(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0125593
(43) 공개일자 2023년08월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 1/58 (2006.01) *C02F 1/30* (2006.01)
C02F 1/32 (2006.01) *C02F 1/66* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C02F 1/58 (2013.01)
C02F 1/30 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0022378
(22) 출원일자 2022년02월21일
심사청구일자 2022년02월21일

(71) 출원인
한림대학교 산학협력단
강원도 춘천시 한림대학길 1, 한림대학교(옥천동)
(72) 발명자
김정원
강원도 춘천시 춘주로92번길 29-9
(74) 대리인
강성혜

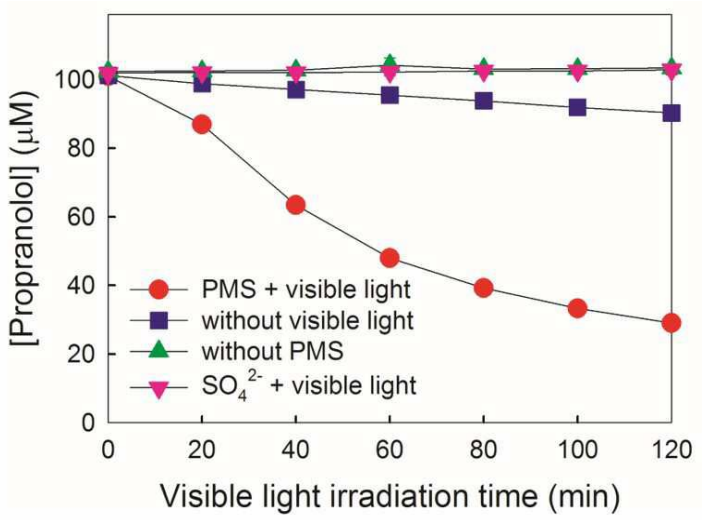
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **과산화일황산과 가시광선을 이용한 프로프라놀롤 분해방법**

(57) 요 약

많은 에너지와 고가의 재료/화학물질을 필요로 하지 않는 프로프라놀롤 분해를 위한 비용 효율적인 방법이 개발되었다. PMS (peroxymonosulfate)에 의한 프로프라놀롤의 분해는 암조건에서 느렸다. 그러나 가시광선 조사는 PMS 매개 프로프라놀롤 분해를 상당히 가속화하였다 (2시간 후 분해 효율 = 가시광선 조사 시 71.0%, 어두운 조건에서 9.7%). PMS와 프로프라놀롤간의 반응에 의해 생성된 분해산물은 가시광선을 흡수할 수 있다. 따라서, 분해 산물은 가시광선 하 PMS와 산소의 광화학적 환원을 유도하여 수퍼옥사이드 라디칼 ($O_2^{\bullet-}$), 하이드록실 라디칼 ($^{\bullet}OH$), 황산 라디칼 ($SO_4^{\bullet-}$)과 같은 다양한 라디칼 종의 생성을 촉진하였다. 가시광선 조사 하 발생하는 라디칼 종 (특히 $^{\bullet}OH$)은 가시광선/PMS 시스템에서 프로프라놀롤의 분해를 향상시키는 이유이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C02F 1/32 (2013.01)
C02F 1/66 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711143330
과제번호	NRF-2019R1C1C1004640
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	신진연구자지원사업
연구과제명	수중 오염물질간의 산화, 환원 반응을 통해 일어나는 자정현상을 모방한 새로운 폐수처리 공법 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한림대학교
연구기간	2019.03.01 ~ 2022.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

a) 과산화일황산 용액에 프로프라놀롤을 함유하는 피처리수를 가하여 혼합하는 단계; 및

b) 상기 혼합 단계 후 가시광선을 조사하는 단계;를 포함하는 프로프라놀롤 분해 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 과산화일황산의 농도는 10 μM ~ 10 mM인 것을 특징으로 하는 프로프라놀롤 분해 방법.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 과산화일황산의 농도는 100 μM ~ 3 mM인 것을 특징으로 하는 프로프라놀롤 분해 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 방법은 pH 2 ~ 9로 수행하는 것을 특징으로 하는 프로프라놀롤 분해 방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 방법은 pH 3 ~ 6으로 수행하는 것을 특징으로 하는 프로프라놀롤 분해 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 가시광선은 자연광인 것을 특징으로 하는 프로프라놀롤 분해 방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 a) 단계를 0시간 초과 ~ 4시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 프로프라놀롤 분해 방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 프로프라놀롤을 함유하는 피처리수는 하천수, 호소수, 지하수, 생활 하수, 공장 폐수 또는 하수/폐수 처리

후의 방류수인 것을 특징으로 하는 프로프라놀롤 분해 방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 프로프라놀롤의 농도는 10 mM 이하인 것을 특징으로 하는 프로프라놀롤 분해 방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 프로프라놀롤의 농도는 1 μM ~ 1 mM인 것을 특징으로 하는 프로프라놀롤 분해 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 프로프라놀롤을 저에너지 및 저가로 효율적으로 처리하는 방법에 관한 것으로서, 좀 더 자세히는 과산화일황산 (Peroxymonosulfate, 이하 명세서 및 도면에서 "PMS"와 혼용함, HSO_5^-)과 가시광선을 이용한 프로프라놀롤 분해방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 프로프라놀롤은 심장/심혈관 질환 및 고혈압 치료에 가장 많이 사용되는 의약품 중 하나이다 [P. Kriikku et al, Forensic Sci. Int. 327 (2021) 110978, M.J. Reiter, Prog. Cardiovasc. Dis. 47 (2004) 11-33]. 프로프라놀롤은 기존의 폐수 처리 공정에 내성이 있기 때문에 다양한 환경 (예컨대, 지표수, 지하수 및 토양) 및 폐수 처리후 방류수에서도 흔히 발견된다 [J. Xu et al, Sci. Total Environ. 650 (2019) 1122-1130, A.C. Alder et al, Water Res. 44 (2010) 936-948, D.B. Huggett et al, Environ. Pollut. 121 (2003) 199-205]. 프로프라놀롤은 다른 베타 차단제 (예컨대, 아테놀롤, 메토프롤롤 및 소탈롤)보다 독성이 강하다 [K. Fent et al, Aquat. Toxicol. 76 (2006) 122-159]. 프로프라놀롤은 녹조류의 광합성을 억제하고 수생생물의 성장률과 번식 효율을 감소시키는 것으로 보고되었다 [B.I. Escher et al, Environ. Sci. Technol. 40 (2006) 7402-7408, D.B. Huggett et al, Arch. Environ. Contam. Toxicol. 43 (2002) 229-235]. 또한, 체외 연구에서 프로프라놀롤이 폐 세포, 각막 및 망막 상피 세포, 피부 세포 및 섬유 아세포와 같은 다양한 인간 세포에 독성이 있다는 사실이 밝혀졌다 [H.I. Cheong et al, Toxicol. Vitro 22 (2008) 1070-1076, F. Hajighasemi et al, J. Clin. Med. Res. 1 (2009) 144-149].

[0003] 이와 관련하여 전기촉매적 방법 (예: Cu-B-Fe/흑연 전극 [H. Nsubuga et al, Sep. Purif. Technol. 221 (2019) 408-420]), 광화학적 방법 (예: UV/$S_2O_8^{2-}$ [Y.-q. Gao et al, Chemosphere 201 (2018) 50-58], UV/H_2O_2 [Y. Yang et al, Water Res. 149 (2019) 543-552], UV/OCl^- [R. Xiong et al, Chemosphere 248 (2020) 125957]), 광촉매 방법 (예: UV/TiO_2 [N. De la Cruz et al, Appl. Catal. B: Environ. 130-131 (2013) 249-256]), 화학적 방법 (예: FeS/HSO_3^- [Y. Chen et al, Chem. Eng. J. 385 (2020) 123884], FeO_4^{2-}/$C_2H_4O_3$ 방법 [K. Manoli et al, Chem. Eng. J. 429 (2022) 132384])을 이용하여 수중의 프로프라놀롤을 분해하는 다양한 기술이 개발되었다. 위와 같은 기존의 시스템들은 성공적으로 프로프라놀롤을 분해했지만 많은 양의 외부 에너지나 값비싼 재료/화학물질이 필요했다. 이러한 연유로 인하여 위 시스템들을 실제로 수중 프로프라놀롤 처리에 적용하는데 한계가 있었다.

