



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](#)

석사학위논문

TiO₂ 광촉매 공정을 이용한
Enrofloxacin의 분해 특성

제주대학교 대학원

환경공학과

이 민 정

2021년 2월

TiO₂ 광촉매 공정을 이용한 Enrofloxacin의 분해 특성

지도교수 감 상 규

이 민 정

이 논문을 공학 석사학위 논문으로 제출함

2021년 2월

이민정의 공학 석사학위 논문을 인준함

심사위원장 _____ 허 철 구

위 원 _____ 조 은 일

위 원 _____ 감 상 규



제주대학교 대학원

2021년 2월



Degradation Characteristics of Enrofloxacin Using TiO_2 Photocatalytic Process

Min-Jeong Lee

(Supervised by professor Sang-Kyu Kam)

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

2021. 2.

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Chul-Goo Hu. Prof. of Environmental Engineering

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

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

Feb. 2021

Department of Environmental Engineering

GRADUATE SCHOOL

JEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

I. 서 론	1
II. 이론적 고찰	4
1. Enrofloxacin	4
1) Enrofloxacin의 특성	4
2) Enrofloxacin의 환경 중 농도	5
2. 항생제의 처리기술	7
1) 처리기술의 현황	7
2) UV 광촉매 기술	10
3. 반응표면분석법(RSM, Response Surface Methodology)	14
1) 실험계획법	14
2) 반응표면분석-중심합성계획법	15
3) ANOVA(analysis of Variance) - 분산분석	16
III. 실험재료 및 방법	17
1. 실험재료	17
2. 실험장치	18
1) 실험장치의 구성	18
2) UV 광촉매 반응기	19
3. 실험방법	21
IV. 실험 결과 및 고찰	23
1. Enrofloxacin의 UV 광촉매 분해	23
1) TiO ₂ 광촉매 코팅의 영향	23
2) UV 광세기($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)의 영향	26
3) Enrofloxacin 초기 농도의 영향	28

4) pH의 영향	30
5) 염분농도의 영향	32
6) H ₂ O ₂ 의 첨가량의 영향	34
2. 통계해석을 통한 Enrofloxacin의 결과 해석	36
1) 영향인자간의 반응모델 해석	36
2) Enrofloxacin의 제거효율 반응모델 해석	40
3) 변수와 반응사이의 등고선도(Contour Plot)	43
4) 반응 최적화를 통한 결과해석	47
V. 결론	48
참고문헌	50

List of Figures

Fig. 1. Energy diagram for typical semiconductors.	10
Fig. 2. Simplified mechanism of photocatalytic reaction on a photocatalyst.	13
Fig. 3. Schematic diagram of design of experiments (DOE).	14
Fig. 4. Schematic diagram of experimental apparatus used in this study.	18
Fig. 5. Schematic diagram of UV photocatalytic reactor with installed TiO ₂ coated screw sheet seen (a) front side, (b) upper side, and (c) wrinkled TiO ₂ coated screw sheet.	19
Fig. 6. Absorption spectra of enrofloxacin (1~20 mg/L) based on the UV wavelength (200 - 400 nm).	21
Fig. 7. Effect of TiO ₂ coating on the photodegradation of enrofloxacin for the UV system having one UV lamp in this study (Co : 10 mg/L).	24
Fig. 8. Pseudo first-order kinetic plots of enrofloxacin with the presence of coated TiO ₂ for the UV system having one UV lamp in this study (Co : 10 mg/L).	25
Fig. 9. Effect of UV light intensity ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$) on the photocatalytic degradation of enrofloxacin used in this study (Co : 10 mg/L).	27
Fig. 10. Pseudo first-order kinetic plots of enrofloxacin with UV light intensity ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$) for the photocatalytic degradation system used in this study (Co : 10 mg/L).	27
Fig. 11. Effect of initial concentration on the photocatalytic degradation of enrofloxacin (UV Light intensity : $252 \mu\text{W}/\text{cm}^2$).	29
Fig. 12. Effect of pH on the photocatalytic degradation of enrofloxacin (Co : 10 mg/L, UV light intensity : $252 \mu\text{W}/\text{cm}^2$).	31
Fig. 13. Effect of NaCl concentration on the photocatalytic degradation of enrofloxacin (Co : 10 mg/L, UV light intensity: $252 \mu\text{W}/\text{cm}^2$).	33
Fig. 14. Effect of H ₂ O ₂ concentration on the photocatalytic degradation of enrofloxacin (Co : 10 mg/L, UV light density : $252 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, pH 7).	34
Fig. 15 Comparison between the experiment data and predicted data of the RSM (Experimented Effluent Enrofloxacin vs Calculated Effluent Enrofloxacin). ...	38

Fig. 16. Analysis of residuals of predicted and experimental values(Experimented effluent enrofloxacin).	39
Fig. 17. Comparison between the experiment data and predicted data of the RSM (Calculated Enrofloxacin Removal vs Experimented Enrofloxacin Removal). 41	
Fig. 18. Analysis of residuals of predicted and experimental values(Enrofloxacin Removal Efficiency).	42
Fig. 19. Contour plot of the effluent enrofloxacin(mg/L) and removal efficiency(%). ...	44
Fig. 20. Enrofloxacin removal process optimization by Light Intensity, influent concentration(mg/L) and reaction time(min), Concentration of H ₂ O ₂	47

List of Tables

Table 1. Marketing amounts of fluoroquinolone antibiotics during 2015–2019.	6
Table 2. Marketing amounts of enrofloxacin (35,896 kg) with use and animals in 2019. ...	6
Table 3. Properties of enrofloxacin used in this study.	17
Table 4. Apparent rate constant (k_{app}) values with the presence of coated TiO ₂ for the photodegradation of enrofloxacin.	25
Table 5. Apparent rate constant (k_{app}) values with UV light intensity for the photocatalytic degradation of enrofloxacin.	27
Table 6. Apparent rate constant (k_{app}) values and determination coefficients (R ²) with initial concentration for the photocatalytic degradation of enrofloxacin.	29
Table 7. Apparent rate constant (k_{app}) values with pH for the photocatalytic degradation of enrofloxacin (C ₀ : 10 mg/L, UV light intensity: 252 μW/cm ²).	31
Table 8. Apparent rate constant (k_{app}) values with NaCl concentration for the photocatalytic degradation of enrofloxacin.	33
Table 9. Apparent rate constant (k_{app}) values with H ₂ O ₂ concentration for the photocatalytic degradation of enrofloxacin.	35
Table 10. Results for : Regression 4 factor(Experimented Effluent Enroflaxacin(mg/L). 37	
Table 11. Analysis of Variance(Experimented Effluent Enroflaxacin(mg/L).	38
Table 12. Results for : Regression 4 factor(Enrofloxacin removal efficiency(%).	40
Table 13. Analysis of Variance(Enrofloxacin removal efficiency(%).	41

Summary

Photocatalytic degradation characteristics of enrofloxacin, which is one of fluoroquinolones widely used in humans and veterinary medicines, using UV reactor with installed TiO₂-coated screw type sheet, were investigated. The UV reactor was also equipped with 4 ozone UV lamps (UV_{254+185 nm}), taking the light intensity of 63 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ for each lamp. In addition, effects of independent variables affecting photocatalytic degradation of enrofloxacin and optimal conditions for its removal were also studied, using response surface methodology (RSM).

Removal efficiencies of enrofloxacin were increased with the increase of light intensity in the range of 63 ~ 252 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, and were similar in the concentrations of 1 ~ 10 mg/L, but decreased greatly at 20 mg/L in the effect of initial enrofloxacin concentrations. They decreased in the order of pH 7 > pH 5 > pH 9 in the effect of pH, decreased with increasing NaCl concentrations in the range of 10 ~ 30 % in the effect of NaCl concentrations, and increased with increasing up to 25 mM, but decreased at 50 mM in the effect of H₂O₂ concentrations.

The RSM-central composite design was applied as the method of statistical analysis through experiments, and the major independent variables applied for treated concentration and removal efficiency of enrofloxacin, were UV intensity ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$), initial concentration (mg/L), H₂O₂ concentration added (mg/L), and reaction time (min). With the results of multiple regression analysis, the difference in confidence intervals in which each independent variable depends on the experimental value and predicted value for treated concentration and removal efficiency of enrofloxacin, with high correlation of determination coefficient 96.2% and 89.7%, respectively, indicating that photocatalytic reaction used in this study directly affected its removal

efficiency and independent variable was affected each other.

When drawing a contour plot between variables and response, UV light intensity of $126 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, initial enrofloxacin concentration of 10 mg/L, reaction time of 120 min and concentration of H_2O_2 concentration of 25 mM were set to a fixed value and the remaining variables were analyzed. The removal efficiencies of 99% were obtained under the conditions of UV light intensity of above $200 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, lower enrofloxacin concentration, reaction time of above 120 min, and H_2O_2 concentration of 25 mM, through the interaction of independent variable with all fixed values. For H_2O_2 concentration added, its removal efficiency was increased up to 25 mM, but decreased above 25 mM.

Finally, a satisfactory operating parameters were derived from photocatalytic decomposition process used in this study using response optimization in RSM. From this results, optimal removal efficiency of above 94% could be obtained under the conditions of UV light intensity of above $200 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, reaction time of 165 min, H_2O_2 concentration of 10 mM, when operating at initial concentration of 10 mg/L.

I. 서론

항생제는 인간의 질병예방과 치료목적, 가축 및 양식 어류의 질병구제 및 성장 촉진 목적으로 광범위하게 사용되어 왔으나 최근 항생제의 남용 등으로 다양한 경로를 통하여 환경 중에 노출되고 있다.^{1,2)} 항생제는 섭취 후 생체 내에서 일부는 대사되고 나머지와 대사산물은 분뇨를 통해 체외로 배출하는데 배출된 항생물질의 대부분은 미생물에 대해서 강한 독성을 가지므로 생물학적으로 분해하기 어렵고,^{3,4)} 항생물질에 내성을 가진 병원균의 출현에 기여하여⁵⁾ 공공보건 및 생태계에 위해를 끼치므로 환경 중으로 배출되기 전에 적절히 처리되어야 한다.⁶⁾

Enrofloxacin은 fluoroquinolone계의 2세대 항생제로 선택적으로 세균의 DNA 합성을 억제하여 다량의 병원성 그람음성균 및 그람양성균을 사멸시키는 메카니즘으로 인간 및 수의학에서 질병 치료를 위해 광범위하게 사용되고 있으나,⁷⁾ 이 항생제의 노출은 세균의 저항성을 증가시키고 간과 신장에서 독성을 유발하며,⁸⁾ 소규모 생태계에서 계통발생의 구조를 변형하고 생태계의 기능에 혼란을 유발하는 등⁹⁾ 다양한 부작용을 초래하고 있다. 이 항생제는 수환경(폐수, 지표수 및 지하수) 및 토양 등 다양한 환경 매질 뿐만 아니라^{10~13)} 우리가 섭취하는 다양한 육류에서도 10 mg/kg의 매우 높은 농도로 검출되고 있다.¹⁴⁾

환경 중에 노출된 항생제는 복잡한 분자구조, 높은 독성 및 낮은 생분해성으로 전통적인 생물학적 처리공정으로는 처리효율이 매우 낮으며,^{15,16)} 처리공정으로 생성된 활성슬러지는 항생제의 주된 저장소로 역할을 한다고 보고하고 있다.^{17,18)} 또한 전통적인 물리화학적 처리방법(흡착법, 응집법, 역삼투압법, 추출법 등)은 유기오염물질을 파괴하지 않고 단순히 하나의 상에서 다른 상으로 옮기는 것으로 후처리가 필요하다.^{19,20)} 따라서 수중으로부터 난분해성인 항생제를 효율적으로 처리하기 위한 부가적인 처리기술이 요구된다.

이와 같은 단점을 보완하고 처리효율도 향상되는 보다 효과적인 처리방식을 가지며 환경친화적인 기술로 평가받고 있는 UV 광촉매기술은 주어진 조건에서 유해 오염물질의 처리시 운전하기 쉬우며 완전한 무기화의 장점을 지닌 불균일한 광촉매기술이 수중 난분해성 오염물질을 분해하는데 우수한 잠재성을 보였다

고 보고하고 있다.^{21,22)} 광촉매로서 다양한 금속 산화물(TiO_2 , WO_3 , CdS , ZnO , SnO_2 , Fe_2O_3 , Cu_2O 등)이 제시되고 있지만 TiO_2 가 우수한 광촉매 활성, 높은 화학적 안정성, 저렴한 가격 및 무독성 때문에 가장 유망한 광촉매로 보고되고 있으며,^{23,24)} 최종적으로 유기물을 CO_2 , H_2O 및 무기 이온 등으로 무기화하는 것으로 알려져 있다.²⁵⁾

광촉매반응기는 나노크기의 입자의 TiO_2 를 수중에서 분말상태로 사용하여 흡착 및 반응을 위한 높은 표면적을 가지고 있지만 조사광의 이용에 있어 효율이 낮고 사용 후 TiO_2 를 분리하기가 어려워 이 형태의 반응기의 실제 응용에 있어 상당히 제한되고 있으며,^{26,27)} 또한 나노 크기의 TiO_2 를 환경 중에 방출하게 되면, TiO_2 자체는 유의성있는 세포독성 및 유전독성을 보이지 않지만 노출된 세포 및 유기오염물질과 상호작용하여 세포의 에너지 대사를 교란시키고 세포간의 산화적인 스트레스, DNA 이중나선구조 파괴, 염색체 손상을 증가시킨다고 보고하고 있다.^{28,29)} 이와 같은 단점을 해결하기 위해 유리, 스테인레스 강, 알루미늄 시트로 이루어진 UV 반응기 내부 벽면에 광촉매를 얇은 필름으로 코팅하여 사용하든가^{30~33)} 과립상의 다공성 제올라이트, 활성탄, 실리카겔에 나노크기의 TiO_2 를 충전한 충전상 광촉매반응기를 개발하여^{34~36)} 광촉매효율을 검토한 결과, 전자는 유기 오염물질을 분해하는데 효과적이나 오염물질과 제한된 접촉면적 때문에 현탁상태의 TiO_2 광촉매반응보다 훨씬 낮은 광촉매 효율을 보이며,³⁷⁾ 후자는 표면적이 증가하고 광촉매의 분리가 쉬우므로 더 높은 광촉매 효율을 보이나^{37,38)} 작은 과립상 다공성 입자의 밀집 충전은 용액의 흐름에 강한 저항성이 있고 조사광이 낮은 투과성을 보인다고 보고하고 있다.³⁹⁾

상기 문제를 해결하기 위하여 TiO_2 를 코팅한 스크루(screw) 형태의 지지체 또는 다공성 스크루(screw) 형태의 지지체를 UV 반응기에 삽입함으로써 광촉매의 코팅면적과 빛의 조사면적을 향상시킬 수 있고 UV 반응기 내에서 유체의 혼합을 원활하게 하는 광촉매반응기가 개발되었고 이 반응기를 이용하여 침출수 처리⁴⁰⁾ 및 아세톤, 톨루엔, 메틸메르캅탄 등의 기상 오염물질의 처리^{41,42)}에 활용한 결과 우수한 광촉매효율을 보였다.

본 연구에서는 enrofloxacin에 대해 TiO_2 를 코팅한 스크루(screw) 형태의 지지체를 삽입한 UV 반응기에 의한 광촉매 분해 특성을 검토하였다. UV 광 세기(μW

/cm²)의 영향, enrofloxacin의 농도, 접촉시간, 용액 pH, 염분농도, H₂O₂ 첨가량의 독립변수 영향을 검토하였고, 광촉매 반응에 따른 enrofloxacin의 제거 독립변수들의 최적조건을 검토하였다.

II. 이론적 고찰

1. Enrofloxacin

1) Enrofloxacin의 특성

Enrofloxacin은 이중 방향족(hetero aromatic) 및 이중환(bicycline) 구조를 갖고 있는 quinolone계 항생제의 효능을 개선하기 위하여(호기성 세균에 대해서는 우수한 활성을 보이거나 혐기성 세균에 대해서는 미약한 활성을 보임) quinoline의 6번 탄소의 수소가 F로 치환되어 항균력의 범위가 더욱 넓어진 2세대 quinolone인 fluoroquinolone계의 합성 화학요법제이다.^{43,44)}

Fluoroquinolone계의 항생제로는 enrofloxacin, ciproxacin, norfloxacin, ofloxacin, pefloxacin 등이 있으며, 세균의 DNA supercoiling 및 DNA 합성을 방해하여 광범위한 G(+)균과 G(-)균에 대해 항균력을 가지고 있으며, *E. coli*, *Mycoplasma*, *Pasteurella*, *Enterobacter*, *Salmonella*, *Staphylococcus* 등 다양한 병원성 세균에 효과적이며,^{43,45)} 인간 및 수의학에서 호흡기, 비뇨기계 및 장의 질환을 치료하기 위해서 또한 동물의 성장 촉진용 등 광범위한 용도로 사용되고 있다.⁷⁾ 그러나 이 계열 항생제의 단점은 장기적인 노출 시 세균의 저항성을 증가시키는 것으로, 유럽의 식품안전국에서는 이러한 위험성을 생성할 수 있는 물질로써 확인되었다.⁴⁶⁾ 따라서 국립수의과학검역원은 이 계열의 항생제는 사람의 세균 감염증에 대해 매우 우수한 치료제로 사용되고 있으나 이들 항생제에 내성이 생길 경우 감염증 치료약이 매우 제한되고, 또한 선진국에서는 동물용의약품으로 허가되지 않았기 때문에 이 계열 항생제 중 ciproxacin, norfloxacin, ofloxacin, pefloxacin 등 4종에 대하여 2008년 7월1일부터 국내 제조와 수입을 전면 금지한다고 밝힌 바 있다.⁴⁷⁾

또한 세균의 저항성 외에 부작용으로 아킬레스 건염, 간질성 폐염 등이 발생할 수 있으며, 특히 18세 이하의 청소년에게는 연골형성장애가 발생할 수 있으므로

약품 사용시 규제가 필요하다고 보고하고 있다.⁴⁴⁾ 또한 간과 신장에서 독성을 유발하며,⁸⁾ 소규모 생태계에서 계통발생의 구조를 변형하고 생태계의 기능에 혼란을 유발하는 등⁹⁾ 다양한 부작용을 초래하고 있다.

2) Enrofloxacin의 환경 중 농도

Enrofloxacin을 포함한 fluoroquinolone계 항생제는 광범위한 세균감염에 대한 우수한 치료 효과로 인간 및 수의학에서 광범위하게 사용하고 있으며, 2010년 기준 시장점유율이 17%에 해당되는 세 번째로 많이 사용되는 항생제이며,⁴⁸⁾ 국내 축산용 항생제 중 fluoroquinolone계 항생제의 2015~2019년 동안의 판매실적을 Table 1에, 그리고 2019년 enrofloxacin의 판매실적을 용도별 및 축종별 판매실적을 Table 2에 나타내었다.

Table 1에서 보는 바와 같이, fluoroquinolones계 항생제 중 danofloxacin, enrofloxacin 및 marbofloxacin만 판매되고 있으며, 이 중 enrofloxacin이 90% 이상으로 대부분 판매되고 있으며, 기타 항생제는 세균의 저항성 및 독성 등으로 국내 제조 및 수입금지 때문에 판매가 되고 있지 않은 것으로 사료된다. 또한 Table 2의 용도별 및 축종별에 따른 판매실적을 살펴 보면, 자가치료 및 예방용 > 수의사 처방용 순으로 자가치료 및 예방용으로 대부분 판매되었으며, 배합사료 제조용으로는 판매되지 않았는데, 이는 HACCP제도 도입 통 축산물안전성 확보를 위해 배합사료의 위생관리가 크게 강화되었기 때문으로 보고하였다.⁴⁹⁾ 또한 축종별로는 닭 > 돼지 > 수산용 > 소의 순으로, 닭 사육용이 70% 이상으로 대부분 판매되고 있음을 알 수 있었다.

