

## 혼합물분석을 통해 최적화된 TiO<sub>2</sub>/HAP/Ge 촉매를 이용한 Lincomycin 제거특성 연구

### A Study on Characteristics of Lincomycin Degradation by Optimized TiO<sub>2</sub>/HAP/Ge Composite using Mixture Analysis

김 동 우<sup>1)</sup> · 장 순 응<sup>†</sup>

Dongwoo Kim · Soonwoong Chang

Received: October 17<sup>th</sup>, 2013; Revised: November 13<sup>th</sup>, 2013; Accepted: November 30<sup>th</sup>, 2013

**ABSTRACT :** In this study, it was found that determined the photocatalytic degradation of antibiotics (lincomycin, LM) with various catalyst composite of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>), hydroxyapatite (HAP) and germanium (Ge) under UV-A irradiation. At first, various type of complex catalysts were investigated to compare the enhanced photocatalytic potential. It was observed that in order to obtain the removal efficiencies were TiO<sub>2</sub>/HAP/Ge > TiO<sub>2</sub>/Ge > TiO<sub>2</sub>/HAP. The composition of TiO<sub>2</sub>/HAP/Ge using a statistical approach based on mixture analysis design, one of response surface method was investigated. The independent variables of TiO<sub>2</sub> (X<sub>1</sub>), HAP (X<sub>2</sub>) and Ge (X<sub>3</sub>) which consisted of 6 condition in each variables was set up to determine the effects on LM (Y<sub>1</sub>) and TOC (Y<sub>2</sub>) degradation. Regression analysis on analysis of variance (ANOVA) showed significant p-value (p < 0.05) and high coefficients for determination value (R<sup>2</sup> of Y<sub>1</sub>=99.28% and R<sup>2</sup> of Y<sub>2</sub>=98.91%). Contour plot and response curve showed that the effects of TiO<sub>2</sub>/HAP/Ge composition for LM degradation under UV-A irradiation. And the estimated optimal composition for TOC removal (Y<sub>2</sub>) were X<sub>1</sub>=0.6913, X<sub>2</sub>=0.2313 and X<sub>3</sub>=0.0756 by coded value. By comparison with actual applications, the experimental results were found to be in good agreement with the model's predictions, with mean results for LM and TOC removal of 99.2% and 49.3%, respectively.

**Keywords :** Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>), Hydroxyapatite (HAP), Germanium (Ge), Lincomycin (LM), Mixture analysis

**요 지 :** 본 연구에서는 UV-A 조사를 통해 titanium dioxide(TiO<sub>2</sub>), hydroxyapatite(HAP)와 germanium(Ge)의 다양한 복합촉매를 통한 항생제(lincomycin, LM)의 광촉매 제거를 조사하였다. 우선, 다양한 복합촉매의 향상된 광촉매능을 비교하였고, 도출된 제거효율은 TiO<sub>2</sub>/HAP/Ge > TiO<sub>2</sub>/Ge > TiO<sub>2</sub>/HAP 순으로 관찰되었다. TiO<sub>2</sub>/HAP/Ge의 조성은 반응표면법의 하나인 혼합물분석(mixture analysis)에 기초하여 통계적 방안이 수행되었다. 각 인자별 6개의 조건을 포함하도록 설정한 독립변수 TiO<sub>2</sub>(X<sub>1</sub>), HAP(X<sub>2</sub>)와 Ge(X<sub>3</sub>)의 LM(Y<sub>1</sub>)과 TOC(Y<sub>2</sub>) 제거에 대한 영향을 살펴보았다. 분산분석(ANOVA)의 회귀분석항은 유의한 p값(p<0.05)과 높은 결정계수 값(R<sup>2</sup> of Y<sub>1</sub>=99.28% and R<sup>2</sup> of Y<sub>2</sub>=98.91%)을 나타냈다. 등고선도와 반응곡선을 통해 UV-A 조사조건에서 TiO<sub>2</sub>/HAP/Ge 조성에 따른 LM의 제거를 나타냈다. TOC(Y<sub>2</sub>) 제거를 기준으로 도출된 최적조성비는 코드화 값으로 X<sub>1</sub>=0.6913, X<sub>2</sub>=0.2313과 X<sub>3</sub>=0.0756으로 나타났다. 실제 적용에 따른 비교 실험 결과는 LM과 TOC의 평균제거율이 각각 99.2%와 49.3%로 나타나 모델의 예측과 잘 부합하였다.

