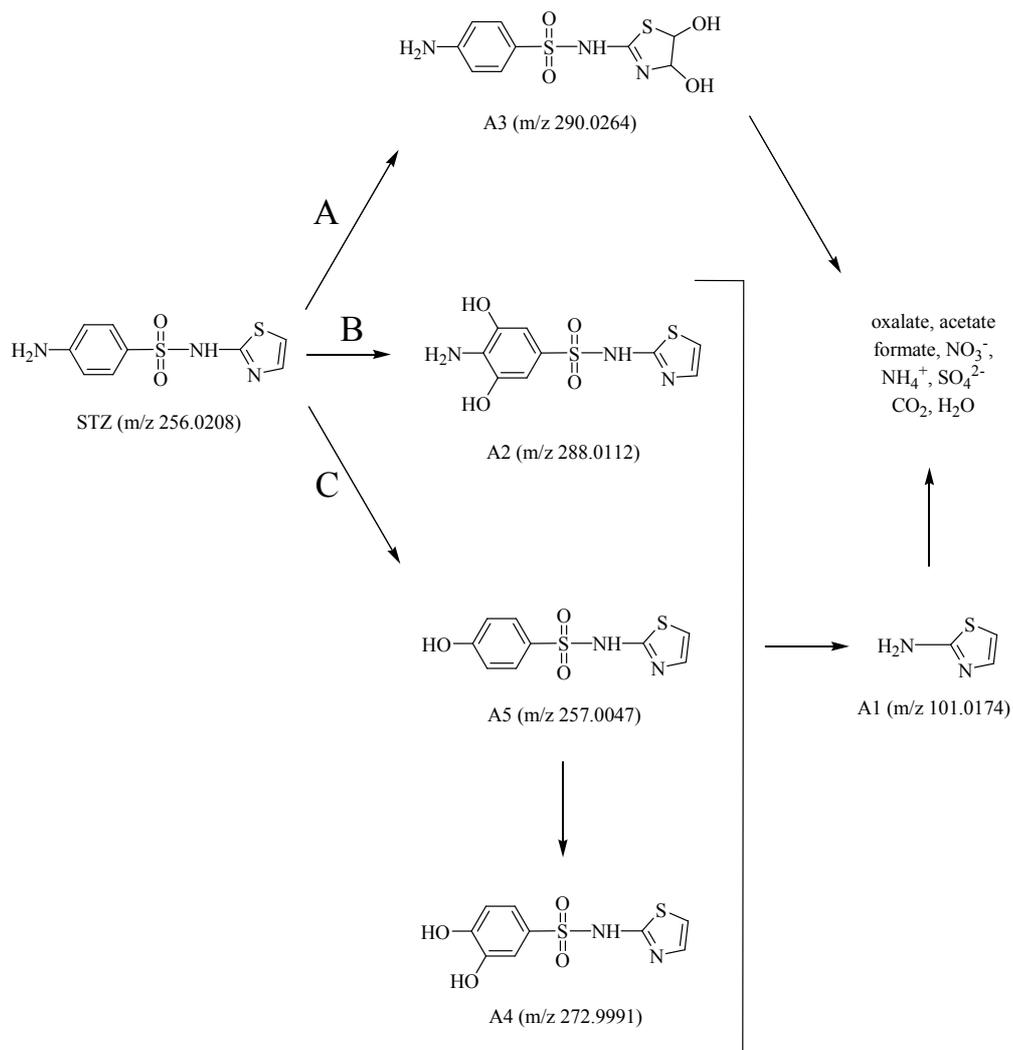


Fig. 43. Proposed degradation pathways for STZ on the plasma reaction.

(2) Sulfamethazine

플라즈마 처리시간에 따른 SMT 용액을 분석한 LC-MS의 크로마토그램(TIC)을 Fig. 44에 나타내었다.

Fig. 44에 보여지는 바와 같이, 크로마토그램에서 SMT의 피크(R.T. 13.7 min)는 STZ과 마찬가지로 플라즈마 처리 후 시간이 경과함에 따라 점차 감소하여 45 min 이후에는 분해가 완료되어 피크가 사라지는 것이 관찰되었다. SMT는 STZ에 비하여 많은 수의 피크들이 생성되는 것으로 보아 보다 다양한 분해산물들이 생성되고 있음을 예측할 수 있었으며, 분해가 진행됨에 따라 대부분의 피크들은 점차 감소하였으나, 처리 후 60 min이 경과된 이후에도 소수의 피크들이 남아 있어 분해되기 어려운 난분해성물질이 생성되었음을 추정할 수 있었다. 특히 머무름시간이 1 ~ 2 min 범위의 피크들은 처리시간에 따라 누적되어 증가되는 것이 관찰되었다.

플라즈마 처리 25 min 후의 SMT 용액을 고분해능의 LC-TOF-MS를 사용하여 측정된 크로마토그램(TIC)과 예측한 분해산물에 대한 fragment pattern을 Fig. 45에 나타내었으며, 질량스펙트럼을 바탕으로 화학물질데이터베이스와 연동된 소프트웨어를 이용하여 예측한 분해산물들에 대한 결과를 Table 24에 나타내었고 최종적으로 플라즈마 처리에 의한 SMT의 분해경로를 Fig. 46에 제시하였다.

Table 24에 나타낸 바와 같이, 플라즈마 처리에 의하여 생성된 SMT의 분해산물 중 확인된 물질은 B1 ~ B3으로 총 3종이었다.

Fig. 46에 보여지는 바와 같이, SMT의 분해는 OH° 에 의한 반응으로 크게 2가지의 경로를 통해 이루어지는 것으로 보인다. 경로 A는 SMT의 benzene ring에서 OH° 에 의한 반응으로 시작되어 수산화화합물이 생성되는 단계로, 이 경로를 통하여 생성된 물질은 주된 fragment ion이 m/z 108.0449, m/z 124.0867 및 m/z 172.0054를 포함하고 있는 것으로 보아 수산화화합물인 B2(m/z 295.0861, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$)임을 알 수 있었다. 경로 B를 통하여 생성되는 물질인 B3(m/z 280.0765, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$)는 주된 fragment ion으로 m/z 93.0339, m/z 124.0868, m/z 156.9951 및 m/z 186.0335를 가지고 있어 benzene ring의 아미노기가 OH° 과 치환되어 생성된 물질인 것으로 예측되었다. SMT와 분해산물(B2, 및 B3)은 각 화합물의 S-N결합의 해리에 의하여 4,6-dimethylpyrimidin-2-amine인 B1(m/z 124.0868, $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3$)이 생성되며, 각 화합물

들은 더 이상의 산화반응을 통하여 유기산인 oxalate, acetate, formate 등을 생성하며 무기질화과정을 거쳐 NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} , CO_2 , H_2O 등으로 전환되는 것으로 사료된다.

Liua와 Wang⁹⁴⁾은 H_2O_2 의 존재하에 감마조사에 의한 SMT의 분해에 관한 연구에서 SMT의 분해에 관여하는 주된 반응은 OH° 에 의한 산화과정에 의한 것이며, 분해산물로는 B1과 B2 등이 생성된다고 보고하였다. Neafsey 등¹¹¹⁾의 AFT(anodic fenton treatment)를 이용한 sulfonamide계의 분해에 관한 연구와 García-Galán 등¹¹²⁾의 xenon arc lamp를 이용한 SMT의 광분해에 관한 연구에서도 B1인 4,6-dimethylpyrimidin- 2-amine이 생성된다고 보고하였다.

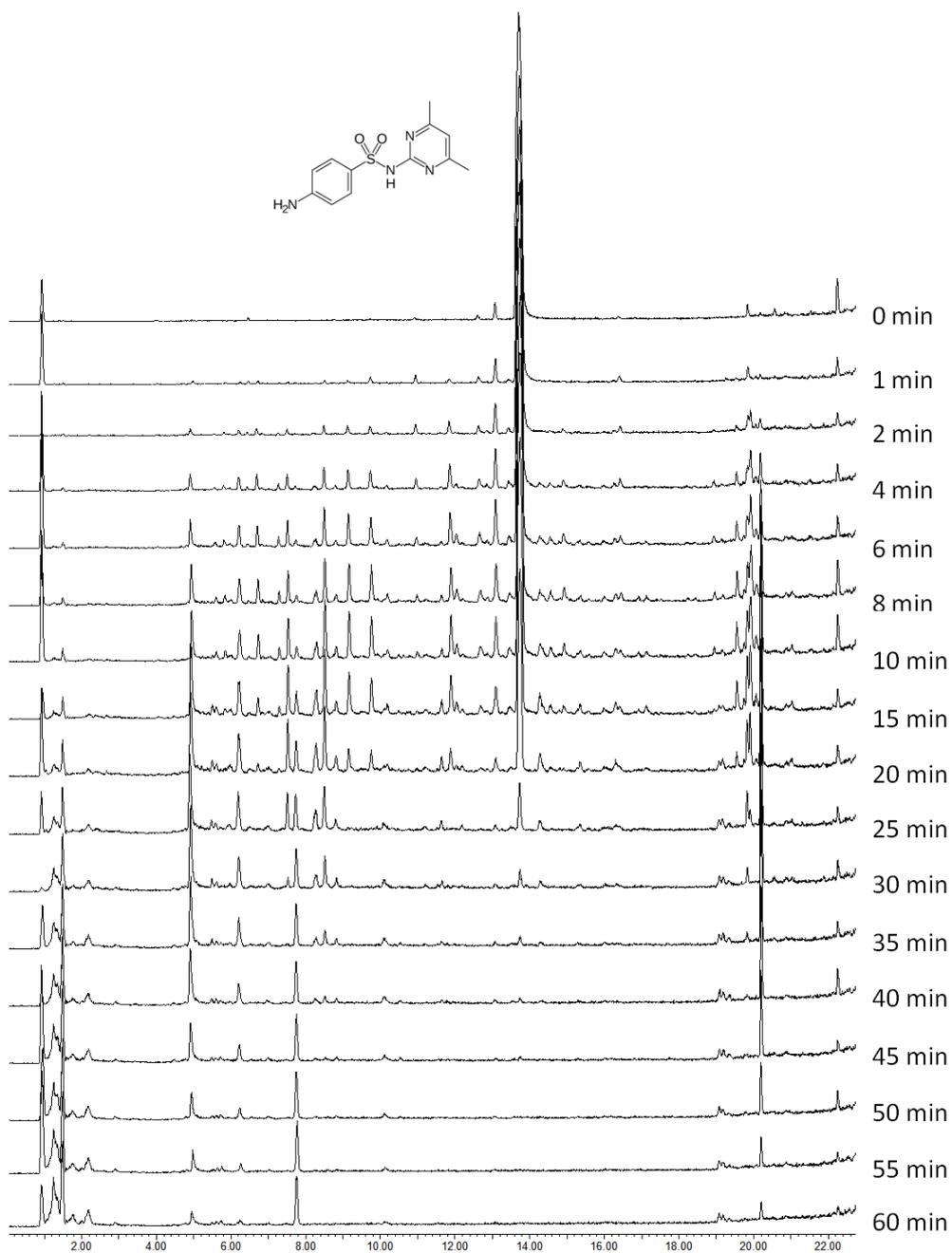


Fig. 44. Chromatograms of the initial SMT solution and of the treated solution for various plasma treatment durations, up to 60 min.

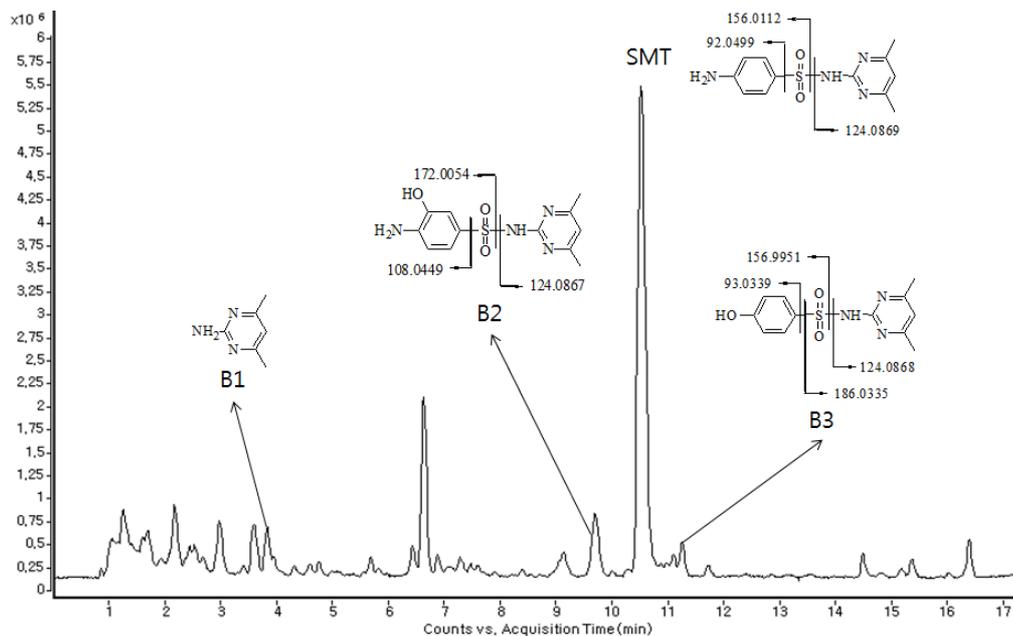


Fig. 45. The LC-TOF-MS chromatogram of SMT reaction solution recorded in total ion mode after treatment for 25 min.