Table 1. Marketing amounts of fluoroquinolone antibiotics during 2015–2019.⁵⁰⁾

Fluoroquinolone antibiotics	Marketing amounts (unit : kg)				
	2015	2016	2017	2018	2019
Cenfoxacin HCl	-	-	-	-	-
Ciprofloxacin	-	-	-	-	-
Danofloxacin	6	8	8	6	5
Enrofloxacin	36,592	34,437	35,850	31,465	35,896
Marbofloxacin	3,494	1,866	2,055	2,579	2,480
Norfloxacin	-	-	-	-	-
Ofloxacin	-	-	-	-	-
Orbifloxacin	-	-	-	-	-
Pefloxacin	-	-	-	-	-
Sarafloxacin HCl	-	-	-	-	-

Table 2. Marketing amounts of enrofloxacin (35,896 kg) with use and animals in 2019.⁵⁰⁾

Use	Animal	Marketing amounts (unit : kg)
Preparation of formula feed	Cows	-
	Pigs	-
	Chickens	-
	Fishery	-
Prescription of veterinarian	Cows	211
	Pigs	1,289
	Chickens	4,061
	Fishery	-
Self-treatment and prevention	Cows	881
	Pigs	6,755
	Chickens	21,252
	Fishery	1,220

상기 전술한 바와 같이 광범위한 용도로 사용되고 있는 enrofloxacin은 제약산업, 병원, 도시폐수 뿐만 아니라 양어장 및 축산단지 등의 다양한 오염원을 거쳐

환경 중에 유입되고 있다.⁵¹⁾ 체내에 섭취된 약물의 약 70%는 대사되지 않고 배설되는 것으로 추정되고 있으며, 전통적인 하수처리장에서는 유입된 항생제의 처리효율이 낮아⁵¹⁾ 잔류하는 항생제는 자연 수계 생태계에 유입되고 있으며,⁵²⁾ 하수처리장의 혐기성 소화 후 하수슬러지에 잔류하여 농산물 생산을 위한 비료로서 토양 중으로 운반되고 농산물을 섭취할 때 인간의 건강을 위협할 수 있다.^{53,54)} 그리고 자연환경으로 유입되면 가수분해 및 열분해에 비교적 안정하여 환경계에서 오랫동안 잔류하는 특성을 보인다고 보고하고 있다.⁵⁵⁾

Enrofloxacin은 다양한 환경에서 일반적으로 ng/L에서 µg/L의 수준으로 검출되고 있으나, 제약산업 폐수 중에는 50 mg/L 까지,⁵⁶⁾ 다양한 형태의 육류 제품에서 10 mg/kg 까지¹⁵⁾ 검출되었다고 보고되고 있다. 또한 다양한 환경 중에 enrofloxacin을 검출한 보고에 의하면, Shao 등⁵⁷⁾은 도살장 폐수에서 407 ng/L까지, Sim 등⁵⁸⁾은 제약공장 폐수에서 1.47 µg/L, 도시 하수에서 100 ng/L까지 검출되었다고 보고하고 있으며, Sturini 등⁵⁹⁾은 이탈리아의 Po river에서 37±5 ng/L, Ticino river에서 27±4 ng/L, 그리고 Pena 등⁶⁰⁾은 포르투갈 Coimbra 인근의 Mondero river에서 67~102.5 ng/L, Yi 등⁶¹⁾은 광조우 및 마카오의 수돗물에서 2.8~8.3 ng/L 검출되었다고 보고하였다.

2. 항생제의 처리기술

1) 처리기술의 현황

환경 중으로 enrofloxacin 등 항생제가 유입되면 ng/L 또는 µg/L 수준의 미량의 농도에서도 생태계의 교란,⁹⁾ 식물에 독성 및 호르몬시스,⁶²⁾ 저항성 유전자의 보급⁶³⁾ 등 다양한 부작용을 초래하므로 환경 중으로 유입되기 전에 적절히 처리되어야 하며, 아들의 처리기술에 관한 많은 연구가 수행되었다.

처리기술로 생물학적 처리기술, 물리화학적 처리기술 및 고급산화법 등이 제시되고 있다. 그러나 하수처리장에서 일반적으로 적용하고 있는 전통적인 생물학적

처리기술은 항생제의 복잡한 분자구조, 높은 독성으로 처리효율이 매우 낮으며,^{15,16)} 처리공정으로 생성된 활성슬러지는 오히려 항생제의 주된 저장소로 역할을 한다고 보고하고 있다.^{17,18)}

물리화학적 처리기술로 흡착, 역삼투압법, 응집, 추출법 등이 제시되고 있으며,⁶⁴⁾ 항생제 처리에 매우 우수한 성능을 보인다고 보고하였다. Sayen 등⁶⁵⁾은 밀왕겨로부터 유도된 목질-섬유소에 의한 enrofloxacin의 흡착능을 검토한 결과, pH 6에서 1시간 이내에 100% 흡착능을, pH 4에서 80%의 흡착능을 보인다고 보고하였고, Yasini 등⁶⁶⁾은 aminobenzyl purin으로 공역화된 nanocellulose에 의한 50~200 µg/mL의 enrofloxacin의 흡착능은 접촉시간, 흡착제의 주입량이 증가할수록, pH가 감소할수록 증가하였고, 다른 형태의 육류에서 1000 µg/mL의 enrofloxacin까지 흡착할 수 있다고 보고하였으며, DasSharam 등⁶⁷⁾은 코코넛 껍질로부터 제조한 활성탄을 이용하여 enrofloxacin의 흡착능을 검토한 결과, 10 mg/L의 enrofloxacin에 대해 pH 6, 25°C, 3 g/L의 주입량에서 140 rpm에서 97.58%의 제거율을 보였다고 제시하였다. 또한 Dolar 등⁶⁸⁾은 수중의 enrofloxacin이 자연광 하에서 생성된 3-4가지의 분해산물과 을 역삼투법 및 나노여과에 의해 검토한 결과, 역삼투법/치밀 나노여과에 의해서 99% 이상, 역삼투법/헐거운 나노여과에 92% 이상 제거하였다고 보고하였다. 그러나 이러한 물리화학적 처리기술은 항생제와 같은 난분해성의 오염물질을 하지 않고 단순히 하나의 상에서 다른 상으로 옮기는 것으로 후처리가 필요하다.^{19,20)} 따라서 수중으로부터 난분해성인 항생제를 효율적으로 처리하기 위한 추가적인 처리기술이 요구된다.

따라서 상기 처리기술의 단점을 보완하는 방안으로 Fenton 산화법, UV/광촉매 처리, UV/H₂O₂, 오존처리, 과황산염 산화, 전기화학적 산화법 등의 고급산화공정(AOP, advanced oxidation process)이 제시되었으며,^{69~71)} AOP는 인위적으로 hydroxyl radical(OH radical)을 생성시켜 오염물질을 제거하는 방법으로 OH radical은 산화력이 다른 산화제에 비해 월등히 뛰어나 난분해성 물질인 폐수처리에도 최적의 공정이라고 보고하였다. AOP 중 UV/광촉매 처리 기술이 환경친화적이고 효율적이며 에너지 절약 등의 특성을 지닌 전망있는 기술이라고 보고하였다.⁷²⁾

AOP 처리기술에 대해 보고한 바에 의하면, Kim 등⁷³⁾은 UV/H₂O₂ 공정의 경우 대부분의 의약품의 잔존율이 0.001% 이하가 되어 의약품류를 제어하는데 있어서

효과적인 것으로 보고하였으며, Cho 등⁷⁴⁾은 수중에 존재할 수 있는 항생물질 중 cefaclor를 제거하기 위하여 UV/H₂O₂ 공정을 적용한 결과 빠르게 분해될 뿐만 아니라 CO₂ 와 H₂O의 형태로 무해화 되었다고 보고하였고, Jung 등⁷⁵⁾은 오존과 UV를 이용하여, 항생제의 제거와 이 항생제의 분해에 따른 Antibacterial activity 변화를 평가하고자 하였고 그 결과 광분해 효율이 높게 나타났다고 보고하였다. Kim 등⁷⁶⁾은 수 환경에 노출된 항생제를 효과적으로 제거할 수 있는 처리 공정에 대한 연구개발을 한 결과, UV공정은 수 처리에서 살균/소독, 유기물질 제거 등의 용도로 널리 사용가능 할 것으로 보고하였으며, Son 등⁷⁷⁾은 낙동강 원수를 정수처리하는 pilot plant의 급속 모래여과 공정의 후단에 UV와 UV/H₂O₂ 공정을 설치하여 tetracycline계 항생물질 7종에 대한 제거특성을 평가한 결과 항생제 제거에 유망한 기술이라고 보고하였다. 또한 Peng 등⁷⁸⁾은 자성을 띄는 몬모릴로나이트(Fe₃O₄/monmorillonite)를 제조하고 이의 우수한 흡착 및 촉매능과 과황산염(S₂O₈²⁻)의 산화에 의해 형성되는 활성 라디칼에 의해 enrofloxacin의 제거율을 검토한 결과, 30 mg/L의 enrofloxacin에 대해 0.1 g/L의 Fe₃O₄/monmorillonite, 5 mM의 S₂O₈²⁻ 조건에서 60분 후에 90%의 enrofloxacin이 제거되는 등 매우 우수한 제거율을 보였다고 보고하였다.

2) UV 광촉매 기술

① 광촉매 기술 현황

UV 광촉매 기술은 환경친화적인 기술로 주어진 조건에서 유해 오염물질의 처리시 운전하기 쉬우며 완전한 무기화의 장점을 지닌 불균일한 광촉매기술이 수중 난분해성 오염물질을 분해하는데 우수한 잠재성을 보였다고 보고하고 있다.^{21,22)} 이는 광촉매 표면에 빛이 조사됨으로써 광반응을 가속시키는 특수한 촉매를 사용하는 것으로, 광촉매는 일반 촉매와 마찬가지로 자신이 직접 반응에 참여하되 반응안에서 소모되지 않으며 유해한 난분해성 오염물질을 물과 CO₂로 분해시킨다.

광촉매는 가전자대(valence band, VB)와 전도대(conduction band, CB)로 구성된 분자궤도함수로 이루어져 있으며, 이 두 band간의 차이를 band gap이라 하며, 이 band gap 에너지가 대략 2.0~4.0 eV 정도이며 반도체의 특성을 나타낸다. 이 band gap 에너지 차이를 갖는 반도체 화합물 중 대표적인 금속 산화물 광촉매로 TiO₂, WO₃, CdS, ZnO, SnO₂, Fe₂O₃, Cu₂O 등이 있으며, 이들 물질들의 전기적 특성과 산화-환원 전위를 Fig. 1에 나타내었다.⁷⁹⁾

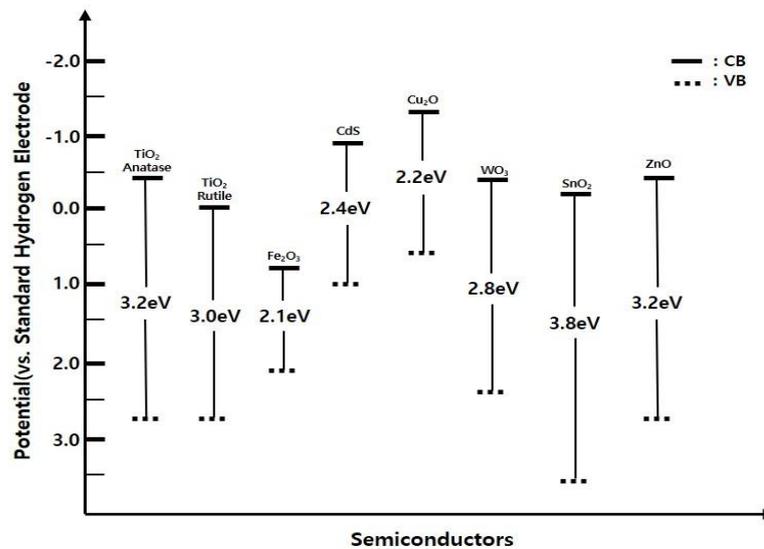


Fig. 1. Energy diagram for typical semiconductors.⁷⁹⁾

최근에는 금속 산화물 광촉매 외에 탄소기반 비금속 나노물질, 금속-유기골격(MOFs, metal-organic frameworks) 및 그들의 변형된 물질 등이 개발되었고, 이들 광촉매를 이용하여 항생제 등 난분해성 오염물질의 제거에 응용되었고 매우 우수한 성능을 보였다고 보고되고 있다.^{80~83)} 다양한 광촉매 중 TiO_2 가 우수한 광촉매 활성, 높은 화학적 안정성, 저렴한 가격 및 무독성 때문에 가장 유망한 광촉매로 보고되고 있으며,^{23,24)} 최종적으로 유기물을 CO_2 , H_2O 및 무기 이온 등으로 무기화하는 것으로 알려져 있다.²⁵⁾

일반적으로 광촉매 반응기는 광촉매 효율을 증가시키기 위하여 나노 크기의 TiO_2 를 수중에서 현탁시킨 슬러리 상태로 운전하여 수용성 유기 오염물질을 처리하거나 분말⁸⁴⁾이나 펠렛⁸⁵⁾ 형태로 반응기 내에 충전하여 기상 오염물질을 처리하였다. 그러나 분말 상태의 TiO_2 를 사용하는 경우, 사용 후 TiO_2 를 분리하기가 어렵고 조사광의 이용에 있어 효율이 낮으며,^{26,27)} 기상 오염물의 처리 시 압력강화를 유발하여⁸⁶⁾ 실제 적용하기가 어려운 단점을 가지고 있다. 또한 분말상태의 미립자를 환경 중으로 배출하게 되면, 유기오염물질 및 노출되는 생물과 반응하여 다양한 부작용을 유발하는 것으로 보고되고 있다.^{28,29)}

이와 같은 단점을 해결하기 위해 Behnajady 등³⁰⁾, Ku 등³¹⁾, Wang 등³²⁾, 및 Zhang 등³³⁾은^{30~33)} 유리, 스테인레스 강, 알루미늄 시트로 이루어진 UV 반응기 내부 벽면에 광촉매를 얇은 필름으로 코팅하여 적용하였다. 그러나 이는 광촉매 코팅의 양 및 조사 면적이 제한적이며, 이 경우 광분해 반응은 TiO_2 가 코팅된 벽면에서만 일어나므로 물질 전달 속도와 빛이 직접 광촉매 표면에 조사되어 반응이 일어날 수 있는 코팅면적이 제한적인 단점을 갖고 있다.⁸⁷⁾ 따라서 Wang 등³⁴⁾, Kamegawa 등³⁵⁾, Li 등³⁶⁾은^{34~36)} 과립상의 다공성 제올라이트, 활성탄, 실리카 겔에 나노크기의 TiO_2 를 충전한 충전상 광촉매반응기를 개발하여 적용하였고, 이중 높은 표면적을 갖고 있는 실리카겔이 UV 조사 시 투광성이기 때문에 최적의 양자효율을 위한 가장 우선적인 광촉매 운반체라고 보고하였다.^{88,89)} 이를 광촉매 코팅 시스템과 비교하여 광촉매효율을 검토한 결과, 표면적이 증가하고 광촉매의 분리가 쉬우므로 더 높은 광촉매 효율을 보였다고 보고하였다.^{37,38)} 그러나 작은 과립상 다공성 입자의 밀집 충전은 용액의 흐름에 강한 저항성이 있고 조사광이 낮은 투과성을 보인다고 보고하고 있다.³⁹⁾ 이 문제는 촉매 운반체로서 더 큰 실리카겔 비드를 사용함으로써 어느 정도 개선할 수 있으나⁹⁰⁾ 빛의 조사 면적이 낮

은 것이 여전히 문제가 되고 있다.

상기 문제를 해결하기 위하여 TiO_2 를 코팅한 스크루(screw) 형태의 지지체 또는 다공성 스크루(screw) 형태의 지지체를 UV 반응기에 삽입함으로써 광촉매의 코팅면적과 빛의 조사면적을 향상시킬 수 있고 UV 반응기 내에서 유체의 혼합을 원활하게 하는 광촉매반응기가 개발되었고 이 반응기를 이용하여 침출수 처리,⁴⁰⁾ 아세톤, 톨루엔, 메틸메르캅탄 등의 기상 오염물질의 처리,^{41,42)} 약취물질인 H_2S 처리⁹¹⁾에 활용한 결과 우수한 광촉매효율을 보였다고 보고되고 있다.

② TiO_2 광촉매 산화 원리

광촉매 반응은 표면상에서 진행되며, Fig. 2는 광촉매 표면에서 광조사에 의한 일련의 반응 체계를 개략적으로 도식한 것이다. 광촉매의 가전자대(VB)와 전도대(CB) 사이의 band gap 에너지를 초과하는 광자를 표면에 조사하면, TiO_2 (anatase)의 경우 band gap 에너지는 3.2 eV(400 nm에 해당)이다. 광촉매의 band gap 에너지를 초과하는 광자를 표면에 조사하면 VB에서 전자(e^-)는 CB로 여기되고 VB에서는 정공(hole, h^+)이 CB에서는 전자(e^-)가 생성되어 전자-정공쌍(electron-hole pair)은 표면으로 이동하여 미리 흡착된 물질인 H_2O , OH^- 및 O_2 등과 반응하여 OH 라디칼($\cdot\text{OH}$), 슈퍼옥사이드 라디칼($\cdot\text{O}_2^-$)를 생성하고 이는 광촉매 표면에 흡착된 유기 오염물질을 산화시켜 CO_2 , H_2O 및 기타 무기 이온으로 무기화시킨다.²⁵⁾

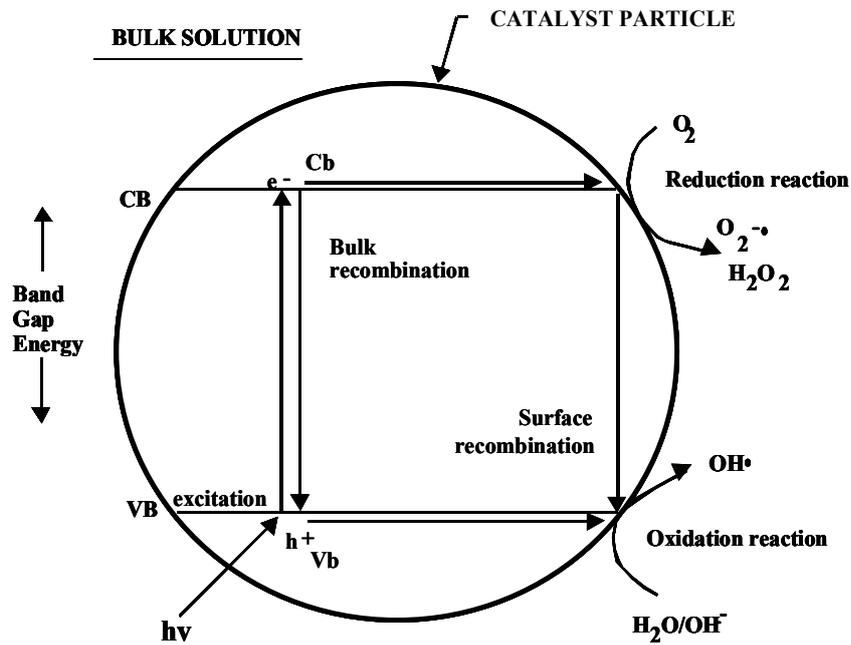


Fig. 2. Simplified mechanism of photocatalytic reaction on a photocatalyst.⁹²⁾

대표적인 TiO_2 광촉매의 광조사에 의한 전자-정공쌍의 생성반응은 아래와 같다.