[0004] PMS (Peroxymonosulfate, 과산화일황산, HSO_5^-)는 저렴하고 환경에 무해하며 *p*-아미노벤조산 [Y. Zhang et al, Chem. Eng. J. 384 (2020) 123247], 플루오로퀴놀론계 항생제 [Y. Zhou et al, Water Res. 145 (2018) 210-219], 스테로이드 에스트로젠 [Y. Zhou et al, Water Res. 138 (2018) 56-66] 및 아미노산 [M. Ruiz et al, Environ. Sci. Technol. 53 (2019) 10845-10854]과 같은 특정 유기화합물의 분해를 위한 산화제로 사용되어 왔

다. 그러나 그 외 유기화합물에 대한 PMS의 반응성은 일반적으로 낮았고, 이는 PMS의 낮은 산화력 ($E^0(HSO_5^-/SO_4^{2-})$ = 1.75 V_{NHE} [M. Spiro et al, Electrochim. Acta 24 (1979) 313-314]) 때문이다. 따라서, PMS는 주로 다양한 기술을 사용하여 일반적으로 황산염 라디칼 ($E^0(SO_4^{\bullet-}/SO_4^{2-})$ = 2.43 V_{NHE} [R.E. Huie et al, Radiat. Phys. Chem. 38 (1991) 477-481]) 및 하이드록실 라디칼 ($E^0(^{\bullet}OH/H_2O)$ = 2.80 V_{NHE} [N. Wang et al, J. Environ. Chem. Eng. 4 (2016) 762-787])과 같은 더 강력한 산화제로 활성화하여 사용되고 있다.

[0005] 빛 (UV-C)[J. Sharma et al, Chem. Eng. J. 276 (2015) 193-204], 열 [M.S. Kim et al, Environ. Sci. Technol. 50 (2016) 7106-7115], 초음파 [M. Kermani et al, J. Environ. Manage. 266 (2020) 110616] 형태의 조사 (Radiation)는 퍼옥소 O-O 결합 (HSO_5^- + 에너지 → $SO_4^{\bullet-}$ + $^{\bullet}OH$)의 균일 분해를 통해 PMS를 $SO_4^{\bullet-}$와 $^{\bullet}OH$로 변환한다. 다양한 화학물질 (예: Co^{2+} [Z. Xu et al, Chem. Eng. J. 392 (2020) 123639], Cu^{2+}, Cu^{2+}/하이드록실아민 [H. Chi et al, Chem. Eng. J. 361 (2019) 764-772]) 및 재료 (예: $AgFeO_2$ [Y. Zhao et al, Environ. Sci. Technol. 53 (2019) 4500-4510], Co가 도핑된 g-C_3N_4 [J. Hao et al, Sep. Purif. Technol. 271 (2021) 118858], MgO 기반 CuO [J. Dan et al, Sep. Purif. Technol. 280 (2022) 119782] 및 Co가 도핑된 TiO_2 [J. Lim et al, Environ. Sci. Technol. 53 (2019) 6972-6980])는 PMS 환원제로 사용되어 PMS를 $SO_4^{\bullet-}$ 또는 $^{\bullet}OH$ (HSO_5^- + 전자 → $SO_4^{\bullet-}$ + OH^- 또는 SO_4^{2-} + $^{\bullet}OH$)로 변환하였다. 또한, 에너지 유도 PMS 활성화 방법보다 작동에 더 적은 에너지를 필요로 하는 다양한 반도체 광촉매 (예: $BiVO_4$ [F. Chen et al, Water Res. 173 (2020) 115559], WO_3 [N.T.T. Nguyen et al, Chem. Eng. J. 411 (2021) 128529, N.T.T. Nguyen et al, Sep. Purif. Technol. 267 (2021) 118610], g-C_3N_4 [H. Ming et al, Chem. Eng. J. 424 (2021) 130296])가 개발되어 UV-A 또는 가시광선 조사 하에서 PMS를 $SO_4^{\bullet-}$ 또는 $^{\bullet}OH$로 활성화한다 (광촉매 + 빛 → 전자 + 정공; HSO_5^- + 전자 → $SO_4^{\bullet-}$ + OH^- 또는 SO_4^{2-} + $^{\bullet}OH$). 그러나 종래 보고된 수처리용 PMS 활성화 방법에는 많은 양의 에너지 또는 값비싼 재료/화학물질이 필요했다. 또한, 잔류 유해물질/화학약품을 제거하거나 수처리 후 광촉매를 회수하는데 추가 비용이 든다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 발명은 위와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하고 저에너지 및 저비용으로 수중에 존재하는 프로프라놀롤을 효율적으로 분해하는 방법을 제공하려는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명에서 우리는 추가 화학 물질이나 재료를 사용하지 않고 프로프라놀롤의 분해를 가속화하는 새로운 광화학 PMS 활성화 방법을 발명했다. 또한, 이 방법은 저에너지 (즉, 가시광선) 조사 조건에서 효율적으로 작동되었다. PMS와 프로프라놀롤 모두 가시광선을 흡수하지 않았지만 PMS가 있는 상태에서 프로프라놀롤의 분해는 가시광선 조사에 의해 크게 향상되었다. 가시광선/PMS 시스템에서 프로프라놀롤의 분해 동역학을 다양한 조건에서 측정하고 반응 매개변수의 영향에 대해 논의했다. 프로프라놀롤의 분해에 관여하는 주 산화제와 그 생성 메커니즘도 연구하였다. 또한, 가시광선/PMS 시스템에서 프로프라놀롤의 분해 효율을 고효율 광촉매 시스템으로 알려진 가시광선/백금 담지 WO_3 (Pt-WO_3) 시스템의 분해효율과 비교하였다 [J. Kim et al, Environ. Sci. Technol. 44 (2010) 6849-6854, J. Choi et al, Appl. Catal. B: Environ. 147 (2014) 8-16, J. Lee et al, Environ. Sci. Technol. 45 (2011) 10598-10604].

[0009] 본 발명에서 우리는 PMS와 가시광선을 사용하여 프로프라놀롤을 빠르게 분해하는 비용 효율적인 방법을 발명했다. 프로프라놀롤은 PMS 존재 하 가시광선을 조사하였을 때 빠르게 분해되었다. 이 시스템에서 프로프라놀롤의

분해는 PMS에 의한 프로프라놀롤의 직접 산화 (느림)와 가시광선을 흡수하는 분해 산물의 광화학 반응 (빠름)의 두 단계를 통해 진행되었다. 가시광선/PMS 시스템에서 PMS는 산화제 (가시광선을 흡수하는 분해 산물 생성) 및 라디칼 전구체 (가시광선 하에서 PMS 활성화를 통한 $^{\bullet}OH$ 생성 향상) 역할을 수행한다. 가시광선/PMS 시스템은 많은 에너지와 고가의 재료/화학물질을 필요로 하지 않지만, 가시광선/Pt-WO_3 시스템보다 프로프라놀롤 분해 효율이 더 높았다. 자연광을 가시광선의 광원으로 사용한다면 프로프라놀롤 함유수 처리를 위한 가시광선/PMS 시스템의 운전 비용이 매우 낮아질 것이다. 가시광선/PMS 시스템은 높은 분해 능력, 낮은 재료 및 운전 비용, 방법의 단순성을 기반으로 수중 프로프라놀롤의 분해를 위한 경제적이고 실용적인 방법으로 제안될 수 있다.

[0010] 본 발명은

[0011] a) 과산화일황산 용액에 프로프라놀롤을 함유하는 피처리수를 가하여 혼합하는 단계; 및

[0012] b) 상기 혼합 단계 후 가시광선을 조사하는 단계;를 포함하는 프로프라놀롤 분해 방법에 관한 것이다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 과산화일황산의 농도가 10 μM ~ 10 mM, 더욱 바람직하게는 100 μM 내지 3 mM인 것을 특징으로 하는 프로프라놀롤 분해 방법에 관한 것이다. 위 범위 내에서 프로프라놀롤 분해가 원활하게 일어난다.