Table 24. Measured accurate mass of SMT degradation products and calculated formula

R.T.	Compound name	Formula	m/z	Measured mass	Calculated mass	Mass accuracy (mDa)
3.8	B1	C ₆ H ₉ N ₃	124.0868	123.0796	123.0796	0.07
9.7	B2	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₃ S	295.0861	294.0786	294.0787	0.03
10.5	SMT	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	279.0908	278.0836	278.0836	0.00
11.1	B3	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O ₃ S	280.0765	279.0693	279.0678	-1.51

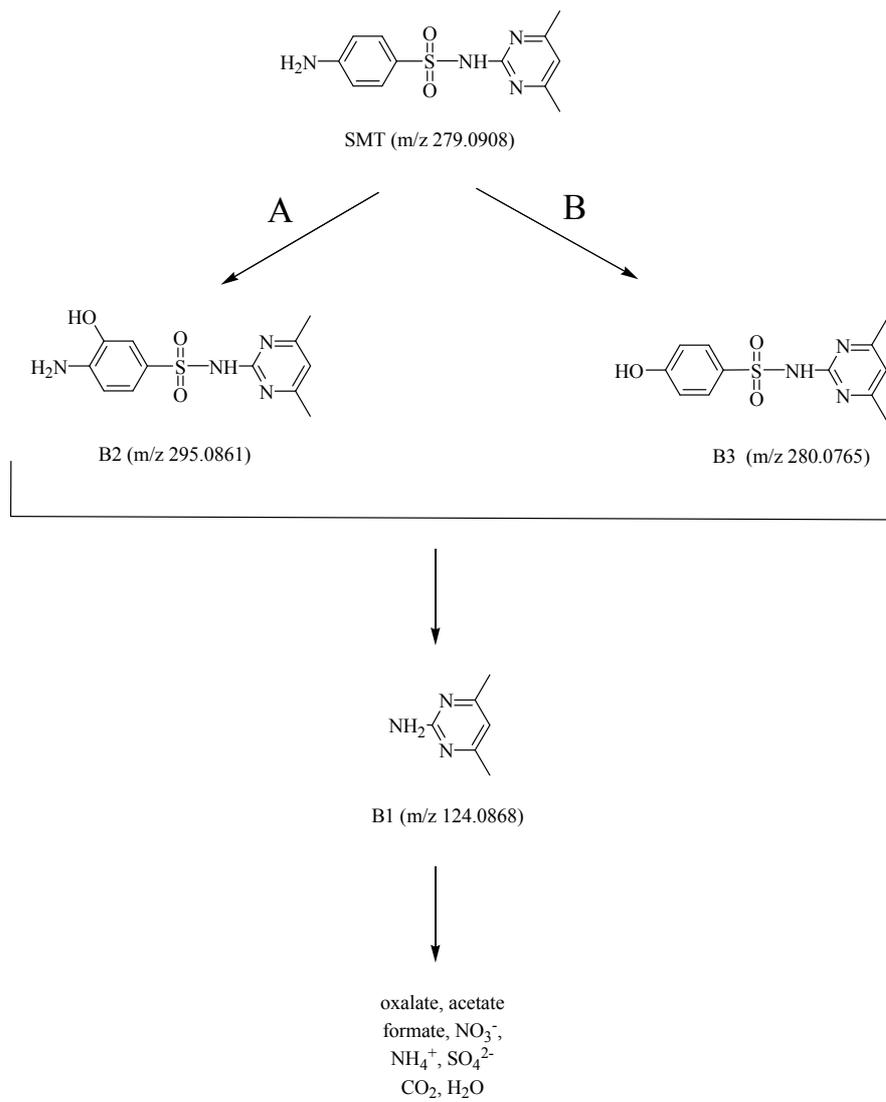


Fig. 46. Proposed degradation pathways for SMT on the plasma reaction.

(3) Sulfamethoxazole

플라즈마 처리시간에 따른 SMZ의 용액을 분석한 LC-MS의 크로마토그램(TIC)을 Fig. 47에 나타내었다.

Fig. 47에 나타낸 바와 같이, 크로마토그램상에서 SMZ(R.T. 15.7 min)은 플라즈마 처리시간이 경과됨에 따라 감소하였고, STZ과 SMT에 비하여 다소 느리게 분해되었으며 처리 60 min이 경과된 이후 거의 모든 분해산물의 피크들은 소멸되었으나, 머무름시간이 1 ~ 2 min 범위의 피크들은 STZ과 SMT과 마찬가지로 처리시간이 경과됨에 따라 누적되어 증가되는 것이 관찰되었다.

플라즈마 처리 30 min 후의 SMZ 용액을 고분해능의 LC-TOF-MS를 사용하여 측정된 크로마토그램(TIC)과 예측한 분해산물에 대한 fragment pattern을 Fig. 48에 나타내었으며, 질량스펙트럼을 바탕으로 화학물질데이터베이스와 연동된 소프트웨어를 이용하여 예측한 분해산물들에 대한 결과를 Table 25에 나타내었고 최종적으로 플라즈마 처리에 의한 SMZ의 분해경로를 Fig. 49에 제시하였다.

Table 25에 나타낸 바와 같이, 플라즈마 처리에 의하여 생성된 SMZ의 분해산물 중 확인된 물질은 C1 ~ C5으로 총 5종이었다.

Fig. 49에 보여지는 바와 같이, SMZ의 분해는 다른 sulfonamide계와 마찬가지로 OH[•]에 의한 반응에 의한 것으로 크게 3가지의 경로를 통해 이루어지는 것으로 보인다.

경로 A를 통하여 생성되는 물질인 C5(m/z 271.0382, C₁₀H₁₀N₂O₅S)는 주된 fragment ion으로 m/z 99.0550, m/z 109.0297, m/z 161.0012 및 m/z 172.9921를 가지고 있어 benzene ring의 아미노기가 OH[•]과 치환되고 benzene ring에서 OH[•]에 의한 수산화 반응으로 생성된 수산화화합물인 것으로 예측되었다. 경로 B는 SMZ의 benzene ring에서 OH[•]에 의한 반응으로 수산화화합물이 생성되는 단계로, 이 경로를 통하여 생성된 물질은 주된 fragment ion이 m/z 99.0552, m/z 108.0445 및 m/z 172.0051을 포함하고 있는 것으로 보아 수산화화합물인 C4(m/z 270.0542, C₁₀H₁₁N₃O₄S)임을 알 수 있었다. 경로 C에서는 SMZ의 isoxazole ring에서 OH[•]에 의한 반응으로 생성되는 물질인 C3(m/z 288.0651, C₁₀H₁₃N₃O₅S)가 생성되며, 주된 fragment ion으로는 m/z 92.0497, m/z 108.0452 및 m/z 156.0125을 갖고 있다. SMZ와 분해산물(C4, 및 C5)은 OH[•]에 의한 S-N결합의 해리에 의하여 3-amino-5-methylisoxazole인 C2(m/z 99.0557,

C₄H₆N₂O)가 생성되며, OH°에 의한 C2의 수산화반응에 의하거나 C3의 S-N결합의 해리에 의하여 C1(m/z 133.0610, C₄H₈N₂O₃)이 생성된다.

Baran 등⁴⁾은 TiO₂, Fe salt와 TiO₂/FeCl₃의 광촉매를 이용한 설파제의 분해에 관한 연구에서 sulfamethoxazole의 분해산물로는 sulfanilic acid, oxalate acid, benzenesulfonic acid, acetic acid, sulfanilamide 등이 생성된다고 보고하였는데 본 연구에서는 oxalate acid와 acetic acid 등의 유기산은 검출되었지만 sulfanilic acid, benzenesulfonic acid 및 sulfanilamide의 생성은 확인되지 않았다. Hu 등⁹⁵⁾은 TiO₂ 광촉매를 이용한 SMZ의 분해에 관한 연구에서 분해산물로 C2, C3 및 C4의 물질이 생성되고, Trovó 등¹¹³⁾은 SMZ의 광화학분해에 관한 연구에서 C2와 C4가 생성되며, Trovó 등¹¹⁴⁾은 photo-fenton 반응을 이용한 SMZ의 분해에 관한 연구에서 benzene가 isoxazole ring에 OH°에 의한 반응으로 분해가 이루어진다고 하였으며, 분해산물로는 C2, C3 및 C4 등이 생성된다고 보고하였다.

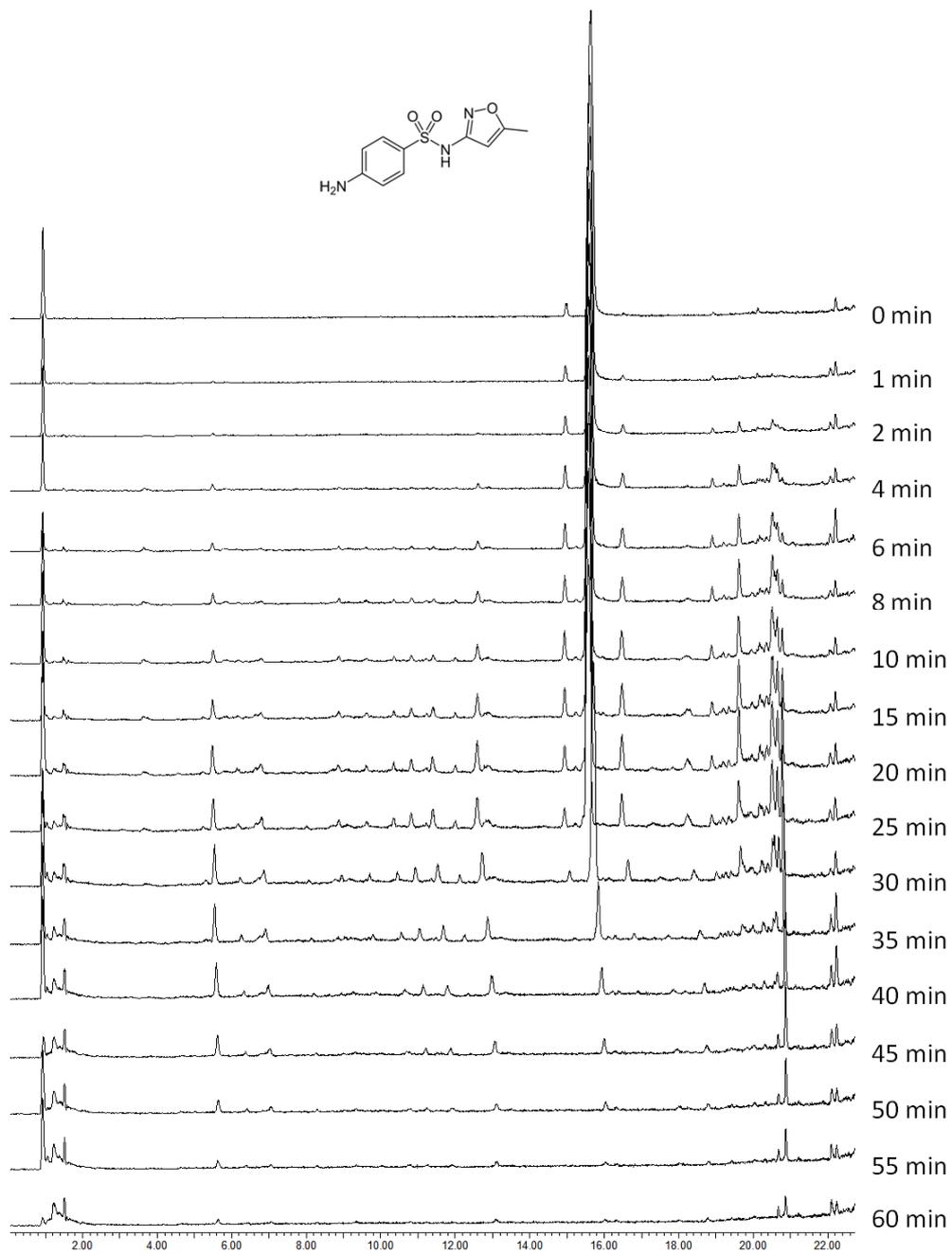


Fig. 47. Chromatograms of the initial SMZ solution and of the treated solution for various plasma treatment durations, up to 60 min.