3. 반응표면분석법(RSM, Response Surface Methodology)

1) 실험계획법

실험계획법(DOE, Design Of Experiments)이란 ‘실험에 대한 계획방법을 의미하며, 해결하고자 하는 문제를 어떻게 실험을 행하고, 데이터를 어떻게 얻으며, 어떠한 통계적인 방법으로 데이터를 분석하면 최소의 실험횟수에서 최대의 정보를 얻을 수 있는가를 계획하는 것’ 이라고 정의된다. Fig. 3 에서는 실험계획법의 기본원리가 되는 프로세스를 그림으로 나타낸 것으로 실험 조절인자(Adjustable Factor)는 제어가 용이하고, 재현성이 있으며 기술적인 의미를 갖는 인자를 말하며, 조절 불가능 인자(Non-Adjustable Factor)는 이유를 파악하기 어려운 인자가 주는 원인들을 말한다. 설계된 실험은 제어 가능한 인자를 연구자가 조절하였을 때 출력이 어떻게 변화하는가를 관찰하여 이를 보완할 수 있는 장점이 있다. 즉, 실험인자(Factor)를 통하여 반응치(Response Value)가 효율적으로 출력되기 위해서는 실험설계가 제대로 이루어져야 한다.⁹³⁾

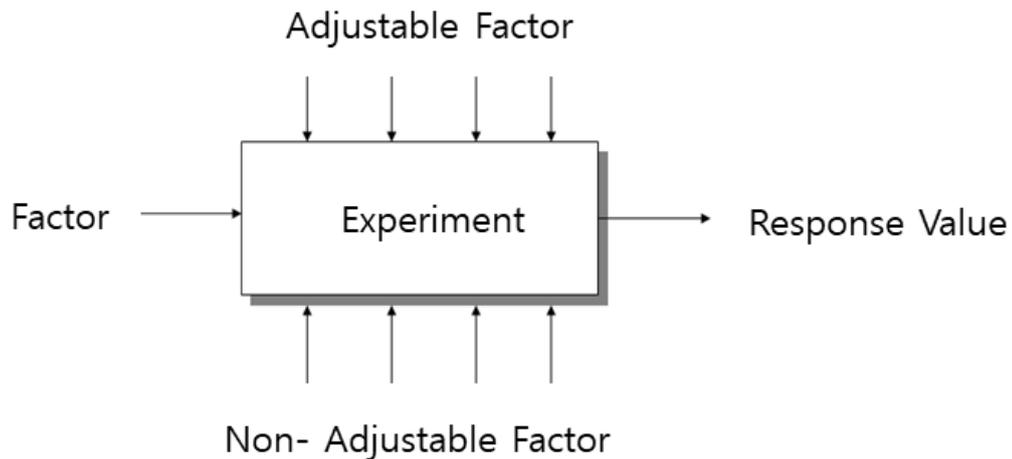


Fig. 3. Schematic diagram of design of experiments (DOE).⁹³⁾

2) 반응표면분석-중심합성계획법

반응표면분석(RSM)은 실험계획법의 일종으로 변수 수준에서 함수관계에 대한 결과 값을 예측하고,⁹¹⁾ 종속변수와 독립변수 사이 결과 값에 대해 원하는 적절한 통계적 모델을 가정하며, 독립변수와 종속변수 간의 함수관계를 얻어진 데이터로부터 독립변수 변화에 맞춰 반응치의 변화를 예측하고, 독립변수를 통해 얻은 실험값 데이터의 회귀분석을 통해 최적 실험변수를 결정할 수 있게 해주는 통계적 기법이다.⁹⁴⁾ 서로 다른 변수에 따라 변화하는 반응값을 등고선, 그래프 등을 통해 시각적으로 확인할 수 있다.⁹³⁾

RSM은 크게 중심합성계획법(Central composite design, CCD), 요인배치법, 회전계획법(Rotatable design), Box-Behnken design(BBD) 등이 있는데 이들 중 실험분야 설계로 주로 쓰이는 중심합성계획법에 따라 실험을 설계하였다.⁹⁴⁾

중심합성계획법은 독립변수에 대한 회귀계수에서 제곱항 X_i^2 의 계수, β_{ij} 등을 추측할 수 없는 단점을 가진 실험계획법을 보완하여 적은 횟수의 실험으로 변수 수준에 따라 발생하는 곡면을 추정하기에 적합한 방법이다.⁹⁵⁾

$$Y = \beta_0 + \sum_i^k \beta_i X_i + \sum_i^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad (7)$$

식(7)은 독립변수에 따른 중심합성계획법의 모델 반응식이다. 식에서 Y는 종속변수, X는 독립변수, K는 변수의 개수, X_i , X_j 는 종속변수에 영향을 미치는 변수이며, β_0 은 상수항, β_i 는 i번째 일차항의 계수, β_{ii} 는 ii번째 이차항의 계수 그리고 β_{ij} 는 ij번째 교호작용의 계수를 의미한다.⁹⁶⁾

여기서 종속변수 Y는 항생제 enrofloxacin의 제거효율이며, 독립변수 X로 항생제 제거에 영향을 미치는 변수들을 해석할 수 있다.

3) ANOVA(analysis of Variance) - 분산분석

본 연구에서의 분석방법은 분산분석(ANOVA, Analysis of Variance)에 따라 분석하였다. 분산분석은 두 개 이상 집단들의 평균을 비교하는 통계분석 기법이다.⁹⁷⁾ 적합성을 확인하는데 실험설계에서 주로 활용되는 방법으로, 1개의 독립변수와 1개의 종속변수가 있을 때는 일원분산분석, 다수의 독립변수와 1개의 종속변수가 있을 때는 다원분산분석을 적용해 자료를 분석한다. enrofloxacin의 제거 효율이 종속변수이며, 제거에 주요 영향을 미치는 인자들이 독립변수이다. 여기서 통계적 가설을 보려면 대립가설과 귀무가설을 설정해야한다. 귀무가설은 “모 집단의 특성에 대해 제안하는 잠정적인 주장”이라고 하며, ‘~와의 효과는 없다.’라는 설정이 잠재되어있다. 이에 반대로 대립가설은 “귀무가설이 거짓이라면 대안적으로 참이 되는 가설”인 즉 ‘~와의 효과가 있다’고 설정할 수 있다.⁹³⁾ 특히 이 결과에서 도출되는 P-값은 계수의 중요성을 확인하는 주요 도구로 이 값에 따라 모델의 유의성을 판단하는 척도가 될 수 있다. P-값이 낮을수록 대립가설을 채택할 수 있는 이유는 P-값은 귀무가설의 기각 여부를 평가하는 값으로 작을수록 가설은 기각되며, 모델의 유의성이 높다고 판단할 수 있다. enrofloxacin 제거 공정에서 대립가설은 “독립변수에 따라 enrofloxacin 제거 효과가 있다”이며, 귀무가설은 “영향이 없다.”이다.^{91,94,95,96)} 통계분석의 유의 여부를 결정내릴 때 P-값을 계산하며, 일반적으로 P-값이 0.05보다 작으면 모델이 유의미하다는 것을 나타내고 0.10보다 크면 보통 무의미 하다는 것으로 간주된다.⁹⁸⁾

따라서 본 연구의 목적인 enrofloxacin의 제거 공정이 실험설계 방법 중 RSM-중심합성계획법(CCD)의 분산분석을 통해 회귀계수들 조합이 적절한지 여부를 판단하고, 교호작용을 통해 요인들과의 상관관계를 분석하고자 한다.

Ⅲ. 실험재료 및 방법

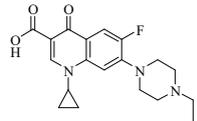
1. 실험재료

본 연구대상 항생제인 enrofloxacin은 Sigma-Alorich사(USA, ≥99.0%) 제품을 구입하여 사용하였으며, 이 물질의 성질은 Table 3와 같다.

Enrofloxacin 용액은 일정량을 취하여 HPLC용 메탄올 소량을 가하여 녹이고 여기에 초순수 증류수를 가하여 1000 mg/L stock solution를 제조하였고, 이를 증류수로 희석하여 5~50 mg/L가 되도록 조제하였다.

pH 영향을 검토하기 위해 사용된 완충용액(pH 5의 경우 CH₃COOH 및 CH₃COONa, pH 7의 경우 KH₂PO₄와 Na₂HPO₄, pH 9의 경우 NH₄OH 및 NH₄Cl), 기타 반응인자의 영향을 위해 사용된 NaCl, H₂O₂ 및 기타 시약은 시판 특급으로 정제 없이 사용하였다.

Table 3. Properties of enrofloxacin used in this study.

Type	Antibiotics	CAS No.	MW	Molecular formula	Structural formula
Fluoroquinolones	Enrofloxacin (ENR)	93106-60-6	359.39	C ₁₉ H ₂₂ FN ₃ O ₃	

2. 실험장치

1) 실험장치의 구성

본 연구의 항생제 enrofloxacin의 분해특성을 연구하기 위해 사용된 실험장치는 냉각 순환조(Daihan Scientific, MaXircu CR-8, Korea), 2 L의 시료용액조, 유량계(Sun Jin Electronics, Korea) 및 광촉매 TiO_2 가 코팅된 screw sheet가 내장된 UV 광촉매 반응기로 구성되어 있다(Fig. 4).

시료반응조는 외부의 빛이 내부로 유입되는 것을 방지하기 위하여 알루미늄 호일로 둘러싸고 있고, 시료용액은 교반기로 혼합이 되며, 냉각 순환조를 이용하여 일정온도(20°C)를 유지하였고, 시료용액은 유량계를 이용하여 일정속도로 UV 광촉매반응기로 유입되고 통과된 시료용액은 시료용액조로 유입되도록 하였다. 시료용액조와 UV 광촉매 반응기는 실리콘 튜브 및 폴리우레탄 튜브를 사용하여 연결하였다.

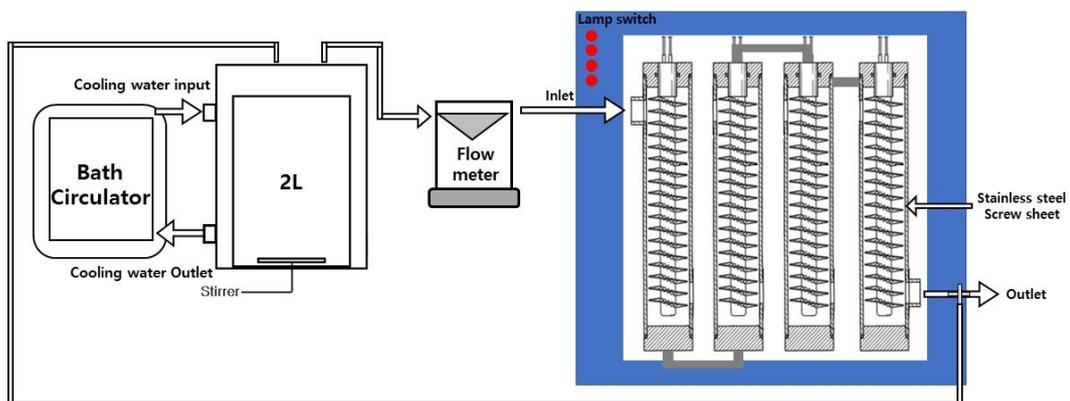


Fig. 4. Schematic diagram of experimental apparatus used in this study.

2) UV 광촉매 반응기

UV 광촉매 반응기는 Smart Envitech Co.(Korea)으로부터 구입하였으며, 이 반응기에는 4개의 UV 반응기로 구성되어 있고, 각 반응기는 Lamp Switch On/Off를 통하여 각 반응기의 운전을 조절할 수 있다. 각 반응기는 원통형으로 높이는 50 cm, 내경 4.5 cm이며, 내부에는 스테인레스강 screw sheet가 내장되어 있으며, screw 사이의 간격인 pitch는 1.2 cm이다. 광촉매 코팅 재질로 사용된 스테인레스강은 여러 환경에 대한 우수한 부식 저항성을 가지며, 강도와 가공성이 좋고, 비교적 저렴하여 보편적인 재료로 실제 시스템에 적용하기 쉽다. 또한, 자체 세정 효과가 있고, 유리 지지체보다 훨씬 높은 광촉매 활성을 갖는다고 보고하고 있다.⁹¹⁾ 반응기 내부 벽면 및 screw sheet에는 TiO_2 가 코팅되어 있고, 시료용액의 반응면적을 증가하기 위하여 주름진 구조로 되어 있다(Fig. 5). Screw sheet의 중앙에는 16 W 오존 UV램프($\text{UV}_{254+185 \text{ nm}}$, 주 출력 방출 피크가 254 nm이고 소량(10%)의 방출 피크가 185 nm UV 램프, Light Sources Inc., USA)가 석영관에 넣어져 내장되어 있다. 방출 피크가 185 nm UV 램프는 수중의 O_2 로부터 O_3 를 생성함으로써 오존 램프라 불리어지며, 광촉매 표면에서 생성되는 산화제($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$) 외에 강력한 산화제인 O_3 도 반응에 참여하여 오염물질을 분해시킬 수 있다.

본 연구에서 사용한 오존램프 1개에 대한 UV 광세기기는 Radiometer (Cole-Parmer, VLX-3W Radiometer 9811-50)로 측정하였으며, 90%로 구성된 254 nm에서 $57 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 이므로 10% 185 nm를 고려하여 $63 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 로 계산하였다.

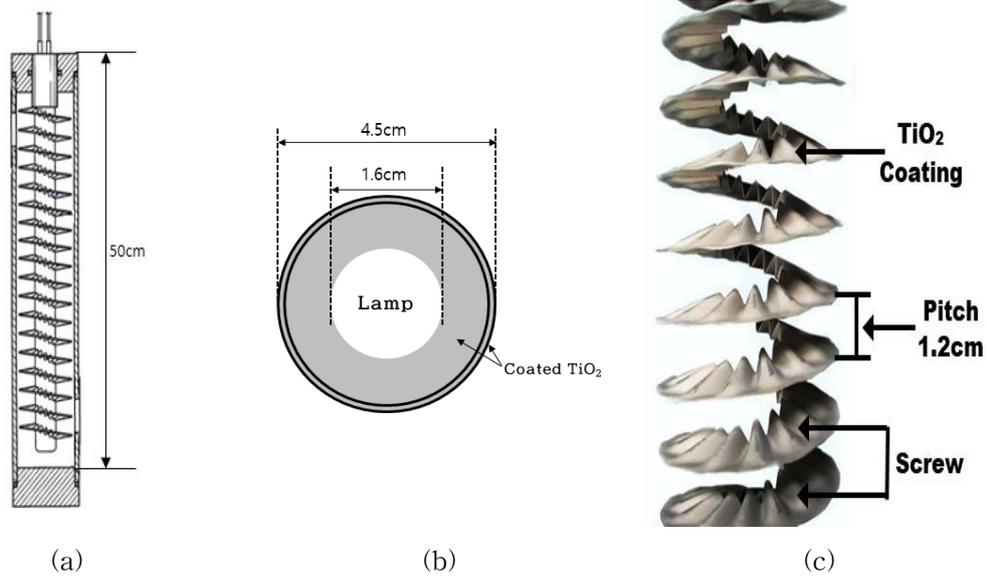


Fig. 5. Schematic diagram of UV photocatalytic reactor with installed TiO_2 coated screw sheet seen (a) front side, (b) upper side, and (c) wrinkled TiO_2 coated screw sheet.

3) 광촉매 반응기의 TiO_2 코팅

UV 광촉매반응기의 내부 및 screw sheet의 TiO_2 코팅은⁴²⁾ 500 mL 삼각플라스크에 100 mL의 isopropanol(IPA) 및 수적의 HNO_3 가 혼합되고, 여기에 28 mL의 titanium isopropoxide [$\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$]를 가한 후 수열반응을 위한 용액을 조제하기 위해 20 mL IPA, 2 mL 증류수를 적가하였다. 500 mL 수열반응기에 이 용액이 180°C 에서 5시간 동안 교반되고, 냉각 후 3 g의 isobutyltrimethoxysilane을 교반하면서 가해지고 마지막으로 240 mL의 IPA를 가하여 콜로이드상의 TiO_2 용액을 조제하였다. TiO_2 코팅을 위해 콜로이드상의 TiO_2 용액에 diacetone alcohol [$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COCH}_3$]를 1:1.5의 몰비율로 가하여 교반하고 IPA 및 증류수로 희석하여 TiO_2 코팅용액을 조제한 후 이 용액을 UV 반응기의 내부 벽면 및 screw sheet에 가하여 코팅하였고, 코팅된 표면은 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ 의 표면 조직을 갖고 있고 두께는 약 $1\ \mu\text{m}$ 인 것으로 관찰되었다.

3. 실험방법

실험은 회분식으로 수행하였으며, 일정온도로 유지되고 있는 시료 용액조에 일정농도(5~20 mg/L)의 enrofloxacin 용액 2 L를 가한 후 시료 용액은 유량계로 1.7 L/min의 속도로 UV 광촉매반응기로 유입되고 유출되는 용액은 시료반응조로 순환되면서 일정시간(10분 ~ 360분) 마다 5 mL의 시료를 채취하여 UV-Vis Spectrophotometer(Shimadzu, UV-1280, Japan)를 이용하여 UV 흡수곡선에서 최대 흡광도를 보이는 274 nm에서 흡광도를 측정하여 광촉매반응에 의해 제거되는 enrofloxacin의 농도를 측정하였다(Fig. 6).

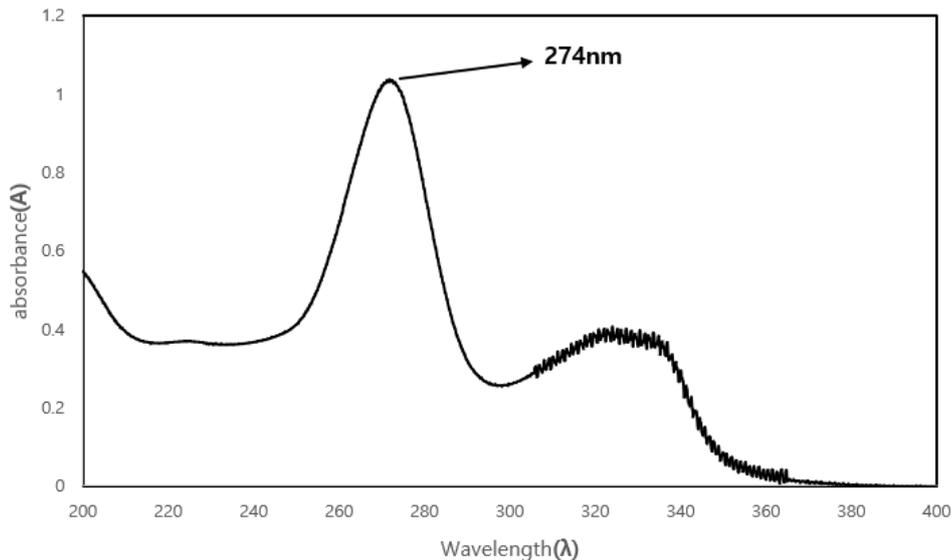


Fig. 6. Absorption spectra of enrofloxacin (1~20 mg/L) based on the UV wavelength (200 - 400 nm).

Enrofloxacin의 광촉매반응에 미치는 pH의 영향을 검토하기 위하여 수환경의 일반적인 pH인 5, 7 및 9 0.1 M의 완충용액을 사용하여 검토하였으며, pH 5는 CH₃COOH 및 CH₃COONa, pH 7은 KH₂PO₄와 Na₂HPO₄, pH 9의 경우 NH₄OH 및 NH₄Cl를 사용하여 조절하였고, enrofloxacin은 양어장에서도 검출되고 있으므로 반응에 미치는 염분의 영향을 검토하기 위해 NaCl을 사용하여 10, 20, 30%로 조절하였으며, 광촉매 분해반응에서 촉진제 및 억제제로 작용하는 H₂O₂의 영

향을 검토하였다.

UV 광촉매반응기에 의한 enrofloxacin의 제거효율(%)은 다음의 식(8)과 같이 계산하였다.

$$Removal(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (8)$$

여기서 C_0 는 용액 중 enrofloxacin의 초기 농도(mg/L), C_t 는 시간 t 에서 용액 중 enrofloxacin의 농도(mg/L)이다.

본 연구결과는 실험계획법인 RSM(반응표면분석법) 중 중심합성계획법(CCD)를 이용하여 영향 요인들과 그 요인들간의 상호작용이 enrofloxacin의 UV 광촉매반응에 미치는 영향을 수학적, 통계적으로 해석하였다. 상기 실험방법 중 주로 영향을 미칠 것으로 판단되는 요인들을 독립변수로 설정하고, 실험결과 반응치로 enrofloxacin의 제거효율(%)을 선정하였으며, 통계분석 프로그램인 Minitab 15를 사용하여 UV 광 세기($\mu W/cm^2$)의 영향, enrofloxacin의 농도, 접촉시간, 용액 pH, 염분 농도 등, 독립변수의 영향을 통계적 해석하였고, 광촉매 반응기를 이용하여 enrofloxacin 제거 독립변수들의 최적조건을 검토하였다.

