감마선 조사에 의한 Acetylsalicylic Acid의 분해

안영덕 · 이경훤 · 이오미 · 김태훈 · 정인하 · 유승호 · 이면주*

한국원자력연구원 방사선과학연구소 공업환경연구부

Decomposition of Acetylsalicylic Acid by Gamma Ray

Young Deok Ahn, Kyoung-hwon Lee, O Mi Lee, Tae-Hun Kim, In ha Jung, SeungHo Yu and Myun-Joo Lee*

Radiation Research Division for Industry & Environment, Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research Institute, Jeongeup 580-185, Korea

Abstract − Acetylsalicylic acid (ASA) has been issued recently in contaminated water environments because of potential impacts on ecosystem and public health. This study was aimed at investigating the possibility of ASA degradation using gamma ray irradiation. In addition, the use of sodium persulfate, hydrogen peroxide, ferrous sulfate were tested in order to examine a synergistic effect with gamma ray. The absorbed dose was ranged from 0.2 to 10 kGy and the concentration of oxidants were from 0.1 to 10 mM in this study. The concentration of ASA was gradually decreased corresponding to the increase of the absorbed dose. When soudium persulfate was simultaneously applied, most of the parent compound was completely degraded even at a low dose of 0.8 kGy. The removal efficiency of total organic carbon was 90% even at the highest dose of 10 kGy without sodium persulfate. However, the efficiency was dramatically enhanced up to 98% at the same dose by adding 10 mM of oxidants. It was suggested that hydroxyl radical (OH·) and sulfate radical (SO_4^{-}·) were formed in the system and made roles in degrading ASA at the same time.

Key words : Acetylsalicylic acid, Decomposition, Gamma ray

서 론

이전까지 의약물질은 생체 내로 투여되면 생체 내에서 완전히 분해되어 환경 중에 존재하지 않는다고 알려졌으나, 90년대 후반 유럽의 하수 처리장과 하천 수에서 의약물질이 환경 중에서 발견되면서 환경에 존재하는 의약물질을 새로운 오염물질로 인식하여 유럽연합 국가들을 중심으로 의약품의 오염실태와 관리에 관한 연구가 진행되었다. 또한 올해 초 미국의 라스베이거스의 상수원수에서 의약물질이 검출되면서 수중에 존재하는 의약물질에 대한 관심이 더욱 고조되었으며 특히 2006년 6월 국내의 팔당호와 한강에서 의약물질이 검출되면서 국내 또한 의약물질로 인한 환경오염 위험성으로부터 자유롭지 않게 되었다.

인체 및 동물에 사용된 의약품은 생체 내에서 효과적인 작용을 위하여 물에 쉽게 녹지만 생체 투여 농도의 80～90%가 분해가 어려운 물질로 배설되어 하 · 폐수처

* Corresponding author: Myun-Joo Lee, Tel. +82-63-570-3340, Fax. +82-63-570-3348, E-mail. mjlee@kaeri.re.kr

리장으로 유입된다고 알려져 있다. 하지만 BOD의 감소 및 질소 인 제거 등 일반적인 오염물질의 정화작업을 주목적으로 만들어진 하수처리시설에서 ppt～ppb 수준 (Vanderford *et al.* 2003)으로 존재하는 의약물질의 제거는 명확하지 않아, 분해되지 못한 의약물질은 강이나 수계로 방출되며 이는 토양 등 다양한 환경에 의약물질이 노출될 가능성이 있다.

최근 국외의 경우 하 · 폐수처리장에서 잔류하는 의약물질의 실태파악은 물론 실제로 운영되는 처리 공정별 제거효율과 의약물질 제거를 위한 공정개발 등의 연구가 활발하게 진행되어지고 있다 (Clara *et al.* 2005; Joss *et al.* 2005; Gomez *et al.* 2007; Jones *et al.* 2007; Nakada *et al.* 2007). 대부분의 하 · 폐수처리장이 생물학적 처리공정, 특히 표준활성 슬러지법이 주 공정으로서 활용되기 때문에 이에 대한 제거효율 관련 연구가 많이 수행되어 있다. 아세트아미노펜의 경우 생물학적 처리공정에 의해서 제거가 잘 된다고 알려져 있으나 대부분의 의약물질들은 그 제거효율이 명확하지 않은 경우가 많은 것으로 나타났다. 이에 의약물질 제거를 위한 고도처리공정들에 대한 연구가 진행되고 있으며 그 중 오존처리의 경우 90～99%의 제거율을 나타내는 것으로 보고되었으며 오존처리 외에 고도산화공정이나 활성탄공정, 막 여과 등에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다.