**주요어 :** 이산화티탄, 하이드록시아파타이트, 게르마늄, 항생제, 혼합물 분석

## 1. 서 론

Lincomycin(LM, C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S)은 thionyl chloride의 구조적 변형 물질로서 lincosamide계 항생제로 알려져 있다(Chen et al., 2010). LM은 일반적으로 기관지염의 치료를 위하여 인간 또는 동물을 대상으로 널리 사용되었으며, 지표수 및 하·폐수처리장 방류수뿐만 아니라 지하수에서도 검출되는 것으로 보고되었다(Joss et al., 2006; Nasuhoglu et al., 2011; Chun & Chang, 2011a). 처리적 측면에서 LM의 난분해성

때문에 하수처리 방류수에서 지속적으로 검출되는 것으로 보고되었으며(Bautitz & Nogueira, 2010; Zuccato et al., 2005), 미량으로도 인체 및 생태계에 영향을 유발할 수 있어 처리 방안에 대한 연구가 필요한 실정이다(Kümmerer et al., 2004).

일반적으로 항생제에 대한 능동적인 처리방안으로는 고도산화법(Advanced Oxidation Processes; AOPs)이 고려되고 있으며, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub>와 Fentone 산화 등을 통한 제거 공정에 대한 연구가 보고되었다(Halling-Sørensen et al., 1998). 자외선(Ultra Violet, UV)과 광촉매인 Titanium dioxide(TiO<sub>2</sub>)

1) Kyonggi University Department of Environmental Energy Systems Engineering

† Kyonggi University Department of Environmental Energy Systems Engineering (Corresponding Author : swchang@kgu.ac.kr)

의 적용은 항생제의 제거에 효율적으로 보고되었지만, 광원에 대한 의존도가 높아 촉매의 개질을 통한 제거능의 향상 방안이 요구되고 있다. 이에 TiO<sub>2</sub>의 광촉매산화능을 향상시키기 위한 필요성이 증대되고 있으며, Hydroxy apatite(HAP)와 Germanium(Ge) 등의 친환경적 biomaterial의 적용을 통한 광촉매 활성의 증가가 있는 것으로 보고되었다(Tsukada et al., 2011; Ma et al., 2010; Wang et al., 2010; Ouyang et al., 2009).

이에 본 연구에서는 토양 및 수계 전반에 걸쳐 영향을 주는 LM의 처리에 있어 HAP와 Ge를 통해 개질된 TiO<sub>2</sub>를 적용하였다. 또한, 촉매의 제조에 있어 중요한 인자인 합성비를 통계적 분석을 통해 도출하였으며, 최적화된 TiO<sub>2</sub>/HAP/Ge 촉매와 UV-A 조사를 통해 LM 제거효율을 향상시키고자 하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1 시약 및 기기

본 연구에서 사용된 LM은 분석등급(>99.0%)을 만족하는 것으로 Sigma Aldrich(Canada)사에서 구입하여 사용하였다. 광원 조사를 위한 반응기는 스테인레스 재질의 타원형 반응부(Height : 300 mm, Diameter : 100 mm)에 UV lamp (Philips TL 6W/05)와 중앙부에 석영재질의 비커(Height : 280 mm, Diameter : 10 mm)를 설치하였다. 촉매 및 biomaterial은 Degussa P25 TiO<sub>2</sub>, HAP(Sigma-Aldrich, Canada)와 Ge (Sigma-Aldrich, Canada)가 사용되었다.

Table 1. Analytical condition of GC/MS

Equipment	Agilent 1100 High Performance Liquid Chromatograph-Mass Spectrometer		
LC condition	Column temperature	25°C	
	Folw rate	0.32 mL/min	
	Mobile phase	A-99.9% D.I. water + formic acid	
		B-99.9% ACN + 0.1% formic acid	
		C-100% ACN	
	Gradient	0 min-A:96% + B:4%	
29 min-A:70% + B:30%			
30 min-A:96% + B:4%			
MS condition	Mode	API-ESI	
	Drying gas	Nitrogen gas	
	Drying gas flow	10.0 L/min	
	Gas temperature	350°C	
	Nebulizer pressure	25 psig	
	Capillary voltage	3500 V	