[0014] 또한, 본 발명은 상기 방법이 pH 2 ~ 9, 더욱 바람직하게는 pH 3 ~ 6 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 프로프라놀롤 분해 방법에 관한 것이다. 위 pH 범위 내에서 프로프라놀롤 분해가 원활하게 일어난다.

[0015] 또한, 본 발명은 상기 가시광선으로서 자연광을 이용하는 것을 특징으로 하는 프로프라놀롤 분해 방법에 관한 것이다. 자연광을 이용하는 경우 별도의 에너지를 투여할 필요가 없으므로 친환경적이고 비용 효율적이다.

[0016] 또한, 본 발명은 상기 a) 단계를 0시간 초과 ~ 4시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 프로프라놀롤 분해 방법에 관한 것이다. 가시광선 조사 전 방치 시간이 증가할수록 PMS는 프로프라놀롤을 분해하여 가시광선을 흡수하는 분해 산물을 더욱 많이 생성하게 되고, 이후의 광화학 반응이 좀 더 빠르게 진행되도록 할 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명은 상기 프로프라놀롤을 함유하는 피처리수가 하천수, 호소수, 지하수, 생활 하수, 공장 폐수, 및 하수/폐수 처리후의 방류수인 것을 특징으로 하는 프로프라놀롤 분해 방법에 관한 것이다.

[0018] 또한, 본 발명에서 상기 프로프라놀롤의 농도는 10 mM 이하, 바람직하게는 1 μM 내지 10 mM, 더욱 바람직하게는 1 μM 내지 1 mM인 것을 특징으로 하는 프로프라놀롤 분해 방법에 관한 것이다. 위 범위 내에서 프로프라놀롤 분해가 원활하게 일어난다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 가시광선/PMS 시스템에서 PMS는 프로프라놀롤을 분해하여 가시광선을 흡수하는 분해 산물을 생성하고, 가시광선 하에서 가시광선을 흡수하는 분해 산물에 의해 PMS가 환원된다. 이를 통해 $^{\bullet}OH$ 생성이 향상됨으로써 프로프라놀롤의 분해가 향상된다.

[0021] 본 발명의 가시광선/PMS 시스템은 많은 에너지와 고가의 화학물질을 필요로 하지 않지만, 가시광선/Pt-WO_3 시스템보다 프로프라놀롤 분해 효율이 더 높았다.

[0022] 자연광을 가시광선의 광원으로 사용한다면 본 발명의 방법은 프로프라놀롤을 함유하는 오염수 처리에 있어서 시스템의 운용비용을 현저히 낮출 수 있으므로 저에너지, 저비용, 고효율 시스템으로 유용할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1. 가시광선과 PMS를 이용한 프로프라놀롤의 분해 및 대조군 실험 결과. 실험 조건: [PMS] 또는 [SO_4^{2-}] = 1mM, [프로프라놀롤] = 100 μM, pH = 4.0.

도 2. 가시광선과 PMS를 이용한 프로프라놀롤의 분해시 발생하는 분해 산물의 상대 농도. 실험 조건: [PMS] = 1mM, [프로프라놀롤] = 100 μM, pH = 4.0.

도 3. 어두운 조건에서 (a) 프로프라놀롤, (b) PMS, (c) 프로프라놀롤과 PMS 혼합물의 시간에 따른 UV-vis 흡수

스펙트럼. (d) 어두운 조건에서 PMS 용액, 프로프라놀롤 용액, PMS와 프로프라놀롤 혼합 용액의 420 nm에서 시간에 따른 흡광도. 실험 조건: [PMS] = 1mM, [프로프라놀롤] = 100 μM, pH = 4.0.

도 4. 가시광선과 PMS를 이용한 프로프라놀롤의 분해에 대한 어두운 조건에서의 방치 시간의 영향. 실험 조건: [PMS] = 1mM, [프로프라놀롤] = 100 μM, pH = 4.0.

도 5. (a) 가시광선 조사하 PMS를 사용한 프로프라놀롤의 분해에 대한 라디칼 제거제 (메탄올 및 *tert*-부틸 알코올)의 영향. (b) 암조건에서 H_2O_2에 의한 프로프라놀롤의 분해. 실험 조건: (a)의 경우 [PMS] = 1mM, [프로프라놀롤] = 100 μM, (a)의 경우 [메탄올] 또는 [*tert*-부틸 알코올] = 500mM, (b)의 경우 [H_2O_2] = 1mM, 및 pH = 4.0.

도 6. (a 및 b) 암조건 또는 가시광선 조사 조건에서 PMS 농도 (a: 가시광선 있음, b: 가시광선 없음) 및 (c 및 d) 용액 pH (c: 산성 조건, d: 염기성 조건)에 따른 프로프라놀롤 분해 프로파일. 실험 조건: (c) 및 (d)의 경우 [PMS] = 1mM, [프로프라놀롤] = 100 μM, (a) 및 (b)의 경우 pH = 4.0.

도 7. 가시광선/PMS 시스템에서 프로프라놀롤 농도에 따른 프로프라놀롤의 분해 동역학. 실험 조건: [PMS] = 1mM, pH = 4.0.

도 8. 가시광선/PMS 시스템과 가시광선/Pt-WO_3 시스템에서 프로프라놀롤의 분해 동역학. 실험 조건: [PMS] = 1mM, [Pt-WO_3] = 0.5g/L, [프로프라놀롤] = 100 μM, pH = 4.0.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 아래에서는 구체적인 실시예를 들어 본 발명의 구성을 좀 더 자세히 설명한다. 그러나, 본 발명의 범위가 실시예의 기재에 의하여 한정되는 것이 아님은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명하다.

[0027] **1. 재료 및 화학물질**

[0028] 본 발명에 사용되는 재료와 화학물질은 다음과 같다. 프로프라놀롤 염산염 (propranolol hydrochloride, Sigma, ≥99.0%, $C_{16}H_{21}NO_2HCl$), 과산화일황산칼륨 (potassium peroxymonosulfate, Sigma-Aldrich, quality level = 100, $KHSO_5 \cdot 0.5KHSO_4 \cdot 0.5K_2SO_4$), *tert*-부틸 알코올 (Daejung, ≥99.5%, $(CH_3)_3COH$), 메탄올 (Wako, ≥99.8%, CH_3OH), 황산칼륨 (potassium sulfate, Sigma-Aldrich, ≥99.0%, K_2SO_4), 산화텅스텐(VI) (Aldrich, 입자 크기 < 100 nm, WO_3), 염화백금산 수화물 (chloroplatinic acid hydrate, Aldrich, ≥99.8%, $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$), 수산화나트륨 (Sigma-Aldrich, ≥97.0%, NaOH), 과염소산 (perchloric acid, Sigma-Aldrich, 60%, $HClO_4$), 인산 (Junsei, 85%, H_3PO_4), 아세토나이트릴 (acetonitrile, J.T. Baker, ≥99.9%, CH_3CN), 포름산 (Supelco, ≥98.0%, HCOOH), 과산화수소 (Daejung, 30%, H_2O_2). 모든 실험용액은 정수장치 (Human Corporation Human-Power I+)에서 생산된 초순수 (저항률 = 18.3 MΩ · cm)를 사용해 준비했다.

[0029] 백금이 담지된 WO_3 (Pt-WO_3) 시료는 광담지 방법을 사용하여 합성되었다 [J. Kim et al, Environ. Sci. Technol. 44 (2010) 6849-6854, W. Xie et al, J. Mater. Sci. 55 (2020) 11829-11840]. 간단히 설명하면, 메탄올 (전자 공여자, 1 M)과 염화백금산 수화물 (Pt 전구체, 26.4 μM)을 포함하는 WO_3 현탁액 (0.5g/L)에 Xe 아크 램프 (300 W, Oriel)로 UV 광 (λ > 300 nm)을 3시간 동안 조사하였다. Pt-WO_3 분말을 여과하고, 초순수로 세척하고, 50℃에서 10시간 동안 건조하였다. 유도 결합 플라즈마-원자 방출 분광법 (ICP-AES, Spectro)을 적용하여 여과된 액에 남아 있는 백금의 농도를 측정했다. 첨가된 백금의 농도에서 여과된 액에 남아 있는 백금의 농도를 빼서 WO_3 표면의 Pt 함량을 계산하였고, Pt-WO_3에서 Pt 대 WO_3의 질량비는 1.0 중량%로 결정되었다.