다양한 처리 방법 중 하나인 화학적 산화처리 공정은 생물학적 처리와 함께 특정 폐수의 처리에 주로 사용되고 있으며 난분해성 폐수, 독성 폐수, 생물학적으로 완전한 처리가 불가능한 폐수에 선택적으로 사용할 수 있다.

이 중 감마선 및 전자빔을 이용한 방사선 처리는 물의 방사분해를 통하여 수화전자 (e^-_{aq}), 수산화 라디컬 (·OH), 수소원자 (H), 수소분자 (H_2), 과산화수소 (H_2O_2) 등을 생성하는데, 용존 산소가 존재하는 경우 수소원자와 수화전자는 산화제인 HO_2·과 ·O_2^-로 전환되어 결국 산화제인 ·OH과 함께 산화반응을 일으킨다 (Getoff *et al.* 1996). 산화성 라디컬인 ·OH와 유기물과의 반응속도는 108～1,010 M^{-1} sec^{-1}로 높은 산화환원 전위차 (E0=3.08 V)를 가지며 첨가 반응, 탈수소화 반응, 전자전이 (electron transfer), 라디컬 재결합 반응 (radical recombination) 등의 경로로 용질분해 반응을 일으킨다 (강 등 1997).

이에 본 연구에서는 하수 방류수에서 측정되어지는 의약품 중 하나인 Acetylsalicylic acid (ASA)를 각기 다른 산화제인 sodium persulfate, hydrogen peroxide, ferrous sulfate와 감마선 처리에 따른 ASA의 제거 효율을 확인하고 이를 통하여 각 산화제와 감마선을 연계한 처리의 효율성 및 산화제들의 특성을 비교하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 실험재료 및 기기

Acetylsalicylic acid (99+%)와 sodium persulfate (98+%)는 ALDRICH사에서 구입하여 100 ppm의 stock solution을 제조하여 30 ppm으로 희석하여 실험에 사용하였으며, ferrous sulfate는 JUNSEI사의 iron (II) sulfate hepta hydrate (99.0～102.0%)를 구입하였으며, SHOWA사에서 hydrogen peroxide (30～35.5%)를 구입하여 실험에 사용하였다.

2. 감마선 조사장치

감마선 조사는 한국원자력연구원 (Jeongeup, Republic of Korea)내 방사능이 1.47×10^{17} Bq (397,949 Ci)인 고준위 ^{60}CO source (MDS Nordion, Canada)를 이용하여 상온에서 수행하였다. 감마선 조사에 사용한 시료는 50 ml conical tube에 30 ppm의 ASA용액을 넣은 후 0.1, 1, 5, 10 mM 농도로 각각의 산화제를 녹였다. 산화제를 모두 녹인 뒤 감마선 조사량을 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 2, 5, 10 kGy (1 kGy=1 KJ · kg^{-1})로 각각 달리 하였으며, 조사선량은 각각 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 2, 5, 10 kGy · hr^{-1}로 조사하였다.

3. 분석기기

ASA의 농도분석은 자동분석기가 장착된 HPLC (agilent 1200 series)를 이용하였다. HPLC의 이동상은 0.1% Formic acid와 Methanaol의 부피비를 30 : 70으로 하였고, 유속은 0.5 ml min^{-1}, 컬럼은 ZORBAX SB-C_{18} (3.0 × 250 mm)을 사용하였다. 컬럼오븐은 25°C를 유지하였으며 275 nm에서 UV-detector (agilent 1200 series)를 이용하여 측정하였다.