IV. 실험 결과 및 고찰

본 연구에서는 quinolone계 항생물질인 enrofloxacin에 대해 고급산화공정인 TiO_2 광촉매 반응기를 이용하여 제거에 영향을 미치는 인자인 UV 광세기($\mu\text{W}/\text{cm}^2$), 초기 농도, pH 변화, 염분 농도, H_2O_2 의 주입량에 영향 대한 제거효율을 살펴보았으며, 이를 토대로 반응표면분석법을 통해 얻은 반응 최적조건을 이용하여 선별한 인자들 간에 상호작용을 통한 반응 최적화 모델을 검토하였다.

1. Enrofloxacin의 UV 광촉매 분해

Enrofloxacin이 UV 광촉매 반응 이외의 조건에서 분해되는지 여부를 알아보기 위하여 10 mg/L의 enrofloxacin 용액 2 L를 시료용액조에 가하고 UV 광원을 켜지 않은 상태로 8시간동안 TiO_2 가 코팅이 된 반응기와 코팅이 되지 않은 반응기를 대상으로 하여 실험방법에 따라 수행한 결과, UV 광이 조사되지 않은 경우에 8시간 이후의 enrofloxacin의 제거율은 2% 이하로 매우 미미한 것을 예비실험을 통해 관찰하였다. 따라서 enrofloxacin의 제거는 UV 및 UV/광촉매의 영향인 것으로 판단할 수 있었으며, 각 인자의 영향을 검토하였다.

1) TiO_2 광촉매 코팅의 영향

TiO_2 광촉매의 코팅 유무에 따른 enrofloxacin의 제거효율을 알아보기 위하여 UV 램프 한 개가 내장된 TiO_2 가 코팅된 광촉매 반응기와 TiO_2 코팅이 되지 않은 광촉매 반응기의 반응시간에 따른 enrofloxacin의 농도변화를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 광촉매가 코팅된 경우 4시간 후의 제거효율이 55.3%로 광촉매가 코팅되지 않은 경우의 제거효율 22.2%보다 2.5배 높은 제거효

율을 보였다. 이는 TiO₂ 광촉매 반응으로 생성된 OH 라디칼(OH·) 및 O₂ 음이온라디칼(O₂^{-·})과 본 램프에서 생성되는 O₃에 의한 효과가 UV광에 의한 광분해 효과(UV + O₃효과)보다 높은 분해효율을 보임을 알 수 있다.

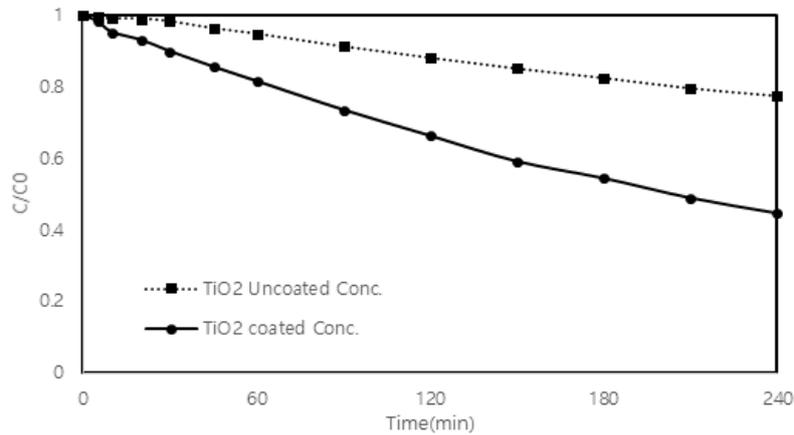


Fig. 7. Effect of TiO₂ coating on the photodegradation of enrofloxacin for the UV system having one UV lamp in this study (C₀ : 10 mg/L).

일반적으로 유기오염물질의 광촉매 분해반응은 식(9)와 같이 유사 1차 속도식으로 분석되고 있다.^{99,100)}

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k_{app}t \quad (9)$$

여기서 C₀ 및 C는 각각 대상 유기오염물질의 초기농도 및 시간 t에서 농도이며, k_{app}는 유기물의 광촉매 분해반응에 대한 겉보기 상수이다.

Fig. 7의 결과를 식(9)에 적용하여 Fig. 8에 나타내었으며, 이로부터 구한 k_{app}와 결정계수(R²)를 Table 4에 나타내었다. Fig. 8 및 Table 4에서 보여지듯이 enrofloxacin의 광분해의 동역학적 플롯을 유사 1차 속도식으로 표현한 결과 결정계수(R²)는 0.99 이상으로 enrofloxacin의 광분해는 유사1차 속도식으로 해석할 수 있음을 나타내고 있다.

코팅된 TiO₂ UV 광촉매 반응기의 결보기 속도상수는 0.00336 min⁻¹로 코팅되지 않은 UV 반응기의 0.00105 min⁻¹ 보다 3.2배 빠르게 분해됨을 알 수 있었다. 이러한 결과는 PAH의 일종인 pyrene 200 µg/L에 대해 TiO₂ 광촉매 양을 1 g/L로 증가시켰을 때 광분해 속도가 1.5배 증가하였다고 보고한 Kim⁹²⁾의 결과와 유사하였다.

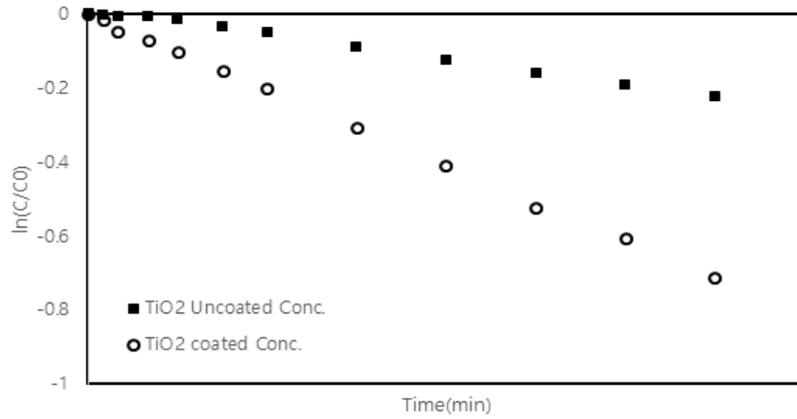


Fig. 8. Pseudo first-order kinetic plots of enrofloxacin with the presence of coated TiO₂ for the UV system having one UV lamp in this study (C₀ : 10 mg/L).

Table 4. Apparent rate constant (k_{app}) values with the presence of coated TiO₂ for the photodegradation of enrofloxacin.

Type	k_{app} (min ⁻¹)	R ²
without coated TiO ₂	0.00105	0.9966
with coated TiO ₂	0.00336	0.9995

2) UV 광세기($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)의 영향

TiO₂ 코팅이 된 screw형 광촉매 반응기의 UV 광세기($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)에 따른 제거효율을 알아보기 위해 enrofloxacin의 초기농도(C_0) 10 mg/L 용액을 대상으로 하여 유량 1.7 L/min, 온도 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지시킨 후 본 반응기에 내장된 오존 발생 UV 램프(UV_{254+185 nm})의 광세기 63 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ (UV 램프 1개에 해당), 126 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ (UV 램프 2개의 해당), 252 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ (UV 램프 4개에 해당)로 변화시킴에 따른 영향을 Fig. 9에 나타냈으며, 이를 식(9)에 적용하여 구한 유사 1차 속도식은 Fig. 10과 같고, Fig. 10으로부터 구한 겉보기 상수와 결정계수(R^2)를 Table 5에 제시하였다.

Fig. 9에 보여지는 바와 같이 UV 반응기내에 UV 광세기($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)를 증가함에 따라 enrofloxacin의 제거효율은 증가함을 알 수 있었고, 반응 4시간 후의 제거효율은 UV 광세기 63 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, 126 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, 252 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 에 대해 55.3%, 83.4%, 92.4%를 보였다. Won 등⁴²⁾은 오존발생 UV 램프(UV_{254+185 nm}) 2개 및 254 nm 발생 UV 램프 2개를 직렬로 연결하여 197.6 mg/m³의 기상 toluene의 분해율을 검토한 결과, 254 nm 발생 UV 램프 2개, 오존발생 UV 램프(UV_{254+185 nm}) 2개, 연결된 오존발생 UV 램프(UV_{254+185 nm}) 2개 및 254 nm 발생 UV 램프 2개에 대해 각각 6%, 57%, 64%의 제거효율을 보여 본 연구에서 사용한 오존 UV 램프는 오존 및 광촉매반응에서 생성한 OH· 및 O₂⁻ 상승효과에 의해 기상 toluene의 분해에 매우 우수한 분해율이 보임을 알 수 있었다.

Table 5에 속도상수(k_{app}) 및 결정계수(R^2)를 나타내었다. enrofloxacin의 k_{app} 는 UV 광세기 63 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, 126 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, 252 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 에 대해 각각 0.00336 min⁻¹, 0.0075 min⁻¹, 0.01073 min⁻¹로 UV 광세기 252 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 가 UV 광세기 63 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, 126 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 보다 3.19배, 1.43배 enrofloxacin의 광분해가 빠르게 진행됨을 알 수 있었다.

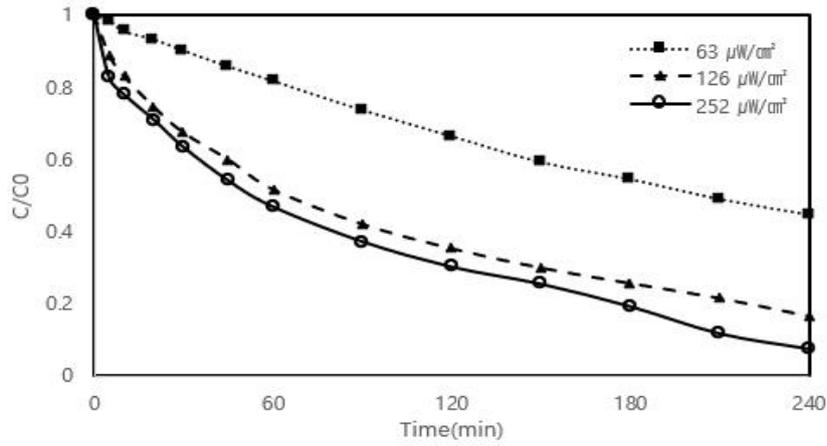


Fig. 9. Effect of UV light intensity ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$) on the photocatalytic degradation of enrofloxacin used in this study (C_0 : 10 mg/L).

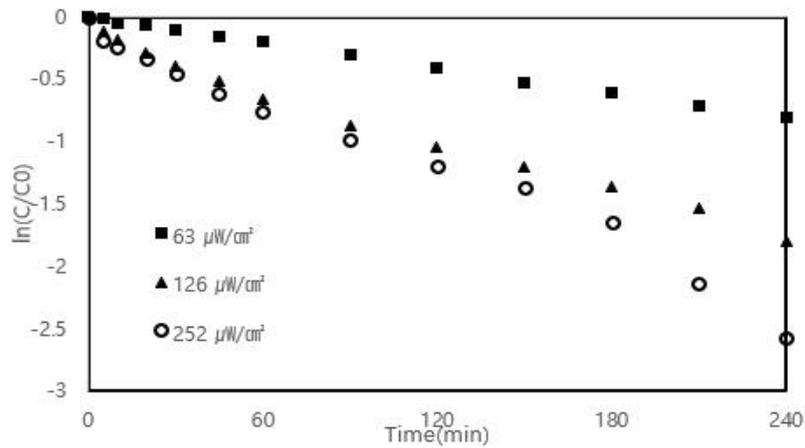


Fig. 10. Pseudo first-order kinetic plots of enrofloxacin with UV light intensity ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$) for the photocatalytic degradation system used in this study (C_0 : 10 mg/L).

Table 5. Apparent rate constant (k_{app}) values with UV light intensity for the photocatalytic degradation of enrofloxacin.

UV light intensity($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)	k_{app} (min^{-1})	R^2
63	0.00336	0.9995
126	0.0075	0.9854
252	0.01073	0.9826

3) Enrofloxacin 초기 농도의 영향

검출되는 항생제의 농도는 각종 업체마다 다르기 때문에 다양한 농도의 오염 물질이 존재할 수 있다. enrofloxacin의 농도에 따른 제거효율을 검토하기 위하여 유량 1.7L/min, 온도 $20\pm 1^\circ\text{C}$ 로 UV 광세기 $252 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 의 조건에서 enrofloxacin의 초기 농도를 1 ~ 20 mg/L로 변화시켜 이에 따른 enrofloxacin의 제거효율을 Fig. 11에 나타내었으며, 실험결과를 식(9)의 유사 1차 속도식에 적용하여 구한 겉보기 속도상수(k_{app}) 및 결정계수(R^2)를 Table 6에 나타내었다. 농도가 1 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L로 증가함에 따라 제거효율이 초기에는 크게 감소하였으나 240분에서는 각각 95%, 94%, 93%, 60%을 보여, 10 mg/L 이하에서는 제거효율 및 k_{app} ($0.0125\sim 0.0107 \text{ min}^{-1}$)에 큰 차이를 보이지 않으나 20 mg/L에서는 다른 농도에 비해 매우 낮은 제거효율 및 속도상수(0.0037 min^{-1})를 보였다. 이러한 결과는 Li 등⁶⁴⁾이 수행한 TiO_2 가 코팅된 실리카겔 비드로 충전된 원통형 다중 칼럼 광분해 반응기를 이용하여 난분해성 물질인 methyl orange (MO)의 광촉매분해반응에 미치는 초기농도의 영향에서 5~25 mg/L로 증가함에 따라 180분에서 98.2%에서 55.0%로 감소하였다는 결과 및 10 mg/L 이하에서는 차이는 있지만 유사한 제거효율 및 k_{app} 값(0.0216 min^{-1} , 0.0181 min^{-1})을 보였고, 이 이상의 농도(15~25 mg/L)에서는 매우 낮은 제거효율 및 $0.0098\sim 0.0045 \text{ min}^{-1}$ 을 보인 결과와 유사하였다. 이는 본 반응의 코팅된 광촉매의 양 및 광 세기가 일정하여 생성되는 산화 생성종($\text{OH}\cdot$, $\text{O}_2\cdot^-$)은 실제적으로 일정하지만 농도가 증가함에 따라 광촉매의 활성부위에 유기물질의 흡착량은 증가하지만 유기오염물질에 대한 더 낮은 산화 생성종의 비율 때문에 광촉매 분해효율은 감소하고,¹⁰¹⁾ 또한 농도가 증가함에 따라 조사 광자의 흐름을 감소시켜 광촉매 표면에서 활성적인 부위 생성을 억제하여¹⁰²⁾ 광촉매 분해효율을 감소시킨다고 보고하고 있다.

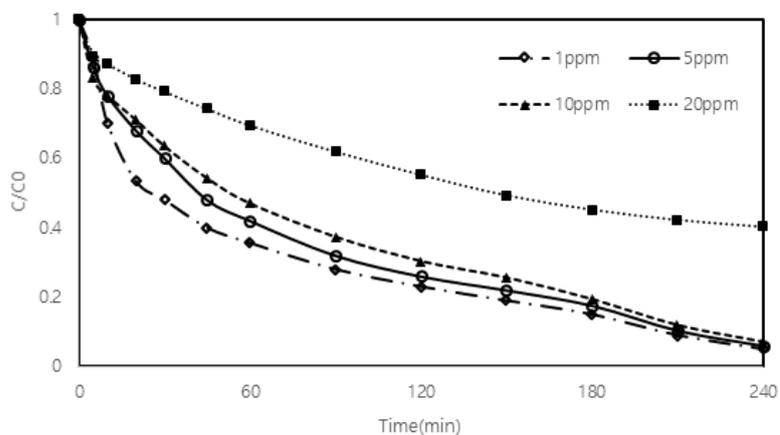


Fig. 11. Effect of initial concentration on the photocatalytic degradation of enrofloxacin (UV Light intensity : $252 \mu\text{W}/\text{cm}^2$).

Table 6. Apparent rate constant (k_{app}) values and determination coefficients (R^2) with initial concentration for the photocatalytic degradation of enrofloxacin.

Intial conc. (mg/L)	k_{app} (min^{-1})	R^2
1	0.0125	0.9617
5	0.0117	0.9775
10	0.01073	0.9826
20	0.0037	0.976

4) pH의 영향

불균일계 광촉매반응에서 pH는 광촉매 반응속도에 영향을 미치는 주요한 요인 중의 하나이다.^{103,104)} enrofloxacin의 광촉매분해반응에 미치는 pH의 영향을 검토하기 위해 초기농도 10 mg/L, UV 광 세기 252 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 의 조건에서 수환경의 일반적 pH인 5, 7 및 9로 완충용액을 사용하여 검토하여 그 결과를 Fig. 12에 나타내었고, 실험결과를 식(9)의 유사 1차 반응속도식에 적용하여 구한 겉보기 속도상수(k_{app})와 결정계수(R^2)를 Table 7에 나타내었다. 본 연구에서는 완충용액을 사용하여 반응 중 용액의 pH는 거의 변하지 않았다.

그림에서 보여지는 바와 같이 pH 5, 7 및 9에 대해 240분 후 enrofloxacin의 제거효율은 95%, 97%, 75%로 약산 및 중성 영역에서는 매우 높은 제거효율을 보였으나 pH 9에서는 다소 낮은 제거효율을 보였고 또한 겉보기 속도상수(k_{app})도 pH 5, 7 및 9에 대해 각각 0.0126 min^{-1} , 0.0145 min^{-1} , 0.0057 min^{-1} 으로 약산(pH 5) 및 중성(pH 7)에서 광분해 반응이 빠르고 pH 9에서 가장 낮은 광분해 속도를 보였다. 이러한 결과는 Kim¹⁰⁵⁾의 UV/TiO₂ 시스템에서 수용액 중의 pyrene의 광촉매분해에 미치는 초기 pH의 영향에서 pH 5 및 pH 7에서 높은 광분해반응을 보이거나 알칼리성에서는 매우 낮은 광분해반응을 보인다는 결과와 유사하였다. Nahi 등¹⁰⁶⁾은 ZnO/nanocellulose 광촉매 및 가시광선을 이용한 enrofloxacin의 광촉매 분해반응의 pH 영향에서 pH가 2~5의 범위에서는 pH가 증가할수록 enrofloxacin의 분해효율이 증가하고 이 이후에서는 pH가 증가할수록 감소하였으며, pH 5에서 가장 높은 분해효율을 보였다고 보고하고 있다. pH 2~5의 범위에서 낮은 분해효율을 보이는 이유는 enrofloxacin과 H⁺사이의 낮은 상호작용에 의해 기인하고 pH 5에서 가장 높은 분해효율을 보이는 이유는 광촉매 표면에 존재하는 반응성의 화학종과 enrofloxacin 표면에 존재하는 비공유 전자쌍과의 정전기적 인력에 기인하기 때문이라고 보고하고 있다.¹⁰⁷⁾ 그리고 Li⁶⁴⁾ 등은 TiO₂가 코팅된 실리카겔 비드에 의한 methyl orange(MO)의 광분해반응에서, pH가 낮을수록(산성영역에서) 음이온으로 존재하는 MO이 양이온으로 존재하는 TiO₂가 코팅된 실리카겔 비드에 정전기적 인력에 의해 흡착되어 더 높은 광분해

효율을 보이며, 알카리성에서는 정전기적 반발력에 의해 낮은 광분해효율을 보인다고 하였다.

따라서 본 연구에서 약산 및 중성에서 높은 광분해 효율을 보이는 이유는 이 용액에서 광촉매 표면에 존재하는 화학종과 enrofloxacin 사이의 정전기적 상호작용에 기인하는 것으로 판단된다.