### 2.2 LM 및 TOC 분석방법

LM의 분석은 HPLC/MS(Agilent 1100 series equipped with XTerra MS C-18 column ; 2.5 μm, 2.1×50 mm)를 사용하였으며, 분석모드는 selected ion monitoring(SIM mode)을 적용하였다. HPLC/MS 분석조건은 Table 1에 나타내었다. UV/TiO<sub>2</sub>/HAP/Ge 공정을 통한 LM의 무기화 정도는 TOC-5000 AFMF(Shimadzu, Japan)를 이용하여 해당 분석시료의 유기물 전량을 CO<sub>2</sub>로 산화시킨 후에 적외선 흡수법을 통해 정량분석하였다.

### 2.3 TiO<sub>2</sub>/HAP/Ge 촉매 제조

기본적인 TiO<sub>2</sub>/HAP/Ge 촉매의 제조는 TiO<sub>2</sub> 10 mM, HAP 1 mM과 Ge 1 mM에 2-propanol 10 mL를 증류수 200 mL에 주입한 후, 질산(HNO<sub>3</sub>)을 이용하여 pH를 1.5로 고정하였다. Sol 형태로 된 TiO<sub>2</sub>/HAP/Ge 용액을 rotary evaporator(EYELA)를 이용하여 농축 및 분말 형태로 제조하였으며, 볼밀 과정 후에 300°C에서 2시간 소성하였다. 최적 조성비는 반응표면법의 하나인 혼합물 분석(Mixture analysis)을 이용하여 도출되었으며, 도출된 TiO<sub>2</sub>, HAP 및 Ge의 첨가비를 적용하고 동일한 과정을 통해 제조되었다.

### 2.4 혼합물 분석(Mixture analysis) 적용

혼합물 분석(Mixture analysis)은 공정 구성인자 또는 화합물의 구성에 따른 최적화를 위해 독립변수와 반응변수의 영향을 통계적으로 해석하는 방법이다. 도출되는 회귀모델(Eq. (1))은 인자별 유의성을 고려하여 결과(종속변수)에 대한 영향을 비교할 수 있으며, 반응의 최대(소)화 조건의 도출이 가능하다(Chun & Chang, 2011b).

$$Y = a_0 + \sum_i^n a_i x_i + \sum_i^n a_{ii} x_i^2 + \sum_{j>ii=1}^n \sum_j^n a_{ij} x_i x_j \quad (1)$$

Table 2. Experimental condition of mixture analysis design

Run order	Coded factor		
	X <sub>1</sub> (TiO <sub>2</sub> )	X <sub>2</sub> (HAP)	X <sub>3</sub> (Ge)
1	0.167	0.167	0.667
2	0.500	0.500	0.000
3	0.667	0.167	0.167
4	0.000	0.000	1.000
5	0.000	1.000	0.000
6	0.167	0.667	0.167
7	0.500	0.000	0.500
8	0.333	0.333	0.333
9	1.000	0.000	0.000
10	0.000	0.500	0.500

본 연구에서는 경험적 실험결과와 통계적 해석을 위해 Minitab 14.2 software(Minitab Inc., USA)를 사용하였다. 인자별 실험설계는 Table 2에 나타내었으며, 독립변수로 적용된 인자는 각각 TiO<sub>2</sub>, HAP 및 Ge의 조성비이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 흡착 및 광촉매산화 효율 비교

촉매별 조성조건에 따른 흡착능과 광촉매산화능을 비교하기 위해 LM 초기농도 10 ppm에 대하여 실험을 수행하였다. 조성조건별 촉매를 각각 0.1 g/L를 주입하였으며, 초기 60분 동안 암실조건에서 흡착에 따른 농도저감을 관찰하였다. 이후에 240분 동안 UV-A(365 nm)를 조사하여 LM의 제거에 대한 광촉매산화능을 살펴보고, 이에 따른 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

TiO<sub>2</sub>, HAP와 Ge는 약 30분에 흡착평형에 도달하는 것으로 나타났으며, TiO<sub>2</sub>를 제외한 HAP와 Ge는 광원조사에 따른 산화능은 관찰되지 않았다. TiO<sub>2</sub>는 광원 조사와 함께 120분 동안 빠른 속도로 LM을 제거하였으며, 240분 경과 후에 점차 제거속도가 느려지는 것으로 관찰되었다. 이에 비해 복합촉매인 TiO<sub>2</sub>/HAP, TiO<sub>2</sub>/Ge와 TiO<sub>2</sub>/HAP/Ge는 모두 광촉매산화능을 갖는 것으로 관찰되었다. 세 종류의 복합촉매가 모두 대표적인 상용화 광촉매인 Degussa P25 TiO<sub>2</sub>에 비해 높은 제거율을 갖는 것으로 나타났으며, 이는 HAP, Ge와 TiO<sub>2</sub>의 조성에 따라서 흡착능 및 광촉매 산화능이 향상되었다.