실험에 사용한 산화제 중 ferrous sulfate의 경우 감마선 조사 이후에 침천물이 형성되어 이를 제거하기 위하여 2,000 rpm에서 5분간 원심분리하였다. 원심분리 후 상등액을 취하여 0.2 μm filter를 이용하여 부유물을 제거한 뒤 분석에 사용하였다. Total organic carbon (TOC)은 Shimadzu사의 TOC-VCSN 기기를 사용하여 감마선 조사가 끝난 샘플을 분취하여 3번씩 분석하여 평균값을 사용하였다.

4. COD, BOD 측정

COD 측정은 HACH사 Digestion solution for COD 3-150 ppm range을 사용하여 측정하였으며 BOD 측정은 Standard method에 의한 5일 BOD를 측정하였다.

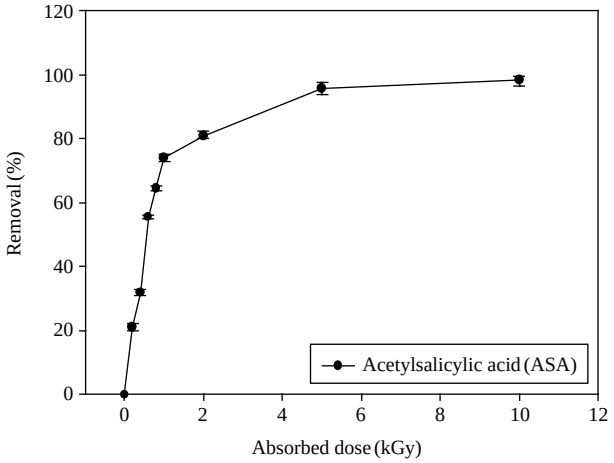

Fig. 1. Removal efficiency of ASA in an aqueous solution (=30 mg l^{-1}) by gamma irradiation.

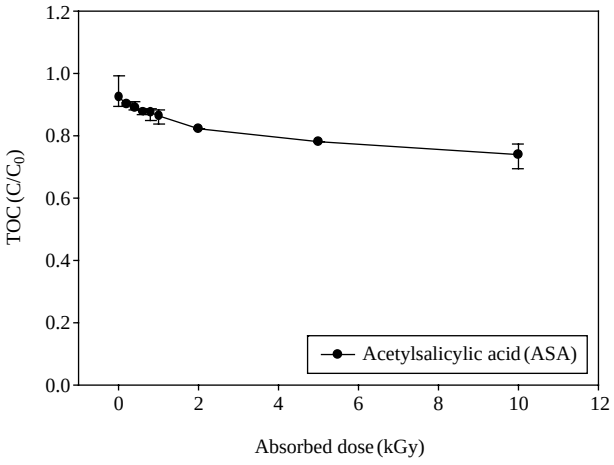

Fig. 2. TOC removal efficiency of ASA (=20 mg l^{-1}) by gamma irradiation.

결과 및 논의

1. 방사선 조사량에 따른 ASA 제거효율

Fig. 1은 Acetyldalicylic acid (ASA)의 흡수선량에 따른 제거효율이다. 초기 농도 30 ppm의 ASA를 각각 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 2, 5, 10 kGy의 조사량으로 조사한 결과 감마선량에 비례하여 ASA의 제거효율은 증가하였으며, 5 kGy 이후의 조사량에서는 100%에 가까운 ASA의 제거효율을 나타내었다. 감마선에 의한 ASA의 무기화 정도를 측정하기 위하여 TOC를 측정한 결과 역시 조사량이 증가할수록 TOC값도 줄어드는 경향을 나타냈으며, 조사량이 10 kGy일 때 10.25～12.04 mg l^{-1}의 TOC값을

