오존처리에 의한 하수 2차 처리수중 잔류 의약품류 제거 Removal of Residual Pharmaceuticals in a Secondary Effluent from a Sewage Treatment Plant by Ozonation

김 일 호

Ilho Kim

한국건설기술연구원·과학기술연합대학원대학교

Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology, University of Science & Technology

(Received November 9, 2018; Revised December 13, 2018; Accepted December 14, 2018)

Abstract : This study evaluated the effect of ozonation on the removal of pharmaceuticals in a secondary effluent collected from a sewage treatment plant in Korea. 26 pharmaceuticals were detected in the range of 2.3~144.7 µg/L from a secondary effluent used as a tested water. Clarithromycin etc (macrolide antibiotics), Atenolol etc (antiarrhythmics), N,N-diethyl-m-toluamide (repellents), Sulpiride (antipsychotics), Bezafibrate (antilipemics) etc showed a relatively high resistance to ozone compared to other pharmaceuticals at a low ozone feed rate of 0.036 mg/L/min. A high ozone feed rate of 0.36 mg/L/min removed by more than 90% of initial concentration for most of pharmaceuticals, indicating that ozonation is a promising treatment process for residual pharmaceuticals in sewage. The ratio of the number of pharmaceuticals with a removal efficiency of more than 70% to ozone consumption during ozonation showed that the supply of ozone gas by a low concentration could improve the performance of ozonation in removing pharmaceuticals at a same ozone gas flow rate condition.

Key Words : Pharmaceuticals, Micropollutants, Ozone, Antibiotics

요약 : 본 연구에서는 하수처리장 2차 처리수중 잔류 의약품류 제거를 위한 오존처리의 효과 및 오존 주입조건 평가를 수행하였다. 시험원수인 하수 2차 처리수로부터 총 26종이 2.3~144.7 µg/L의 농도로 검출되었다. 0.036 mg/L/min의 저농도 오존주입을 실험결과로부터 Clarithromycin 등의 macrolide계 항생제, Atenolol 등의 부정맥용제, 방충제 DEET (N,N-diethyl-m-toluamide), 항우울증제 Sulpiride, 고지혈증 용제 Bezafibrate 등은 타 의약품류와 비교시 오존에 대한 내성이 상대적으로 큰 것으로 확인되었다. 0.36 mg/L/min의 고농도 오존주입에서는 12.5분간의 오존처리가 대부분의 의약품류를 초기농도의 90% 이상까지 제거하여 오존처리가 의약품류의 제거에 매우 효과적인 것으로 나타났다. 단위 오존소비량에 대한 반응시간 동안 얻어진 70% 이상 제거된 의약품류 수의 비를 산출한 결과로부터, 오존가스 주입속도를 일정하게 유지하는 조건에서 오존가스를 저농도로 공급하는 방식이 의약품류의 오존처리 효율을 더 개선시킬 수 있는 운전조건인 것으로 나타났다.

주제어 : 의약품류, 미량오염물질, 오존, 항생제

1. 서론

환경이나 인체건강에 미칠 수 있는 독성영향 때문에 규제되고 있지 않는 환경오염물질들은 항상 관심의 대상이 되며, 현재 많은 국가들이 주목하고 있는 미규제 오염물질로는 의약품류, 플라스틱류, 살충제, 염료 및 폴리머류 등을 들 수 있다. 이 중에서도 항생제를 포함하는 의약품류는 수환경중에서의 검출이 지속적으로 보고되고 있어 전 세계적으로도 주요한 연구대상 오염물질로 인식되고 있다. 의약품류는 전 세계적으로도 하수처리장에서 가장 빈번하게 검출되고 있으나, 아직까지는 하수처리장에서의 불충분한 제거 때문에 다수의 의약품류가 하수처리장을 통해 공공수역으로 방류되고 있다.^{1,2)} 하수처리장에서 방류되는 의약품류의 농도가 비록 인체나 수중환경에 미치는 영향이 거의 없을 정도의 수준일 수는 있으나, 아직까지 의약품류에 장기간 폭로되었을 경우의 인체나 생태 부작용에 대한 정보는 충분하지 않다. 특히, 항생제는 지속적인 폭로에 의해 환경