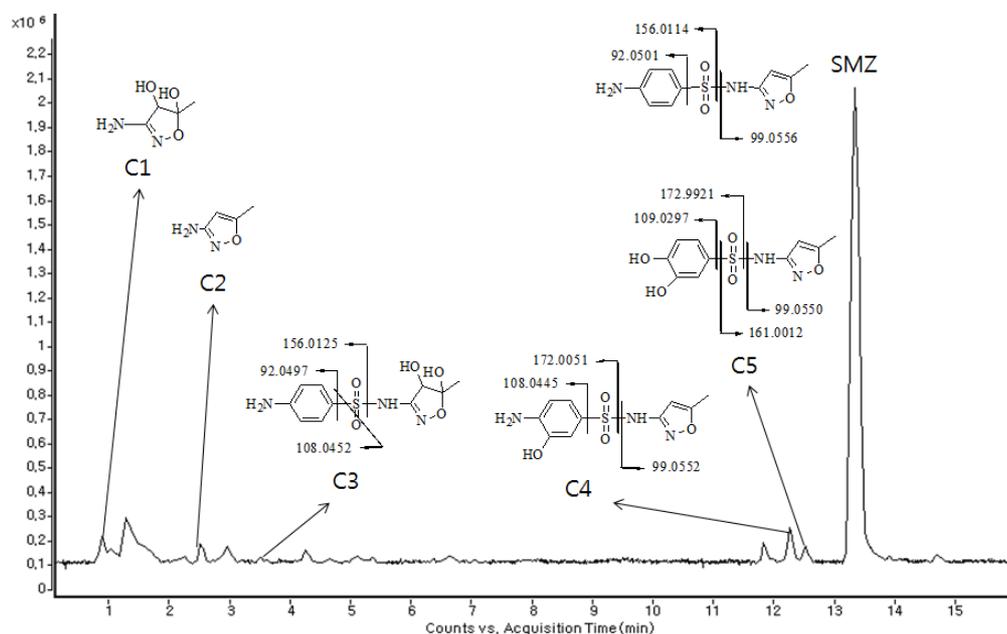


Fig. 48. The LC-TOF-MS chromatogram of SMZ reaction solution recorded in total ion mode after treatment for 30 min.

Table 25. Measured accurate mass of SMZ degradation products and calculated formula

R.T.	Compound name	Formula	m/z	Measured mass	Calculated mass	Mass accuracy (mDa)
0.9	C1	C ₄ H ₈ N ₂ O ₃	133.0610	132.0536	132.0535	-0.15
2.5	C2	C ₄ H ₆ N ₂ O	99.0557	98.0485	98.0480	-0.46
3.5	C3	C ₁₀ H ₁₃ N ₃ O ₅ S	288.0651	287.0579	287.0576	-0.35
12.3	C4	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₄ S	270.0542	269.0469	269.0470	0.14
12.5	C5	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₅ S	271.0382	270.0309	270.0310	0.17
13.4	SMZ	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	254.0595	253.0523	253.0521	-0.20

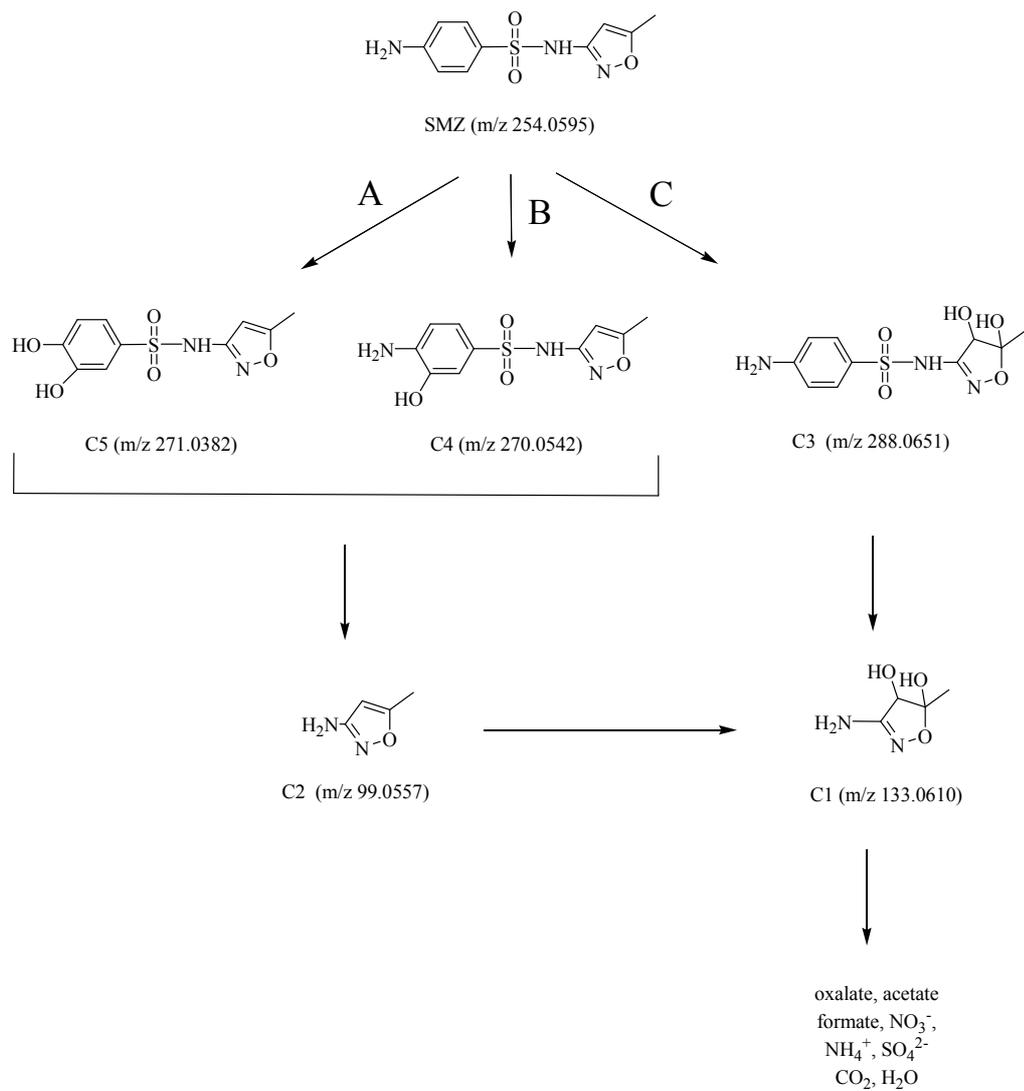


Fig. 49. Proposed degradation pathways for SMZ on the plasma reaction.

2) Fluoroquinolone계

ENR(1-Cyclopropyl-7-(4-ethyl-1-piperazinyl)-6-fluoro-1,4-dihydro-4-oxo-3-quinolonecarboxylic acid) 및 CIP(1-cyclopropyl-6-fluoro-4-oxo-7-(piperazin-1-yl)-quinoline-3-carboxylic acid)는 nalidixic acid로부터 얻은 매우 높은 효능을 갖고 있는 fluoroquinolone계이며,¹⁰³⁾ Fig. 50과 같은 기본구조를 갖고 있다.

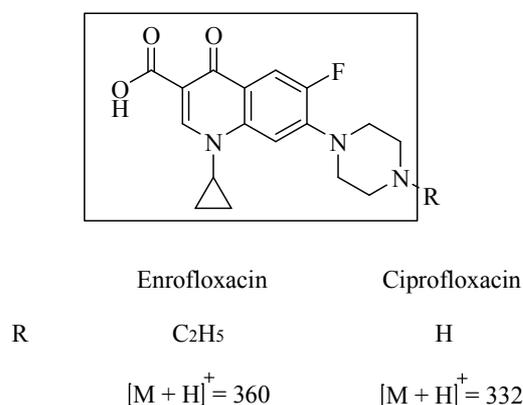


Fig. 50. Molecular structures for the quinolone compounds.¹⁰³⁾

(1) Enrofloxacin

플라즈마 처리시간에 따른 ENR 용액의 LC-MS 크로마토그램(TIC)의 변화를 Fig. 51에 나타내었다.

Fig. 51에서 보는 바와 같이, ENR(R.T. 15.2 min)은 플라즈마 처리시간에 따라 점차 감소하였으며, 60 min이 경과된 이후 피크가 사라지는 것이 관찰되었다. 분해에 따른 크로마토그램에 나타낸 바와 같이, ENR은 플라즈마 처리에 의해 분해가 이루어지기 시작하면서 sulfonamide계에 비해 많은 피크들이 생성되는 것으로 나타났다. 이는 fluoroquinolone계가 sulfonamide계에 비하여 복잡한 분자구조를 가지고 있기 때문이며, 매우 다양한 형태의 분해산물이 생성되는 것으로 보아 복잡한 분해메카니즘을 가지고 있는 것으로 사료된다. 처리 60 min이 경과된 크로마토그램상의 피크들이 남아 있는 것으로 보아 상당수의 분해산물들은 여전히 항생제 용액 중에 잔류

하고 있는 것으로 나타났다. 이는 플라즈마 처리에 의하여 분해되기 어려운 난분해성 물질들이 생성되었다는 것을 의미하는 것으로, 상기의 이온성물질의 분석결과에서 ENR중의 N가 NH_4^+ 와 NO_3^- 로의 전환율이 낮은 것은 이와 같은 난분해성물질이 N을 함유하고 있기 때문인 것으로 추정된다. sulfonamide계와 마찬가지로 ENR의 분해 산물들도 컬럼에서의 머무름시간이 빠르게 나타나는 것으로 보아 대부분 ENR보다는 친수성인 물질들이 생성되는 것으로 사료된다.

Fig. 52는 플라즈마 처리 30 min 후 ENR 용액에 대하여 LC-TOF-MS를 사용하여 분석한 크로마토그램(TIC)이며, Table 26에는 예측한 분해산물들에 대한 결과를 나타내었다. 그리고 최종적으로 이들을 바탕으로 플라즈마 처리에 의한 ENR의 분해 경로를 Fig. 53에 제시하였다.

Table 26에 나타난 바와 같이, 플라즈마 처리에 의하여 생성된 ENR의 분해산물 중 확인된 물질은 D1 ~ D10으로 총 10종이었다. 이들 중 D6를 제외한 9종의 분해산물은 Wetzstein 등⁵⁾의 갈색부후균(brown rot fungus)인 *Gloeophyllum striatum*에 의한 enrofloxacin의 분해에 관한 연구에서 제시한 대부분의 분해산물과 일치하는 것으로 나타났기 때문에 이를 바탕으로 분해경로를 제시하였다.

Fig. 53에서 보는 바와 같이, ENR의 분해는 크게 5가지의 경로를 통해 이루어지는 것으로 사료된다. 경로 A는 산화적 탈카르복시화반응(oxidative decarboxylation)에 의하여 시작되는 반응으로 m/z 332.1766에 해당되는 $\text{D2}(\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{FN}_3\text{O}_2)$ 가 생성되며, 계속하여 헥테로고리 부분의 분열에 의해 생성되는 isatin 형태의 $\text{D4}(\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{FN}_3\text{O}_2)$ 와 anthranilic acid 유도체인 $\text{D1}(\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{FN}_3\text{O}_2)$ 이 생성되는 것으로 사료된다. 경로 B는 ENR의 N-dealkylation에 의하여 m/z 332.1405인 D6에 해당되는 물질이 생성되는 반응으로 가장 적합한 분자식은 $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3$ 으로 예측한 분자구조 및 표준물질과 비교한 결과 ciprofloxacin인 것으로 나타났다. 경로 C는 탈불소화 반응(defluorination)에 의하여 시작이 되는 반응으로 m/z 358.1762에 해당되는 $\text{D3}(\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4)$ 이 생성되며, D3의 수산화반응(hydroxylation)에 의하여 m/z 374.1709에 해당되는 $\text{D3}(\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_5)$ 이 생성된다. 경로 D 또한 수산화반응에 의한 것으로 ENR은 OH° 에 의하여 m/z 376.1666에 해당되는 $\text{D8}(\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{FN}_3\text{O}_4)$ 과 m/z 392.1616에 해당되는 $\text{D9}(\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{FN}_3\text{O}_5)$ 가 생성된다. 경로 E에서는 piperazinyl의 부위의 산화분해에 의하여 m/z 334.1563에 해당되는 $\text{D5}(\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{FN}_3\text{O}_3)$ 가 생성되며, 더 이상 분해가 진행됨에 따라 m/z 263.0826에 해당되는 $\text{D10}(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{FN}_2\text{O}_3)$ 이

생성된다.