TiO<sub>2</sub>/HAP/Ge는 가장 높은 광촉매능을 갖는 것으로 관찰되었으며, 흡착효율도 단일 TiO<sub>2</sub>를 적용한 경우보다 증가하

였다. 복합촉매별 흡착효율은 단일 HAP를 적용하는 경우보다 낮았지만, 광원조사에 따른 OH radical 생성, LM과의 접촉을 향상 및 Ge에 의한 흡광파장의 확대에 의한 시너지 효과가 나타났다. 이는 Tsukada et al.(2011)과 Ma et al.(2010)의 연구에 따르면 HAP의 첨가를 통해 TiO<sub>2</sub>의 흡착능 및 광촉매능이 향상되는 것으로 보고되었다. 또한, Ouyang et al.(2009)은 게르마늄(Ge)을 통해 광촉매의 흡광파장이 660 nm까지 확장되는 것으로 보고하여 복합촉매를 통한 LM의 제거효율 향상이 적절한 것으로 나타났다.

#### 3.2 혼합물 분석(Mixture analysis)

혼합물 분석을 통한 실험설계에 따른 TiO<sub>2</sub>/HAP/Ge 복합촉매의 조성비별 UV-A 조사를 통한 LM의 제거효율을 살펴보았다. Wang et al.(2010)과 Pushpakanth et al.(2008)에 따르면 광촉매 개질에 있어 biomaterial의 첨가를 통해 향상되는 것이 관찰되었지만, 일정 비율 이상의 HAP가 적용되는 경우에는 오히려 광촉매 효율이 떨어지는 것으로 보고되었다. 기본적으로 OH 라디칼 생성을 위한 TiO<sub>2</sub>의 비율에 크게 의존하기 때문이며, 이에 TiO<sub>2</sub>와 HAP, Ge의 조성에서 TiO<sub>2</sub>가 상대적으로 큰 비율로 적용되었다.

실험계획에 적용된 인자별 코드화 값은 중점조건(Coded value of center point=0.33333)을 기준으로 각각 TiO<sub>2</sub>(X<sub>1</sub>) 10mM, HAP(X<sub>2</sub>) 1 mM, Ge 1 mM로 선정하였다. 각 인자별 코드화는 Eq. (2)를 통해 산출되었다.

$$X_i = (x_i - x_0) / \Delta x \quad (2)$$

이때, 반응변수는 LM(Y<sub>1</sub>)과 TOC(Y<sub>2</sub>)의 제거율로 하여 각 인자 조건별 적용결과를 Table 3에 나타내었다. 회귀분석과 분산분석을 통해 인자별 LM과 TOC 제거효율에 대한

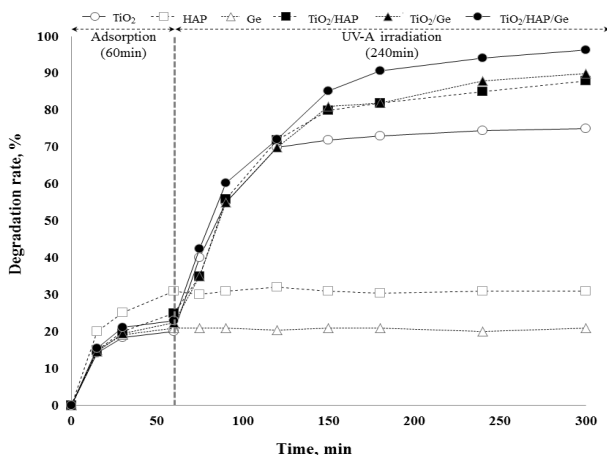


Fig. 1. Adsorption and photocatalytic degradation of LM by various catalysts such as TiO<sub>2</sub>, HAP, Ge, TiO<sub>2</sub>/HAP, TiO<sub>2</sub>/Ge and TiO<sub>2</sub>/HAP/Ge composite