[0031] **2. 광화학 및 광촉매 실험**

[0032] 광화학 실험을 위해 PMS (100 mM) 및 프로프라놀롤 (3 mM) 화학 원액을 초순수가 포함된 비커에 첨가하여 원하

는 초기 농도를 얻었다 (대부분의 실험에서 [PMS] = 1 mM 및 [프로프라놀롤] = 100 μM). 그 후, $HClO_4$ 또는 NaOH 용액을 첨가하여 초기 pH 값 (보통 4.0)을 얻었다. 30 mℓ의 용액을 석영 창이 있는 원통형 유리 반응기에 넣었다. 광촉매 실험을 위해 Pt-WO_3 분말을 초순수에 넣고, 분산을 위해 초음파 세척 수조에서 5분 동안 초음파 처리하였다. 프로프라놀롤 화학 원액을 Pt-WO_3 현탁액에 첨가한 후 pH 값을 4.0으로 조정하였다. 프로프라놀롤을 함유한 Pt-WO_3 현탁액 ([Pt-WO_3] = 15 mg/30 mL 및 [프로프라놀롤] = 100 μM)은 가시광선 조사 전에 1시간 동안 암소에서 보관하여 흡착에 의한 프로프라놀롤의 제거를 배제하였다. 광촉매 실험에는 광화학 실험에 사용한 것과 동일한 반응기를 사용하였다.

[0033] 광화학 및 광촉매 실험 모두에서 Xe 아크 램프 (300W, Oriel)를 광원으로 사용했다. 빛은 물 순환 적외선 필터와 UV 차단 필터를 통과하고, 여과된 빛 (λ > 420 nm)은 초점 렌즈에 의해 반응기의 석영 창에 집속되었다. 가시광선 조사 동안 반응기를 자기적으로 교반하고 냉기 팬을 사용하여 연속적으로 냉각시켰다. 시료 (1 mL)를 반응기에서 간헐적으로 빼내고, 광촉매 실험의 경우 Pt-WO_3 입자를 제거하기 위하여 폴리테트라플루오로에틸렌 필터 (0.45 μm, Millipore)를 통과시킨 후, 즉시 측정하였다. 암조건 실험은 온도 조절 수조에서 25 ℃ 하에서 수행되었다. 모든 분해 동역학 실험은 데이터의 재현성을 확인하기 위해 2~3회 반복하였으며, 표준편차와 함께 평균값으로 나타내었다.

[0035] **3. 분석 방법**

[0036] C18 컬럼 (ZORBAX 300SB, 4.6 mm × 150 mm)과 UV-가시광선 검출기가 장착된 고성능 액체 크로마토그래피 (HPLC, Agilent 1120) 기기를 사용하여 프로프라놀롤의 농도를 측정했다. HPLC 분석의 작동 매개변수는 다음과 같다: 이동상 = 아세토나이트릴 (부피 기준 30%) 및 0.1% 인산 용액 (부피 기준 70%)의 이원 혼합물, 컬럼 온도 = 30 ℃, 이동상 유속 = 1.0 mL/min, 검출 파장 = 291 nm. 프로프라놀롤의 분해 산물은 HPLC (Thermo Fisher Scientific Vanquish) 기기가 결합된 사중극자-Orbitrap 질량 분석기 (Thermo Fisher Scientific Q Exactive Focus)를 사용하여 분석하였다. 크로마토그래피 분리를 위해 C18 컬럼 (Hypersil GOLDTM aQ, 2.1 mm × 100 mm)을 사용했다. 이동상은 0.3 mL/min의 유속에서 아세토나이트릴과 0.1% 포름산 용액의 이원 혼합물이었다. 이동상 구배는 0-2분 동안 99:1 (0.1% 포름산 용액:아세토니트릴), 2-14분 동안 99:1~5:95, 14-17분 동안 5:95, 17-17.1분 동안 5:95 ~ 99:1, 17.1-20분 동안 99:1이었다. 질량 분석기의 작동 변수는 다음과 같다. 검출 모드 = 양전자분무 이온화, 분무 전압 = 4.00kV, 모세관 온도 = 320 ℃, 보조 가스 히터 온도 = 300 ℃, 보조 가스 유량 = 10 임의 단위, 피복 가스 유량 = 40 임의 단위, 및 감지 범위 = 50-750 m/z.

[0037] UV-가시광선 분광기 (Shimadzu UV-2600)는 프로프라놀롤, PMS, 프로프라놀롤과 PMS 혼합물의 UV-vis 흡수 스펙트럼을 얻기 위해 사용되었다.

[0039] **결과 1: PMS 존재 하 프로프라놀롤 분해에 대한 가시광선의 영향**

[0040] 우리는 가시광선 조사 하 PMS가 있는 상태에서 프로프라놀롤의 분해 동역학을 조사하고 PMS 또는 가시광선이 없는 조건에서의 결과와 비교했다 (도 1). 가시광선과 PMS 모두가 있는 조건에서 (즉, 가시광선/PMS 시스템에서) 프로프라놀롤 (100 μM)의 농도는 반응 시간에 따라 감소했으며, pH 4.0, [PMS] = 1 mM에서 2시간 후에 프로프라놀롤의 71.0%가 분해되었다. PMS는 산화제 역할을 할 수 있으므로 PMS에 의한 프로프라놀롤의 분해는 어두운 조건에서도 진행되었다. 그러나 분해 효율은 낮았다 (2시간 후 분해효율 < 10%). PMS가 없는 경우 가시광선 하에서 프로프라놀롤의 분해는 무시할 수 있었다. 본 발명에서 PMS 공급원으로 사용된 과산화일황산칼륨 시약은 PMS 뿐만 아니라 황산이온 (SO_4^{2-})도 함유하고 있다. 그러나 SO_4^{2-}는 가시광선 조사 하에서 프로프라놀롤을 분해하지 않았다. 대조군 실험의 결과는 PMS와 가시광선이 상조적으로 작용하여 프로프라놀롤의 분해를 향상시키는 것으로 나타났다.

[0041] 가시광선 조사하 PMS 용액에서는 프로프라놀롤이 분해되는 과정에서 다양한 분해 산물 (즉, 수산화 산물, 나프톨 개환 산물 및 에테르 결합의 절단으로 인하여 생성된 단편)이 생성되었다 (도 2). 대부분의 분해 산물의 농도는 초기 기간 동안 증가하고 이후 추가 산화로 인하여 감소했다. 가시광선/PMS 시스템에서 관찰된 프로프라놀롤의 분해 산물은 $^{\bullet}OH$ 및 $SO_4^{\bullet-}$ 매개 산화 시스템에서 관찰된 것과 유사했다 [Y.-q. Gao et al., Chemosphere

201 (2018) 50-58, J. Santiago-Morales et al., Appl. Catal. B: Environ. 129 (2013) 13-29]. 이 결과는 $^{\bullet}OH$ 및/또는 $SO_4^{\bullet-}$가 가시광선/PMS 시스템에서 프로프라놀롤의 분해에 중요한 역할을 함을 의미한다.