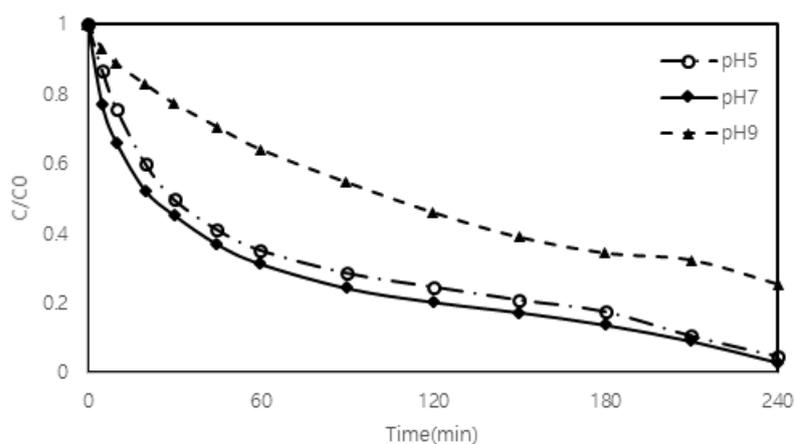


Fig. 12. Effect of pH on the photocatalytic degradation of enrofloxacin (C_0 : 10 mg/L, UV light intensity : $252 \mu\text{W}/\text{cm}^2$).

Table 7. Apparent rate constant (k_{app}) values with pH for the photocatalytic degradation of enrofloxacin (C_0 : 10 mg/L, UV light intensity: $252 \mu\text{W}/\text{cm}^2$).

pH	$k_{app}(\text{min}^{-1})$	R^2
5	0.0126	0.946
7	0.0145	0.9364
9	0.0057	0.99

5) 염분농도의 영향

양어장에서도 enrofloxacin을 사용함에 따라 검출되고 있어^{108~110)} 염수에서 enrofloxacin의 영향을 검토하기 위해 염수로 NaCl을 이용하여 항생제 광촉매 분해반응에 미치는 영향을 조사할 필요가 있다. 본 연구에서는 enrofloxacin 10 mg/L에 대해 NaCl 농도가 10%, 20%, 30%의 메질 용액을 조제하여 염분농도가 광촉매 분해반응에 미치는 영향을 검토하여 그 결과를 Fig. 13에 나타내었고, 그 결과를 식(9)의 유사 1차 속도반응식에 적용하여 그 결과와 결정계수(R^2)를 Table 8에 제시하였다.

Fig. 13에서 보여지는 바와 같이 NaCl의 농도가 10%, 20%, 30%로 증가함에 따라 광촉매 분해효율은 감소함을 알 수 있었고, 240분 후의 광분해효율은 각각 82.1%, 71.6%, 66.5%를 보였고, 겉보기 속도상수(k_{app})도 NaCl 10%, 20%, 30%에 대해 각각 0.0071 min^{-1} , 0.0052 min^{-1} , 0.0045 min^{-1} 로 광분해반응이 감소함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 염분 농도가 증가함에 따라 광촉매 표면에서 산화 화학종의 생성을 어렵게 하기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 Fenton 산화법 및 solar photo-Fenton 산화법에서는 오히려 염분 농도에서는 광분해반응을 증가시키는데, 이는 $\text{OH}\cdot$ 과 염분 중에 높은 농도로 존재하고 있는 Cl^- 사이의 직접 반응에 의하거나 Fe-Cl 착체(FeCl^+ , FeCl_2^+ , FeCl_2^+)의 광분해반응에 의해 생성된 $\text{Cl}\cdot$, $\text{Cl}_2\cdot^-$ 에 의해 광분해반응을 증가시킨다고 보고하고 있다.^{111~113)}

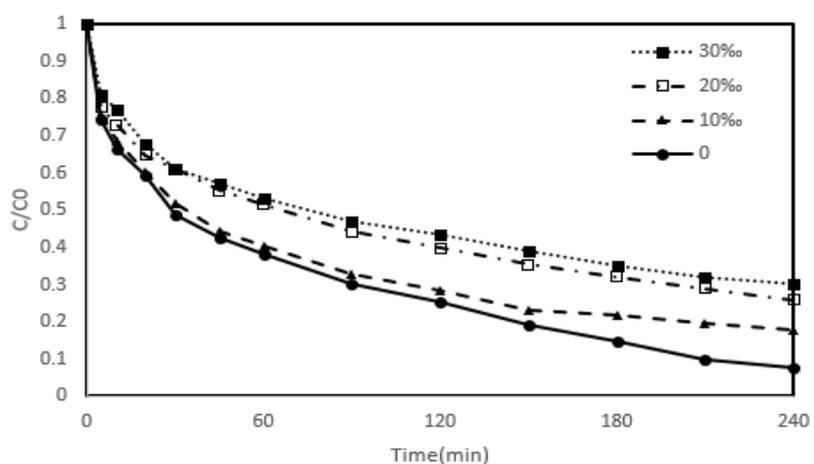


Fig. 13. Effect of NaCl concentration on the photocatalytic degradation of enrofloxacin (C_0 : 10 mg/L, UV light intensity: $252 \mu\text{W}/\text{cm}^2$).

Table 8. Apparent rate constant (k_{app}) values with NaCl concentration for the photocatalytic degradation of enrofloxacin.

NaCl conc. (%)	$k_{app}(\text{min}^{-1})$	R^2
0	0.01073	0.9826
10	0.0071	0.9172
20	0.0052	0.9345
30	0.0045	0.9199

6) H₂O₂의 첨가량의 영향

광촉매 분해반응에서 H₂O₂는 광촉매 분해반응의 촉진제 및 억제제로 작용하기 때문에 적절한 H₂O₂ 농도를 알아보기 위하여 pH 7로 조정된 10 mg/L의 enrofloxacin 용액에 H₂O₂ 주입량 10 mM, 25 mM 및 50 mM로 변화시켜 광촉매 분해효율을 Fig. 14에 나타내었고 이를 식(9)의 유사 1차 속도반응식에 적용하여 구한 겉보기 속도상수(k_{app})와 결정계수(R²)를 Table 9에 나타내었다.

Fig. 14 및 Table 9에서 보는 바와 같이 H₂O₂ 주입량이 10 mM에서 25 mM로 증가함에 따라 광분해효율이 98%에서 거의 100%로 증가하였으나 50 mM에서는 오히려 95%로 감소하였고, 겉보기 속도상수(k_{app})도 H₂O₂ 주입량 10 mM, 25 mM 및 50 mM에 대해 각각 0.0156 min⁻¹, 0.0210 min⁻¹, 0.012 min⁻¹로 25 mM까지는 반응속도가 증가하였으나 50 mM에서는 오히려 반응속도가 감소함을 알 수 있었다. 이는 H₂O₂를 일정 농도보다 과량 주입시 광촉매분해반응의 억제제로 작용한다는 Kim¹⁰⁵⁾과 동일한 결과를 얻었다.

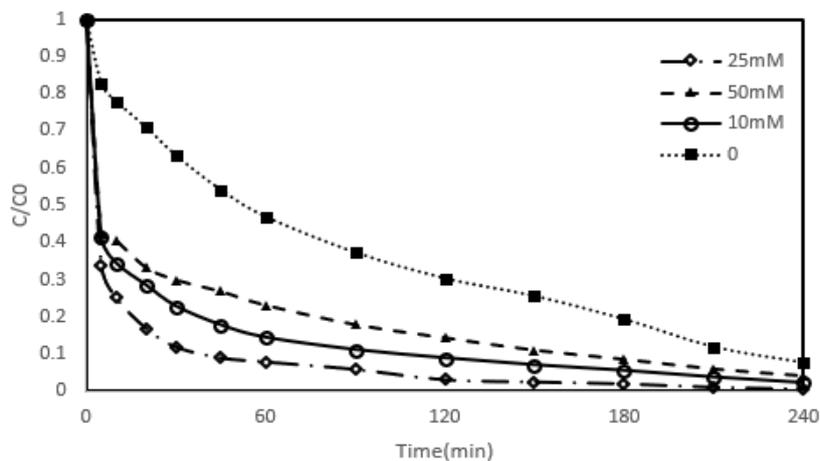


Fig. 14. Effect of H₂O₂ concentration on the photocatalytic degradation of enrofloxacin (C₀ : 10 mg/L, UV light density : 252 μW/cm², pH 7).

Table 9. Apparent rate constant (k_{app}) values with H_2O_2 concentration for the photocatalytic degradation of enrofloxacin.

H_2O_2 conc. (mM)	k_{app} (min^{-1})	R^2
0	0.01073	0.9826
10	0.0156	0.9142
25	0.021	0.9092
50	0.012	0.9292

2. 통계해석을 통한 Enrofloxacin의 결과 해석

실험을 통한 통계 해석 방법으로 Minitab 15을 이용하여 반응표면분석법의 중심합성계획법을 활용하였다. 반응표면분석법(response surface methodology, RSM)은 종속변수와 독립변수 사이의 함수관계에 대한 적절한 통계적 모형을 가정하고, 독립변수의 다양한 조건에서 실험을 수행하여 얻은 데이터의 회귀분석을 통해 최적의 실험변수를 결정할 수 있게 해주는 통계적 기법으로 여러 가지 요인들과 그들 간의 상호작용이 반응(response)에 미치는 영향을 적은 횟수의 실험으로도 분석하여 시간은 단축되고, 요인들 간에 상호작용을 파악할 수 있어 최적화된 조건을 얻어낼 수 있는 실험계획방법이다.^{91,94,96)}

본 연구에서는 enrofloxacin의 제거효율이 종속변수이며, 실험결과 경향성이 가장 뚜렷한 주요 영향 인자로 UV 광세기($\mu W/cm^2$), 초기농도(mg/L), 반응시간(min), H_2O_2 (mM)를 독립변수로 하여 독립변수와 종속변수 사이의 관계모델식과 최적화된 운전조건을 제시하였다.

1) 영향인자간의 반응모델 해석

영향인자간의 반응모델을 분석하기 위하여 분산분석을 통한 회귀분석은 반응인자와 예측 가능한 변수의 사이의 관계를 추정하였으며, 적합한 부분집합을 예측하기 위해 이용되는 자동화된 시스템으로 공정에서 체계적으로 각 단계 중에 가장 유용한 변수를 추가 또는 유용하지 않은 변수를 제거하는 분석방법을 제공한다.⁹³⁾ 여기서 회귀분석(Regression analysis)은 변수들간의 관련성을 규명하기 위하여 어떤 수학적 모형을 가정하고, 측정된 독립변수와 종속변수의 데이터로부터 모형을 추정하는 통계적 분석방법이다.⁹⁶⁾ 반응표면분석방법의 분산분석을 통해 회귀계수들 조합이 적절한지 여부를 판단하기 위하여 사용한다. 종속변수와 독립변수 인자들 간에 분산분석을(ANOVA) 통해서 회귀계수 판단이 가능할 것이다.

Table 10. Results for : Regression 4 factor(Experimented Effluent Enrofloxacin(mg/L).

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	4.1733	0.9961	4.19	0.000
UV Light Intensity($\mu W/cm^2$)	-0.011504	0.003172	-3.63	0.000
Inf. Enrofloxacin(mg/L)	0.3137	0.1171	2.68	0.009
H ₂ O ₂ (mM)	-0.38829	0.02331	-16.66	0.000
RT(min)	-0.014865	0.006238	-2.38	0.019
Inf. Enrofloxacin ²	0.025831	0.005142	5.02	0.000
H ₂ O ₂ ²	0.0057954	0.0004428	13.09	0.000
RT ²	0.00008142	0.00001939	4.20	0.000
Light Intensity*RT	-0.00002221	0.00001805	-1.23	0.222
Inf. Enrofloxacin*RT	-0.0023820	0.0002347	-10.15	0.000
H ₂ O ₂ *RT	0.00026309	0.00007373	3.57	0.001

R-Sq = 96.2% R-Sq(adj) = 95.8%

Table 10은 실험한 enrofloxacin의 처리된 유출수 농도 값인 실험치에 대해 추정된 회귀 계수이며, 독립변수로 X_1 : UV 광세기($\mu W/cm^2$), X_2 : 초기농도(mg/L), X_3 : H₂O₂(mM), X_4 : 반응시간(min) 변화에 대한 영향을 코드화되지 않은 실제값으로 나타난 결과이다. 여기서 R-Sq(결정계수)는 회귀모형의 적절성을 나타내며, 신뢰수준을 95%로 하여 종속변수인 처리된 농도 값의 산출된 회귀식의 결정계수는 96.2%($R^2=SS_{Regression}/SS_{Total}$)이며, R-Sq(adj)(수정결정계수) 95.9%로 조정결정계수와 결정계수와 차이는 유의하지 않은 독립변수가 투입되었거나 분석 케이스의 수가 적은 경우에 더 차이가 나게 되는데 두 값이 차이를 보이지 않음을 보이고 있어 유용한 값으로 분석 된 것을 알 수 있다.⁹³⁾ 이를 이용하여 계산된 P 값은 귀무가설의 기각 여부를 평가하는 값으로 작을수록 가설은 기각되며, 모델의 유의성이 높다고 판단한다. P 값이 유의성을 나타내는 수준의 0.05보다 작다는 것은 유의성을 보이는 것을 의미하였으므로 분석 결과가 대부분 적합한 것으로 나타났다. 따라서 귀무가설이 기각되었고, 대립가설인 “독립변수 인자로 인해 enrofloxacin 제거에 영향을 미친다고 할 수 있다.”고 해석할 수 있다.

$$Y = 4.17 - 0.0115x_1 + 0.314x_2 + 0.388x_3 - 0.0149x_4 + 0.0258x_2^2 + 0.00580x_3^2 + 0.000081x_4^2 - 0.000022x_1x_4 - 0.00238x_2x_4 - 0.000263x_3x_4 \quad (10)$$

Table 11. Analysis of Variance(Experimented Effluent Enrofloxacin(mg/L)).

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	10	1766.68	176.67	215.73	0.000
Residual Error	85	69.61	0.82		
Total	95	1836.29			

DF : Degree of Freedom
 SS : Sum of Squares
 MS : Mean Squares

Calculated Effluent Enrofloxacin(mg/L)

$$= 0.1518 + 0.9621 \text{ Experimented Effluent Enrofloxacin(mg/L)} \quad (11)$$

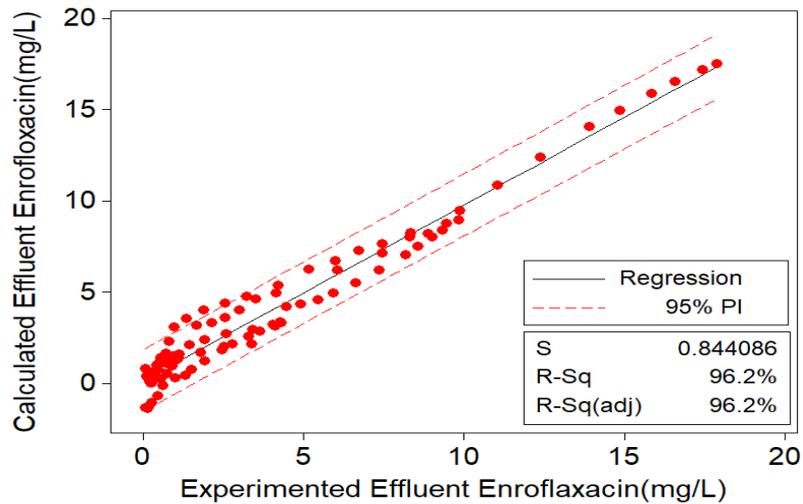


Fig. 15. Comparison between the experiment data and predicted data of the RSM (Experimented Effluent Enrofloxacin vs Calculated Effluent Enrofloxacin).

회귀식의 결정계수로 96.2%로 나타났으며, 이에 대해 산출된 회귀식은 (10)과 같다. 식(10)의 Y는 실제 실험한 enrofloxacin 처리된 농도값(실험치)이며, 여기서 주요 독립인자로 X_1 : UV 광세기($\mu\text{W}/\text{cm}^2$), X_2 : 초기농도(mg/L), X_3 : H_2O_2 (mM),

X₄: 반응시간(min), 총 4개인자로 다중회귀분석한 결과이다. 반응 요인으로서 각각의 독립변수가 enrofloxacin의 실험치와 예측치가 서로 종속되는지 여부를 확인하기 위하여 반응표면법의 해석방식인 독립변수간의 곱을 다중회귀분석식에 포함하였다.

식(10)에 의해 계산되어진 예측치와 실험치 사이의 관계모델식을 Table 11과 Fig. 15에 나타내었다. Table 11에서 P-값을 고려하여 신뢰의 여부를 판단하는 예측구간(PI, Predict Interval)이 95%가 적용 되었으며, 실제 실험값과 예측값 사이의 상관관계를 나타낸 것이다. 그림에서 보이듯이 잔차는 점으로 대각선 주위에 모여 있으며, 이는 실험결과와 예측결과 사이에 신뢰수준 96.2%로 높은 상관관계로 유의성이 높은 것으로 해석할 수 있으며, 실험치와 예측치 사이의 편차가 적기 때문에 모델의 적합성이 우수하다는 것을 알 수 있다. 실험치와 예측치에 대한 모델식은 (11)로 나타났으며, 예측치와 실험치의 잔차에 대한 분석은 Fig. 16과 같다. 처리된 유출수 enrofloxacin의 농도잔차는 정규분포를 하였으며 잔차는 -2.2mg/L에서 1.8mg/L사이로 나타났다.

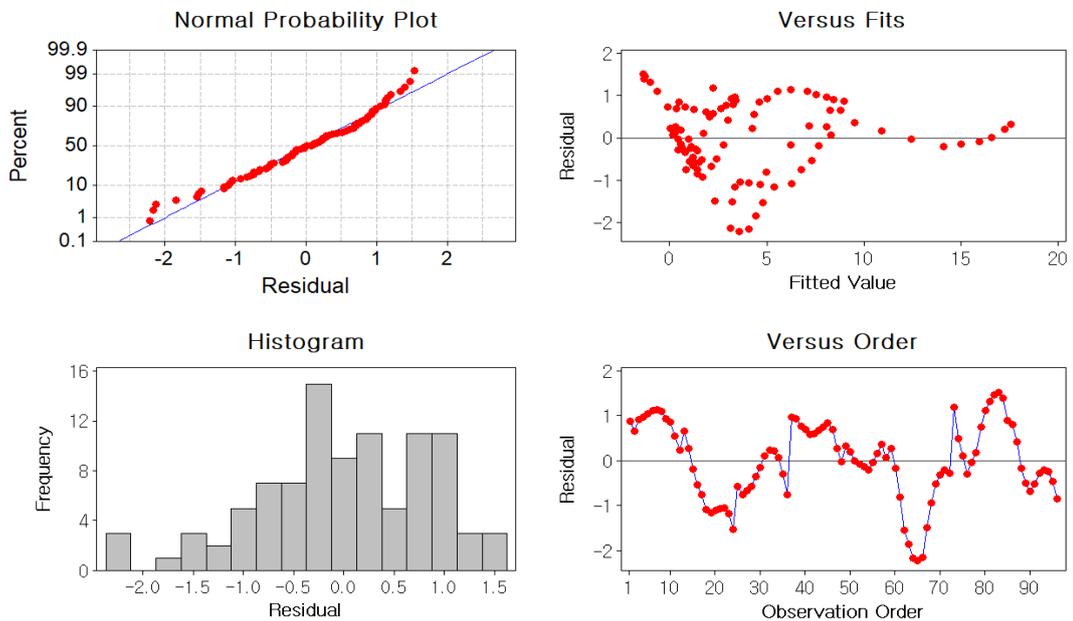


Fig. 16. Analysis of residuals of predicted and experimental values(Experimented effluent enroflaxacin).

2) Enrofloxacin의 제거효율 반응모델 해석

Table 12. Results for : Regression 4 factor(Enrofloxacin removal efficiency(%)).