중에서 세균 내성을 촉진할 수도 있기 때문에 환경적으로 매우 중요한 물질이라 할 수 있다.³⁻⁵⁾ 이들은 생태계 뿐만 아니라 하수처리수가 상수원수로 이용되는 지역에 거주하는 사람들의 건강에도 영향을 미칠 수 있다.⁶⁾ 일반적으로 하수처리장은 1차 침전, 생물학적 2차 처리, 2차 침전, 그리고 3차 처리로 구성된다. 다수의 의약품류는 2차 처리 이후에도 잔류하고 있기 때문에 막 여과, 활성탄 흡착 및 각종 산화공정과 같은 3차 처리에 의약품류의 제거능을 부가할 필요성이 제기된다. 아직까지는 명확하지 않은 인체 및 생태계에의 영향과 이로 인한 규제 여부의 불분명, 그리고 설치 및 운영비용 측면에서 이들 처리공정의 실제 하수처리장으로서의 적용은 확대되고 있지는 않다. 그러나 의약품류를 포함한 다양한 미규제 신종 오염물질이 지속적으로 수환경에서 검출되고 있다는 것은 이들이 인체 및 생태계에 미칠 수 있는 리스크를 계속해서 증가시키고 있다라는 사실은 분명하다고 할 수 있다.

오존처리는 norfloxacin, clarithromycin, sulfamethoxazole,

* Corresponding author E-mail: ihkim@kict.re.kr Tel: 031-910-0649 Fax: 031-910-0291

oxytetracycline, ciprofloxacin 등 항생제를 포함하여 다양한 의약품류의 분해에 매우 효과적인 것으로 알려져 있다.⁷⁻⁹⁾ 특히, Ti/PbO₂ 전극을 이용한 전기산화공정에서 ciprofloxacin은 70%까지 분해되었으나, 전기산화공정에 오존을 조합하였을 경우, 검토대상으로 한 ciprofloxacin의 제거율이 90%까지 상승한 것으로 보고한 바 있다.⁹⁾ 또한, 오존처리는 오존주입량 약 3~8 mg/L의 범위에서 하수처리수중에 잔류하는 대부분의 미량오염물질들을 효율적으로 분해할 수 있는 것으로 보고되고 있다.¹⁰⁻¹²⁾ 오존처리와 모래여과를 이용한 의약품류 제거실험에서 thymol, triclosan 등 24종의 모든 잔류 의약품류가 오존주입량 3 mg/L 조건하에서 80% 이상까지 제거되어,¹²⁾ 의약품류의 분해에 대한 오존의 유효성을 보여준 바 있다. 오존처리시 오존이 처리대상 원수중에 존재하는 복합적인 성분들과의 반응을 통해 미지의 반응성 부산물을 생성시킬 수 있다는 한계점 역시 가지고는 있으나, 이는 오존처리와 활성탄 흡착공정과의 연계 등 다양한 대안을 통해 극복할 수 있다. 현재까지 의약품류의 오존처리에 대한 많은 연구가 진행되어 왔음에도 불구하고, 다수의 연구들은 단일 또는 복합 의약품류를 포함한 인공원수를 대상으로 하고 있어 실제 하수중에 잔류하는 의약품류의 제거 특성에 대한 정보는 여전히 불충분하다.

따라서 본 연구에서는 실제 하수처리장의 2차 처리수를 대상으로 잔류하고 있는 의약품류의 종류와 농도 수준을 조사한 후, 오존처리를 실시하여 이들의 효과적인 제어에 요구되는 오존 주입조건을 평가하고자 하였다.

2. 연구방법

2.1. 실험조건 및 장치

본 실험에서는 경기도 소재 하수처리장의 2차 침전지로 부터 유출되는 생물학적 2차 처리수를 원수로 이용하였다.

