



수중 미량 잔류항생물질 Erythromycin, Sulfamethazine, Sulfathiazole의 오존산화제거 Removal of Residual Antibiotics - Erythromycin, Sulfamethazine and Sulfathiazole - from water by Ozone Oxidation

최연우·한민수·송준혁*·왕창근

Yeon-Woo Choi·Min-Su Han·Jun-Hyuck Song*·Chang-Keun Wang

충남대학교 환경공학과

Department of Environmental Engineering, Chung Nam National University

ABSTRACT

Oxidation of erythromycin, sulfamethazine and sulfathiazole by ozone was experimentally investigated to see the effects of background water quality such as ultrapure water, humic acid and biologically treated wastewater and water temperature on the removal rate, consequently to provide design information when the ozone treatment process is adopted. Initial concentration of the antibiotics was spiked to 10 µg/l and ozone dose was 1, 2, 3, 5, 8 mg/l. While the removal rate of erythromycin under ultrapure water background by ozone oxidation was over 99%, that under humic acid and biologically treated wastewater background was markedly reduced to the range of 59.8%~99% and 17.0%~99%, respectively. When water temperature is decreased from 20°C to 4°C, the removal rate is reduced from the range of 17.0%~99% to the range of 9.4%~97.4% under biologically treated wastewater background. The effects of background and temperature on the removal rate of sulfamethazine and sulfathiazole were similar to erythromycin, but the degree was different. Therefore, it is concluded that the background of water to be treated as well as water temperature should be taken into consideration when the design factor such as ozone dose is determined to meet the treatment objective in the ozone treatment process.

Key words: Antibiotics, Erythromycin, Sulfamethazine, Sulfathiazole, Ozone Oxidation.

주제어: 잔류항생물질, 시프로플록사신, 트리메소프림, 엔로플로사신, 오존산화

1. 서 론

항생물질(Antibiotics)은 병원성 미생물을 죽이거나 증식을 억제 하므로써 질병을 치료하는 의약품질로 인체, 동물, 수산물양식, 농산물 생산 등에 광범위하게 사용되어 왔다. 이러한 항생물질은 환자 또는 동물이 복용한 후 배설되어 하수처리장을 거쳐 수계에 유입

되거나 제약공장 폐수 방류수, 미사용된 약물이 병원 또는 가정에서 하수구나 일반쓰레기로 폐기되어 환경에 확산된다. 최근 수피박테리아의 출현 등이 수계에 확산된 미량잔류 항생물질과 연관이 있다는 보고가 있고 그 해결방안으로서 하수처리장 방류수에 잔류하는 항생물질을 제거하는 것이 유용한 대책으로 제시되었다. 하수처리장을 거쳐 수계에 방류되는 항생물질은 그 종류도 매우 다양하고 농도의 범위도 매우 큰 특징이 있다(Son, Jang, 2011, Lee et al., 2014, Salbaram, 2007, Kim, 2009, Kwon, 2014, Lim, 2014).

Received 18 July 2017, revised 10 August 2017, accepted 11 August 2017

*Corresponding author: Jun-Hyuck Song(E-mail: sjunh1919@gmail.com)

pp. 273-279

pp. 281-287

pp. 289-296

pp. 297-301

pp. 303-310

pp. 311-319

pp. 321-328

pp. 329-338

pp. 339-346

pp. 347-356

pp. 357-362

국립환경과학원이 2008년부터 2012년까지 조사한 자료에 의하면 Sulfathiazole의 하수처리장 유입수 농도는 최대 5.51 $\mu\text{g/l}$, 방류수 농도는 최대 2.77 $\mu\text{g/l}$ 까지 검출된 바 있으며 병원폐수처리장 방류수에서는 Trimethoprim이 최대 5.19 $\mu\text{g/l}$ 검출되었다. 또한 제약공장 폐수처리장 방류수에서는 Trimethoprim이 최대 77.23 $\mu\text{g/l}$, Ciprofloxacin이 최대 26.87 $\mu\text{g/l}$, Sulfathiazole은 최대 3.96 $\mu\text{g/l}$ 이 검출되었다(Myeong, 2006, Kim, 2008, 2009, 2010, 2011). 우리나라를 포함한 대부분의 국가에서 잔류항생제에 대한 기준은 마련되어 있지 않지만 기준설정에 대한 관심이 높아지고 있다. 예로서 스위스의 경우 물환경 중 Trimethoprim의 급성수질기준은 1100 $\mu\text{g/l}$, 만성수질기준은 60 $\mu\text{g/l}$ 로, Erythromycin은 급성 2.3 $\mu\text{g/l}$, 만성 0.05 $\mu\text{g/l}$ 로 제안되어 있다.