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	-1.74	10.89	-0.16	0.873
UV Light Intensity($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)	0.09946	0.03468	2.87	0.005
Inf. Enrofloxacin(mg/L)	1.454	1.281	1.14	0.259
H ₂ O ₂ (mM)	3.9096	0.2549	15.34	0.000
RT(min)	0.43585	0.06821	6.39	0.000
Inf. Enrofloxacin ²	-0.11448	0.05622	-2.04	0.045
H ₂ O ₂ ²	-0.058262	0.004842	-12.03	0.000
RT ²	-0.0009865	0.0002120	-4.65	0.000
Light Intensity*RT	0.0003066	0.0001973	1.55	0.124
Inf. Enrofloxacin*RT	-0.001740	0.002566	-0.68	0.500
H ₂ O ₂ *RT	-0.0026959	0.0008062	-3.34	0.001

R-Sq = 89.7% R-Sq(adj) = 89.5%

Table 12은 종속변수인 enrofloxacin 제거효율에 대해 추정된 회귀 계수이며, X₁ : UV 광세기($\mu\text{W}/\text{cm}^2$), X₂ : 초기농도(mg/L), X₃ : H₂O₂(mM), X₄: 반응시간(min)의 변화가 미치는 영향을 코드화되지 않은 실제값으로 나타난 결과이다. 산출된 회귀식의 결정계수는 89.7%이며, 수정결정계수는 89.5%로 결정계수와 차이는 유의성을 보이므로 적합성이 양호한 것으로 판단된다.⁹³⁾

Table 13은 모델의 적절성을 검토하기 위해서 분산분석을 통해 독립인자 모집단의 평균간 차이를 집단 내 변동에 비교한 것이다. F-값이 크므로 제거효율에 대한 모델이 적합하다고 판단된다. 이를 통하여 계산된 P 값은 귀무가설의 기각 여부를 평가하는 값으로 작을수록 가설에 대한 모델의 유의성이 높다고 판단한다. P 값이 유의성을 나타내는 수준의 0.05보다 작다는 것은 유의성을 보이는 것을 의미하였으므로 분석 결과가 적합한 것으로 나타났다. 따라서 귀무가설이 기각되었고, 대립가설인 “독립변수 인자로 인해 enrofloxacin 제거효율에 영향을 미친다고 할 수 있다.”

식(12)는 각각의 독립변수가 enrofloxacin의 제거효율에 서로 종속되는지 여부

를 확인하기 위하여 반응표면법의 해석방식인 독립변수간의 곱을 다중회귀분석식에 포함하였다. enrofloxacin의 제거효율에 대해 주요인자로 여기서 X_1 : UV 광세기($\mu W/cm^2$), X_2 : 초기농도(mg/L), X_3 : H_2O_2 (mM), X_4 : 반응시간(min), 총 4개 인자로 다중회귀분석한 결과이다.

$$Y = -1.7 + 0.0995x_1 + 1.45x_2 + 3.91x_3 + 0.436x_4 - 0.114x_2^2 - 0.0583x_3^2 - 0.000986x_4^2 + 0.000307x_1x_4 - 0.00174x_2x_4 - 0.00270x_3x_4 \quad (12)$$

Table 13. Analysis of Variance(Enrofloxacin removal efficiency(%)).

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	10	72170.6	7217.1	73.70	0.000
Residual Error	85	8323.1	97.9		
Total	95	80493.7			

DF : Degree of Freedom
 SS : Sum of Squares
 MS : Mean Squares

Calculated Enrofloxacin Removal(%)

$$= 6.275 + 0.8966 \text{ Experimented Enroflaxacin Removal(%) } \quad (13)$$

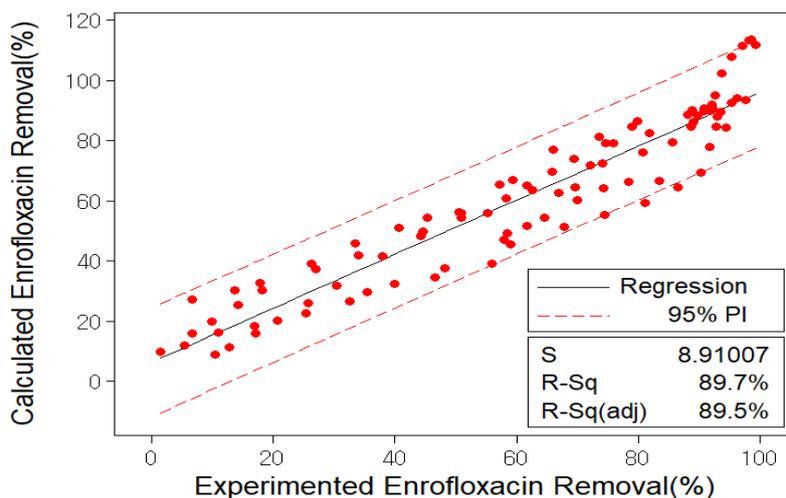


Fig. 17. Comparison between the experiment data and predicted data of the RSM (Calculated Enrofloxacin Removal vs Experimented Enroflaxacin Removal).

회귀식의 결정계수로 89.7%로 나타났으며, 식(12)에 의해 계산되어진 enrofloxacin 의 제거효율에 대한 실험치와 예측치 사이의 적합성 검토를 위하여 관계모델을 Fig. 17에 나타내었다. Table 13에서 P-값을 고려하여 신뢰의 여부를 판단하는 예측구간(PI, Predict Interval)이 95%가 적용 되었으며, 실험을 통한 제거효율의 결과와 반응모델을 통한 예측결과 사이의 상관관계를 나타낸 것이다. 그림에서 보이듯이 잔차는 점으로 대부분 대각선 부근에 있으며, 실험결과와 예측결과 사이에 신뢰수준 89.7%로 직선에 실험값이 모여 있으므로 실험치와 예측치가 서로 유사함을 확인할 수 있었다.

실험치와 예측치에 대한 모델식은 (13)으로 나타났으며, 예측치와 실험치의 잔차에 대한 분석은 Fig. 18와 같다. 광분해에 의한 enrofloxacin 제거효율에 대한 실험치와 모델식(13)에 대한 자차는 정규분포를 하였으며, 잔차는 -24%에서 25%사이로 나타났다.

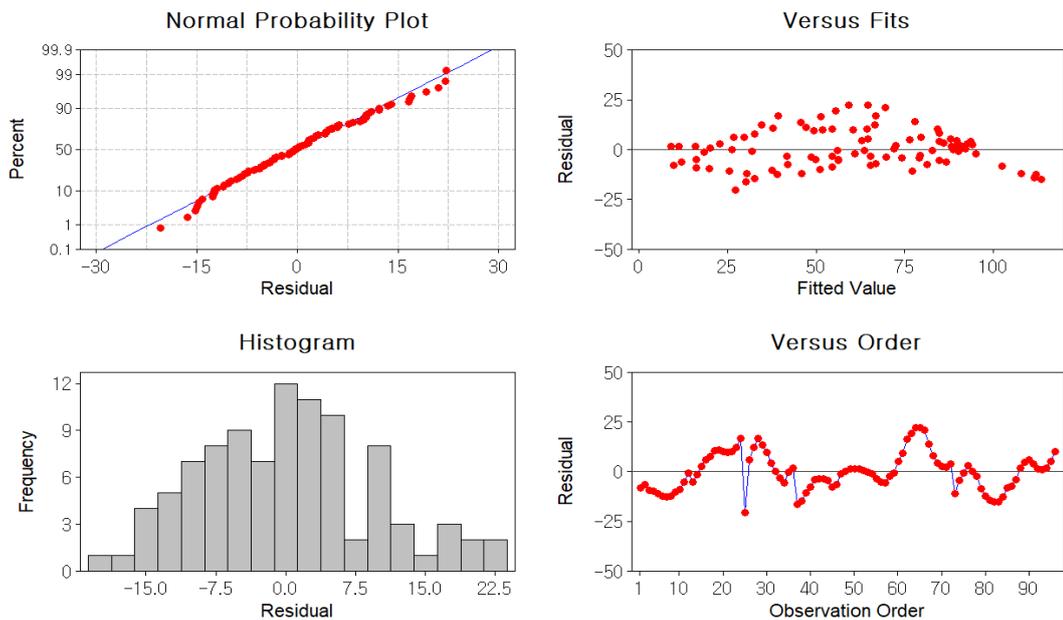
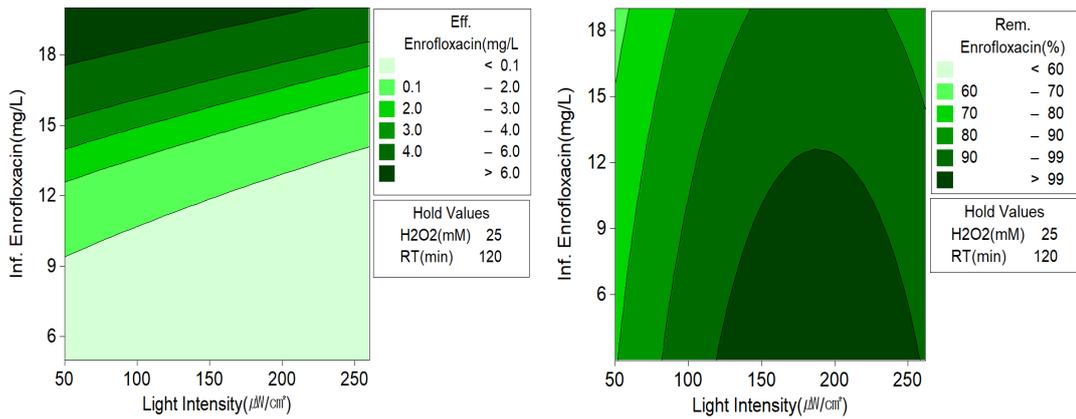


Fig. 18. Analysis of residuals of predicted and experimental values(Enrofloxacin Removal Efficiency).

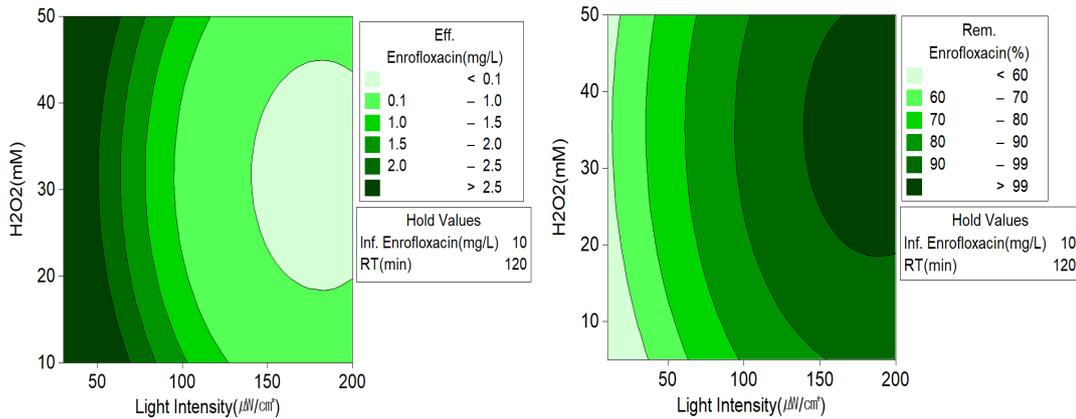
3) 변수와 반응사이의 등고선도(Contour Plot)

Fig. 19는 각각 다른 독립변수에 따른 enrofloxacin 처리수의 농도와 제거효율을 나타낸 등고선도(Contour Plot)이다. 독립변수인 UV 광세기($\mu\text{W}/\text{cm}^2$), 초기농도(mg/L), 반응시간(min), H_2O_2 (mM) 첨가량의 요인별 데이터를 항생제 제거에 영향을 미치는 인자라고 설정하면 변수와 반응사이의 교호관계를 등고선도를 통해서 알 수 있다.¹¹⁴⁾ 이때 설계 시 범위는 변수의 고정값(Hold Values)으로 각 변수의 경향성을 보기위해 평균중앙 값으로 UV 광세기 $126 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, 초기농도 10 mg/L , 반응시간 120분, H_2O_2 25 mM을 고정값으로 설정한 후, 나머지 독립변수에 대한 enrofloxacin 처리수의 농도와 제거효율을 나타내었다. Fig. 19-(a)는 H_2O_2 첨가량과 반응시간을 고정하였을 때 UV 광세기와 초기농도에 따른 처리수의 농도와 제거효율을 나타낸 것이다. 광세기가 증가할수록 초기농도가 낮아질수록 처리수의 농도는 감소하며, 제거효율이 증가하는 경향을 보였다. Fig. 19-(b)는 초기농도와 반응시간을 고정하였을 때 UV 광세기와 H_2O_2 첨가량에 대한 처리수의 농도와 제거효율은 광세기가 증가할수록 처리수의 농도가 낮아지며 제거효율도 높아짐을 보이지만 H_2O_2 는 농도가 높아짐에 따라 증가하다가 30 mM 부근을 지나서 그 이상의 농도에서는 제거효율이 감소하는 경향을 보였다. Fig. 19-(c)는 초기농도와 H_2O_2 첨가량을 고정하였을 때 UV 광세기와 반응시간에 대한 처리수의 농도와 제거효율은 UV 광세기 $200 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 와 반응시간 120분 부근에서 정상점을 보였다. Fig. 19-(d)는 UV 광세기와 H_2O_2 첨가량을 고정하였을 때 초기농도와 반응시간에 대한 처리수의 농도와 제거효율은 처리수의 농도는 초기농도가 낮을수록 반응시간이 길어질수록 처리수의 농도도 감소하는 경향을 확인하였으며, 제거효율은 반응시간 100분 이상부터 초기농도 1~10 mg/L 부근에서 99%에 도달하였다. Fig. 19-(e)는 UV 광세기와 반응시간을 고정하였을 때 초기농도와 H_2O_2 첨가량에 대한 처리수의 농도와 제거효율은 초기농도가 낮을수록 H_2O_2 첨가량은 30 mM에서 제거효율이 높아짐을 보였다. Fig. 19-(f)는 UV 광세기와 초기농도를 고정시켰을 때 H_2O_2 첨가량과 반응시간에 대한 처리수의 농도와 제거효율은 반응시간이 지날수록 제거효율이 높지만 H_2O_2 첨가량이 30 mM을 넘어서면서 다소 감소하는 것으로 보이고 있다. 등고선도에서 공통적으로 볼 수 있는

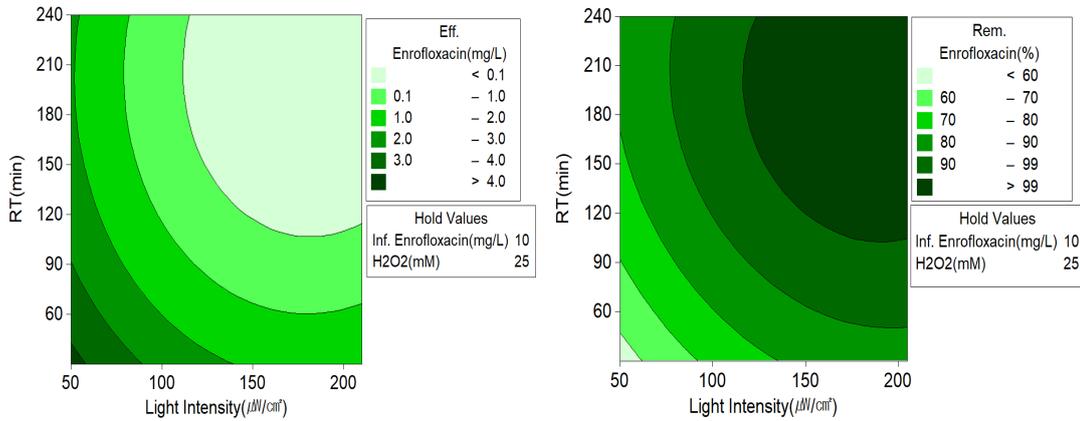
것은 독립변수들의 교호작용을 통해서 것은 UV 광세기가 $200 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 이상, 초기농도는 낮을수록 반응시간은 120분 이상, H_2O_2 의 첨가량 25 mM에서 제거효율이 99%에 도달하였다. 이 결과는 TiO_2 광촉매 공정에서 초기농도가 낮고, UV 광세기가 크며 반응시간이 길수록 제거효율에 큰 영향을 준다는 결과와 유사한 경향을 나타내었다.⁹¹⁾ 또한, UV 광세기($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)와 반응시간을 고정하여 H_2O_2 와 초기농도에 따른 제거효율에서는 H_2O_2 가 25 mM에서 증가하다가 점차 감소하는 경향을 확인하였다. 이는 의약품질의 제거 운전조건 방법으로 광산화반응의 UV 단독 공정 보다 H_2O_2 를 결합한 공정이 효과적이며, OH라디칼을 생성시키는 것으로 알려져 있지만 적정량 이상의 주입은 제거효율을 감소시킨다는 연구와 같은 결과라고 해석된다.⁹²⁾



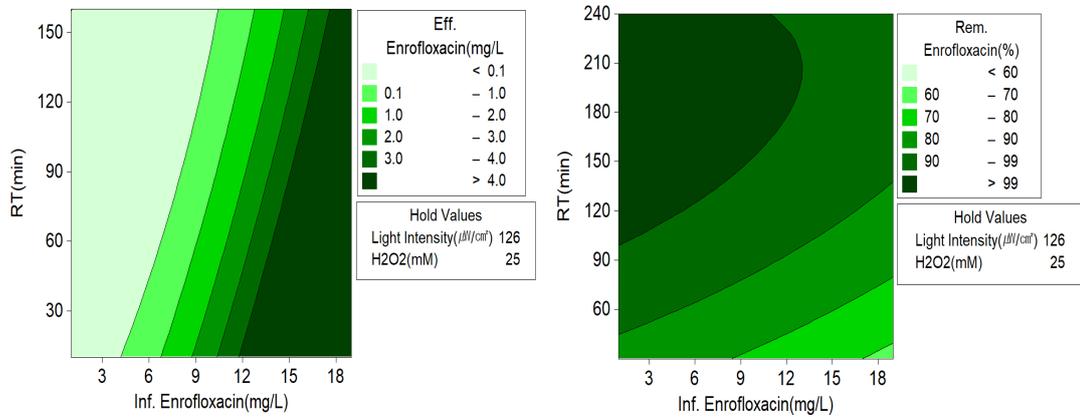
(a) Light Intensity($\mu\text{W}/\text{cm}^2$) vs Influent Enrofloxacin concentration(mg/L)



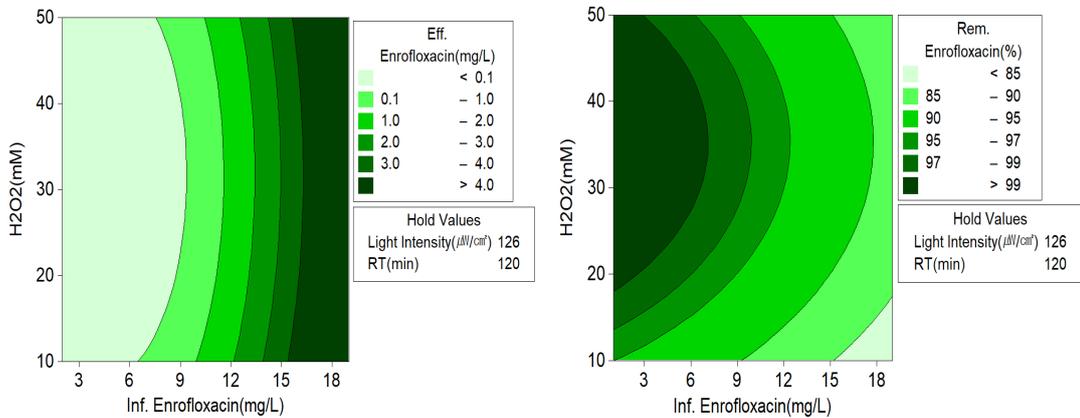
(b) Light Intensity($\mu\text{W}/\text{cm}^2$) vs H_2O_2 (mM)



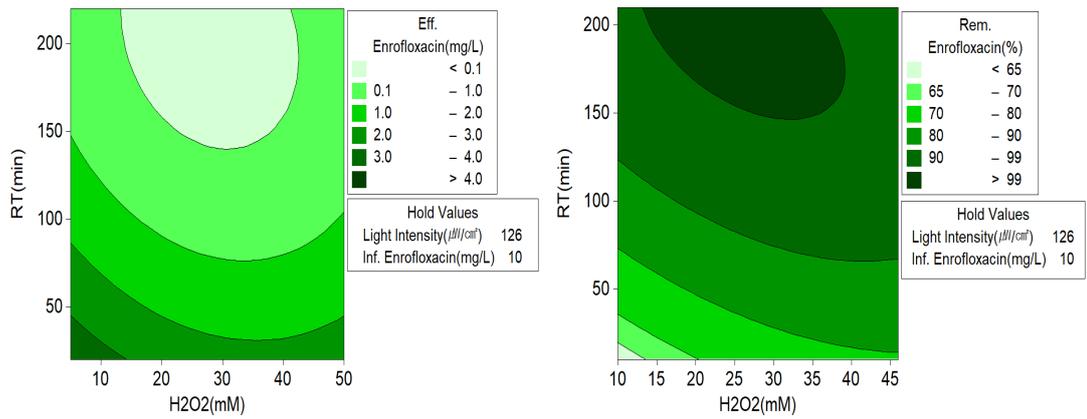
(c) Light Intensity($\mu\text{W}/\text{cm}^2$) vs Reaction time(min)



(d) Influent Enrofloxacin concentration(mg/L) vs Reaction time(min)



(e) Influent Enrofloxacin concentration(mg/L) vs H_2O_2 (mM)



(f) H₂O₂(mM) vs Reaction time(min)

Fig. 19. Contour plot of the effluent enrofloxacin(mg/L) and removal efficiency(%).