이 하수처리장은 일 처리용량 270천톤으로 2차 처리방식은 Modified Ludzack-Ettinger (MLE) 공정으로 운영되고 있으며, 전량 고도처리를 실시하고 있다. 2016년도 유입원수 및 최종 방류수 중의 평균 BOD 농도는 각각 202 mg/L와 2 mg/L, 평균 COD_{Mn} 농도는 각각 92 mg/L와 8 mg/L로 매우 양호한 유기물 제거효율을 달성하고 있으며, 연간 하수처리량(70,706천톤/년)의 3.3%를 재이용하고 있다.¹³⁾ 오존처리실험에 이용한 실험장치는 Fig. 1에 제시한 바와 같이 순환형 오존처리 시스템으로 구성되어 있다. 오존 반응조의 유효용량은 80L이며, 실험원수를 오존 반응조에 주입한 후 연속적으로 순환시키는 방식으로 오존처리실험을 실시하였다. 이 때 순환되는 원수의 유량은 25 L/min였으며, 오존가스는 0.6L/min의 유량으로 이젝터를 통해 공급하였다. 오존 반응조내 잔류 오존과 유입 및 배오존 농도는 오존 모니터를 설치하여 측정하였다. 오존처리실험은 12.5분 동안 실시하였고, 오존가스는 평균 4.8 g/m³, 47.4 g/m³의 농도로 공급하였으며, 이를 오존주입율로 환산하면 각각 0.036 mgO₃/L/min과 0.36 mgO₃/L/min에 해당한다. 오존반응시간과 오존가스 농도는 오존가스 및 반응시간에 따른 오존소비량을 검토한 예비실험 결과를 토대로, 대부분의 의약품류가 90% 이상 제거될 것으로 예상되었던 8 mg/L의 오존소비량이 얻어질 수 있는 조건을 설정하였다. 그 결과, 오존가스농도는 47.4 g/m³, 반응시간은 12.5분으로 산출되었으며, 상대적으로 저농도 오존공급시의 의약품류 제거성능을 비교 검토하기 위하여 약 1/10 수준의 오존가스(4.8 g/m³)를 공급한 실험도 병행하였다.

2.2. 분석방법

본 실험에서 분석대상으로 한 의약품류는 총 59종으로, 각 대상물질의 용도 및 분자식은 Table 1에 제시한 바와 같다. 오존처리실험동안 채취한 시료는 Oasis HLB Extraction Cartridge (6 cc/100 mg, Waters)를 이용하여 고상추출을 실

Fig. 1. Experimental setup for ozone treatment.

Table 1. Target pharmaceuticals

No.	Name	Use	No.	Name	Use
1	Diltiazem	Angina pectoris drugs	31	Sulfamerazine	Antimicrobials
2	Dipyridamole	Angina pectoris drugs	32	Sulfamethoxazole	Antimicrobials
3	Atenolol	Antiarrhythmics	33	Sulfamonomethoxine	Antimicrobials
4	Disopyramide	Antiarrhythmics	34	Sulfapyridine	Antimicrobials
5	Metoprolol	Antiarrhythmics	35	Sulfathiazole	Antimicrobials
6	Propranolol	Antiarrhythmics	36	Triclocarban	Antimicrobials
7	Azithromycin	Antibiotics	37	Triclosan	Antimicrobials
8	Chlortetracycline	Antibiotics	38	Trimethoprim	Antimicrobials
9	Clarithromycin	Antibiotics	39	Crotamiton	Antipruritics
10	Lincomycin	Antibiotics	40	Sulpiride	Antipsychotics
11	Oxytetracycline	Antibiotics	41	Acetaminophen	Antipyretic analgesics
12	Roxithromycin	Antibiotics	42	Antipyrine	Antipyretic analgesics
13	Tetracycline	Antibiotics	43	Diclofenac	Antipyretic analgesics
14	Thiamphenicol	Antibiotics	44	Ethenzamide	Antipyretic analgesics
15	Tiamulin	Antibiotics	45	Fenoprofen	Antipyretic analgesics
16	Tylosin	Antibiotics	46	Indomethacin	Antipyretic analgesics
17	Cyclophosphamide	Anticancer drugs	47	Isopropylantipyrine	Antipyretic analgesics
18	Carbamazepine	Antiepileptics	48	Ketoprofen	Antipyretic analgesics
19	Primidone	Antiepileptics	49	Mefenamic acid	Antipyretic analgesics
20	Griseofulvin	Antifungal agents	50	Naproxen	Antipyretic analgesics
21	Bezafibrate	Antilipemics	51	Clenbuterol	Bronchodilators
22	Clofibric acid	Antilipemics	52	Salbutamol	Bronchodilators
23	Ciprofloxacin	Antimicrobials	53	Theophylline	Bronchodilators
24	Diclazuril	Antimicrobials	54	2-Quinoxaline carboxylic acid	Carbadox metabolite
25	Enrofloxacin	Antimicrobials	55	Caffeine	Cardiotonic agents
26	Levofloxacin	Antimicrobials	56	Furosemide	Diuretics
27	Nalidixic acid	Antimicrobials	57	Ifenprodil	Inhibitor of NMDA receptor
28	Norfloxacin	Antimicrobials	58	Pirenzepine	Peptic ulcer agents
29	Sulfadimethoxine	Antimicrobials	59	N,N-diethyl-m-toluamide (DEET)	Repellents
30	Sulfadimidine	Antimicrobials			