Fig. 53에 나타낸 바와 같이, ENR의 분해는 분자의 다양한 위치에 OH° 이 도입되면서 이루어지며, 생성된 분해산물은 다시 OH° 에 의한 수산화반응 등에 의하여 여러 경로의 복잡한 분해과정이 형성되는 것으로 사료된다.

Guinea 등¹¹⁵⁾은 전기화학적 고급산화공정을 이용한 enrofoxacin의 분해에 관한 연구에서 주된 산화제인 OH° 에 의하여 D3, D5, D8 및 D10이 분해산물로써 생성되며, Sturini 등⁹⁾도 enrofloxacin의 광화학분해에 관한 연구에서 이와 유사한 결과로 D3, D5 및 D10이 생성되었다고 보고하였다.

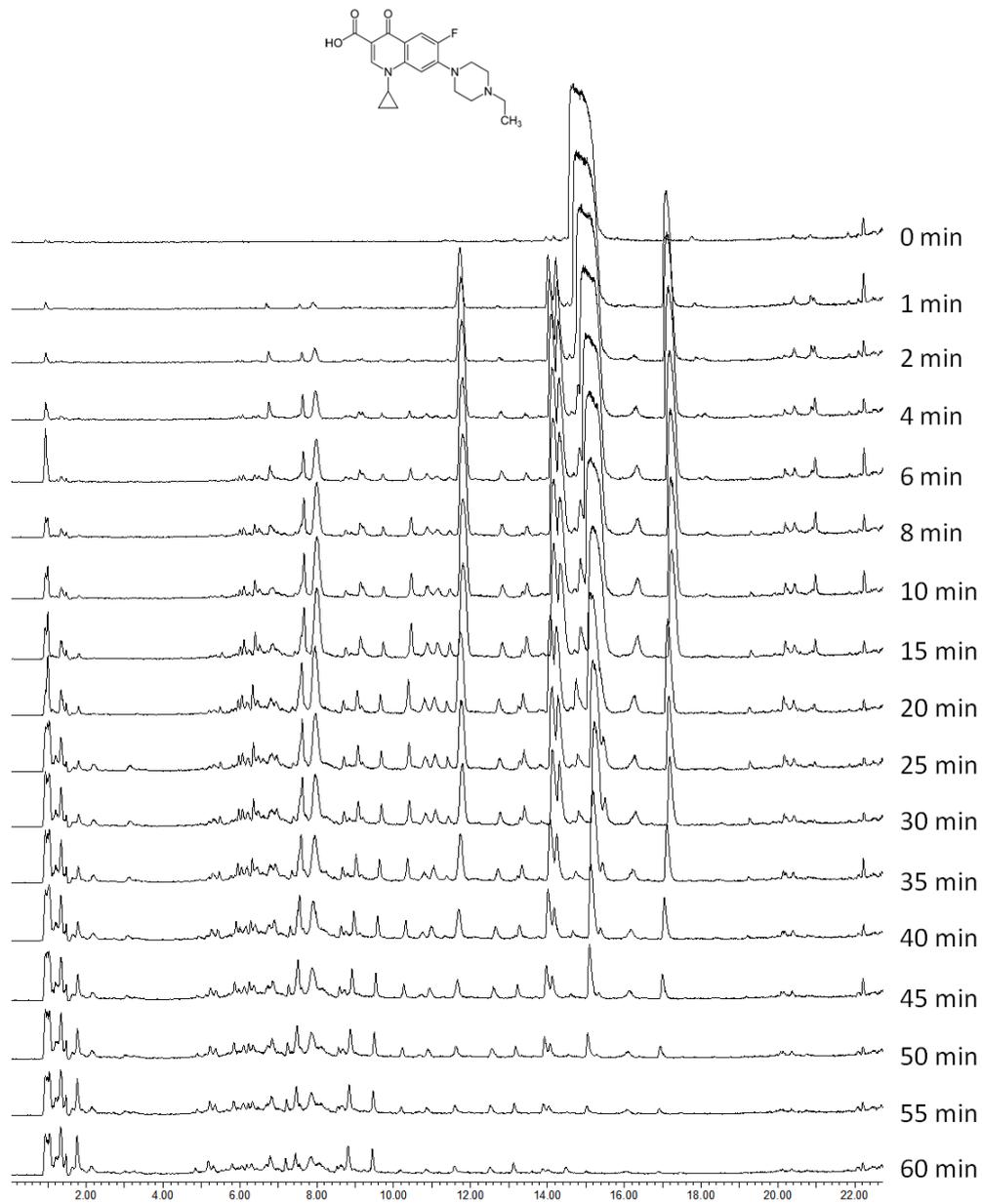


Fig. 51. Chromatograms of the initial ENR solution and of the treated solution for various plasma treatment durations, up to 60 min.

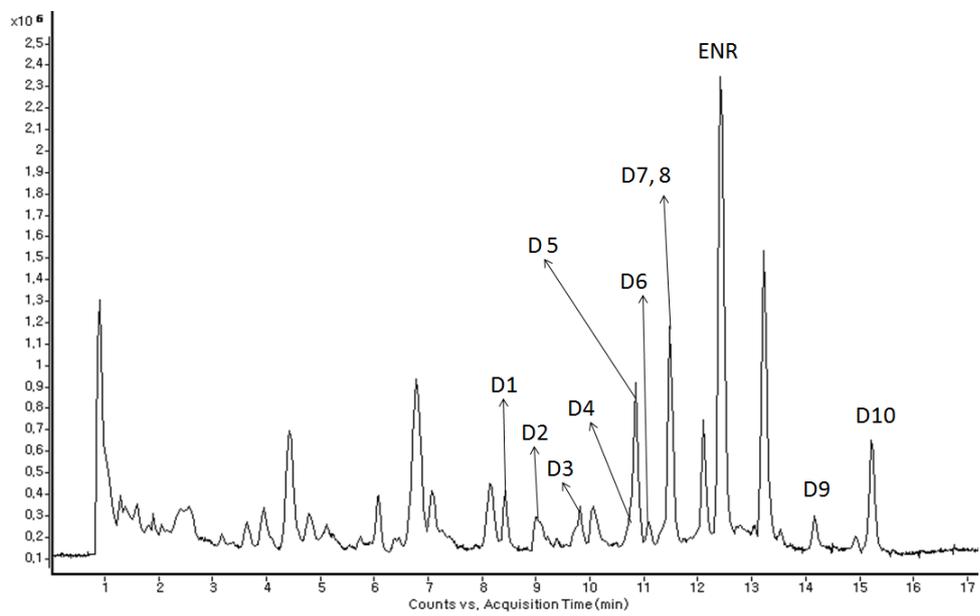


Fig. 52. The LC-TOF-MS chromatogram of ENR reaction solution recorded in total ion mode after treatment for 30 min.

Table 26. Measured accurate mass of ENR degradation products and calculated formula

R.T.	Compound name	Formula	m/z	Measured mass	Calculated mass	Mass accuracy (mDa)
8.4	D1	C ₁₆ H ₂₂ FN ₃ O ₂	308.1769	307.1696	307.1696	-0.02
9.0	D2	C ₁₈ H ₂₂ FN ₃ O ₂	332.1766	331.1692	331.1696	0.37
9.8	D3	C ₁₉ H ₂₃ N ₃ O ₄	358.1762	357.1688	357.1689	0.06
10.7	D4	C ₁₇ H ₂₀ FN ₃ O ₂	318.1611	317.1533	317.1540	0.65
10.9	D5	C ₁₇ H ₂₀ FN ₃ O ₃	334.1563	333.1490	333.1489	-0.09
11.1	D6: CIP	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	332.1405	331.1333	331.1332	-0.10
11.3	D7	C ₁₉ H ₂₃ N ₃ O ₅	374.1709	373.1637	373.1638	0.10
11.5	D8	C ₁₉ H ₂₂ FN ₃ O ₄	376.1666	375.1591	375.1601	1.04
12.4	ENR	C ₁₉ H ₂₂ FN ₃ O ₃	360.1716	359.1643	359.1645	0.20
14.2	D9	C ₁₉ H ₂₂ FN ₃ O ₅	392.1616	391.1543	391.1543	0.01
15.2	D10	C ₁₃ H ₁₁ FN ₂ O ₃	263.0826	262.0754	262.0754	0.02

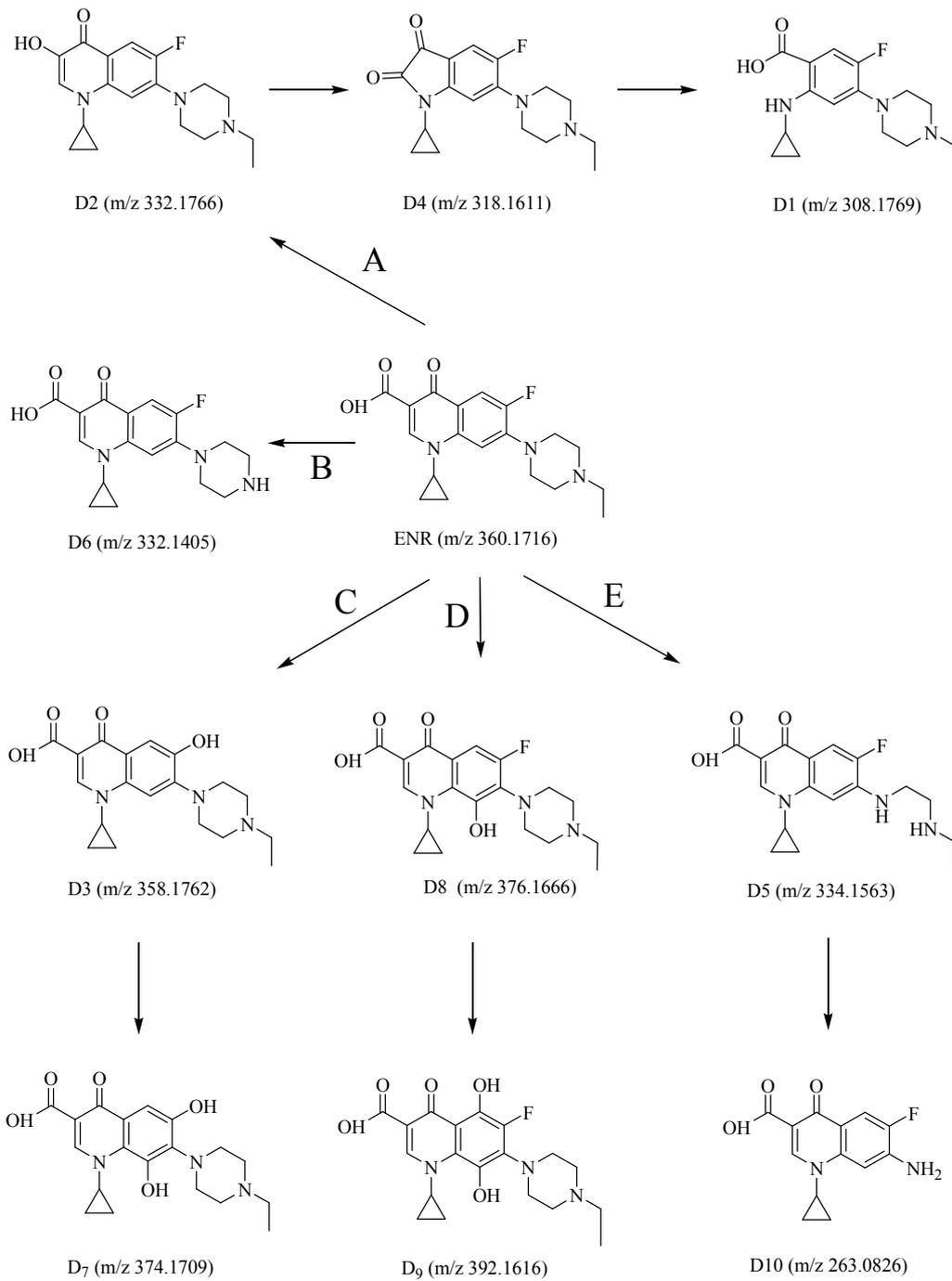


Fig. 53. Proposed degradation pathways for ENR on the plasma reaction.

(2) Ciprofloxacin

플라즈마 처리시간에 따른 CIP 용액을 분석한 LC-MS 크로마토그램(TIC)의 변화를 Fig. 54에 나타내었다.