[0043] **결과 2: 메카니즘 규명 연구**

[0044] 가시광선을 흡수하여 광화학적 프로프라놀롤의 분해를 야기시키는 화학종을 조사하기 위해 PMS 용액, 프로프라놀롤 용액 및 PMS와 프로프라놀롤을 모두 포함하는 용액의 UV-vis 흡수 스펙트럼을 암조건에서 측정했다 (도 3). 프로프라놀롤과 PMS 모두 오랜 시간이 지나도 가시광선 흡수 특성을 나타내지 않았다 (도 3의 (a), (b)). PMS와 프로프라놀롤이 모두 포함된 용액은 처음에는 가시광선을 흡수하지 않았지만, 시간이 지나면 가시광선 영역($\lambda \geq 420$ nm)의 흡광도가 관찰되었다 (도 3의 (c)). 도 3의 (d)는 420 nm에서 시간 경과에 따른 흡광도를 보여준다. 암조건하 420 nm에서의 흡광도는 PMS와 프로프라놀롤이 모두 존재하는 경우 시간이 지남에 따라 점차 증가했다. 그러나 PMS 또는 프로프라놀롤 단독 존재하 420 nm에서의 흡광도는 4시간 후에도 0이었다. 이러한 결과는 PMS와 프로프라놀롤의 반응 (암반응)에 의해 발생하는 분해산물이 가시광선을 흡수하고 광화학적 과정을 야기시켜 프로프라놀롤의 분해를 가속화할 수 있음을 시사한다.

[0045] PMS와 프로프라놀롤의 반응 (암반응)에 의해 발생하는 분해산물이 가시광선을 흡수하고 광화학적 과정을 야기시켜 프로프라놀롤의 분해를 가속화한다는 사실을 증명하기 위해 암조건에서의 방치 시간에 따른 가시광선 조사 후의 분해 속도를 측정하였다 (도 4). 그 결과 암조건에서의 방치 시간이 길수록, 즉 PMS와 프로프라놀롤의 반응에 의해 발생하는 분해산물이 많을수록 가시광선 조사 후의 분해 속도가 증가하였다. 일차 분해속도상수 (k)는 암조건에서의 방치 없이 바로 가시광을 조사한 경우 0.690 h^{-1}, 1시간 방치후 가시광을 조사한 경우 0.753 h^{-1}, 4시간 방치후 가시광을 조사한 경우 0.769 h^{-1}로 측정되었다. 이는 가시광선을 흡수하는 분해 산물이 가시광선 조사하 프로프라놀롤의 분해에 중요한 역할을 한다는 점과 암조건에서의 방치가 프로프라놀롤의 분해 속도를 향상시킬 수 있음을 나타낸다.

[0046] 프로프라놀롤 분해산물의 가시광선 흡수는 전자전달과정을 유도할 수 있다 (반응식 (1)). 광 여기 분해 산물에서 산소로의 전자 전달은 수퍼옥사이드 라디칼 ($O_2^{\bullet-}$), 과산화수소 (H_2O_2) 및 하이드록실 라디칼 ($^{\bullet}OH$)과 같은 다양한 활성산소종을 생성할 수 있다 (반응식 (2)-(4)) [Y. Shi et al., Sci. Total Environ. 749 (2020) 142313, J. Park et al., Chem. Eng. J. 343 (2018) 689-698]. 또한, $^{\bullet}OH$ 및 $SO_4^{\bullet-}$은 PMS의 환원에 의해 생성될 수 있다 (반응식 (5)-(7)) [J.M.D. Dikdim et al, Chemosphere 217 (2019) 833-842, F. Han et al, Sep. Purif. Technol. 232 (2020) 115967].

[0047] 프로프라놀롤 분해산물 + 가시광선 → $(\text{프로프라놀롤 분해산물})^{+} + e^{-}$ (1)

[0048] $e^{-} + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet-}$ (2)

[0049] $e^{-} + O_2^{\bullet-} + 2H^{+} \rightarrow H_2O_2$ (3)

[0050] $e^{-} + H_2O_2 \rightarrow {}^{\bullet}OH + OH^{-}$ (4)

[0051] $e^{-} + HSO_5^{-} \rightarrow SO_4^{\bullet-} + OH^{-}$ (5)

[0052] $e^{-} + HSO_5^{-} \rightarrow SO_4^{2-} + {}^{\bullet}OH$ (6)

[0053] $SO_4^{\bullet-} + H_2O \rightarrow {}^{\bullet}OH + SO_4^{2-} + H^{+}$ (7)

[0054] 가시광선/PMS 시스템에서 프로프라놀롤의 분해에 가장 크게 기여할 수 있는 라디칼 종을 확인하기 위해 프로프라놀롤의 분해에 대한 라디칼 제거제 (메탄올 및 *tert*-부틸 알코올)의 영향을 조사했다 (도 5의 (a)). 메탄올은 모든 라디칼 종과 효율적으로 반응할 수 있다 ($^{\bullet}OH$에 대한 bimolecular rate constant (k) = 9.7 X 10^{8} M^{-1} s^{-1}

[G.V. Buxton et al, J. Phys. Chem. Ref. Data 17 (1988) 513-886], $SO_4^{\bullet-}$ 에 대한 k = 2.5 X 10^7 M^{-1} s^{-1} [P. Neta et al, J. Phys. Chem. Ref. Data 17 (1988) 1027-1284], $O_2^{\bullet-}$에 대한 k = 1.1 X 10^7 M^{-1} s^{-1} [M. Mohammad et al, Res. Chem. Intermed. 27 (2001) 259-267]). 반대로, *tert*-부틸 알코올은 $^{\bullet}$OH에 대한 반응성이 높기 때문에 $^{\bullet}$OH를 우선적으로 제거한다 ($^{\bullet}$OH에 대한 k = 6.0 X 10^8 M^{-1} s^{-1} [G.V. Buxton et al, J. Phys. Chem. Ref. Data 17 (1988) 513-886], $SO_4^{\bullet-}$ 에 대한 k = 4.0 X 10^5 M^{-1} s^{-1} [P. Neta et al, J. Phys. Chem. Ref. Data 17 (1988) 1027-1284], $O_2^{\bullet-}$에 대한 k ≒ 0 M^{-1} s^{-1} [P.S. Rao et al, J. Phys. Chem. 79 (1975) 397-402, C.L. Greenstock et al, Int. J. Radiat. Phys. Chem. 8 (1976) 367-369]). 메탄올 또는 *tert*-부틸 알코올의 첨가는 가시광선/PMS 시스템에서 프로프라놀롤의 분해를 유의하게 억제했다. 2시간 후 분해 효율은 라디칼 제거제가 없는 경우의 71.0%에서 메탄올이 있는 경우 32.3%, *tert*-부틸 알코올이 있는 경우 43.5%로 감소했다. 라디칼 종의 타입에 따른 프로프라놀롤 분해에 대한 기여도를 정량화하기는 어렵지만 $^{\bullet}$OH 제거제인 *tert*-부틸 알코올의 현저한 억제 효과는 $^{\bullet}$OH이 $SO_4^{\bullet-}$ 및 $O_2^{\bullet-}$보다 가시광선/PMS 시스템에서 프로프라놀롤의 분해에 주요하게 기여함을 보여준다. 또한, H_2O_2의 존재하에서 프로프라놀롤의 분해가 무시할 만하다는 것을 고려하면 (도 5의 (b)), 가시광선/PMS 시스템에서 프로프라놀롤 분해에 대하여 반응식 (3)에서 생성된 H_2O_2의 기여를 배제할 수 있다. 모든 메커니즘 규명을 위한 동역학 조사의 결과에 기초하여, $^{\bullet}$OH은 가시광선/PMS 시스템에서 프로프라놀롤의 분해에 대한 주 산화제로 제안되었다.

[0056] **결과 3: 다양한 조건 하에서의 프로프라놀롤 분해 동역학**

[0057] 가시광선/PMS 시스템에서 프로프라놀롤의 분해 동역학을 PMS 농도와 용액 pH의 함수로 조사하였다 (도 6). 가시광선 조사는 실험한 모든 PMS 농도 (100-3000 μM)에서 PMS의 존재 하 프로프라놀롤의 분해를 현저히 향상시켰다 (도 6의 (a) 및 (b)). 가시광선/PMS 시스템에서 프로프라놀롤의 분해는 PMS 농도가 증가함에 따라 향상되었다 (도 6의 (a)). 이는 PMS의 농도가 증가할수록 PMS와 프로프라놀롤간의 반응에 의해 생성되는 가시광선을 흡수하는 분해 산물이 좀 더 빠르게 생성되고, 따라서 가시광선을 흡수하는 분해 산물의 광화학 반응에 의한 라디칼 종의 생성이 빨라지기 때문이다. 또한 전자 수용체인 PMS의 농도가 증가할수록 가시광선을 흡수하는 분해 산물에서 PMS로의 전자 이동이 수월해져 더 많은 라디칼 종을 생성할 수 있다.