4) 반응 최적화를 통한 결과해석

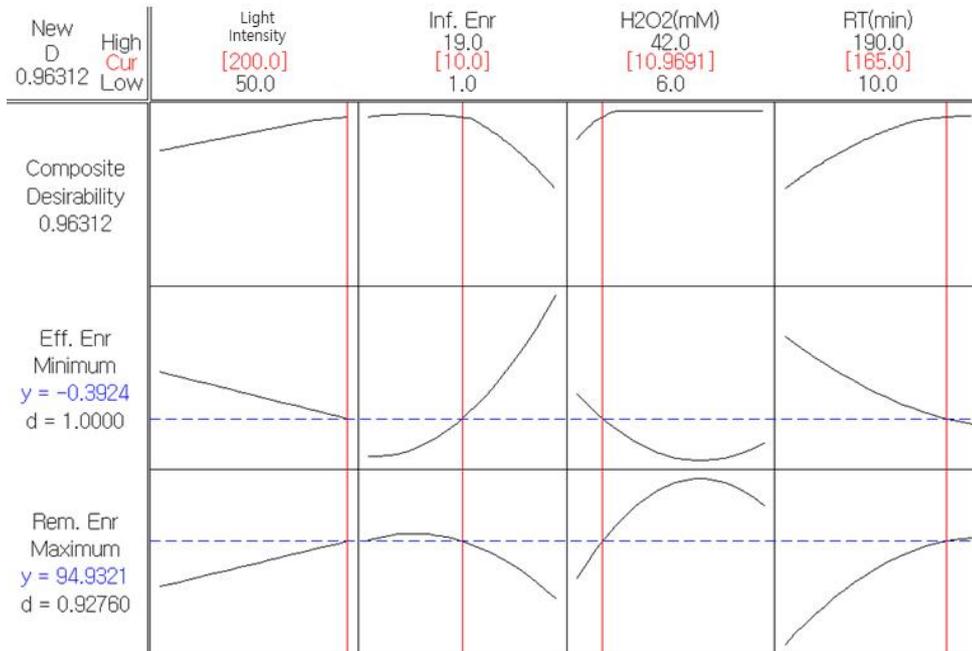


Fig. 20. Enrofloxacin removal process optimization by Light Intensity, influent concentration(mg/L) and reaction time(min), Concentration of H₂O₂.

Fig. 20은 Minitab 15 프로그램을 통한 공정의 반응 최적화를 나타내는 그래프로, 독립변수인 UV 광세기($\mu\text{W}/\text{cm}^2$), 초기농도(mg/L), 반응시간(min), H₂O₂ 첨가량에 따른 종속변수 enrofloxacin 제거의 공정 최적화(Response Optimizer)를 산출하였다. RSM을 통해 실험을 설계하고, 실행하여 최종적으로 변수들간 반응 최적의 조건을 찾는 방법으로 독립변수의 최적의 상호조합을 산출하는 방법이다. 독립변수들 간에 만족도를 결합하여 복합 만족도(Composite Desirability)를 평균화한 조건으로 최적화 분석을 실시하였고, 이를 통해서 최적의 독립변수 조건을 확인할 수 있었다.^{91,94,114)}

본 연구에서 사용된 TiO₂가 코팅된 Screw Seet UV 반응기 공정에서의 enrofloxacin의 제거율에 만족하는 운전인자를 산출하였고, 그 결과 초기농도를 10 mg/L에서 운전했을 때 제거효율 Maximum 94% 이상의 효율을 보려면 UV 광세기 200 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 이상, 반응시간 165분, H₂O₂ 10 mM로 운전한다면 제거효율에 영향을 미치는 반응 최적화에 충족된 조건이라 판단할 수 있다.

V. 결론

TiO₂를 코팅한 스크루(screw) 형태의 지지체를 삽입한 UV 반응기를 이용하여 인간 및 수의학에서 광범위하게 사용되고 있는 fluoroquinolone계 항생제인 enrofloxacin의 광촉매 분해 특성을 살펴보고, 실험계획법의 하나인 반응표면분석법을 이용하여 광촉매반응에 미치는 독립변수들의 영향을 살펴보고 최적조건을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Enrofloxacin의 제거효율은 UV 광세기($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)가 증가함에 따라 증가하였고, 초기농도의 영향에서는 1~10 mg/L에서는 유사한 제거효율을 보였으나 20 mg/L 농도에서는 크게 감소하는 경향을 보였다.
2. Enrofloxacin의 제거효율은 pH의 영향에서는 pH 7 > pH 5 > pH 9의 순으로 감소하였고, NaCl 농도가 10%에서 30%로 증가함에 따라 감소하였으며, H₂O₂ 첨가량(10 mM, 25 mM 및 50 mM)의 영향에서는 25 mM까지 증가함에 따라 증가하였으나 50 mM에서는 오히려 감소하는 경향을 보였다.
3. 실험을 통한 통계해석 방법으로 반응표면분석법-중심합성계획법을 적용하였으며, enrofloxacin 처리수의 농도 및 제거효율의 모델의 주요 독립인자로 UV 광세기($\mu\text{W}/\text{cm}^2$), 초기농도(mg/L), H₂O₂(mM)의 첨가량, 반응시간(min), 총 4개인 자로 다중회귀분석한 결과 반응 요인으로서 각각의 독립변수가 enrofloxacin의 실험치와 예측치가 서로 중속되는 신뢰구간의 편차가 적으며, 결정계수는 각각 96.2%, 89.7%로 높은 상관관계가 있음을 확인하였다. 따라서 TiO₂ 광촉매 반응은 enrofloxacin 제거효율에 직접적인 영향을 주고, 운전인자들 간에 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.
4. 변수들과 반응 사이의 등고선도를 도출하였을 때, UV 광세기 126 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, 초기농도 10 mg/L, 반응시간 120분, H₂O₂ 25 mM을 고정값으로 설정한 후 나머지

독립변수에 대한 제거효율을 분석한 결과 모든 고정값에 대한 독립변수들의 교호작용을 통해서 UV 광세기가 UV 광세기가 $200 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 이상, 초기농도는 낮을수록 반응시간은 120분 이상, H_2O_2 의 첨가량 25 mM에서 제거효율이 99%에 도달하였으나 H_2O_2 첨가량의 농도가 25 mM까지는 증가하다가 점차 감소하는 경향을 확인하였다.

5. 최종적으로 반응표면분석법 중 반응 최적화를 이용한 TiO_2 광촉매 공정에서 만족하는 운전인자를 산출하였고, 그 결과 초기농도를 10 mg/L에서 운전했을 때 제거효율 maximum 94% 이상의 효율을 보려면 UV 광세기 $200 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 이상, 반응시간 165분, H_2O_2 10 mM로 운전한다면 제거효율에 영향을 미치는 반응 최적화에 충족된 조건이라 판단할 수 있다.

참고문헌

1. Y. Zhang, C. F. Marrs, C. Simon, C. Xi, Wastewater treatment contributes to selective increase of antibiotic resistance among *Acinetobacter spp.*, *Sci. Total Environ.*, 407, 3702-3706(2009).
2. K. S. Kim, C. S. Yang, Y. S. Mok, Degradation of veterinary antibiotics by dielectric barrier discharge plasma, *Chem. Eng. J.*, 219, 19-27(2013).
3. X. Hu, J. Yang, C. Yang, J. Zhang, UV/H₂O₂ degradation of 4-aminoantipyrine: a voltammetric study, *Chem. Eng. J.*, 161, 68-72(2010).
4. T. Deblonde, C. Cossu-Leguille, P. Hartemann, Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature, *Int. J. Hyg. Environ. Health*, 214, 442-448.(2011).
5. F. Santos, C. M. R. Almeida, I. Ribeiro, A. P. Mucha, Potential of constructed wetland for the removal of antibiotics and antibiotic resistant bacteria from livestock wastewater, *Ecolog. Eng.*, 129, 45-53.(2019).
6. I. Michael, L. Rizzo, C. S. McArdell, C. M. Manaia, C. Merli, T. Schwartz, C. Dagot, D. Fatta-Kassinos, Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: a review, *Water Res.*, 47(3), 957-995.(2013).
7. S. Shaw, The use of antibiotics to treat bacterial infections in dogs and cats, *Companion Anim.*, 17, 37-41(2012).
8. K. Saraiva, S. Lopes, M. Ferreira, F. Novais, E. Pereira, M. J. Feio, P. Gameiro, Solution and biological behaviour of Enrofloxacin metalloantibiotics: a route to counteract bacterial resistance?, *J. Inorg. Biochem.*, 104, 843-850(2010).
9. C. Ding, J. He, Effect of antibiotics in the environment on microbial populations, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 87, 925-941(2010).

10. A. Iglesias, C. Nebot, J. M. Miranda, B. I. Vazquez, A. Cepeda, Detection and quantitative analysis of 21 veterinary drugs in river water using high-pressure liquid chromatography tandem mass spectrometry, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 19, 3235–3249(2012).
11. Q. W. Bu, B. Wang, J. Huang, S. B. Deng, G. Yu, Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China: a review, *J. Hazards. Mater.*, 262, 189–211(2013).
12. M. Gros, J. Mas-Pla, M. Boy-Roura, I. Geli, F. Domingo, M. Petrovic, Veterinary pharmaceuticals and antibiotics in manure and slurry and their fate in amended agricultural soils: finding from an experimental field site (Baix Emporda, NE Catalonia), *Sci. Total Environ.* 654, 1337–1349(2019).
13. D. Gu, Q. Feng, C. Guo, S. Hou, J. Lv, Y. Zhang, S. Yuan, X. Zhao, Occurrence and risk assessment of antibiotics in manure, soil, wastewater, groundwater from livestock and poultry farms, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 103, 590–596(2019).
14. K. M. Messenger, M. C. Papich, A. T. Blikslager, Distribution of Enrofloxacin and its active metabolite, using an in vivo ultrafiltration sampling technique after the injection of Enrofloxacin to pigs, *J. Vet. Pharmacol. Ther.*, 35, 452–459(2012).
15. K. Kummerer, A. Al-Ahmad, V. Mersch-Sundermann, Biodegradability of some antibiotics, elimination of genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test, *Chemosphere*, 40, 701–710(2000).
16. A. Durán, J. R. Monteagudo, I. S. Martín, Operation costs of the solar photo-catalytic degradation of pharmaceuticals in water: a mini-review, *Chemosphere*, 211, 482–488(2018).
17. M. Wu, C. Que, L. Tang, H. Xu, J. Xiang, J. Wang, W. Shi, G. Xu, Distribution, fate, and risk assessment of antibiotics in wastewater treatment plants in Shanghai, China, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 23, 18055–18063(2016).
18. L. Lian, S. Yan, H. Zhou, W. Song, Overview of the phototransformation of wastewater effluents by high-resolution mass spectrometry, *Environ. Sci.*

- Technol., 54, 1816–1826(2020).
19. S. Pasieczna-Patkowska, B. Czech, J. Ryczlowski, J. Patkowski, Removal of recalcitrant pollutants from wastewater, *Appl. Surf. Sci.*, 256, 5434–5438(2010).
 20. Y. Z. Zhang, X. Y. Xiong, Y. Han, X. H. Zhang, F. Shen, S. H. Deng, H. Xiao, X. Y. Yang, G. Yang, H. Peng, Photoelectrocatalytic degradation of recalcitrant organic pollutants using TiO₂ film electrodes: an overview, *Chemosphere*, 88, 145–154(2012).
 21. E. S. Elmolla, M. Chaudhuri, Degradation of amoxicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by UV/ZnO photocatalytic process, *J. Hazard. Mater.*, 173, 445–449(2010).
 22. S. Mozia, K. Bubacz, M. Janus, A. W. Morawski, Decomposition of 3-chlorophenol on nitrogen modified TiO₂ photocatalysts, *J. Hazard. Mater.*, 203, 128–136(2012).
 23. D. Friedmann, C. Mendive, D. Bahnemann, TiO₂ for water treatment: parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis, *Appl. Catal. B*, 99, 398–406(2010).
 24. K. Nakata, A. Fujishima, TiO₂ photocatalysis: design and application, *J. Photochem. Photobiol. C*, 13, 169–189(2012).
 25. A. Fujishima, X. T. Zhang, D. A. Tryk, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surf. Sci. Rep.*, 63, 515–582(2008).
 26. Y. X. Chen, K. Wang, L. P. Lou, Photodegradation of dye pollutants on silica gel supported TiO₂ particles under visible light irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A*, 163, 281–287(2004).
 27. P. Du, J. T. Cameiro, J. A. Moulijn, G. Mul, A novel photocatalytic monolith reactor for multiphase heterogeneous photocatalysis, *Appl. Catal. A*, 334, 119–128(2008).
 28. M. H. Li, K. J. Czymmek, C. P. Huang, Responses of *Ceriodaphnia dubia* to TiO₂ and Al₂O₃ nanoparticles: a dynamic nano-toxicity assessment of energy budget distribution, *J. Hazard. Mater.*, 182, 502–508(2011).

29. D. Zheng, N. Wang, X. M. Wang, Y. Tang, L. H. Zhu, Z. Huang, H. Q. Tang, Y. Shi, Y. T. Wu, M. Zhang, B. Lu, Effect of the interaction of TiO₂ nanoparticles with bisphenol A on their physicochemical properties and in vitro toxicity, *J. Hazard. Mater.*, 199, 426-432(2012).
30. M. A. Behnajady, N. Modirshahia, N. Daneshvar, M. Rabbani, Photocatalytic degradation of an azo dye in a tubular continuous-flow photoreactor with immobilized TiO₂ on glass plates, *Chem. Eng. J.*, 127, 167-176(2007).
31. Y. Ku, J. S. Chen, H. W. Chen, Decomposition of benzene and toluene in air streams in fixed-film photoreactors coated with TiO₂ catalyst, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 57, 279-285(2007).
32. X. D. Wang, F. Shi, W. Huang, C. M. Fan, Synthesis of high quality TiO₂ membranes on alumina supports and their photocatalytic activity, *Thin Solid Films*, 520, 2488-2492(2012).
33. Z. H. Zhang, H. J. Wu, Y. Yuan, Y. J. Fang, L. T. Jin, Development of a novel capillary array photocatalytic reactor and application for degradation of azo dye, *Chem. Eng. J.*, 184, 9-15(2012).
34. Y. M. Wang, S. W. Liu, Z. I. Xiu, X. B. Jiao, X. P. Cui, J. Pan, Preparation and photocatalytic properties of silica gel-supported TiO₂, *Mater. Lett.*, 60, 974-978(2006).
35. T. Kamegawa, R. Kido, D. Yamahana, H. Yamashita, Design of TiO₂ - zeolite composites with enhanced photocatalytic performances under irradiation of UV and visible light, *Microporous Mesoporous Mater.* 165, 142-147(2013).
36. Y. J. Li, X. M. Zhou, W. Chen, L. Y. Li, M. X. Zen, S. D. Qin, S. G. Sun, Photodecolorization of Rhodamine B on tungsten-doped TiO₂/activated carbon under visible-light irradiation, *J. Hazard. Mater.*, 227, 25-33(2012).
37. C. Zhao, Y. Zhou, D. J. de Ridder, J. Zhai, Y. M. Wei, H. P. Deng, Advantages of TiO₂/5A composite catalyst for photocatalytic degradation of antibiotic

- oxytetracycline in aqueous solution: comparison between TiO_2 and $\text{TiO}_2/5\text{A}$ composite system, *Chem. Eng. J.*, 248, 280–289(2014).
38. M. F. J. Dijkstra, H. Buwalda, A. W. F. de Jong, A. Michorius, J. G. M. Winkelman, A. A. C. M. Beenackers, Experimental comparison of three reactor design for photocatalytic water purification, *Chem. Eng. J.*, 56, 547–555(2001).
39. K. Kobayakawa, C. Sato, Y. Sato, A. Fujishima, Continuous-flow photoreactor packed with titanium oxide immobilized on large silica gel beads to decompose oxalic acid in excess water, *J. Photochem. Photobiol. A*, 118, 65–69(1998).
40. T. K. Lee, Application of screw-type photocatalytic reactor for effluent treatment of landfill leachate, Jeju Island, Final Report of Jeju Green Environment Center (17-18-02-15-19), 1–51(2017).
41. J. W. Jeon, S. K. Kam, M. G. Lee, Removal characteristics of single and binary vapors of acetone, toluene, and methyl mercaptan by cylindrical UV reactor installed with TiO_2 -coated perforated plane, *J. Environ. Sci. Intern.*, 24(3), 317–322(2015).
42. Y. S. Won, J. W. Jeon, D. H. Lee, M. G. Lee, Photocatalytic decomposition of toluene by cylindrical UV reactor with helically installed TiO_2 -coated perforated planes, *J. Chem. Eng. J.*, 50(7), 589–594(2017).
43. Y. Xiao, H. Chang, A. Jia, J. Hu, Trace analysis of quinolone and fluoroquinolone antibiotics from wastewaters by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr.*, A1214, 100–108(2008).
44. H. Y. Kim, M. S. Shin, H. J. Choi, S. J. Park, J. S. Song, S. Y. Cheong, S. H. Choi, H. J. Lee, Y. S. Kim, J. C. Choi, Analysis of fluoroquinolone antibiotics in foods, *Korean J. Food Sci. Technol.*, 41(6), 636–643(2009).
45. J. H. Kim, M. H. Cho, H. G. Kang, S. W. Son, H. S. Lee, Matrix solid phase dispersion (MCPD) extraction and HPLC determination of enrofloxacin and ciprofloxacin in pork muscle tissue, *Korean J. Vet. Res.*, 37, 195–202(1997).