시한 후, LC/MS/MS로 분석하였다. 고상추출은 채취된 시료 500~1,000 mL을 공극 1.0 μm 의 GF/B 여지로 여과한 후, EDTA 1 g을 첨가하여 Oasis HLB Cartridge로 농축을 실시하였으며, Cartridge는 농축전에 메탄올 3 mL과 초순수 6 mL로 컨디셔닝을 실시하였다. Cartridge에 농축이 완료된 후, 약 1~2시간 동안 Cartridge 탈수를 진행하였으며, 이후 6 mL의 메탄올을 이용하여 Cartridge로부터의 용출과정을 진행하였다. 용출이 완료된 시료는 37°C에서 0.3~0.4 L/min의 속도로 N_2 퍼지를 실시하였으며, N_2 퍼지가 완료되어 건조된 시료는 다시 0.1% 포름산과 메탄올을 이용하여 재용해한 후 LC/MS/MS에 의한 분석을 실시하였다. LC/MS/MS에 의한 59종 의약품류의 동시분석을 위해 시간에 따라 이동상의 극성을 변화시키는 경사 용리법(Gradient elution method)을 이용하여 정량분석하였다.¹⁴⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 하수 2차 처리수중의 잔류의약품류

생물학적 2차 처리 후 2차 침전지를 거친 유출수를 시험

원수로 이용한 본 연구에서는 59종의 의약품류를 대상으로 분석을 실시한 결과, 2.3~144.7 $\mu\text{g/L}$ 의 농도범위로 총 26종이 검출되었다(Fig. 2). 구체적으로는 Roxithromycin 등 항생제가 4종, Levofloxacin 등 항균제가 5종, Mefenamic acid 등 해열진통제가 6종, Propranolol 등 부정맥용제가 3종, 기타 항우울증제(Sulpiride), 항소양제(Crotamiton), 항간질제(Carbamazepine), 방충제(N,N-diethyl-m-toluamide), 고지혈증용제(Bezafibrate), 협심증 치료제(Diltiazem), 이뇨제(Diuretics), 강심제(caffeine)도 검출되어 생물학적 2차 처리 이후에도 다양한 종류의 의약품류가 잔류하고 있음을 확인할 수 있었다. 검출대상인 59종의 의약품류에는 항생제가 10종, 항균제가 16종, 해열진통제가 10종 포함되어 있었으나, 이중 하수 2차 처리수로부터 검출된 항생제는 4종, 항균제는 5종, 그리고 해열진통제는 6종으로 나타났다. 항생제, 항균제 및 해열진통제의 사용량은 계절적인 영향을 많이 받는 의약품류들로 본 실험은 하절기인 8월에 수행되었다. 한편, Sulpiride는 검출된 26종의 의약품류 중 가장 높은 농도(114.7 $\mu\text{g/L}$)로 2차 처리수중에 존재하고 있어 이 의약품류가 하수처리장으로 상당량 유입되고 있거나 또는 생물학적 2차 처리에 의해 쉽게 분해되지 않는 물질로 판단할 수 있어 향후 연

Fig. 2. Concentration of pharmaceuticals detected in tested water

구 필요성이 높다고 할 수 있다. Sulpiride는 유럽과 일본에서 많이 사용되는 벤자마이드 계열에 속하는 항우울증 치료제이지만 하나 국내에서도 시판되고 있으며, 급성독성은 낮으나 다량 복용시 목 근육의 일시적인 사경 등의 증상을 유발할 수 있는 것으로 알려져 있다.¹⁵⁾ Sulpiride의 경우, 일본 시가현에 위치하는 하수처리장 2차 처리수중에서 검출된 농도(883.7 µg/L)와 비교하여 본 연구에서 약 6배 정도 낮게 검출되었다.¹⁶⁾

Crotamiton 역시 상기와 동일한 연구(1,380.3 µg/L)에서 검출된 농도보다 거의 13배 정도 낮은 농도로 검출되어 대조적인 결과를 보였다. 항생제의 경우도 역시 Clarithromycin은 약 16배(666.91 µg/L), Azithromycin (101.3 µg/L)은 약 17배 정도 낮게 검출되었으나, 이러한 차이는 본 연구에서는 하절기인 8월에 원수를 채취한 반면, 선행연구에서는 10월과 11월에 실험을 실시하여 계절적인 영향에서 기인하는 것으로 판단된다. 이와 같은 차이가 발생하는 다른 이유로는 국내와 일본에서 주로 사용하는 항생제 종류의 차이를 들 수도 있을 것이다. 한편, 전 세계적으로도 공통적으로 검출되고 있는 Diclofenac과 Acetaminophen의 경우는 본 연구에서 각각 26.8 µg/L과 4.7 µg/L이 검출되어 43.7 µg/L과 4.4 µg/L이 검출된 기존 연구와 유사한 수준으로 확인되었다. 항간질제인 Carbamazepine과 방충제인 N,N-diethyl-m-tolamide 역시 본 연구와 기존 연구에서 각각 29.1 µg/L과 82.2 µg/L, 22.7 µg/L과 82.9 µg/L가 검출되어 크게 다르지 않은 것으로 확인되었다.