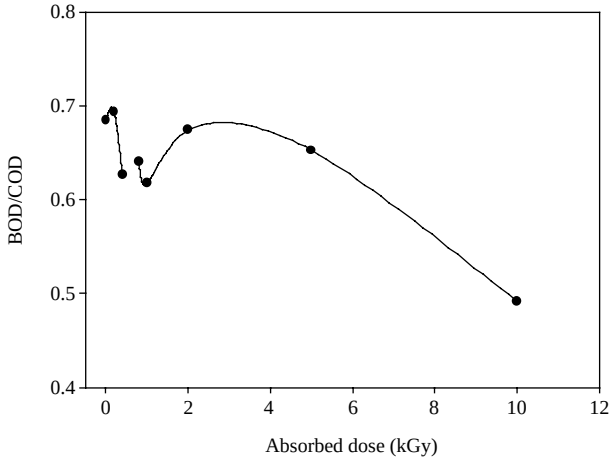

Fig. 3. BOD/COD efficiency of ASA (=20 mg l^{-1}) by gamma irradiation.

나타내었으며, 초기 TOC값과 비교하여 Fig. 2에서와 같이 약 10～20%의 저감률을 나타내었다. 따라서 ASA의 경우 방사선 조사에 의한 무기화 정도는 방사선 조사에 의존하여 충분한 조사선량률을 적용할 경우 무기화 정도도 높게 달성될 수 있을 것임을 알 수 있다.

2. 생물학적 분해도

Fig. 3은 감마선 조사량에 따른 ASA의 생분해도를 측정한 결과이다. 생분해도는 BOD/COD값을 측정한 것으로, 감마선을 조사하지 않은 경우에는 0.7이었으나 감마선 조사량이 10 kGy로 증가하였을 경우 0.5 줄어드는 경향을 나타냈다. 이것은 감마선 조사량이 증가하면서 생물학적 분해성 물질의 산화속도가 생물학적 난분해성 물질의 산화분해속도보다 빠른 것을 의미한다. 따라서 ASA의 경우 감마선을 이용하여 충분히 산화분해를 하고자 할 경우 감마선 조사 후 생물학적으로 산화분해할 필요가 있다면 생물학적 산화분해 이후 필요에 따라서는 물리화학적인 방법을 한 번 더 적용해야 하는 필요성이 있을 수 있다는 것을 암시한다.

3. 산화제 첨가에 따른 제거효율

ASA의 분해효율을 증가시킬 목적으로 감마선을 조사하면서 산화제로서 sodium persulfate, hydrogen peroxide, ferrous sulfate를 각각 첨가하고 분해효율을 비교하였다. Fig. 4는 감마선을 조사하지 않고 산화제만을 이용하여 ASA의 제거효율을 측정한 결과이다. 각각 10 mM의 농도를 갖는 sodium persulfate, hydrogen peroxide, ferrous sulfate 첨가에 대한 ASA의 분해효율은 각각 13.44%,

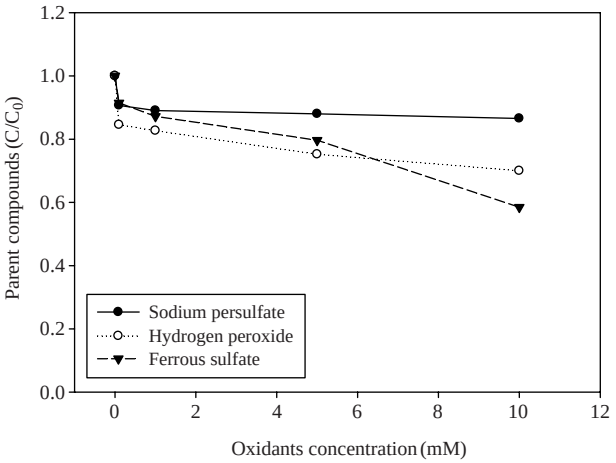

Fig. 4. Parent compounds removal efficiency of ASA (=20 mg l^{-1}) with different oxidants.