Fig. 54에서 보는 바와 같이, 플라즈마 처리에 의하여 CIP(R.T. 14.1 min)는 시간이 경과함에 따라 점차 감소하였으며, 60 min이 경과된 이후에는 피크가 사라지는 것이 관찰되었다. R.T.가 9.0 min 이후에 해당되는 분해산물들은 60 min의 처리 후 모두 사라졌으나, 이전의 분해산물들의 피크들은 여전히 남아 있어 분해가 어려운 다량의 친수성화합물들이 항생제 용액에 존재하고 있다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 55는 플라즈마 처리 30 min 후의 CIP 용액에 대하여 LC-TOF-MS를 사용하여 분석한 크로마토그램(TIC)이며, Table 27에는 ms/ms 스펙트럼들을 바탕으로 예측한 분해산물들에 대한 결과를 나타내었다. 그리고 최종적으로 이들을 바탕으로 플라즈마 처리에 의한 CIP의 분해경로를 Fig. 56에 제시하였다.

Table 27에 나타낸 바와 같이, 플라즈마 처리에 의하여 생성된 CIP의 분해산물 중 확인된 물질은 E1 ~ E8으로 총 8종이었다.

Fig. 56에서 보는 바와 같이, CIP의 분해는 크게 4가지의 경로를 통해 이루어지는 것으로 보인다. 경로 A는 CIP의 piperazinyl의 부위에 OH^o이 도입되면서 분해가 시작되는 것으로 설명될 수 있으며, 수산화화합물(hydroxylated compound)인 E4(m/z 348.1355, C₁₇H₁₈FN₃O₄)가 이에 해당되는 물질이다. 여기에 산소원자가 더해지면서 E6(m/z 362.1147, C₁₇H₁₆FN₃O₅)가 생성되며, 부가적으로 CO가 손실되어 piperazinyl ring의 열림(opening)현상이 일어나 E3(m/z 334.1197, C₁₆H₁₆FN₃O₄)가 생성된다. Dewitte 등¹¹⁶⁾은 ciprofloxacin의 오존산화에 관한 연구에서 E3이 다시 CO를 잃게 되어 desethylene ciprofloxacin이라는 물질이 생성되고, 이 물질의 piperazinyl 부위에서 산화가 더 일어나 질소가 해리되면서 E8(m/z 263.0830, C₁₃H₁₁FN₂O₃)이 생성된다고 보고하였다. 하지만 본 연구에서는 E3과 E8의 중간산물인 desethylene ciprofloxacin은 검출되지 않았다. 경로 B는 CIP의 piperazinyl ring이 산화가 되면서 시작되는 경로로 E7(m/z 291.0779, C₁₄H₁₁FN₂O₄)이 생성되며, piperazinyl ring의 dealkylation에 의하여 E8(m/z 263.0830, C₁₃H₁₁FN₂O₃)이 생성되고 최종적으로 defluorination에 의하여 E5(m/z 261.0870, C₁₃H₁₂N₂O₄)가 생성된다. 경로 C는 CIP의 defluorination에 의하여 E2(m/z 330.1446,

C₁₇H₁₉N₃O₄)가 생성되는 경로이며, 상기의 항생제의 분해에 관한 결과 중 F의 이온전환율이 높은 이유는 defluorination에 의하여 E5와 E2가 생성시 F가 쉽게 해리되기 때문인 것으로 사료된다. 경로 D는 산화적 탈카르복시화반응(oxidative decarboxylation)에 의하여 시작되는 반응 E1(m/z 304.1456, C₁₆H₁₈FN₃O₂)이 생성된다.

Xiao 등⁶⁾은 fenton 산화법을 이용한 ciprofloxacin의 분해에 관한 연구에서도 E1, E2, E5, E7 및 E8 등의 분해산물이 생성되었다고 보고하였으며, CIP의 분해 역시 ENR와 마찬가지로 주로 piperaziny1과 quinolone의 부위에서 OH^o에 의한 수산화반응이 이루어지면서 분해가 시작되는 것으로 사료된다.

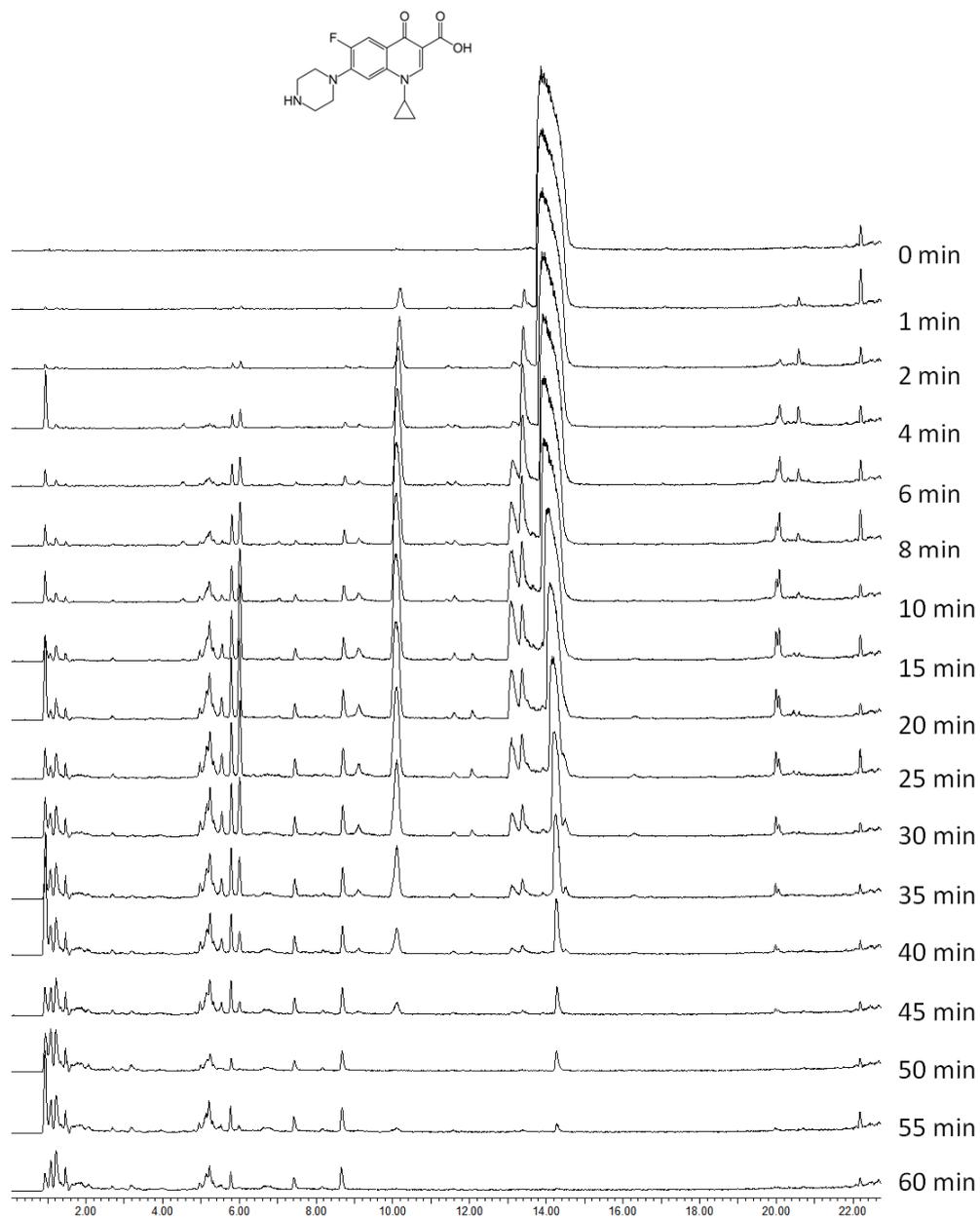


Fig. 54. Chromatograms of the initial CIP solution and of the treated solution for various plasma treatment durations, up to 60 min.

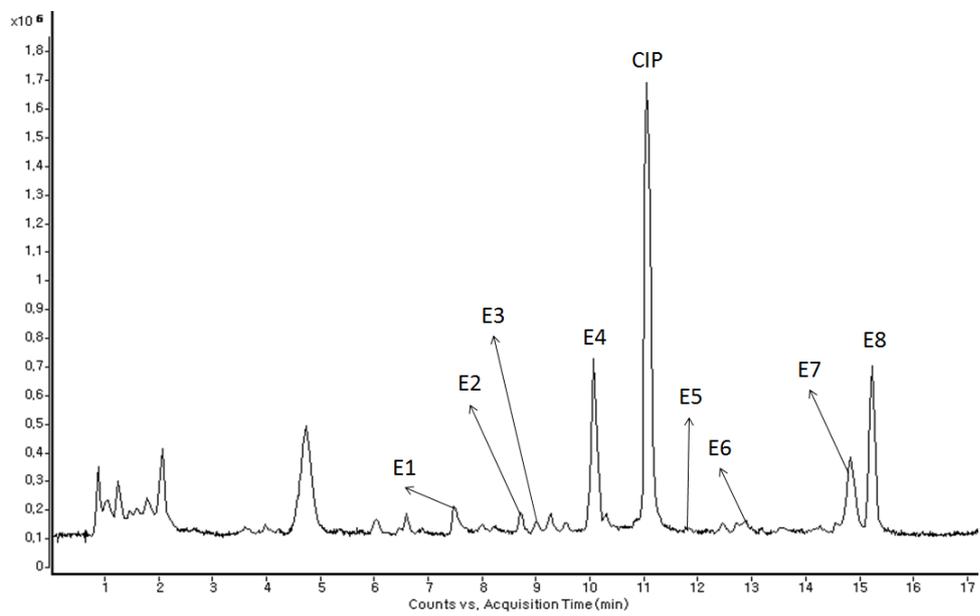


Fig. 55. The LC-TOF-MS chromatogram of CIP reaction solution recorded in total ion mode after treatment for 30 min.

Table 27. Measured accurate mass of CIP degradation products and calculated formula

RT	Compound name	Formula	m/z	Measured mass	Calculated mass	Mass accuracy (mDa)
7.5	E1	C ₁₆ H ₁₈ FN ₃ O ₂	304.1456	303.1383	303.1383	0.00
8.7	E2	C ₁₇ H ₁₉ N ₃ O ₄	330.1446	329.1372	329.1376	0.40
9	E3	C ₁₆ H ₁₆ FN ₃ O ₄	334.1197	333.1123	333.1125	0.19
10.1	E4	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₄	348.1355	347.1282	347.1281	-0.10
11	CIP	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	332.1405	331.1333	331.1332	-0.10
11.8	E5	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₄	261.0870	260.0791	260.0797	0.64
12.9	E6	C ₁₇ H ₁₆ FN ₃ O ₅	362.1147	361.1072	361.1074	0.22
14.9	E7	C ₁₄ H ₁₁ FN ₂ O ₄	291.0779	290.0707	290.0703	-0.45
15.2	E8	C ₁₃ H ₁₁ FN ₂ O ₃	263.0830	262.0757	262.0754	-0.35