Table 3. Results of mixture analysis application for LM(Y<sub>1</sub>) and TOC(Y<sub>2</sub>) removal

Runs	Coded variables			Response variables	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>
1	0.16667	0.16667	0.66667	55.6	12.4
2	0.5	0.5	0	97.0	47.5
3	0.66667	0.16667	0.16667	100	49.5
4	0	0	1	26.8	5.2
5	0	1	0	31.2	10.0
6	0.16667	0.66667	0.16667	75.5	25.4
7	0.5	0	0.5	97.1	47.8
8	0.33333	0.33333	0.33333	95.2	44.0
9	1	0	0	90.0	39.2
10	0	0.5	0.5	25.6	4.8

영향을 분석하였다. 회귀분석 및 분산분석 결과는 Table 4와 Table 5에 나타내었다. 회귀분석항의 선형항의 경우는 혼합물분석의 특성상 인자별 영향이 직접적으로 나타나 유의성에 대한 검증단계가 필요치 않아 t-value와 p-value가 산출되지 않기 때문에 제외하였다.

분산분석 결과, 회귀분석항의 유의성이 나타났으며(P-value < 0.05), LM(Y<sub>1</sub>)과 TOC(Y<sub>2</sub>) 저감에 대해 모두 선형항의 영향이 높은 것으로 나타났다(F-value 기준). 이는 복합촉매의 광촉매산화능이 TiO<sub>2</sub>의 조성비에 영향을 받는 근거이며, Table 5의 회귀분석에서 나타난 HAP(X<sub>2</sub>)와 Ge(X<sub>3</sub>)의 첨가에 따른 상호영향(X<sub>2</sub>X<sub>3</sub>)이 LM(Y<sub>1</sub>)과 TOC(Y<sub>2</sub>) 저감에 부정적으로 나타난 것으로 확인되었다(t-value < 0). 이에 비해

Table 4. ANOVA (Analysis of variance) results of LM and TOC

Response variables	Term	DF	F-value	P-value
Y <sub>1</sub>	Regression	6	21.17	0.015
	Linear	2	18.44	0.021
	Square	3	8.19	0.059
Y <sub>2</sub>	Regression	6	10.23	0.042
	Linear	2	8.35	0.059
	square	3	4.92	0.112

Table 5. Regression analysis of the predicted model for LM degradation

Response variables	Term	Coef.	T-value	P-value	R <sup>2</sup> (%)
Y <sub>1</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	147.74	3.65	0.035	97.69
	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	146.87	3.63	0.036	
	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	-11.20	-0.28	0.800	
	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	327.18	1.23	0.307	
Y <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	93.30	2.70	0.074	95.34
	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	97.83	2.83	0.066	
	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	-15.79	-0.46	0.679	
	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	38.12	0.17	0.878	

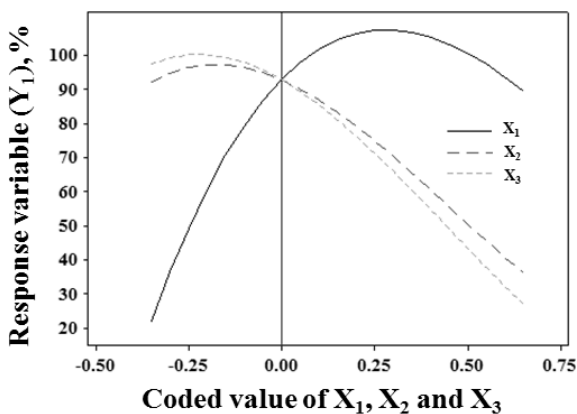


Fig. 2. Cox response plot of composite applied on LM(Y<sub>1</sub>) degradation

TiO<sub>2</sub>/HAP(X<sub>1</sub>X<sub>2</sub>), TiO<sub>2</sub>/Ge(X<sub>1</sub>X<sub>3</sub>)와 TiO<sub>2</sub>/HAP/Ge(X<sub>1</sub>X<sub>2</sub>X<sub>3</sub>)는 모두 LM(Y<sub>1</sub>)과 TOC(Y<sub>2</sub>)의 저감효율을 향상시키는 것으로 나타나(t-value > 0) Fig. 1의 결과와 부합하였다.