3.2. 오존주입율에 따른 의약품류 용도별 제거특성

오존처리실험은 0.036 mg/L/min의 저농도 오존주입율과

0.36 mg/L/min의 고농도 오존주입율 조건하에서 생물학적 하수 2차 처리수를 대상으로 수행하였다. 본 연구에서 대상으로 한 의약품류를 항생제, 항균제, 해열진통제, 부정맥 용제 및 기타로 분류하여 각각의 오존처리 실험결과에 대해 고찰하였다. 각 실험에서의 의약품류별 제거율은 12.5분간의 오존처리를 실시한 후에 얻어진 제거율이며, 12.5분에서의 잔류농도가 확인되지 않은 물질에 대해서는 가장 근접한 반응시간대의 잔류농도를 이용하여 제거율을 산정하였다. 먼저, 검출된 항생제는 총 4종으로 오존주입율 0.036 mg/L/min에서는 Lincomycin이 78.8%로 가장 제거율이 높았으며, 이어서 Azithromycin, Roxithromycin, Clarithromycin 순으로 나타났다. Azithromycin, Roxithromycin, Clarithromycin은 macrolide계 항생제로 여러 개의 케톤기와 수산기로 갖는 lactone 고리인 macrolide 고리가 하나 이상의 당에 결합되어 있으며, 이들 동일한 macrolide계 항생제는 0.036 mg/L/min의 저농도 오존주입율에서 유사한 수준의 낮은 제거율을 보

Fig. 3. Removal efficiency of antibiotics.

여주었다. Macrolide계 항생제의 경우, 모든 macrolide계 항생제가 가지고 있는 dimethylamino기가 오존과 반응하게 되며, 이러한 반응은 빠르게 진행되므로 오존으로 이러한 항생제들은 쉽게 제거할 수 있는 것으로 알려져 있다.¹⁷⁾ 본 연구에서의 저농도 오존주입율의 경우, 12.5분에서의 오존소비량이 약 0.8 mg/L로 매우 낮았기 때문에 상대적으로 macrolide계 항생제들의 제거율도 낮게 나타난 것으로 판단된다. 0.36 mg/L/min으로 오존주입율을 고농도로 증가시켰을 경우에는 Lincomycin과 모든 macrolide계 항생제가 최소 95.5% 이상 제거되는 것으로 확인되었다.

항균제는 총 5종으로 저농도 오존주입율(0.036 mg/L/min)에서는 Triclosan이 >92.7%의 가장 높은 제거율을 보였으며, Sulfamethoxazole, Ciprofloxacin, Sulfapyridine이 각각 84.3%, >84.2%, 71.8%, 마지막으로 Levofloxacin은 28.5%로 가장 낮은 제거율을 보였다. Sulfonamide계 항균제로 유사한 분자구조를 갖는 Sulfamethoxazole과 Sulfapyridine은 비교적 오존처리로 쉽게 분해가 가능하였으며, 고농도 오존주입율(0.36 mg/L/min)에서는 98.4% 이상의 높은 제거율이 얻어졌다. 반면, Quinolone계 항균제인 Levofloxacin은 오존주입을 증가해도 불구하고 75.1%의 낮은 제거율이 얻어져 오존처리가 타 의약품류 대비 용이하지 않은 것으로 확인되었다. Levofloxacin¹⁸⁾은 오존과의 반응성이 높아 오존분자와 직접적으로 반응하여 쉽게 제거되는 것으로 알려져 있기는 하

나, 본 연구결과로부터 타 Quinolone계 항균제에 비해 오존에 대해 상대적으로 낮은 제거율을 보이는 것으로 나타났다.