46. ECDC/EFSA/EMA, ECDC/EFSA/EMA second joint report on the integrated analysis of the consumption of antimicrobial agents and occurrence of antimicrobial resistance in bacteria from humans and food-producing animals, *EFSA J.*, 15(2017).
47. National Veterinary Research and Quarantine Service, Restriction of fluoroquinolones using for animals, Available from <http://enews.nvrqs.go.kr/main/php/index.phy?pageCode=articleView&idx=364>. Accessed Oct. 10(2008).
48. N. Hamad, The antibiotics market, *Nat. Rev. Drug Discov.*, 9, 675-676(2010).
49. S. K. Kam, S. K., Distribution characteristics of residual medicines in water environment of Jeju area, Final Report(11-2-30-31), Jeju Green Environmental Center, 43-51(2011).
50. Ministry of Food and Drug Safety, National antibiotic use and resistance monitoring -Animals, livestock and seafood, 10-14(2015-2019).
51. X. Van Doorslaer, J. Dewulf, H. Van Langenhove, K. Demeestere, Fluoroquinolone antibiotics: an emerging class of environmental micropollutants, *Sci. Total Environ.*, 500-501, 250-269(2014).
52. E. Guinea, E. Brillas, F. Centellas, P. Canizares, M. A. Rodrigo, C. Sáez, Oxidation of enrofloxacin with conductive-diamond electrochemical oxidation, ozonation and Fenton oxidation, A comparison, *Water Res.*, 43, 2131-2138(2009).
53. E. M. Golet, I. Xifra, H. Siegrist, A. C. Alder, W. Giger, Environmental exposure assessment of fluoroquinolone antibacterial agents from sewage to soil, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 3243-3249(2003).
54. R. H. Lindberg, U. Olofsson, P. Rendahl, M. I. Johansson, M. Tysklind, B. A. V. Andersson, Behavior of fluoroquinolones and trimethiprim during mechanical, chemical, and active sludge treatment of sewage water and digestion of sludge, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 1042-1048(2006).
55. S. Babic, M. Perisa, I. Skoric, Photolytic degradation of norfloxacin, enrofloxacin and ciproxacin in various aqueous media, *Chemosphere*, 91,

- 1635-1642(2013).
56. S. Rakshit, D. Sarkar, E. J. Elzinga, P. Punamiya, R. Datta, Mechanisms of ciproxacin removal by nano-sized magnetite, *J. Hazard. Mater.*, 246-247, 221-226(2013).
 57. B. Shao, D. Chen, J. Zhang, Y. Wu, C. Sun, Determination of 76 pharmaceutical drugs by liquid chromatography-tandem mass spectrometry in slaughterhouse wastewater, *J. Chromatogr.*, A1216, 8312-8318(2009).
 58. W. J. Sim, J. W. Lee, E. S. Lee, S. K. Shin, S. R. Hwang, J. E. Oh, Occurrence and distribution of pharmaceuticals in wastewater from households, livestock farms, hospitals and pharmaceutical manufactures, *Chemosphere*, 82, 179-186(2011).
 59. M. Sturini, A. Speltini, L. Pretali, E. Fasani, A. Profumo, Solid-phase extraction and HPLC determination of fluoroquinolones in surface waters, *J. Sep. Sci.*, 32, 3020-3028(2009).
 60. A. Pena, D. Chmielova, C. M. Lino, P. Solich, Determination of fluoroquinolone antibiotics in surface waters from Mondero river by high performance liquid chromatography using a monolithic column, *J. Sep. Sci.*, 30, 2924-2928(2007).
 61. R. Yi, Q. J. Wang, C. H. Mo, Y. W. Li, P. Gao, Y. P. Tai, Y. Zhang, Z. L. Ruan, J. W. Xu, Determination of four fluoroquinolone antibiotics in tap water in Gwangzhou and Macao, *Environ. Pollu.*, 158, 2350-2358(2010).
 62. L. Migliore, S. Cozzolino, M. Fiori, Phytotoxicity to and uptake of enrofloxacin in crop plants, *Chemosphere*, 52, 1233-1244(2003).
 63. D. F. Cummings, K. F. Archer, D. J. Arriola, P. A. Baker, K. G. Faucett, J. B. Laroya, K. L. Pfeil, C. R. Ryan, K. R. U. Ryan, D. E. Zuill, Broad dissemination of plasmid-mediated quinolone resistance genes in sediments of two urban coasted wetlands, *Environ. Sci. Technol.*, 45, 447-454(2011).
 64. D. Li, Q. Zhu, C. Han, Y. Yang, W. Jiang, Z. Zhang, Photocatalytic degradation of recalcitrant organic pollutants in water using a novel cylindrical multi-column photoreactor packed with TiO₂-coated silica gel beads, *J.*

- Hazard. Mater., 285, 398-408(2015).
65. S. Sayen, M. Ortenbach-Lopez, E. Guillon, Sorptive removal of enrofloxacin antibiotic from aqueous solution using a ligno-cellulosic substrate from wheat bran, *J. Environ. Chem. Eng.*, 6, 5820-5829(2018).
 66. S. A. Yasini, M. H. B. Zadeh, H. Shahdadi, The antibacterial activity and toxicity of enrofloxacin are decreased by nanocellulose conjugated with aminibenzyl purin, *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, 135, 518-524(2015).
 67. D. DasSharma, S. Samanta, D. N. Kumar S, G. Halder, A mechanistic insight into enrofloxacin sorptive affinity of chemically activated carbon engineered from green coconut shell, *J. Environ. Chem. Eng.*, 8, 104140(2020).
 68. D. Dolar, K. Kosutic, M. Perisa, S. Babic, Photolysis of enrofloxacin and removal of its photodegradation products from water by reverse osmosis and nanofiltration membranes, *Sep. Purif. Technol.*, 115, 1-8(2013).
 69. J. Wang, D. Zhi, H. Zhou, X. He, D. Zhang, Evaluating tetracycline degradation pathway and intermediate toxicity during the electrochemical oxidation over a Ti/Ti4O7 anode, *Water Res.*, 137, 324-334(2018).
 70. R. Anjali, S. Shanthakumar, Insights on the current status of occurrence and removal of antibiotics in wastewater by advanced oxidation processes, *J. Environ. Manag.*, 246, 51-62(2019).
 71. M. Pirsahab, H. Hossaini, H. Janjani, An overview on ultraviolet persulfate based advances oxidation process for removal of antibiotics from aqueous solutions: a systematic review, *Desalinat. Water Treatment*, 165, 382-395(2019).
 72. M. F. Li, Y. G. Liu, G. M. Zeng, N. Liu, S. B. Liu, Graphene and graphene-based nanocomposites used for antibiotics removal in water treatment: a review, *Chemosphere*, 226, 360-380(2019).
 73. I. H. Kim, Removal of Pharmaceuticals in Secondary Treated Wastewater with UV and UV/H₂O₂ Treatment. *Journal of the Korean Society of Urban Environment*, 12(3), 179-187(2012).

74. C. K. Cho, I. S. Han, An Investigative Study on the Characterization of Cefaclor Decomposition in UV/H₂O₂ Process. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 30(10), pp.1039-1046(2008).
75. Y. J. Jung, W. G. Kim, B. S. Oh, H. Y. Jang, Y. H. Choi, J. W. Kang, Removal of the antibiotics and changes in the antibacterial activity by ozonation or UV radiation', *Korean Waterworks and Sewerage Association*, no.1, 132-135(2007).
76. W. K. Kim, Y. J. Jeong, H. Y. Jang, Y. Y. Hwang, J. W. Kang, Water treatment: Characteristics of antibiotic removal by UV in UV process. *Joint Fall Conference (2000~)*, 144-148(2007).
77. H. J. Son, H. S. Yoom, S. H. Jang, H. S. Kim, S. H. Hong, W. S. Park, Y. C. Song, Removal of Tetracycline Antibiotics Using UV and UV/H₂O₂ Systems in Water. *Journal of Environmental Science International*, 23(7), 1359-1366(2014).
78. G. Peng, T. Li, B. Ai, S. Yang, J. Fu, Q. He, G. Yu, S. Peng, Highly effluent removal of enrofloxacin by magnetic montmorillonite via adsorption and persulfate oxidation, *Chem. Eng. J.*, 360, 1119-1127(2019).
79. A. L. Linsebiegler, G. Lu, J. J. Yates, Photocatalysis on TiO₂ surface: principles, mechanisms and selected results, *Chem. Rev.*, 95, 735-758(1995).
80. X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanebe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light, *Nat. Mater.*, 8, 76-80(2009).
81. C. Zhou, C. Lai, C. Zhang, G. Zeng, D. Huang, M. Cheng, L. Hu, W. Xiong, M. Chen, J. Wang, Y. Yang, L. Ziang, Semiconductor/boron nitride composites: Synthesis, properties, and photocatalysis applications, *Appl. Cataly. B-Environ.*, 238, 6-18(2018).
82. M. J. F. Calvete, G. Piccirillo, C. S. Vinagreiro, M. M. Pereira, Hybrid materials for heterogeneous photocatalytic degradation of antibiotics, *Coordinat. Chem. Rev.*, 395, 63-85(2019).
83. Y. Liu, Z. Liu, D. Huang, M. Cheng, G. Zeng, C. Lai, C. Zhang, C. Zhou, W. Wang, D. Jiang, H. Wang, B. Shao, Metal or metal-containing

- nanoparticles@MOF nanocomposites as a promising type of photocatalyst, *Coordinat. Chem. Rev.*, 388, 63–78(2019).
84. S. Yamazaki, A. Yoshida, H. Abe, Photocatalytic degradation of chloroform in the gas phase on the porous TiO₂ pellets: effect of Cl accumulated on the catalyst surface, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 169, 191–196(2005).
 85. M. A. Lillo-Rodenas, N. Bouazza, J. Berenguer-Murcia, J. J. Linares-Salinas, P. Soto, A. Linares-Solano, Photocatalytic oxidation of propene at low concentration, *Appl. Catal. B: Environ.*, 71, 298–309(2007).
 86. S. W. Verbruggen, S. Ribbens, T. Tytgat, B. Hauchecorne, M. Smits, V. Meynen, P. Cool, J. A. Martens, S. Lenaerts, The benefit of glass bead supports for efficient gas phase photocatalysis: case study of a commercial and a synthesized photocatalyst, *Chem Eng. J.*, 174, 318–325.
 87. J. Mo, Y. Zhang, Q. Xu, J. J. Lamson, R. Zhao, Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: a literature review, *Atmos. Environ.* 43, 2229–2246(2009).
 88. Y. Zhang, J. C. Crittenden, D. W. Hand, D. L. Perram, Fixed-bed photocatalysts for solar decontamination of water, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 435–442(1994).
 89. A. Fernandez, G. Lassaletta, V. M. Jimenez, A. Justo, A. R. GonzalezElipse, J. M. Hermann, H. Tahiri, Y. Aitlchou, Preparation and characteristics of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel): Comparative studies of photocatalytic activity in water purification, *Appl. Catal. B*, 7, 49–63(1995).
 90. N. Negishi, T. Sato, T. Hirakawa, F. Koiwa, C. Chawengkijwanich, N. Pimpha, G. R. M. Echavia, Photocatalytic detoxication of aqueous organophosphorus by immobilized silica gel, *Appl. Catal. B*, 128, 105–118(2012).
 91. J. A. Lee, Removal of hydrogen sulfide using photocatalytic process, MS Thesis, Pukyong National University, 67pp,(2019).
 92. J. Y. Kim, A study on the photodegradation of pyrene, chrysene, and

- benzo[a]pyrene in water, MS Thesis, Cheju National University, 52pp(2002).
93. S. H. Park, J. W. Kim, Mordern Design of Experiments Using MINITAB, Minyoungsa, Seoul, Korea, 587pp. 9-11(2018)
 94. D. K. Ko, Optimization of the synthesis process of PoK-g-NaSS cation exchange membrane by response surface analysis(RSM), MS Thesis, Chungnam National University, 66pp,(2020).
 95. J. H. Cho, A Study of Machining Error and Draft Angle Modeling by Using Response Surface Method, MS Thesis, Incheon National University, 61pp,(2011).
 96. D. H. Seong, Identification and characteristics of Bacillus bacteria for the removing of food waste odor, MS Thesis, Pukyong National University, 72pp,(2015).
 97. S. H. Kang, J. H. Kang, H. G. Kim, H. H. Jeong, J. H. Kim, J. H. Ahn, Effect of Calcium Ion and Initial pH on Phosphorus Removal using $TiCl_4$ Coagulant. Journal of Korean Society of Environmental Engineers, 39(3), 164-168(2017).
 98. C. H. Lee, S. K. Kam, M. G. Lee, Adsorption Characteristics of Sr Ions by Coal Fly Ash-Based-Zeolite X using Response Surface Modeling Approach. Journal of Environmental Science International, 26(6), 719-728(2017).
 99. K. Natarajan, T. S. Natarajan, H. C. Bajaj, R. J. Tayade, Photocatalytic reactor based on UV-LED/ TiO_2 coated quartz tube for degradation of dyes, Chem. Eng. J., 178, 40-49(2011).
 100. D. Li, Q. Zhu, C. Han, Y. Yang, W. Jiang, Z. Zhang, Photocatalytic degradation of recalcitrant organic pollutants in water using a novel cylindrical multi-column photoreactor packed with TiO_2 -coated silica gel beads, J. Hazard. Mater., 285, 398-408(2015).
 101. S. Merabet, A. Bouzaza, D. Wolbert, Photocatalytic degradation of indole in a circulating upflow reactor by UV/ TiO_2 process-Influence of some operating parameters, J. Hazard. Mater., 166, 1244-1249(2014).

102. O. W. Li, H. Y. Z heng, Q. H. Wang, X. Wang, W. Z. Jiang, Z. Y. Zhang, Y. N. Yang, A novel double-cylindrical-shell photoreactor immobilized with monolayer TiO₂ coated silica gel beads for photocatalytic degradation of Rhodamine B and methyl orange in aqueous solution, *Sep. Purif. Technol.*, 123, 130-138(2014).
103. A. Franco, M. C. Neves, M. M. L. R., Carrott, M. H. Mendonca, M. I. Pereira, O. C. Monteiro, Photocatalytic decolorization of methylene blue in the presence of TiO₂/Zns nanocomposites, *J. Hazard. Mater.*, 161, 545-550(2009).
104. R. Du, P. Chen, Q. Zhang, G. Yu, The degradation of enrofloxacin by non-metallic heptazine-based OCN polymer: Kinetics, mechanism and effect of water constituents, *Chemosphere* (accepted article, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128435>).
105. J. Y. Kim, Studies on photodegradation of pyrme, chrysene and benzo[a]pyrene in water, MS Thesis, Jeju National University(2002).
106. J. Nahi, A. Radhakrishnan, B. Beena, Green synthesis of zinc oxide incorporated nanocellulose with visible light photocatalytic activity and application for the removal of antibiotic enrofloxacin from aqueous media, *Mater. Today: Proc.* (acceped article, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.253>).
107. T. S. Anirudhan, J. R. Deepa, S. Anoop, Fabrication of chemically modified graphene oxide/nanohydroxyapatite composite for adsorption and subsequent photocatalytic degradation of aureomycin hydrochloride, *Nair. J. Ind. Eng. Chem.*, 47, 415-430(2017).
108. A. H. Buschmann, A. Tomova, A. Lopez, M. A. Maldonado, L. A. Henriquez, L. Ivanova, F. Moy, H. P. Godfrey, F. C. Cabello, Salmon aquaculture and antimicrobial resistance in the marine environment, *PLoS One*, 7, 26-28(2012).
109. X. He, Z. Wang, X. Nie, Y. Yang, D. Pan, A. Q. W. Leung, Z. Cheng, Y. Yang, K. Li, K. Chen, Residues of fluoroquinolones in marine aquaculture

- environment of the Pearl River Delta, South China, *Environ. Geochem. Health*, 34, 323–335(2012).
110. J. Aufartova, I. Brabcovi, M. F. Torres–Padron, P. Solich, Z. Sosa–Ferrera, J. J. Santana–Rodriguez, Determination of fluoroquinolones in fishes using microwave assisted extraction combined with ultra-high performance liquid chromatography and fluorescence detection, *J. Food Compos. Abal.*, 56, 140–146(2017).
111. J. De Laat, T. G. Le, Effects of chloride ions on the iron(III)–catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on the efficiency of the Fenton–like oxidation process, *Appl. Catal. B: Environ.*, 66, 137–146(2006).
112. J. Machulek Amilcar, E. F. Moraes Jase, C. Vautier–Giongo, A. Silverio Cristina, C. Friedrich Leidi, A. Q. Nascimento Claudio, C. Gonzalez Monica, H. Quina Frank, Abatement of inhibitory effect of chloride anion on the photo–Fenton process, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 8459–8463(2007).
113. J. Soler, A. Garcia–Ripoll, N. Hayek, P. Miro, R. Vicente, A. Arquez, A. M. Amat, Effect of inorganic ions on the solar detoxication of water polluted with pesticides, *Water Res.*, 43, 4441–4450(2009).
114. J, Y. Jeong, Optimization of Rutin Extraction Conditions from Buckwheat Shells Using Response Surface Analysis, MS Thesis, Pukyong National University, 41pp, (2020).

감사의 글

2015년도에 막연히 나의 스펙을 쌓아 보려 대학원원서를 접수 했던 날이 문득 생각이 납니다. 남들보다 몇 배는 노력해야하는 머리를 가졌기에 주변 사람들로 부터 힘들 텐데 잘할 수 있겠냐는 질문을 받았었고, 처음에는 도전해보자 못할게 뭐있겠냐 라는 생각에 시작을 했습니다. 하지만 한 번에 고배를 마시고 난 후 무너져 내렸고, 여기서 주저앉으면 평생 아무것도 못 할 것이라는 생각에 정신을 차리게 되기까지 시간이 많이 흘렀지만 힘들었던 시간 속에서 제 옆에 많은 분들이 힘이 되어준 덕분에 무사히 이 논문 제출을 할 수 있게 되었습니다. 논문이 나오기까지 저에게 도움을 주신 많은 분들께 일일이 찾아뵙고 인사를 전해드려야 하지만 그러지 못하고 글로 감사의 인사를 드립니다.

우선 석사 수료 후 졸업을 하지 못 할 뻔했던 저에게 다시 기회를 주시고, 바쁘시고 지친 와중에도 늦은 밤부터 주말까지 논문을 어떻게 쓰는지 꼼꼼히 봐주시며, 부족한 저를 위해 쉬지 않고, 처음부터 끝까지 이끌어주시고, 지도해주신 감상규 교수님께 깊은 감사의 마음을 드립니다. 진심으로 존경합니다. 그리고 논문의 틀을 다져 주시고 부족한 점을 세심하게 조언해주신 허철구 교수님, 언제나 따뜻하게 격려해주셨던 조은일 교수님, 항상 논문이 잘 마무리가 되어가고 있는지 고생이 많다며 힘을 주셨던 이기호 교수님, 김진근 교수님, 고재학 교수님께도 머리 숙여 감사드립니다.

연구를 하면서 중요했던 프로그램을 배울 수 있는 기회를 주시고 많이 부족한 저를 바쁘신 와중에도 도움을 주시고 부산 방문할 때 마다 자상한 가르침을 주셨던 이병헌 교수님께도 감사의 마음을 전합니다. 또한, 실험분석기기를 잘 못 다루는 저를 위해 따뜻하게 조언해주시고, 후배에게 좋은 표본을 보여주셨던 김길성 과장님, 고찬욱 선생님, 김세라 선생님께도 감사드립니다.

처음 대학원을 고민할 때 진학할 수 있게 도움을 주시고 배움의 길을 열어주신 강진영 박사님께 감사드립니다. 말로는 투덜거리도 동생들 잘 챙겨준 촌테레 범석오빠, 조교일 하면서 논문병행 할 수 있게 힘이 되어준 태웅오빠, 명찬오빠에게도 감사합니다.

실험 때문에 힘들어했던 나에게 한줄기 빛이었고, 밤늦게까지 자신 일처럼 도와주고, 못한 누나지만 언제나 최고라며 힘들어서 못 버티던 날마다 자신감 솟을 수 있게 힘이 되어주었던 승철이 정말 고생 많았고, 고맙습니다. 그리고 분석실험실에 에이스들, 언제나 누나 힘내라고 응원해준 해산이, 주성이 엔돌핀이자 귀여움 담당 희애, 혜영이 모두 고맙습니다. 조교 업무와 실험에 지쳐하는 나에게 항상 언니 힘내요 하면서 힘을 실어주고, 의지가 많이 되었던 조교동생들 사라, 채슬이도 고맙습니다.

논문 쓴다고 힘들다며 투정부리고, 자주 못 만나더라도 옆에서 다독여주고 응원해준 착하고 소중한 내 친구들 소영, 정윤, 여욱, 새롬, 유선, 혜미, 상이에게도 고마운 마음 전합니다.

마지막으로 내가 제일 사랑하는 우리 가족들, 엄마♡아빠 긍정적인 에너지와 넘치는 사랑 덕분에 논문 마음 편히 마무리할 수 있었어요. 고생이 있어야 그만큼 행복이 따른다는 말씀 잘 새겨듣고 참고 썼습니다. 집에선 논문 쓴다고 예민하고, 징징되는 모습 보시느라 힘드셨을 텐데 지금부터 긍정적인 민정이가 되어 엄마아빠께 파워효도 하겠습니다. 건강하시고 오래오래 저랑 살아요. 존재만으로 든든하고 힘이 되어준 큰언니, 내가 힘든 내색 보일 때마다 걱정하며 언제든 가족이 있다고 안아주던 작은언니, 친오빠 같은 큰형부, 친구 같은 작은형부, 내가 가장 아끼는 천사예준, 예쁜이 하은, 귀요미 윤서, 아꼬미 열무에게도 모두 모두 감사하고, 사랑합니다.

저의 큰 도전기였던 논문이 나오기까지 이 글을 읽고 계신 여러분들이 계셨기에 졸업을 할 수 있었습니다. 건강하시고 항상 행복 가득한 일만 있으시길 바랍니다. 감사합니다.