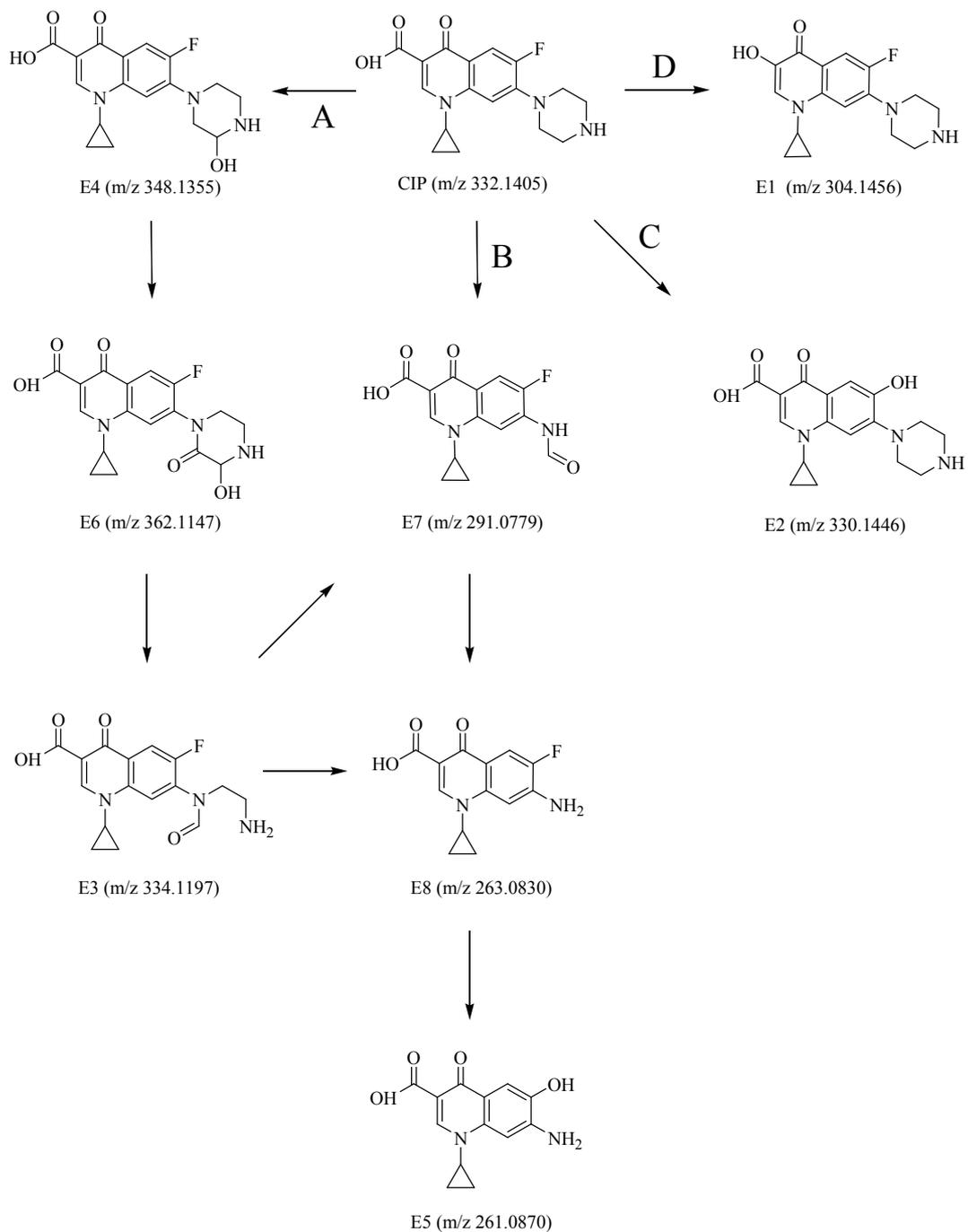


Fig. 56. Proposed degradation pathways for CIP on the plasma reaction.

V. 결 론

DBD 플라즈마 반응기를 이용하여 sulfonamide계(sulfathiazole, sulfamethazine 및 sulfamethoxazole)와 fluoroquinolone계(enrofloxacin과 ciprofloxacin) 항생제의 분해 효율에 미치는 유입가스, 가스유량, 인가전력 및 초기농도 등 여러 가지 운전조건의 영향을 살펴보았으며, 또한 플라즈마 처리에 의하여 생성되는 분해산물은 고분해능의 LC-TOF-MS를 사용하여 얻은 질량스펙트럼을 바탕으로 물질을 확인하여 각 항생제에 대한 분해경로를 제시하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 인가전압을 증가시킴에 따라 DBD 반응기에서 생성되는 오존농도 및 오존생성 속도는 증가하였으나, 가스의 유량을 증가시킬 경우 오존농도는 감소하였으며, 오존 생성속도는 순산소의 경우 증가하는 경향을 보였고 건조공기의 경우 일정유량 범위에서는 증가하였으나 일정유량이상에서는 생성되는 질소화합물의 소거작용에 의해 감소하였다.

2. 유입가스로 건조공기를 사용하였을 때, STZ의 분해속도는 유량이 0.1 ~ 0.5 L/min의 범위에서는 증가하였으나, 1.0 L/min 이상으로 증가시켰을 경우에는 활성종의 감소와 활성종과 STZ의 접촉시간이 짧아져 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 인가전압을 증가시킴에 따라 초기에는 STZ의 분해속도가 빠르게 증가하였으며 점차 완만하게 증가하는 형태를 보였다.

3. 플라즈마 처리에 의한 항생제의 분해속도는 건조공기보다는 순산소를 사용하였을 때 높았으며, sulfonamide계가 fluoroquinolone계보다 분해가 쉽게 일어나는 것으로 나타났다. 또한 각 항생제간의 분해속도의 크기는 SMT > STZ > ENR, SMZ > CIP 순으로 나타났으며, 초기농도가 증가할 수록 분해속도는 감소하는 경향을 나타내었다.

4. 플라즈마 처리시간에 따른 항생제 용액의 UV 스펙트럼의 변화추이를 관찰한 결과, 각 항생제별 λ_{\max} 에서 흡광도가 처리시간에 따라 감소하는 형태를 나타냄에 따라 원래의 화합물의 분자구조가 파괴되어 무기질화가 진행되었음을 알 수 있었다. pH변화는 유입가스로 순산소를 사용하였을 때가 건조공기보다 pH는 큰 폭으로 감소하였으며, 항생제 사이에서는 fluoroquinolone계가 sulfonamide계보다 pH변화가 크게 나타났다. 전기전도도의 변화는 유입가스로 건조공기를 사용하였을 경우 처리시간에 따라 거의 직선적으로 증가하는 경향을 보였으나 순산소를 사용하였을 경우 초기에는 빠르게 증가하였다가 이후 서서히 증가하는 경향을 보였으며, 항생제사이에서는 sulfonamide계가 fluoroquinolone계보다 높은 증가율을 보였다. TOC의 변화는 유입가스로 건조공기보다 순산소가 높은 TOC 제거율을 보였으며, 항생제 사이에서는 fluoroquinolone계가 sulfonamide계보다 높은 제거율을 보였다.

5. 플라즈마 처리에 의한 무기질화과정에서 sulfonamide계는 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , acetate, formate와 oxalate가 생성되었으며, fluoroquinolone계 항생제는 F^- , NO_3^- , NH_4^+ , acetate, formate, oxalate가 생성되었다. 처리시간에 따라 분해산물로 생성되는 이온성물질과 유기산의 함량은 증가하였으며, 건조공기보다는 순산소를 사용하였을 때 더 빠르고 더 많이 생성되는 것으로 나타났다. 순산소를 사용하였을 때 60 min의 처리시간 후 sulfonamide계의 SO_4^{2-} 으로의 전환율은 66.9 ~ 86.4%이며 항생제사이에서는 STZ > SMZ > SMT의 순이었으며, fluoroquinolone계 항생제의 F^- 로의 전환율은 91.0 ~ 97.4%이며 항생제사이에서는 ENR > CIP의 순이었다. 또한 NH_4^+ 및 NO_3^- 로의 전환율은 15.7 ~ 33.2%로 SO_4^{2-} 및 F^- 로의 전환율보다 낮았으며, 대체적으로 sulfonamide계가 fluoroquinolone계보다 높은 전환율을 보였다. sulfonamide계의 N는 무기질화에 의하여 NO_3^- 보다 NH_4^+ 의 형태로 전환되며 fluoroquinolone계는 NH_4^+ 보다는 NO_3^- 의 형태로 전환되었다.

6. 항생제별 분해과정에 의하여 많이 생성되는 유기산의 순서는 STZ, ENR 및 CIP는 formate > oxalate > acetate의 순이었고, SMT 및 SMZ는 formate > acetate > oxalate의 순으로 항생제의 종류에 따라 유기산으로 전환되는 형태는 달랐으며, acetate와 formate는 대부분 최고점에 다다른 후 서서히 감소하였으나,

oxalate는 지속적으로 증가하는 경향을 나타내었다.

7. 플라즈마 처리에 따라 생성되는 분해산물들을 고분해능의 LC-TOF-MS를 사용하여 화학물질데이터베이스와 연동하여 분자식과 분자구조를 예측하여 각 항생제의 분해경로를 제시한 바, 대부분의 분해산물들은 hydroxylation 또는 oxidation에 의하여 생성된 물질인 것으로 추정되었다.

VI. 참고문헌

1. Kim, K. S., Yang, C. S. and Mok, Y. S., "Degradation of veterinary antibiotics by dielectric barrier discharge plasma," *Chem. Eng. J.*, **219**, 19~27(2013).
2. Boxall, A. B. A., Blackwell P., Cavallo, R., Kay, P., and Tolls, J., "The sorption and transport of a sulphonamide antibiotic in soil systems," *Toxicology Letters*, **131**, 19~28(2002).
3. Gómez, M. J., Petrović, M., Fernández-Alba, A. R., and Barceló, D., "Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters," *J. Chromatogr. A*, **1114**, 224~233(2006).
4. Baran, W., Adamek, E., Sobczak, A., and Makowski, A., "Photocatalytic degradation of sulfa drugs with TiO₂, Fe salts and TiO₂/FeCl₃ in aquatic environment - Kinetics and degradation pathway," *Appl. Catal. B: Environ.*, **90**, 516~525(2009).
5. Wetzstein, H. G., Schmeer, N., and Karl, W., "Degradation of the fluoroquinolone enrofloxacin by the brown rot fungus *gloeophyllum striatum*: identification of metabolites," *Appl. Environ. Microbiol.*, **63**(11), 4272~4281(1997).
6. Xiao, X., Zeng, X., and Lemley, A. T., "Species-dependent degradation of ciprofloxacin in a membrane anodic fenton system," *J. Agric. Food Chem.*, **58**, 10169~10175(2010).
7. Li, Y., Zhang, F., Liang, X., and Yediler, A., "Chemical and toxicological evaluation of an emerging pollutant(enrofloxacin) by catalytic wet air oxidation and ozonation in aqueous solution," *Chemosphere*, **90**, 284~291(2013).
8. An, T., Yang, H., Song, W., Li, G., Luo, H., and Cooper, W. J., "Mechanistic considerations for the advanced oxidation treatment of fluoroquinolone pharmaceutical compounds using TiO₂ heterogeneous catalysis," *J. Phys. Chem A*, **114**, 2569~2575(2010).
9. Sturini, M., Speltini, A., Maraschi, F., Profumo, A., Pretali, L., Fasani, E., and

- Albini, A., "Photochemical degradation of marbofloxacin and enrofloxacin in natural waters," *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 4564~4569(2010).
10. Kim, J. H., Park, C. K., Kim, M. Y. and Ahn, S. G., "Analysis of pharmaceutical residues on aquatic environment using LC/MS," *J. Korean Soc. Environ. Anal.*, **11**(2), 99~108(2008).
 11. Myung, S. W., "Development of analytical method and study of exposure of pharmaceuticals and personal care products in environment," National Institute of Environmental Research, pp. 216~249(2006).
 12. Kam, S. K., "Distribution characteristics of residual medicines in water environment of Jeju area," Final Report(11-2-30-31), Jeju Green Environmental Center, p. 43~51(2011).
 13. Hwang, I. G., "International cooperation for controlling foodborne antimicrobial resistance," National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, p. 5(2011).
 14. Sim, W. J., Lee, J. W. and Oh, J. E., "Occurrence and fate of pharmaceuticals in wastewater treatment plants and rivers in Korea," *Environ. Pollut.*, **158**, 1938~1947(2010).
 15. Garoma, T., Umamaheshwar, S. K., and Mumper, A., "Removal of sulfadiazine, sulfamethizole, sulfamethoxazole, and sulfathiazole from aqueous solution by ozonation," *Chemosphere*, **79**, 814~820(2010).
 16. Lange, F., Cornelissen, S., Kubac, D., Sein, M. M., Sonntag, J. V., Hannich, C. B., Golloch, A., Heipieper, H. J., Möder, M., and Clemens S. V., "Degradation of macrolide antibiotics by ozone: a mechanistic case study with clarithromycin," *Chemosphere*, **65**, 17~23(2006)
 17. Balcioglu, I. A., and Ötker, M., "Pre-treatment of antibiotic formulation wastewater by O₃/O₃/H₂O₂ and O₃/UV processes," *Turkish J. Eng. Environ. Sci.*, **28**, 325~331(2004)
 18. González, O., Sans, C., and Esplugas, S., "Sulfamethoxazole abatement by photo-fenton toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates," *J. Hazard. Mater.*, **146**, 459~464(2007).