본 실험에서 가장 많이 검출된 의약품류는 해열진통제로 총 6종이었으며, 특히 Acetaminophen, Mefenamic acid, Isopropylantipyrene은 0.036 mg/L/min의 저농도 오존주입율에서도 상당히 높은 제거율이 얻어졌다. 그러나 Ketoprofen은 고농도 오존주입율에서도 >73.3%로 낮은 제거율이 확인되었다. Ketoprofen은 propionic acid계 비스테로이드성 항염증제(Nonsteroidal anti-inflammatory drugs, NSAID)로 오존 단독 처리에 의한 분해는 느리며, 오존과 자외선을 병행하였을 때 그 분해속도가 상당히 빨라지는 것으로 알려져 있다.¹⁹⁾

부정맥용제(β -blockers)로는 총 3종이 검출되었으며, 이들 모두 저농도 오존주입율에서는 제거율이 낮은 것으로 나타났다. 이는 타 의약품류와 비교시에도 전체적으로 낮은 제거율이다. 고농도 오존주입시 제거율은 최소 89.1% 이상으로 향상되기는 하나, 저농도 오존주입으로 운전하는 경우에는 잔류가능성이 높은 의약품류로 확인되었다. Metoprolol과 Atenolol은 β 1-selective blockers로 6개의 방향족 결합을 갖는 등 그 분자구조가 유사하다. 이들 부정맥용제는 높은 DOC 농도(46 mg/L)를 갖는 시료중에 포함되어 있어도 5~10 mg/L의 오존주입량으로 충분히 효율적인 제거를 달성 가능한 것으로 보고된 바 있다.²⁰⁾ 본 실험의 경우, 저농도 오존주입율에서는 오존소비량이 최대 0.8 mg/L, 고농도 오존주입율에서는 최대 8.0 mg/L로 기존 문헌과 유사한 오존농

Fig. 4. Removal efficiency of antimicrobials.

Fig. 6. Removal efficiency of antiarrhythmics.

Fig. 5. Removal efficiency of antipyretic analgesics.

Fig. 7. Removal efficiency of other pharmaceuticals.

도 수준에서는 대체로 90% 이상의 제거율이 얻어졌다.

기타 의약품류로는 이뇨제인 Furosemide가 오존으로 가장 쉽게 제거되는 것으로 나타났으나, 방충제인 DEET (N,N-diethyl-m-toluamide), 항우울증제인 Sulpiride, 고지혈증 용제인 Bezafibrate는 제거율이 >15.9% 이하로 나타나 오존에 대한 내성이 가장 큰 것으로 확인되었다. 고농도 오존 주입 시에는 DEET와 모든 물질들이 90% 이상 제거되는 것으로 나타나 이들 의약품류들은 일정 정도의 오존주입으로 충분한 제거효과를 얻을 수 있을 것으로 판단되었다. DEET의 경우도 오존주입량의 증가에 따라 그 분해율 역시 비례하여 증가하는 것으로 알려져 있다.²¹⁾

3.3. 오존소비량에 따른 의약품류 제거특성

0.036 mg/L의 저농도 및 0.36 mg/L의 고농도 오존주입을 12.5분 동안의 오존처리실험을 실시하였을 때의 오존소비량을 Fig. 8에 제시하였다. 오존소비량은 반응조로의 주입오존량과 배오존 및 시험수중의 잔류오존량으로부터 산출하였으며, 시료채취전에 미리 티오황산나트륨 용액을 채취용기에 주입해 둬으로써 시료중의 잔존 오존에 의한 영향을 배제하였다. 저농도 오존주입율에서는 반응 종료시점인 12.5분에 0.8 mg/L의 오존이 소비된 반면, 고농도 오존주입율에서는 오존소비량이 8.0 mg/L로 저농도와 대비하여 10배까지 상승한 것으로 나타났다. 두 가지 조건 모두에서 오존소비량은 직선적으로 증가하여 12.5분 동안의 오존반응 이후에도 시험원수중에는 여전히 오존을 소비하는 성분이 존재하고 있는 것으로 판단되었다. 이는 오존반응 동안 거의 변화가 없는 TOC 농도로부터도 예상할 수 있었다. 오존처리 실험동안 TOC는 오존주입율 0.036 mg/L/min에서는 6.9~7.5 mg/L, 0.36 mg/L/min에서는 7.1~7.4 mg/L의 범위로 나타나 다수의 의약품류의 효과적인 제거에도 불구하고 TOC 농도에는 큰 변화가 없었다. 이로부터 의약품류의 완전한 무기물화 역시도 진행되지 않았을 가능성이 있으며, 결과적으로 오존 단독처리에 의한 TOC 저감에는 다소 한계가 있을 것으로 판단되었다.