[0058] 도 6의 (c)와 (d)는 가시광선/PMS 시스템에서 각각 산성 및 염기성 조건에서 프로프라놀롤의 분해 동역학에 대한 용액 pH의 영향을 보여준다. 산성 조건 (본 발명에서 데이터는 pH 3-6 조건만 제시하였으나, 이에 한정되는 것은 아니다.)에서 PMS 존재하 프로프라놀롤의 분해는 가시광선 조사에 의해 크게 향상되었으며, 가시광선 조사하 프로프라놀롤의 분해 속도는 용액 pH와 무관하게 유사했다 (도 6의 (c)). 그러나 프로프라놀롤 분해에 대한 가시광선의 긍정적인 영향은 pH 9에서 현저히 감소하였고, pH ≥ 10에서 사라졌다 (도 6의 (d)). PMS는 염기 조건에서 PMS의 자가 분해를 통해 일중항 산소 ($^1O_2$)로 활성화될 수 있다고 보고되었다 ($HSO_5^- \rightarrow H^+ + SO_5^{2-}$; $HSO_5^- + SO_5^{2-} \rightarrow HSO_4^- + SO_4^{2-} + {}^1O_2$) [C. Qi et al, Chemosphere 151 (2016) 280-288, F. Yang et al, Chemosphere 199 (2018) 84-88, Y. Zhou et al, Environ. Sci. Technol. 49 (2015) 12941-12950]. 염기 조건에서 PMS는 OH^-에 의해 산화제인 $^1O_2$으로 빠르게 전환되기 때문에 가시광선 조사가 없는 상태에서도 프로프라놀롤의 분해가 빠르게 진행되었고, 가시광선 조사는 프로프라놀롤의 분해에 거의 또는 전혀 영향을 미치지 않았다. 그러나 물의 pH는 산성인 PMS 시약을 첨가함에 따라 상당히 감소한다. 따라서 PMS를 산화제나 라디칼 전구체로 사용하는 경우 산성 조건이 불가피하다 [Y. Lei et al, RSC Adv. 6 (2016) 866-871, X. Chen et al, Appl. Catal. B: Environ. 80 (2008) 116-121, N. Li et al, Electrochim. Acta 298 (2019) 59-69, M. Xie et al, Chem. Eng. J. 360 (2019) 1213-1222]. 이뿐만 아니라 pH 4.0에서 가시광선/PMS 시스템은 프로프라놀롤을 이산화탄소로 무기화 시킬 수 있는 반면 ([PMS] = 1 mM, [프로프라놀롤] = 100 μM일 때 2시간 후의 총 유기 탄소 제거율 = 30.8%), 가시광선 조사 없이 pH 10.0에서 PMS만 존재한 경우 2시간 후의 총 유기 탄소 제거율은 0%였다.

[0059] 도 7은 가시광선/PMS 시스템에서 프로프라놀롤 농도에 따른 프로프라놀롤의 분해 동역학을 조사한 결과이다. 프

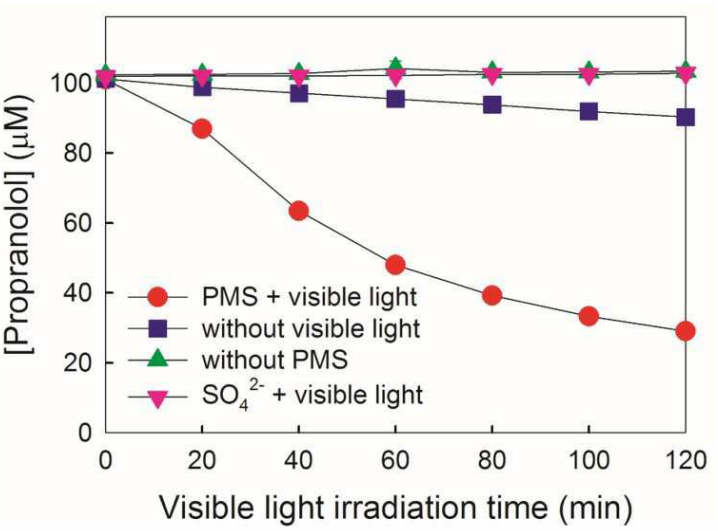
로프라놀롤의 농도가 증가하더라도 분해 속도는 저감되지 않았다. 이는 프로프라놀롤의 농도가 증가할수록 가시광선을 흡수하는 분해 산물이 더 많이 생성되고, 따라서 가시광선을 흡수하는 분해 산물의 광화학 반응에 의한 라디칼 종의 생성이 향상되기 때문이다.

[0061] **결과 4: 프로프라놀롤 분해에 대한 비교 연구**

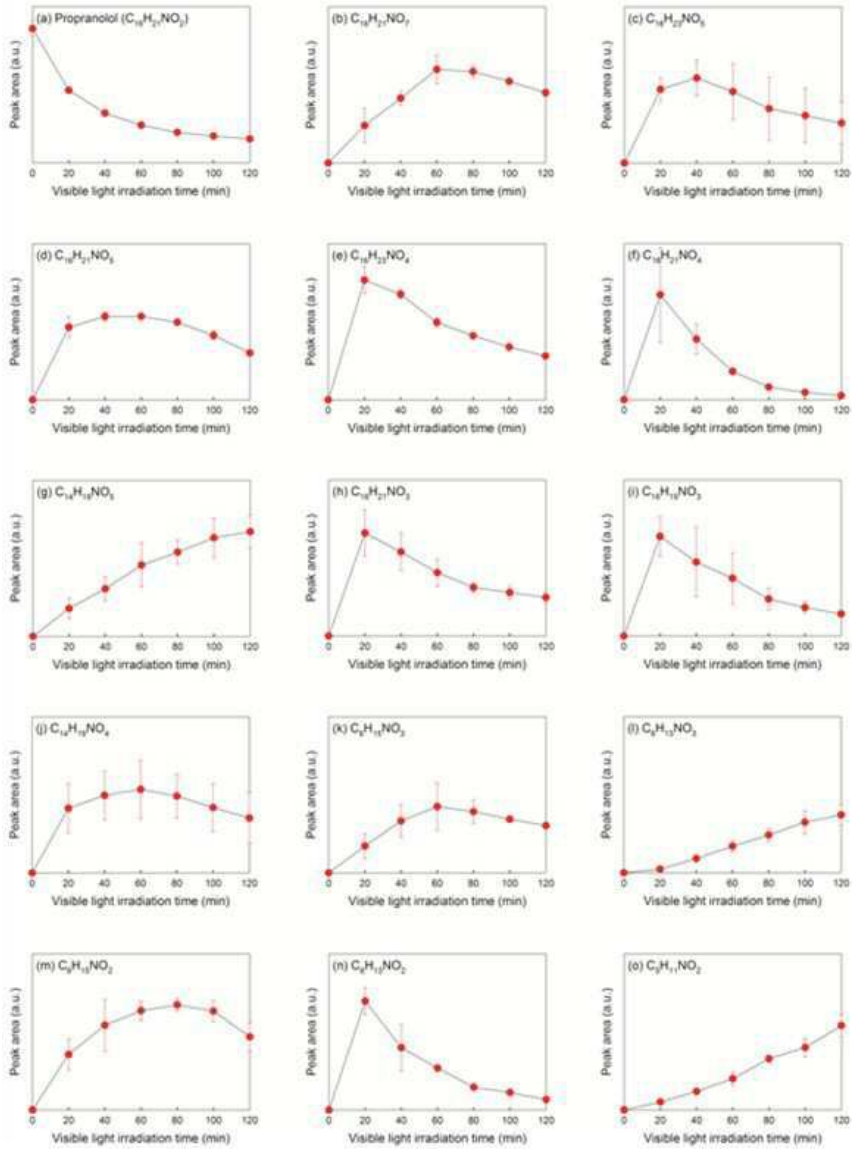
[0062] 가시광선/PMS 시스템의 분해능을 좀 더 객관적으로 평가하기 위해 가시광선/PMS 시스템에서 프로프라놀롤의 분해 효율을 다른 시스템과 비교하였다 (도 8). 다양한 유기 오염물질의 분해에 높은 효율을 보이는 가시광선을 이용한 광촉매 Pt-WO_3 시스템이 대조군으로 선택되었다 [H. Widiyandari et al, Chem. Eng. J. 180 (2012) 323-329, O. Arutanti et al, ACS Appl. Mater. Interfaces 7 (2015) 3009-3017, Z.-G. Zhao et al, Angew. Chem. Int. Edit. 47 (2008) 7051-7055, S. Wang et al, Micro Nano Lett. 6 (2011) 229-232]. 가시광선 조사 2시간 후, 가시광선/PMS 시스템과 가시광선/Pt-WO_3 시스템에서 각각 71.0% 및 58.3%의 프로프라놀롤이 분해되었다. 따라서, 좀 더 우수한 분해 능력을 보인 가시광선/PMS 시스템을 수중 프로프라놀롤을 분해하는 데 이용할 수 있다.