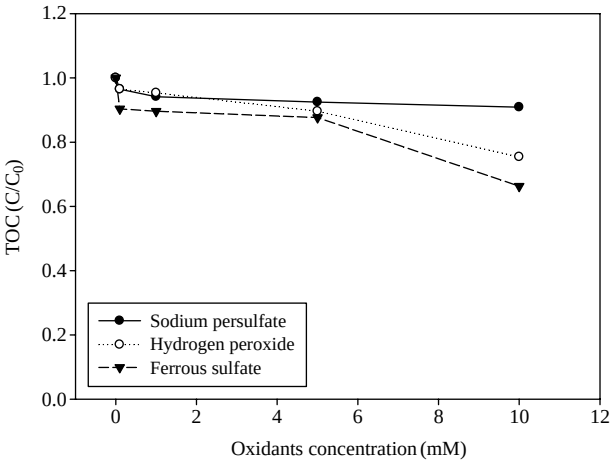

Fig. 5. TOC removal efficiency of ASA (=20 mg l^{-1}) with different oxidants.

17.31%, 41.52%로 나타났으며, Fig. 5에서 보는 바와 같이 TOC로 표현되는 ASA물질 대비 무기화 (C/C_0)율은 각각 0.14, 0.18, 0.42로서 나타났다. 이것은 ASA의 분해효율과 무기화율이 비슷한 것으로, ASA 원물질로부터 산화된 물질들의 대부분은 바로 무기화로 진행되어진다는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 산화제를 첨가한 후 감마선을 조사했을 경우에 대한 ASA의 분해효율을 보여준다. 산화제 없이 감마선만을 조사하였을 때보다 0.2 kGy의 감마선 조사량에서 21.08%의 ASA 제거효율을 나타났으나, sodium persulfate을 첨가한 후 조사를 했을 경우에는 38.32%로 증가하였다. 이후 감마선 조사량을 2 kGy로 증가시켰을 때 ASA 제거효율은 97%의 높은 효율을 얻는 것으로 나타났다. 이런 이유는 sodium persulfate의 경우 감마선 조사