한편, 의약품류의 오존처리 시 오존주입율의 영향을 비교

Fig. 8. Variation in ozone consumption.

Fig. 9. The number of pharmaceuticals removed by more than 70% by ozone consumption [(a) 0.036 mg/L/min, (b) 0.36 mg/L/min]

하여 오존의 효과적인 주입방식을 검토하고자 하였으며, 그 결과를 Fig. 9에 제시한다. 저농도 오존주입율(0.036 mg/L/min)의 경우, 오존반응시간이 12.5분으로 짧아 고농도 오존주입율(0.36 mg/L/min)의 경우와 비교가능한 충분한 오존소비량을 얻지는 못하였으나, 저농도와 고농도 오존주입율에 의한 의약품류 제거능을 비교하기 위해 단위 오존소비량에 대한 반응시간 동안 얻어진 70% 이상 제거된 의약품류의 수 (≥70% Pharmaceuticals (No.) / O₃ consumption (mg/L))의 비를 산출하였다.

먼저 저농도 오존주입율의 경우(Fig. 9(a)), 이 비가 반응개시 후 5분에 급격히 증가하였다가 10분까지 감소, 다시 12.5분에 다시 급증하는 등 다소 불규칙한 경향을 보이기는 했으나, 12.5분의 반응시간 동안 평균 6.6이었다. 반면, 고농도 오존주입율의 경우(Fig. 9(b))에는 단위 오존소비량에 대한 반응시간 동안 얻어진 70% 이상 제거된 의약품류 수의 비가 반응시간에 따라 점차 증가하다가 5분에 5.6으로 최대값에 달하였다가 반응 종료시에는 다시 3.3으로 감소하였으며, 반응시간 동안의 평균은 3.2로 나타나 저농도 오존주입율의 약 50% 수준임을 알 수 있다. 이로부터 오존가스의 주입속도를 일정하게 유지하는 조건에서 오존가스를 저농도로 공급하는 방식이 의약품류의 오존처리 효율을 더 개선시킬 수 있을 것으로 판단되었다.

4. 결론

본 연구는 하수처리장 2차 처리수중에 잔류하는 의약품류 제거를 목적으로 한 오존처리의 효과 및 오존 주입조건을 평가하기 위해 수행되었으며, 연구결과로부터 얻은 지견은 다음과 같다.

1) 59종의 의약품류를 대상으로 분석을 실시한 결과, 시험원수인 하수 2차 처리수로부터 총 26종이 2.3~144.7 µg/L의 농도로 검출되었으며, 항생제, 항소양제 등 일부 의약품류의 농도는 계절적 또는 지역적 영향을 받을 수 있어 정확한 실태를 파악하기 위해서는 지속적인 모니터링이 필요하다.

2) 0.36 mg/L/min의 고농도 오존주입율에서는 대부분의 의약품류가 초기농도의 90% 이상까지 제거되어 오존처리가 의약품류의 제거에 매우 효과적인 것으로 나타났으나, 0.036 mg/L/min의 저농도 오존주입을 실험결과로부터 Clarithromycin 등의 macrolide계 항생제, Atenolol 등의 부정맥용제, 방충제 DEET (N,N-diethyl-m-toluamide), 항우울증제 Sulpiride, 고지혈증 용제 Bezafibrate 등은 타 의약품류와 비교시 오존에 대한 내성이 큰 것으로 확인되었다.

3) 단위 오존소비량에 대한 반응시간 동안 얻어진 70% 이상 제거된 의약품류 수의 비를 산출한 결과로부터, 오존가스 주입속도를 일정하게 유지하는 조건에서 오존가스를 저농도로 공급하는 방식이 의약품류의 오존처리 효율을 더 개선시킬 수 있는 운전조건인 것으로 나타났다.

4) 오존처리실험 동안의 TOC 농도변화로부터 의약품류의 완전한 무기물화 역시도 진행되지 않았을 가능성이 시사되었다. 유기물질의 완전한 무기물화가 진행되지 않을 경우의 수질리스크는 원수보다 처리수가 높아질 우려도 있으므로 향후 원물질의 중간대사산물에 대한 검토가 이루어져야 하며, 또한 TOC 제거능을 보완가능한 단일공정 또는 후단공정에 대한 검토도 필요하다.