19. Homem, V., and Santos. L., “Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - a review,” *J. Environ. Manage.*, **92**, 2304~2347(2011)
20. Oller, I., Malato, S., and Sánchez-Pérez, J. A., “Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination- a review,” *Sci. Total Environ.*, **409**, 4141~4166(2011)
21. Feng, J., Zheng, Z., Sun, Y., Luan, J., Wang, Z., Wang, L., and Feng, J., “Degradation of diuron in aqueous solution by dielectric barrier discharge,” *J. Hazard. Mater.*, **154**, 1081~1089(2008).
22. Sano, N., Kawashima, T., Fujikawa, J., Fujimoto, T., Kitai, T., and Kanki, T., “Decomposition of organic compounds in water by direct contact of gas corona discharge: influence of discharge conditions,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 5906~5911(2002).
23. Joshi, A. A. , Locke, B. R., Arce, P. , and Finney, W. C., “Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution,” *J. Hazard. Mater.*, **41**, 3~30(1995).
24. Wang, H., Li, J., and Quan, X., “Decoloration of azo dye by a multi-needle-to-plate high-voltage pulsed corona discharge system in water,” *J. Electrostatics*, **64**, 416~421(2006).
25. Magureanu, M., Piroi, D., Gherendi, F., Mandache, N. B., and Parvulescu, V., “Decomposition of methylene blue in water by corona discharges,” *Plasma Chem Plasma Process*, **28**, 677~688(2008).
26. Tang, Q., Jiang, W., Zhang, Y., We, W., and Lim, T. M., “Degradation of azo dye acid red 88 by gas phase dielectric barrier discharges,” *Plasma Chem Plasma Process*, **29**, 291~305(2009).
27. Ghezzer, M. R., Abdelmalek, F., Belhadj, M., Benderdouche, N., and Addou, A., “Gliding arc plasma assisted photocatalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution with TiO₂,” *Appl. Catal. B-Environ.*, **72**, 304~313(2007).
28. Gao, J., Wang, X., Hu, Z., Deng, H., Hou, J., Lu, X., and Kang, J., “Plasma degradation of dyes in water with contact glow discharge electrolysis,”

- Water Res.*, **37**, 267~272(2003).
29. Hayashi, D, Hoeben, W. F. L. M., Dooms, G., Veldhuizen, E. M. V., Rutgers, W. R., and Kroesen, G. M. W., "Influence of gaseous atmosphere on corona- induced degradation of aqueous phenol," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **33**, 2769~2774(2000).
 30. Gao, J., Liu, Y., Yang, W., Pu, L., Yu, Jie., and Lu, Q., "Oxidative degradation of phenol in aqueous electrolyte induced by plasma from a direct glow discharge," *Plasma Sources Sci. Technol.*, **12**, 533~538(2003)
 31. Wang, H., Chu, J., Ou, H., Zhao, R., and Han, J., "Analysis of TiO₂ photocatalysis in a pulsed discharge system for phenol degradation," *J. Electrostatics*, **67**, 886~889(2009).
 32. Magureanu, M., Piroi, D., Mandache, N. B., David, V., Medvedovici, A., Bradu, C., and Parvulescu, V. I., "Degradation of antibiotics in water by non-thermal plasma treatment," *Water Res.*, **45**, 3407~3416(2011).
 33. Magureanu, M., Piroi, D., Mandache N. B., David, V., Medvedovici A., and Parvulescu, V. I., "Degradation of pharmaceutical compound pentoxifylline in water by non-thermal plasma treatment," *Water Res.*, **44**, 3445~3453(2010).
 34. Lou, J., Lu, N., Li, J., Wang, T., and Wu, Y., "Remediation of chloramphenicol- contaminated soil by atmospheric pressure dielectric barrier discharge," *Chem. Eng. J.* **180**, 99~105(2012)
 35. Bogaerts, A., Neyts, E., Gijbels, R., and Mullen. J. V. D., "Gas discharge plasmas and their applications," *Spectrochimica Acta Part B*, **57**, 609~658(2002)
 36. Walkenstein, J. A., and Monti, M., "Phase synchronization of chaos in a plasma discharge tube," *Int'l J. Bifurcation and Chaos*, **10**(11), 2551~2563(2000).
 37. Conrads, H. and Schmidt, M., "Plasma generation and plasma sources," *Plasma Sources Sci. Technol.*, **9**, 441~454(2000).
 38. Nehra, V., Kumar, A., and Dwivedi, H. K., "Atmospheric non-thermal plasma sources," *Int'l J. Eng.*, **2**(1), 53~68(2008).
 39. Oda, T., "Non-thermal plasma processing for environmental protection: decomposition of dilute VOCs in air," *J. Electrostatics*, **57**, 293~311(2003).

40. Malik, M. A., Ghaffar, A., and Malik, S. A., "Water purification by electrical discharges," *Plasma Sources Sci. Technol.*, **10**, 82~91(2001).
41. Sun, B., Sato, M., and Clements, J. S., "Optical study of active species produced by a pulsed streamer corona discharge in water," *J. Electrostatics*, **39**, 189~202 (1997).
42. Eliasson B., Egli, W., and Kogelschatz, U., "Modelling of dielectric barrier discharge chemistry," *Pure & Appl. Chem.*, **66**(6), 1275~1286(1994)
43. Pekárek, S., "Non-Thermal Plasma Ozone Generation," *Acta Polytechnica* **43**(6), 47~51(2003).
44. Chang, M. B., and Wu, S. J., "Experimental study on ozone synthesis via dielectric barrier discharges," *Ozone Sci. Eng.*, **19**, 241~254(1997).
45. Calza, P., Medana, C., Pazzi, M., Baiocchi, C., and Pelizzetti, E., "Photocatalytic transformations of sulphonamides on titanium dioxide," *Appl. Catal. B-Environ.*, **53**, 63~69(2004).
46. Maurino, V., Minero, C., Pelizzetti, E., Piccinini, P., Serpone, N., and Hidaka, H., "The fate of organic nitrogen under photocatalytic conditions: degradation of nitrophenols and aminophenols on irradiated TiO₂," *J. Photochem. Photobiol.*, **109**, 171~176(1997).
47. Turchi, C. S., and Ollis, D. F., "Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack," *J. Catal.*, **122**, 178~192(1990).
48. Sun, J., Feng, J., Shi, S., Pi, Y., Song, M., and Shi, Y., "Degradation of the antibiotic sulfamonomethoxine sodium in aqueous solution by photo-fenton oxidation," *Environ. Sci. Technol.*, **57**(5), 558~564(2012).
49. Magureanu, M., Mandache, N. B., and Parvulescu, V. I., "Degradation of organic dyes in water by electrical discharges," *Plasma Chem. Plasma Process*, **27**, 589~598(2007).
50. Morent, R., Geyter, N. De., Verschuren, J., Clerck, K. D., Kiekens, P., and Leys, C., "Non-thermal plasma treatment of textiles," *Surf. Coat. Technol.*, **202**, 3427~3449(2008).

51. Mizuno, A., "Industrial applications of atmospheric non-thermal plasma in environmental remediation," *Plasma Phys. Control. Fusion*, **49**, A1~A15(2007).
52. Lukes, P., Appleton, A. T., and Locke, B. R., "Hydrogen peroxide and ozone formation in hybrid gas-liquid electrical discharge reactors," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **40**, 60~67(2004)
53. Holzer, F., and Locke, B. R., "Influence of high voltage needle electrode material on hydrogen peroxide formation and electrode erosion in a hybrid gas-liquid series electrical discharge reactor," *Plasma Chem. Plasma Process.*, **28**, 1~ 13(2008)
54. Sun, B., Kunitomo, S., and Igarashi, C., "Characteristics of ultraviolet light and radicals formed by pulsed discharge in water," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **39**, 3814~3820(2006)
55. Grabowski, L. R., van Veldhuizen, E. M., Pemen, A. J. M., and Rutgers, W. R., "Corona above water reactor for systematic study of aqueous phenol degradation," *Plasma Chem. Plasma Process.*, **26**, 3~17(2006)
56. Lukes, P., Clupek, M., Babicky, V., Janda, V., and Sunka, P., "Generation of ozone by pulsed corona discharge over water surface in hybrid gas-liquid electrical discharge reactor," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **38**, 409~416(2005)
57. Magureanu, M., Piroi, D., Mandache, N. B., and Parvulescu, V., "Decomposition of methylene blue in water using a dielectric barrier discharge: Optimization of the operating parameters," *J. Appl. Phys.*, **104**, 103306-1~103306-7(2008).
58. Krause, H., Schweiger, B., Schuhmacher, J., Scholl, S., and Steinfeld, U., "Degradation of the endocrine disrupting chemicals (EDCs) carbamazepine, clofibrate, and iopromide by corona discharge over water," *Chemosphere*, **75**, 163~168(2009)
59. Kwon, H. Ku., Lee, J. H., and Kim, J. G., "A study on the distribution of antibiotic resistant bacteria in domesticated animal feces," *J. Environ Health Sci.*, **38**(2), 142~150(2012).
60. Song, Y. G., "The history of antimicrobial drug development and the current situation," *Infect. Chemother.*, **44**(4), 263~268(2012).
61. Kang, Y. Y., Hwang, S. R., Shin, S. K., Koo, S. H., Sim, K. T. and Kim, T. S., "The study of analytical method for sulfonamide antibiotics and their metabolites

- in environmental samples,” *Anal. Sci. & Technol.*, **23**(5), 437~445(2010).
62. Hwang, L. H., Kim, Y. S., Youn, E. S., Kim, K. K., Lee, K. H., “A study on simultaneous determination of residual sulfonamides in livestock productions by high performance liquid chromatography,” *Korean J. Vet. Serv.*, **19**(1), 13~28(1995).
63. Kim, H. Y., Shin, M. S., Choi, H. J., Park, S. J., Song, J. S., Cheong, S. Y., Choi, S. H., Lee, H. J., Kim, Y. S. and Choi, J. C., “Analysis of fluoroquinolone antibiotics in foods,” *Korean J. Food Sci. Technol.*, **41**(6), 636~643(2009).
64. Lee, S. H., Shim, Y. S., Kim, H. J., Choi, Y. H. and Shin, D. B., “Simultaneous determination of quinolones in flatfish and egg using liquid chromatography with fluorescence detection,” *J. Fd. Hyg. Safety*, **23**(4), 324~329(2008).
65. Kim, H. H., Lee, O. S., Jung, S. H., and Lim, S. C., “Evaluation of Inpatient use for IV quinolones in an university hospital formulary,” *Kor. J. Clin. Pharm.*, **22**(1), 55~64(2012).
66. Choi, Y. H., Kim, Y. J., Lee, K. H., Kang, Y. I., Lee, J. H., “Determination and survey of fluoroquinolones in meats and eggs(II),” *Korean J. Vet. Serv.*, **32**(3), 281~286(2009).
67. Park, E. J., Lim, J. H., Lee, S. M., Im, J. S. and Oh, D. K., “A study on the residues of fluoroquinolones in hen’s eggs consumed in Incheon Metropolitan City,” *Korean J. Vet. Serv.*, **31**(3), 385~395(2008).
68. Cho, K. S., Kang, B. W., Seo, M. J., Lee, Y. C., Lee, J. H., Joo, W. H., Choi, Y. H., Lim, H. S., Kim, J. I., Seo, K. Il. and Jeong, Y. K., “Purification and characterization of β -lactamase secreted from *Bacillus sp.* J105 strain having β -lactam antibiotics resistance,” *J. of Life Sci.*, **18**(6), 845~851(2008).
69. Huh, M. J. and Myung, S. W., “Simultaneous analysis of β -lactam antibiotics in surface water,” *Anal. Sci. & Technol.*, **23**(2), 119~127(2010).
70. Holten, K. B., and Onusko, E. M., “Appropriate prescribing of oral beta-lactam antibiotics,” *Am. Fam. Physician*, **62**(3), 611~620(2000).
71. Elander, R. P., “Industrial production of b-lactam antibiotics,” *Appl Microbiol*