각 인자별 영향을 시각화하여 표현하기 위해 LM 제거효율의 변화에 대한 반응곡선도를 Fig. 2에 나타내었다. 회귀분석 결과와 동일하게 TiO<sub>2</sub>에 대한 의존도가 높게 나타났다. HAP와 Ge의 첨가에 따른 영향은 유사하게 나타났지만, 중점(center point=0) 이하 기준에서는 Ge에 의한 제거효율 증가가 비교적 높은 것으로 관찰되었다.

### 3.3 TiO<sub>2</sub>/HAP/Ge 최적조성비 도출

회귀분석과 분산분석 결과를 바탕으로 최적조성비를 도출하였다. 최적 조성비 구간을 도출하기 위한 등고선도(contour plot)를 Fig. 3에 나타내었다.

LM(Y<sub>1</sub>)과 TOC(Y<sub>2</sub>)에 대한 조성비별 영향이 유사하게 관찰되었다. TiO<sub>2</sub>(X<sub>1</sub>)의 영향이 주도적으로 나타나 전반적인 등고선도가 X<sub>1</sub>방향으로 올라가는 것으로 나타났다. 최대 반응구간의 위치는 유사하게 나타났지만, TOC(Y<sub>2</sub>)의 약 50% 이상의 제거효율을 만족시키기 위해서는 HAP와 Ge의 조성비 구간이 LM(Y<sub>1</sub>) 최대구간을 만족시키는 조건에 비해 적

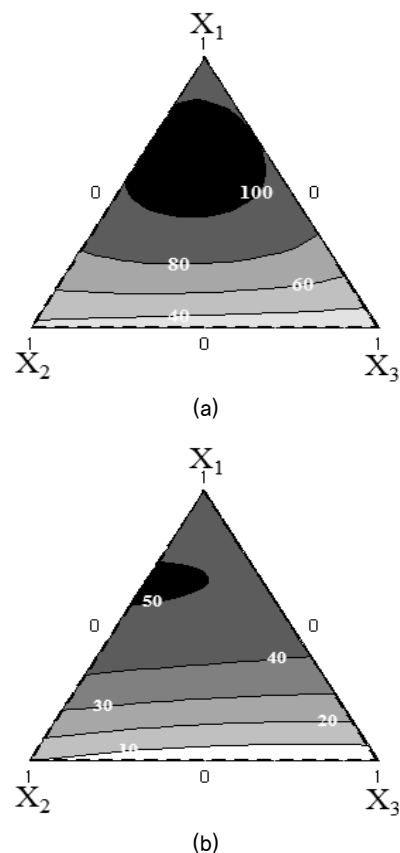


Fig. 3. Contour plot of TiO<sub>2</sub>/HAP/Ge (X<sub>1</sub>/X<sub>2</sub>/X<sub>3</sub>) composite for LM (a) and TOC (b) degradation

은 것으로 관찰되었다.

몇몇 연구에 따르면 광촉매산화를 통한 항생제의 제거과정에서 발생하는 부산물의 독성이 더 높게 발현되는 경우가 보고되었다(Homem & Santos, 2011; Wang et al., 2010; González et al., 2007). 따라서 UV-A/TiO<sub>2</sub>/HAP/Ge system을 통한 LM(Y<sub>1</sub>)의 저감 조건의 도출은 용이하지만, 부산물에 의한 영향을 고려하기 위해 무기화를 기준의 접근이 필요하다. 이에 TOC(Y<sub>2</sub>)를 기준으로 Minitab의 최적화 도구를 통해 TiO<sub>2</sub>/HAP/Ge의 최적조성비를 산출하였다. 도출된 최적조성비는 코드화 단위로 TiO<sub>2</sub>:HAP:Ge = 0.6931:0.2313:0.0756으로 나타났으며, 실제 단위로는 TiO<sub>2</sub> 20.80 mM, HAP 0.69 mM과 Ge 0.23 mM로 산출되었다(Table 6). Table 5의 회귀계수를 고려하면 도출된 최적조성비를 통한 LM과 TOC의 제거효율은 각각 100%와 50.34%로 예측되었다.