도면

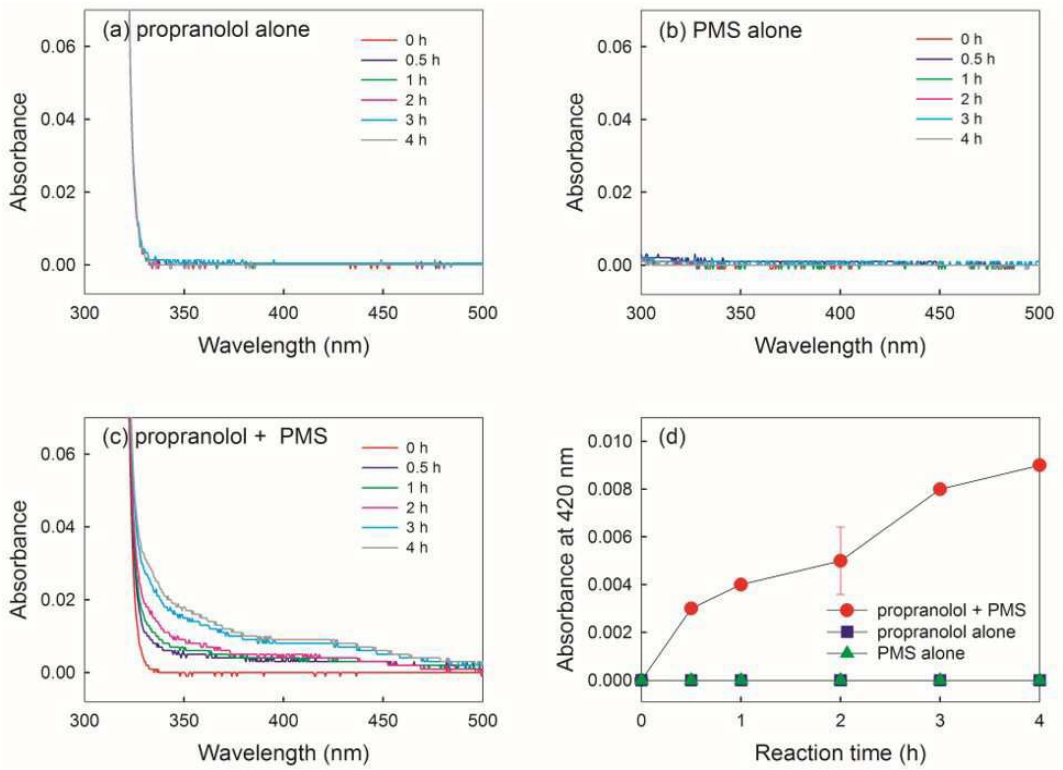
도면1



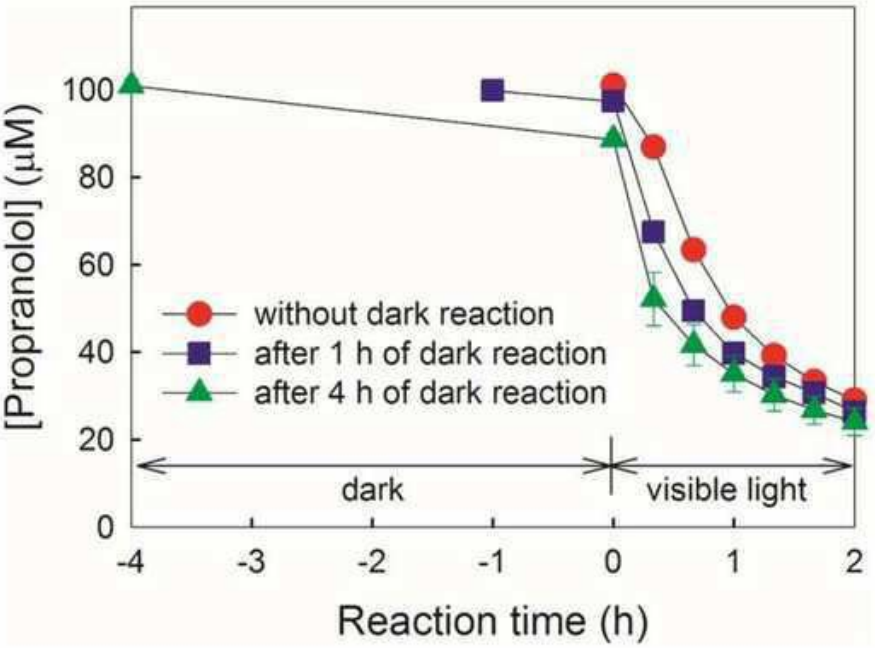
도면2


(a) Propranolol ($C_{16}H_{21}NO_2$)
(b) $C_{16}H_{21}NO_7$
(c) $C_{16}H_{23}NO_5$
(d) $C_{16}H_{21}NO_6$
(e) $C_{16}H_{23}NO_4$
(f) $C_{16}H_{21}NO_4$
(g) $C_{14}H_{19}NO_5$
(h) $C_{16}H_{21}NO_3$
(i) $C_{14}H_{19}NO_3$
(j) $C_{14}H_{19}NO_4$
(k) $C_9H_{13}NO_3$
(l) $C_9H_{13}NO_3$
(m) $C_9H_{13}NO_3$
(n) $C_9H_{13}NO_3$
(o) $C_9H_{11}NO_3$
Peak area (a.u.)
Visible light irradiation time (min)
0
20
40
60
80
100
120

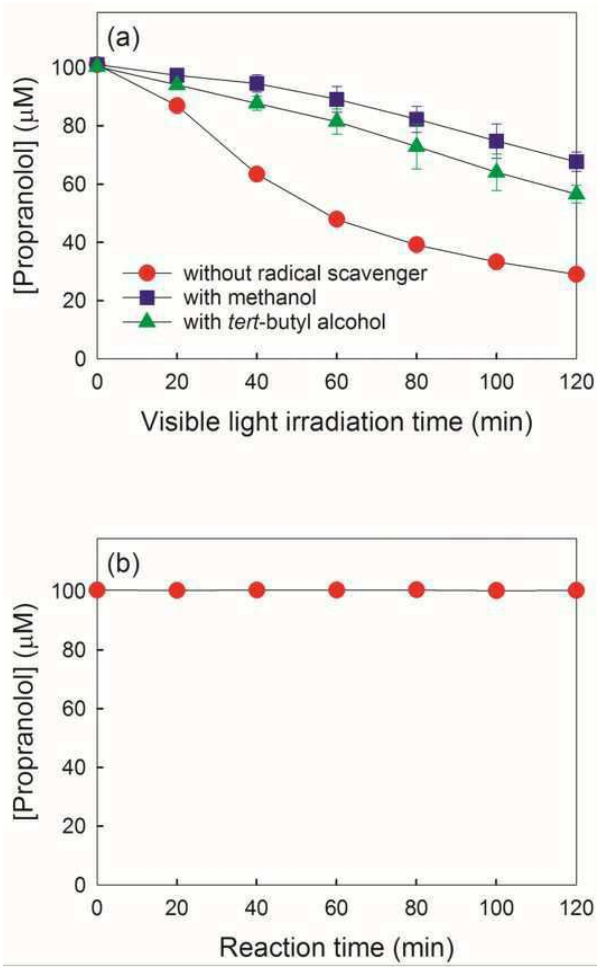
도면3


(a) propranolol alone
(b) PMS alone
(c) propranolol + PMS
(d)
0 h
0.5 h
1 h
2 h
3 h
4 h
Absorbance
Wavelength (nm)
Absorbance at 420 nm
Reaction time (h)
propranolol + PMS
propranolol alone
PMS alone