- Biotechnol.*, **61**, 385~392(2003).
72. Bogialli, S., Curini, R., Corcia, A. D., Laganà, Aldo., Mele, M., and Nazzari, M., “Simple confirmatory assay for analyzing residues of aminoglycoside antibiotics in bovine milk: hot water extraction followed by liquid chromatography–tandem mass spectrometry,” *J. Chromatogr. A*, **1067**, 93~100(2005).
73. Shin, H. C., “Residue determination of cephalosporins, quinolones and aminoglycosides in foods,” National Institute of Environmental Research, (2008).
74. Kang, Y. W., Joo, H. J., Kim, Y. S., Cho, Y. J., Kim, H. Y., Lee, G. H. and Kim, M. h., “Analysis and monitoring of residues of aminoglycoside antibiotics in livestock products,” *Korean J. Food Sci. Technol.*, **43**(1), 1~5(2011).
75. Hammett–Stabler, C. A., and Johns, T., “Laboratory guidelines for monitoring of antimicrobial drugs,” *Clin Chem*, **44**(5), 1129~1140 (1998).
76. Bogialli, S., Curini, R., Corcia, A. D., Laganà, A., Mele, M., and Nazzari, M., “Simple confirmatory assay for analyzing residues of aminoglycoside antibiotics in bovine milk: hot water extraction followed by liquid chromatography - tandem mass spectrometry,” *J. Chromatogr. A*, **1067**, 93~100(2005)
77. Vione, D., Feitosa–Felizzola, J., Minero, C., and Chiron, Serge., “Phototransformation of selected human–used macrolides in surface water: Kinetics, model predictions and degradation pathways,” *Water Res.*, **43**, 1959~1967(2009).
78. Hwang, L. H., Yun, E. S., Kim, Y. J., Kim, D. E., Yang, Y. M., Lee, J. H., Leem B, D., “Study on analytical method of residual macrolide antibiotic in livestock products by LC/MS,” *Korean J. Vet. Serv.*, **25**(3), 221~227(2002).
79. Park, J. M., Choi, H. Y., Lee, E. J., Cho, W. Y., Cho, B. J., Chung, U. S., “Detection of tetracyclines in beef and pork,” *Korean J. Vet. Serv.*, **20**(2), 225~233(1997).
80. Lee, S. h., Shin, Y. S., Choi, Y. H., Lee, B. G., Kim, H. J. and Shin, D. B., “Multiresidue determination of tetracyclines in eggs using liquid chromatography with ultraviolet detection,” *J. Fd. Hyg. Safety*, **22**(4), 370~374(2007).
81. Pena, A., Carmona, A., Barbosa, A., Lino, C., Silveira, I., and Castillo, B.,

- “Determination of tetracycline and its major degradation products by liquid chromatography with fluorescence detection,” *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **18**, 839~845(1998).
82. Jia, A., Yang, X., Hu, J., Asami, M., and Kunikane, S., “Simultaneous determination of tetracyclines and their degradation products in environmental waters by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry,” *J. Chromatogr. A*, **1216**, 4655~4662(2009).
83. Lee, J. C., Park, H. R., Park, D. J., Kim, Y. B., and Kim, C. J., “Separation and purification of teicoplanin by diaion HP-20 and concanavalin A chromatography,” *Kor. J. Microbiol. Biotechnol.*, **31**(2), 201~204(2003).
84. Park, J. H., Kim, S. H., Kim E. S. and Ryu, K. S., “Effects of dietary supplemental lincomycin and food waste on performance and blood components of broiler chicks,” *Korean J. Poult. Sci.*, **27**(3), 267~277(2000).
85. Rajeevkumar, P., and Subramanian, N., “Spectrophotometric method for the determination of lincomycin hydrochloride in pure form and pharmaceutical formulations,” *Int.J. ChemTech Res.*, **2**(4), 2052~2055(2010).
86. Douša, M., Sikač, Z., Halama, M., and Lemr, K., “HPLC determination of lincomycin in premixes and feedstuffs with solid–phase extraction on HLB OASIS and LC - MS/MS confirmation,” *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **40**, 981~986(2006).
87. Korea Pharmaceutical Manufacturers Association, “Manufacturing of antibiotics,” Statistical Data of Pharmaceutical Industry, p. 1(2010).
88. Jung, S. C., “Monitoring of antimicrobial resistance and modeling for consequence assessment,” Ministry of Food and Drug Safety, pp. 36~42(2009).
89. Lee, E. Y., Sim, W. J. and Oh, J. E., “Analysis of pharmaceutical compounds in water using solid phase extraction (SPE) and liquid chromatography/ mass spectrometry(LC/MS),” *J. Korean Soc. Environ. Anal.*, **11**(2), 130~143(2008).
90. Choi, K. J., Kim, S. G., Kim, C. W. and Kim, S. H., “Determination of antibiotic compounds in water by on–line SPE–LC/MSD,” *Chemosphere*, **66**, 977~984(2007).

91. Ikehata, K., Naghashkar, N. J., and El-Din M. G., "Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review," *Ozone Sci. Eng.*, **28**, 353~414(2006).
92. Choi, K. J., Kim, S. G. and Kim, S. H., "Removal of tetracycline and sulfonamide classes of antibiotic compound by powdered activated carbon," *Environ. Technol.*, **29**, 333~342(2007).
93. Ötker, H. M., and Balcioglú, I. A., "Adsorption and degradation of enrofloxacin, a veterinary antibiotic on natural zeolite," *J. Hazard. Mater.*, **122**, 251~258(2005).
94. Liua, Y., and Wang, J., "Degradation of sulfamethazine by gamma irradiation in the presence of hydrogen peroxide," *J. Hazard. Mater.*, **250 - 251**, 99~105(2013)
95. Hu, L., Flanders, P. M., Miller, P. L., and Strathmann, T. J., "Oxidation of sulfamethoxazole and related antimicrobial agents by TiO₂ photocatalysis," *Water Res.*, **41**, 2612~2626(2007)
96. Jang, D. I., Kim, K. S. and Hyun, Y. J., "Degradation of pesticides in wastewater using plasma process coupled along photocatalyst together," *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 87~92(2013).
97. Mok, Y. S., Jo, J. O., Lee, H. J., Ahn, H. T. and Kim, J. T., "Application of dielectric barrier discharge reactor immersed in wastewater to the oxidative degradation of organic contaminant," *Plasma Chem Plasma Process*, **27**, 51~64 (2007).
98. Kim, H. H., "Nonthermal plasma processing for air-pollution control: A historical review, current issues, and future prospects," *Plasma Process. Polym.*, **1**, 91~110(2004).
99. Zhang, R., Zhang, C., Cheng, X. X., Wang, L., Wu, Yan., and Guan, Z., "Kinetics of decolorization of azo dye by bipolar pulsed barrier discharge in a three-phase discharge plasma reactor," *J. Hazard. Mater.*, **142**, 105~110(2007).
100. Uh, W. S., "Methods of natural products chemistry," Publishing Department of Seoul National University, p. 31(2002).

101. Vandeneielt, J. M., and Doub, L., "Characterization of the ultraviolet absorption spectra of some substituted benzene-sulfonamides," Contribution from the Research and Biological Laboratories, Parke, Davis & Co., **66**, 1633~1636(1994).
102. El-Gamel, N. E. A., Hawash, M. F., and Fahmey, M. A., "Structure characterization and spectroscopic investigation of ciprofloxacin drug," *J Therm. Anal. Calorim.*, **108**, 253~262(2012).
103. Lizondo, M., Pons, M., Gallardo, M., and Estelrich, J., "Physicochemical properties of enrofloxacin," *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **15**, 1845~1849(1997).
104. Lee, H. D., Chung J. W., and Cho M. H., "Phenol conversion properties in aqueous solution by pulsed corona discharge," *J.of KSEE*, **28(1)**, 40~46(2007)
105. Gonçalves A. G., Órfão, J. J. M., and Pereira, M. F. R., "Catalytic ozonation of sulphamethoxazole in the presence of carbon materials: catalytic performance and reaction pathways," *J. Hazard. Mater.*, **239~240**, 167~174(2012)
106. Pérez-Moya, M., Graells, M., Castells, G., Amigó, J., Ortega, E., Buhigas, G., Pérez, L. M., and Mansilla, H. D., "Characterization of the degradation performance of the sulfamethazine antibiotic by photo-Fenton process," *Water Res.*, **44**, 2533~2540(2010).
107. Serpone, N., Calza, P., Salinaro, A., Cai, L., Emeline, A., Hidaka, H., Horikoshi, S., and Pelizzetti, E., "What becomes of nitrogen in the photoelectrochemical and photocatalyzed mineralization of N-containing substances at titania/water interfaces?", *In Proceedings of the 1997 Joint International Meeting of 192nd Electrochemical Society and 48th International Society Electrochemistry*, Paris, pp. 31/8~31/9(1997)
108. Guinea, E., Brillas, E., Centellas, F., Cañizares, P., Rodrigo, M. A., and Saéz, C., "Oxidation of enrofloxacin with conductive-diamond electrochemical oxidation, ozonation and Fenton oxidation. A comparison," *Water Res.*, **43**, 2131~2138(2009).
109. Mahmoodi, N. M., Arami, M., Limaee, N. Y., and Tabrizi, N. S., "Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an

- immobilized TiO₂ photocatalytic reactor,” *Journal of Colloid and Interface Science*, **295**, 159~164(2006)
110. Boreen, A. L., Arnold, W, A., and Mcneill. K., “Photochemical fate of sulfa drugs in the aquatic environment: sulfa drugs containing five-membered heterocyclic groups,” *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 3933~3940(2004)
111. Neafsey, K., Zeng, X., and Lemley, A. T., “Degradation of sulfonamides in aqueous solution by membrane anodic fenton treatment,” *J. Agric. Food Chem.*, **58**, 1068~1076(2010)
112. García-Galán, M. J., Díaz-Cruz, M. S., and Barceló, D., “Kinetic studies and characterization of photolytic products of sulfamethazine, sulfapyridine and their acetylated metabolites in water under simulated solar irradiation,” *Water Res.*, **46**, 711~722(2012)
113. Trovó, A. G., Nogueira. R. F. P., Agüera, A., Sirtori C., and Fernández-Alba A. R., “Photodegradation of sulfamethoxazole in various aqueous media: Persistence, toxicity and photoproducts assessment,” *Chemosphere*, **77**, 1292~1298(2009)
114. Trovó, A. G., Nogueira, R. F. P., Agüera, A., Fernandez-Albab, A. R., Sirtori, C., and Malato, S., “Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. Chemical and toxicological evaluation,” *Water Res.*, **43**, 3922~3931(2009)109_67.
115. Guinea, E., Garrido, J. A., Rodríguez, R. M., Cabot, P. L., Arias, C., Centellas, F., and Brillas, E., “Degradation of the fluoroquinolone enrofloxacin by electrochemical advanced oxidation processes based on hydrogen peroxide electrogeneration,” *Electrochimica Acta*. **55**, 2101~2115(2010).
116. Dewitte, B., Dewulf, J., Demeestere, K., Vyvere, V. D. V., Wispelaere, P. D., and Langenhove H. V., “Ozonation of ciprofloxacin in water: HRMS identification of reaction products and pathways,” *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 4889~4895(2008).

감사의 글

먼 기억 속에서 어렴풋이 들려오는 목소리가 들려옵니다. “김박사!!!” 어렸을 적부터 입버릇처럼 불러주시던 아버지의 목소리입니다. 아버지 살아생전 해드리지는 못했지만 지금이나마 성취했다는 것에 대하여 만족하며 하늘에 계시는 아버지와 장인어른께 먼저 이 논문을 드립니다. 벌써 제 인생의 반인 23년 동안의 인연을 맺고 있으며 이 논문이 완성되도록 불철주야 도와주셨던 감상규 교수님과 머나먼 부산에서 논문수정은 물론 삶의 지혜마저도 아낌없이 주셨던 이민규 교수님께 감사의 말씀을 드립니다. 새로운 분야에 눈을 뜨게 해주셨고 많은 조언을 주신 목영선 교수님, 논문심사시 많은 지도편달을 해 주셨던 조은일 교수님과 김진근 교수님께 감사드리며, 허목 교수님, 허철구 교수님, 이기호 교수님께도 감사드립니다.

보건환경연구원 원장님을 비롯한 각 과장님과 모든 직원들에게도 감사드리며, 특히 논문 쓰는 동안 업무적으로 배려를 많이 해 주셨던 현근탁 과장님, 나의 일을 너무 많이 도와줘 죄스럽기까지 한 오태권 선생님, 김수미 선생님, 현영실 선생님, 박세준 선생님과 강미리내 선생님께서도 감사드립니다.

남동생이 없어 외로웠는데 남동생보다 더한 놈이 되어버린 재영이와 성수에게도 감사의 말을 전하며, 특히 같이 학위를 받게 된 병철이와 승규한테는 축하의 말을 전하며, 먼저 학위따고 나간 진영이한테는 축하의 말을 듣고 싶습니다. 그 밖에 많은 친구들과 선·후배들께도 감사의 말씀을 전합니다.

몸이 아프면서도 맨날 늦게 다닌다고 걱정하시던 어머니와 외손자들을 친손자보다 더 잘 길러주신 장모님께는 항상 건강하시고 오래사시라는 말씀을 드리고 싶고, 형제자매들께도 감사의 말씀을 전합니다.

마지막으로 언제나 소리없이 걱정해주고 너무 열심히 사는 사랑스러운 아내에게는 그동안 못 누렸던 자유를 드리고 싶고, 아빠가 박사학위 탄다는 소리에 “아빠! 그럼 노벨상 받는거야?”하던 철없고 사랑스러운 두 아들을 위해서 좀더 좋은 아빠가 되도록 노력할게.

그리고... 이것이 마지막이 아닌 새로운 시작이란걸...

2013. 7