### 3.4 최적조성비 적용 결과

도출된 최적조성비를 적용한 TiO<sub>2</sub>/HAP/Ge를 이용하여 UV-A 조사조건에서의 LM과 TOC 제거실험을 수행하였다. 최적화 도구를 통해 도출된 예측결과는 LM은 100%, TOC는 50.34% 저감되는 것으로 나타났으며, 실제 적용된 실험 결과는 LM은 99.2%, TOC는 49.3% 저감된 것으로 나타났다. 최적화 도구의 결과와 부합하는 결과로서 회귀분석의 예측모델의 활용성이 높은 것으로 판단된다. LM의 경우

Table 6. Optimized conditions for diazinon and TOC degradation in  $\gamma$ -radiation process

Term	Independent variables			Estimated efficiency (%)	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>
Coded value	0.6931	0.2313	0.0756	100	50.34
Actual value	20.80	0.69	0.23		

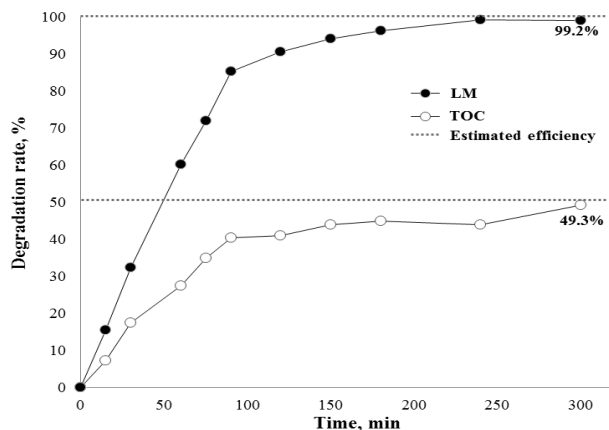


Fig. 4. Application of optimized TiO<sub>2</sub>/HAP/Ge composition for LM and TOC removal under UV-A ((365 nm) irradiation

는 UV-A 조사와 함께 90분까지 매우 빠르게 저감되며, 240분 이후에 약 100%에 가깝게 제거되는 것으로 나타났다. 그에 비해 TOC는 90분까지 빠르게 저감되나 그 이후로는 제거율의 증감이 반복되는 것으로 관찰되었다. 이는 LM 저감에 따른 부산물 생성과 라디칼종과의 제거반응에 의해 증감이 반복되는 것으로 판단된다. 향후 항생제의 제거에 따른 독성영향 및 부산물 분석에 대한 연구가 병행된다면 실질적인 환경상의 영향을 최소화하는 공정 개발의 연구가 가능할 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

본 연구는 TiO<sub>2</sub>/HAP/Ge 복합촉매를 이용한 LM의 분해와 그에 따른 TOC 제거효율을 최적화하기 위해 혼합물 분석을 통한 최적 조성비를 도출하였다. 그에 따른 결과는 다음과 같다.

- (1) HAP와 Ge를 첨가한 복합촉매의 제거효율이 상용화 광촉매인 Degussa P25 TiO<sub>2</sub>에 비해 향상된 것으로 관찰되었다. 복합촉매별 LM에 대한 제거효율은 TiO<sub>2</sub>/HAP/Ge > TiO<sub>2</sub>/Ge > TiO<sub>2</sub>/HAP의 순으로 나타났다.
- (2) 혼합물분석을 통해 도출된 촉매 조성별 영향은 TiO<sub>2</sub>의 조성비에 따라 크게 영향을 받고 HAP와 Ge의 첨가에 따른 제거효율의 향상이 관찰되었다. 또한, 등고선도를 통해 LM과 TOC 제거에 대한 적정 TiO<sub>2</sub>/HAP/Ge 조성비 구간을 도출하였다.
- (3) 최적화 도구를 이용하여 공정 최적화를 실시하였으며, 도출된 최적조건은 TiO<sub>2</sub>:20.80 mM, HAP:0.69 mM과 Ge :0.23 mM로 나타났다. 최적조건을 적용한 경우, LM의 제거효율은 99.2%로 TOC의 저감율은 49.3%로 관찰되었다.

본 연구는 현장규모의 실험을 위한 기초단계 연구로서 항생제의 하나인 LM의 제거에 있어 능동적인 처리방안으로 고려되는 광촉매산화능을 향상시키고자 하였다. 하지만 수계에 대한 제거공정상에서 발생하는 부산물을 고려한 추가실험이 필요할 것으로 판단되며, 이를 위해 수용체 중심의 독성평가 연계가 필요할 것으로 판단된다.