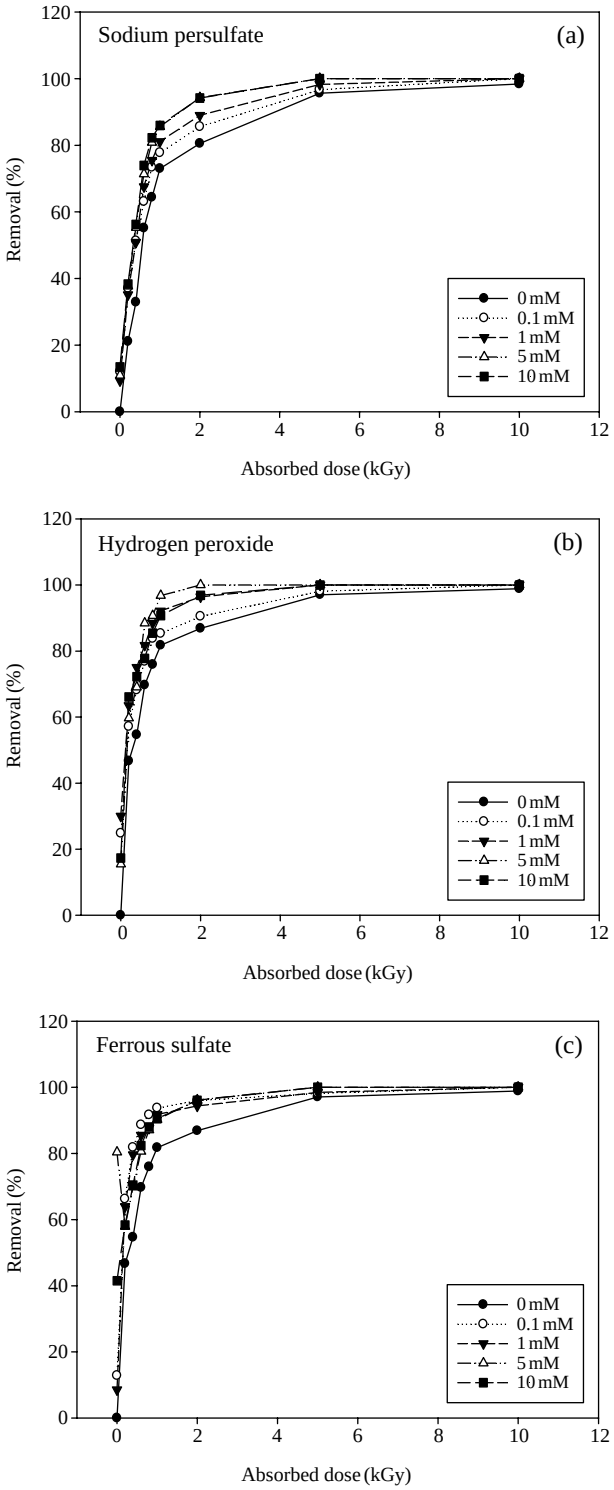

Fig. 6. (a), (b), (c) Removal efficiency of ASA (=20 mg l^{-1}) by gamma irradiation and different oxidants.

에 의해 $S_2O_8^{2-}+hv \rightarrow 2SO_4^{-}\cdot$ 라디컬을 형성하게 되고 (Justine *et al*. 2009), 이렇게 형성된 라디컬이 산화제 ($SO_4^{-}\cdot+S_2O_8^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-}\cdot+SO_4^{2-}$), 물분자 ($SO_4^{-}\cdot+H_2O \rightarrow$

$SO_4^{2-}+H^++HO\cdot$), 수산화 이온 ($SO_4^{-}\cdot+OH^- \rightarrow SO_4^{2-}+HO\cdot$)과 경쟁적으로 반응하게 되어 저해반응이 나타날 수 있지만 생성된 라디컬을 소비하는 반응으로 인하여 또 다른 라디컬이 형성되기 때문에 산화제와 감마선이 함께 상승작용을 일으키게 된다 (Herrmann *et al.* 2000)는 이론과 부합되기 때문인 것으로 생각된다.

Hydrogen peroxide를 첨가하여 감마선을 조사했을 경우에는 Fig. 6에서 보는 바와 같이 ASA 물질 제거율은 sodium persulfate의 경우와 비슷한 경향을 보이면서 분해율에 있어서 저해작용을 받지는 않았다. 하지만 Fig. 7에서 볼 수 있듯이 TOC저감율에 있어서 hydrogen peroxide 단독으로 사용하였을 때보다 낮은 값을 나타내어 무기화율이 낮은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 감마선에 의해 형성된 OH 라디컬과 산화제에 의해 형성된 부산물, 또는 반응이 일어나지 않은 산화제 등과의 이차반응에 의하기 때문이라는 이전의 연구결과 (Barb *et al.* 1951)와 일치하는 것에 기인되는 것으로 생각된다. 한편, 또 다른 이유로는 Hydrogen peroxide가 전자와 반응하여 유기성 오염물질을 무기화시킬 수 있는 OH 라디컬을 형성시키고, hydrogen peroxide가 감마선 및 300 nm 이하의 자외선을 흡수하게 되면 식 ($H_2O_2+hv \rightarrow 2OH\cdot$)과 같이 OH 라디컬로 전환되고, 이때 hydrogen peroxide의 농도가 높게 되면 형성된 라디컬이 hydrogen peroxide와 반응하게 되는 빈도수가 증가하여 OH 라디컬과 재결합이 일어나게 되어 최적의 제거효율을 나타내지 못하게 되기 때문이다. 이러한 결과는 Fig. 7의 Hydrogen peroxide에 대한 TOC분해 결과에서 알 수 있듯이 10 mM Hydrogen peroxide만을 이용하여 ASA를 분해하였을 경우 40.84%의 TOC제거효율을 나타냈으나, 감마선을 병행하여 조사했을 경우 오히려 7.54%로 감소되어, 저해작용을 받고 있음을 확인할 수 있다.