Acknowledgement

본 연구는 한국건설기술연구원의 주요사업(20180101-001 가뭄대응 중소하천 물부족 위험도 평가 및 물 확보 기술 개발)의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

KSEE

References

1. Mohapatra, S., Huang, C. H., Suparna, M. and Lokesh, P., "Occurrence and fate of pharmaceuticals in WWTPs in India and comparison with a similar study in the United States," *Chemosphere*, **159**, 526~535(2016).
2. Tewari, S., Jindal, R., Kho, Y. L., Eo, S. and Choi, K., "Major

- pharmaceutical residues in wastewater treatment plants and receiving waters in Bangkok, Thailand, and associated ecological risks," *Chemosphere*, **91**, 697~704(2013).
3. Kummerer, K., "Antibiotics in the aquatic environment. A review. Part II," *Chemosphere*, **75**, 435~441(2009).
4. Kummerer, K., "Antibiotics in the aquatic environment. A review. Part I," *Chemosphere*, **75**, 417~434(2009).
5. Zuccato, E., Castiglioni, S., Bagnati, R., Melis, M. and Fanelli, R., "Source, occurrence and fate of antibiotics in the Italian aquatic environment," *J. Hazard. Mater.*, **179**, 1042~1048(2010).
6. Le-Minh, N., Khan, S. J., Drewes, J. E. and Stuetz, R. M., "Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes," *Water Res.*, **44**, 4295~4323(2010).
7. Kim, T. H., Kim, S. D., Kim, H. Y., Lim, S. J., Lee, M. J. and Yu, S. H., "Degradation and toxicity assessment of sulfamethoxazole and chlortetracycline using electron beam, oxone and UV," *J. Hazard. Mater.*, **227-228**, 237~242(2012).
8. Lee, Y. H., Kovalova, L., McArde, C. S., von Gunten, U., "Prediction of micropollutant elimination during ozonation of a hospital wastewater effluent," *Water Res.*, **64**, 134~148(2014).
9. Ali, R. R., Davood, N., Mohammad, R. S., Mohammad, T. S. and Ghasem, A., "A combined advanced oxidation process: Electrooxidation-ozonation for antibiotic ciprofloxacin removal from aqueous solution," *J. Electroanal. Chem.*, **808**, 82~89(2018).
10. Ollender, J., Zimmermann, S. G., Koepke, S., Krauss, M., McArde, C. S., Ort, C. et al., "Elimination of organic micropollutants in a municipal wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation followed by sand filtration," *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 7862~7869(2009).
11. Lee, Y. and von Gunten, U., "Quantitative structure-activity relationships (QSARs) for the transformation of organic micropollutants during oxidative water treatment," *Water Res.*, **46**, 6177~6195(2012).
12. Nakada, N., Shinohara, H., Murata, A., Kiri, K., Managaki, S., Sato, N. et al., "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 Res.*, **41**, 4373~4382(2007).
13. Sewage Statistics, The Ministry of Environment of Korea(2016).
14. Narumiya, M., Simultaneous Quantification of PPCPs and their Fate in Municipal Wastewater Treatment Plants, Master Thesis of Kyoto University(2011).
15. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>.
16. Kim, I. H., "Removal of Pharmaceuticals in Secondary Treated Wastewater with UV and UV/H₂O₂ Treatment," *J. Korean Soc. Urban Environ.*, **12**(3), 179~187(2012).
17. Lange, F., Cornelissen, S., Kubac, D., Sein, M. M., von Sonntag, J., Hannich, C. B., Gollock, A., Heipieper, H. J., Moeder, M. and von Sonntag, C., "Degradation of macrolide

- antibiotics by ozone: A mechanistic case study with clarithromycin," *Chemosphere*, **65**, 17~23(2006).
18. Nasma, H. E. N., Arnaud, T., Marie, D., Romain, J. and Nathalie, K. V. L., "Levofloxacin oxidation by ozone and hydroxyl radicals: Kinetic study, transformation products and toxicity," *Chemosphere*, **93**, 604~611(2013).
19. Erzsébet, I., Emese, S., Erzsébet, T., László, W., András, D. and Krisztina, G. S., "Ketoprofen removal by O₃ and O₃/UV processes: Kinetics, transformation products and ecotoxicity," *Sci. Total Environ.*, **472**, 178~184(2014).
20. Benner, J., Salhi, E., Ternes, T. and von Gunten, U., "Ozonation of reverse osmosis concentrate: Kinetics and efficiency of beta blocker oxidation," *Water Res.*, **42**, 3003~3012(2008).
21. Tay, K. S., Rahman, N. A. and Bin Abas, M. R., "Degradation of DEET by ozonation in aqueous solution," *Chemosphere*, **76**, 1296~1302(2009).