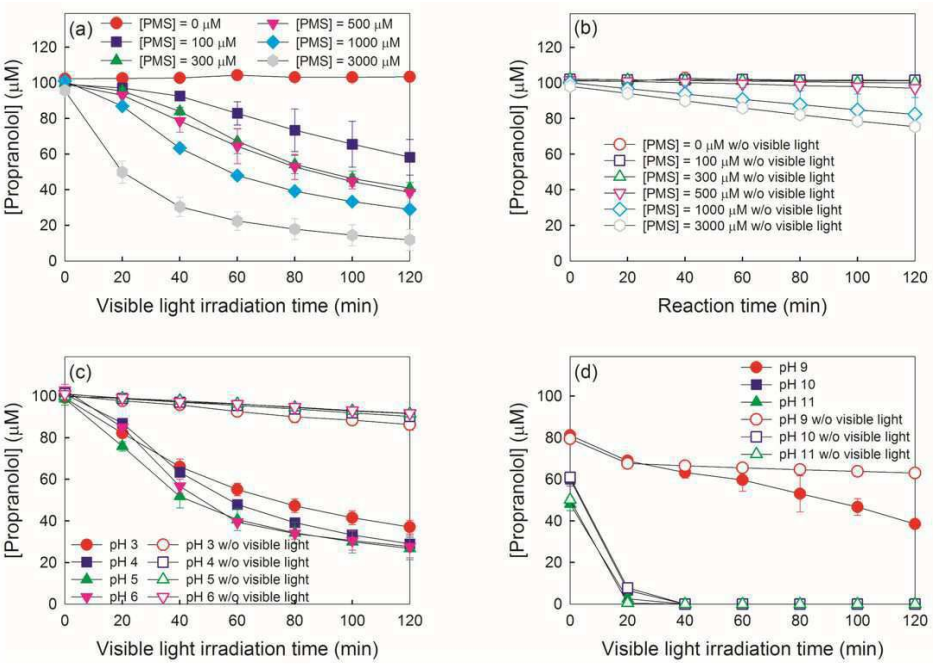
도면4


[Propranolol] (μM)
Reaction time (h)
without dark reaction
after 1 h of dark reaction
after 4 h of dark reaction
dark
visible light

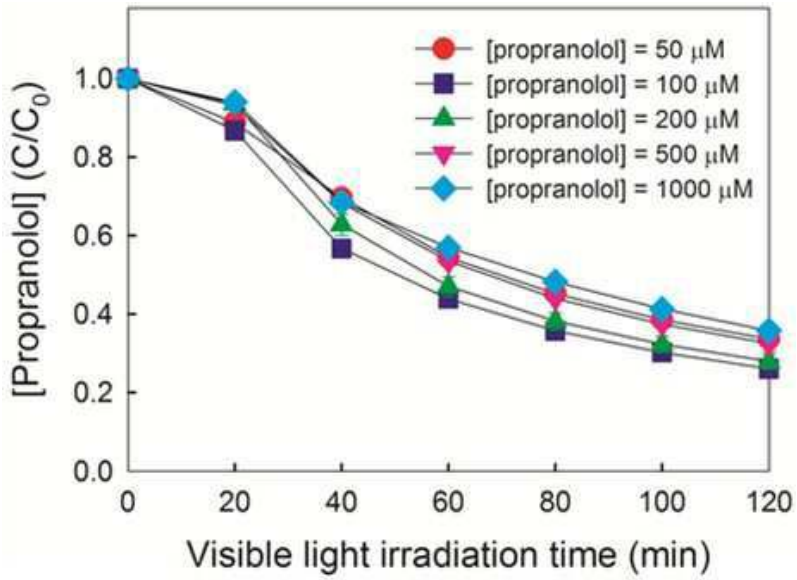
도면5


(a)
[Propranolol] (μM)
without radical scavenger
with methanol
with tert-butyl alcohol
Visible light irradiation time (min)
(b)
[Propranolol] (μM)
Reaction time (min)

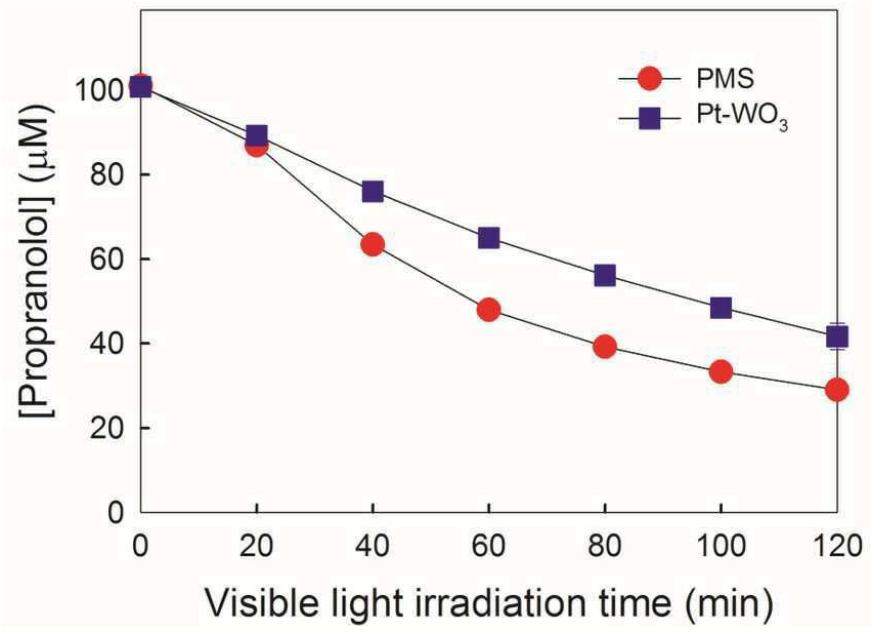
도면6


(a)
[PMS] = 0 μM
[PMS] = 100 μM
[PMS] = 300 μM
[PMS] = 500 μM
[PMS] = 1000 μM
[PMS] = 3000 μM
[Propranolol] (μM)
Visible light irradiation time (min)
(b)
[PMS] = 0 μM w/o visible light
[PMS] = 100 μM w/o visible light
[PMS] = 300 μM w/o visible light
[PMS] = 500 μM w/o visible light
[PMS] = 1000 μM w/o visible light
[PMS] = 3000 μM w/o visible light
Reaction time (min)
(c)
pH 3
pH 4
pH 5
pH 6
pH 3 w/o visible light
pH 4 w/o visible light
pH 5 w/o visible light
pH 6 w/o visible light
(d)
pH 9
pH 10
pH 11
pH 9 w/o visible light
pH 10 w/o visible light
pH 11 w/o visible light

도면7


[propranolol] = 50 μM
[propranolol] = 100 μM
[propranolol] = 200 μM
[propranolol] = 500 μM
[propranolol] = 1000 μM
[Propranolol] (C/C0)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
20
40
60
80
100
120
Visible light irradiation time (min)

도면8


PMS
Pt-WO3
[Propranolol] (μM)
100
80
60
40
20
0
0
20
40
60
80
100
120
Visible light irradiation time (min)