또한 ferrous sulfate의 경우 감마선 조사에 의해 형성된 OH 라디컬 ($H_2O+hv \rightarrow H^++OH\cdot$)과 $Fe(OH)^{2+}$의 감마선에 의한 분해반응에 의해서 생성되는 OH 라디컬 ($Fe(OH)^{2+}+hv \rightarrow Fe^{2+}+OH\cdot$)에 대하여 상호 스캐빈져 (scavenger)로서 작용하여 ($Fe^{2+}+OH\cdot \rightarrow Fe^{3+}+OH^-$) 분해반응을 저해시킨다 (Barb *et al.* 1951; 조일형 등 2000)는 이유로 Fig. 7에서 보는 바와 같이 10 mM ferrous sulfate첨가했을 경우 49.28%의 무기화 효율을 나타냈으나, 감마선을 병용하여 조사했을 때에는 16.80%로 감소되어 ferrous sulfate 역시 ASA 분해반응에서 저해반응을 일으키는 것을 알 수 있었다. 따라서 각 산화제별 TOC 저감 결과는 Fig. 7에서 알 수 있듯이 sodium persulfate의 경우 감마선 단독으로 분해반응을 확인하였을 때보다 산화제를 첨가하였을 때 더 높은 TOC저감률을 나타냈으나, hydrogen peroxide, ferrous sulfate의 경우 감마선 조사량이 높아질수록 TOC저감률이 낮은 것으로 확인되었다.

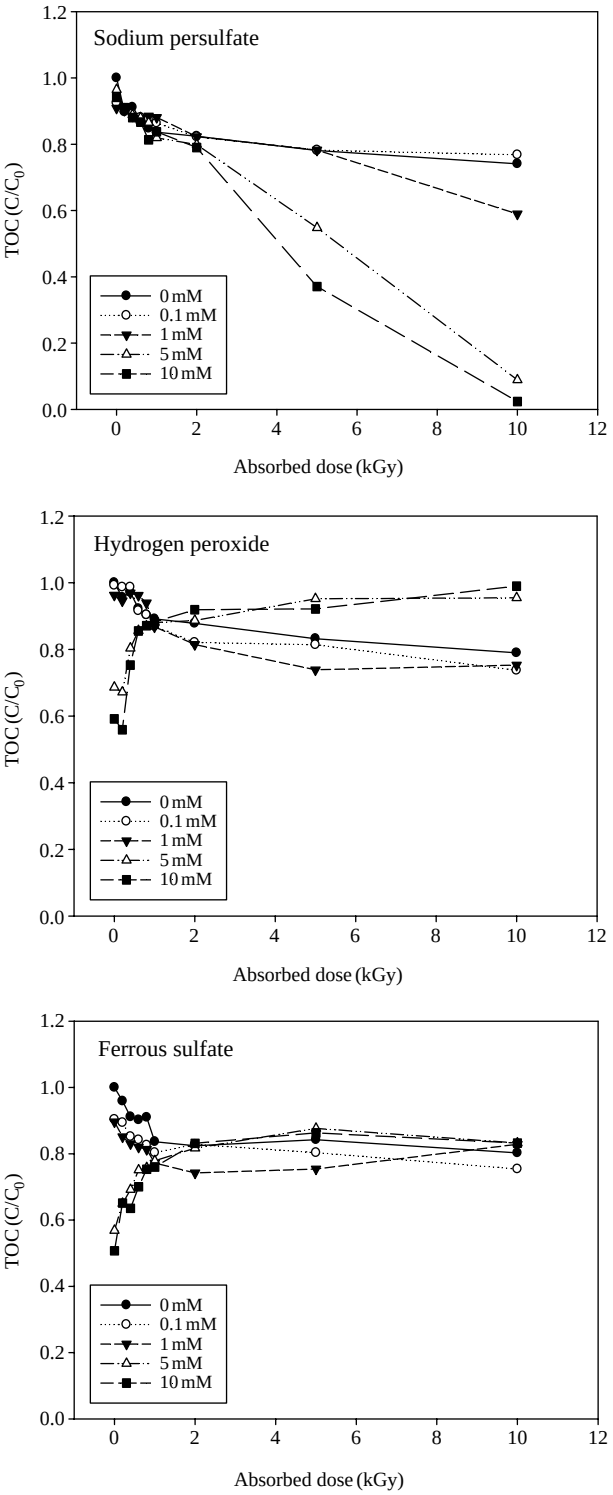

Fig. 7. TOC removal efficiencies by gamma irradiation and different oxidants.