## 감사의 글

본 연구는 2013학년도 경기대학교 연구원장학생 장학금 지원에 의하여 수행되었습니다.

## References

1. Bautitz, I. R. and Nogueira, R. F. P. (2010), Photodegradation of lincomycin and diazepam in sewage treatment plant effluent by photo-Fenton process, *Catalysis Today*, Vol. 151, No. 1-2, pp. 94-99.
2. Chen, W., Ding, Y., Johnston, C. T., Teppen, B. J., Boyd, S. A. and LI, H. (2010), Reaction of lincosamide antibiotics with manganese oxide in aqueous solution, *Environmental Science and Technology*. Vol. 44, No. 12, pp. 4486-4492.
3. Chun, S. Y. and Chang, S. W. (2011a), Kinetic study of adsorption and photocatalysis on sulfamethoxazole degradation by TiO<sub>2</sub>/HAP media, *Korean Society of Hazard Mitigation*, Vol. 11, No. 6, pp. 325-330 (in Korean).
4. Chun, S. Y. and Chang, S. W. (2011b), Statistical analysis of the influence of inorganic anions on MTBE decomposition by photocatalysis(UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), *Korean Geo-environmental Society*, Vol. 12, No. 10, pp. 57-62 (in Korean).
5. González, O., Sans, C. and Esplugas, S. (2007), Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton: toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 146, No. 3, pp. 459-464.
6. Halling-Sørensen, B., Nielsen, S. N., Lanzky, P. F., Ingerslev, F., Lützhøft, H. C. H. and Jørgensen, S. E. (1998), Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- a review, *Chemosphere*, Vol. 36, No. 2, pp. 357-393.
7. Homem, V. and Santos, L. (2011), Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – a review, *Journal of Environmental Management*, Vol. 92, No. 10, pp. 2304-2347.
8. Joss, A., Zabczynski, S., Göbel, A., Hoffmann, B., Löffler, D., McArdell, C. S., Ternes, T. A. and Siegrist, H. (2006), Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme, *Water Research*, Vol. 40, No. 8, pp. 1686-1696.
9. Kümmerer, K., Alexy, R. and Kümpel, T. (2004), Assessment degradation of 18 antibiotics in the closed bottle test, *Chemosphere*, Vol. 57, No. 6, pp. 505-512.
10. Ma, N., Zhang, Y., Quan, X., Fan, X. and Zhao, H. (2010), Performing a microfiltration integrated with photocatalysis using an Ag-TiO<sub>2</sub>/HAP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite membrane for water treatment: evaluating effectiveness for humic acid removal and anti-fouling properties, *Water research*, Vol. 44, No. 20, pp. 6104-6114.
11. Nasuhoglu, D., Yargeau, V. and Berk, D. (2011) Photo-removal of sulfamethoxazole (SMX) by photolytic and photocatalytic processes in a batch reactor under UV-C radiation ( $\lambda_{max} = 254\text{nm}$ ), *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 186, No. 1, pp. 67-75.
12. Ouyang, S., Kikugawa, N., Zou, Z. and Ye, J. (2009), Effective decolorizations and mineralizations of organic dyes over a silver germanium oxide photocatalyst under indoor-illumination irradiation, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 366, No. 2, pp. 309-314.
13. Pushpakanth, S., Srinivasan, B., Sreedhar, B. and Sastry, T. P. (2008), An in situ approach to prepare nanorods of titania-hydroxyapatite (TiO<sub>2</sub>-HAp) nanocomposite by microwave hydrothermal technique, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 107, No. 2-3, pp. 492-498.
14. Tsukada, M., Wakamura, M., Yoshida, N. and Watanabe, T. (2011), Band gap and photocatalytic properties of Ti-substituted hydroxyapatite: Comparison with anatase-TiO<sub>2</sub>, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 338, No. 1-2, pp. 18-23.
15. Wang, J., Li, C., Luan, X., Li, J., Wang, B., Zhang, L., Xu, R. and Zhang, X. (2010), Investigation on solar photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> loaded composite: TiO<sub>2</sub>/Skeleton, TiO<sub>2</sub>/Dens and TiO<sub>2</sub>/HAP, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 320, No. 1-2, pp. 62-67.
16. Zuccato, E., Catiglioni, S. and Fanelli, R. (2005), Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 122, No. 3, pp. 205-209.