결 론

감마선 조사에 의한 ASA의 원물질 제거효율과 무기화에 대한 효능을 확인하고 동시에 산화제 첨가에 대한 ASA물질의 분해 및 무기화 특성을 파악하고자, 감마선과 sodium persulfate, hydrogen peroxide, ferrous sulfate를 연계한 실험을 실시하였다. 실험결과 감마선만을 조사하였을 경우에는 ASA 원물질의 제거효율은 뛰어났으나, 무기화에는 고 선량의 감마선조사가 요구되었다. 산화제만을 이용하였을 때에는 ASA 원물질 제거효율은 감마선보다 낮았으나, 무기화에는 감마선만을 조사했을 때와 비교하여 높은 효율을 나타냈다. 산화제를 첨가한 후 감마선을 조사했을 경우에는 산화제의 종류가 sodium persulfate일 때 99% 이상의 ASA 원물질 제거효율과 최대 90%의 무기화가 진행되었다. 반면 hydrogen peroxide나 ferrous sulfate를 첨가제로 사용하고 감마선을 동시에 조사하는 경우에는 ASA 원물질의 분해효율은 높지만 무기화율이 낮은 것이 확인되었다. 따라서, 감마선을 이용하여 Acetyldalicylic acid (ASA)를 분해하고자 할 경우에는 감마선과 sodium persulfate 병행하여 조사하는 것이 보다 높은 분해효율을 얻을 수 있을 것으로 생각한다.

사 사

본 연구는 과학기술부에서 시행하는 원자력중장기 연구개발사업의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

강준원, 이경혁, 이면주. 1997. 방사선, 자외선 및 초음파 조사 방법을 이용한 폐수처리. 대한환경공학회지. **19**:111-120.

식품의약품안전청. 2007. “2007년 식품의약품통계연보 제9호”, 148.

조일형, 고영림, 이소진, 이홍근, 조경덕. 2000. Fenton 및 Photo-Fenton 산화공정을 이용한 염색폐수의 처리에 관한 연구. 한국환경위생학회지. **26**(4):29-37.

Barb WG, Baxendale JH, George P and Hargrave KR. 1951. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide, Part I-The ferrous ion reaction. *Trans. Farad. Soc.* **47**:462-500.

Clara M, Strenn B, Gans O, Martinez E, Kreuzinger N and Kroiss H. 2005. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research* **39**(19): 4797-4807.

Getoff N. 1996. Radiation-induced degradation of water pollutant-State of the art. *Radiat. Phys. Chem.* **47**:581-593.

Gomez MJ, Martinez Bueno MJ, Lacorte S, Fernandez-Alba AR and Aguera A. 2007. Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. *Chemosphere* **66**(6):993-1002.

Herrmann H, Ervens B, Jacobi HW, Wolke R, Nowacki P and Zellner R. 2000. CAPRAM 2.3: a chemical aqueous phase radical mechanism for tropospheric chemistry. *J. Atmos. Chem.* **36**:231-284.

Jones OAH, Voulvoulis N and Laster JN. 2007. The occurrence and removal of selected pharmaceutical compounds in a sewage treatment works utilising activated sludge treatment. *Environmental Pollution* **145**(3):738-744.

Joss A, Keller E, Alder AC, Gobel A, McArdell CS, Ternes T and Siegrist H. 2005. Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Research* **39**(14):3139-3152.

Justine C, Nathalie K and Vel L. 2009. Degradation of acetic acid with sulfate radical generatedby persulfate ions photolysis. *Chemosphere* **77**:194-200.

Nakada N, Shinohara H, Murata A, Kiri K, Managaki S, Sato N and Takada H. 2007. Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. *Water Research* **41**(19):4373-4382.

Vanderford BJ, Pearson RA, Rexing DJ and Snyder SA. 2003. Analysis of endocrine disruptors, pharmaceuticals, and personal care products in water using liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Analytical Chemistry* **75**(22): 6265-6274.

Manuscript Received: August 26, 2011
Revised: August 31, 2011
Revision Accepted: September 9, 2011