오존처리는 하·폐수, 상수원수중의 잔류항생물질 제거에 효과적이다. Huber등은 Sulfamethoxazole을 포함한 몇 가지 의약품류에 대한 오존 및 고도산화공정(AOP)의 처리효율에 대하여 보고하였다(Huber, 2003). 물에 용해된 오존은 오존분자로서 산화반응을 일으키는 직접반응과 오존이 분해되는 과정에서 생성되는 히드록실 라디칼($\text{OH}\cdot$)에 의해 산화반응을 일으키는 간접반응 경로를 통한 산화반응 즉 고도산화공정으로 구분된다(Bruno, 1991). 오존처리공정설계에서 고려되어야 할 중요 설계요소는 오존주입률에 따른 제거대상물질의 제거율이다. 제거율에 영향을 미치는 인자로서 오존분자와 산화반응 경쟁상태에 있는 배경물질과 수온을 들 수 있다. 일반적으로 배경물질의 종류가 많거나 농도가 높을 경우 오존요구량(Ozone demand)은 높아지고 제거율은 낮아지며 또한 수온이 낮을수록 제거대상물질의 제거율은 낮아진다. 상수원수 즉 자연수의 경우 배경물질의 종류나 농도, 잔류항생물질의 농도는 낮은 반면 하수처리장 방류수는 배경물질의 종류나 농도, 잔류항생물질의 농도는 높은 편이다. 또한 우리나라는 계절적 기온 변화에 따라 상수원수나 하수처리장 방류수의 수온이 4°C~25°C 범위에서 비교적 크게 변화하는 특징이 있다.

실제 하수처리장 방류수 중에 존재하는 상태로 수~수백 ng/l농도수준의 Ciprofloxacin을 포함한 다수의 잔류의약품에 대하여 오존주입률 2~6 mg/l로 하였을 때의 제거효율에 대한 연구가 수행된 바 있으며 대부분의 잔류의약품이 효과적으로 제거되었다는 보고가 있

다(Kim, 2010). 본 연구에서는 Ciprofloxacin, Trimethoprim, Enrofloxacin 3종의 항생물질을 선정하여 초순수, 부식질, 실제 하수처리장 방류수를 배경으로 하였을 때의 오존 주입률에 따른 제거효율을 분석하였고 또한 계절변화에 기인한 수온이 오존산화율에 미치는 영향을 평가하였으며 의약품 제조공정폐수와 같이 고농도에 대한 오존산화 제거효율을 실험적으로 파악하여 향후 오존처리공정을 도입할 경우 설계요소산정을 위한 정보를 제공하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 항생물질

본 연구에서 선정한 항생물질은 Erythromycin, Sulfamethazine, Sulfathiazole 3종이다. Table 1에 나타낸 바와 같이 Erythromycin은 인체/동물 검염이며 상기도감염증, 하기도감염증, 피부 및 피부조직 감염증, 홍색염 치료 및 류마티스열 예방에 사용되고 주사제의 경우 15~20 mg/day로 주사한다. Sulfamethazine은 동물용으로 돼지의 세균성 장염과 위축성 비염의 치료에 사용되며 1회 0.5g을 투여한다. Sulfathiazole은 동물용이며 세균 감염성 질환의 치료에 널리 사용되고 1회 2g, 1일 6g까지 투여한다. 하천, 상수원수에서는 수 ng/l 수준으로 극미량 검출되고 하수처리장 방류수에서는 최대 수 $\mu\text{g/l}$ 까지 검출된다. 따라서, 본 연구에서는 초기농도를 10 $\mu\text{g/l}$ 로 Spiking 하여 각 조건에 다른 오존산화 제거효율을 분석, 평가하였다. 고농도 폐수를 Simulation 하기위하여 초기농도를 100 $\mu\text{g/l}$ 로 Spiking한 실험도 실시하였다.

2.2 배경물질

오존처리시 처리목표물질인 항생물질 외에 배경물질도 오존산화반응에 참여하여 오존을 소모(Ozone Demand)하므로 처리대상수의 배경은 매우 중요하다. 본 연구에서는 초순수를 기본으로 하고 하천수나 상수원수 배경을 Simulation 하기위하여 부식질(Humic Substance) 3 mg/l를 조제하였으며 하수처리장 방류수는 대전하수처리장 방류수를 사용하였다. 부식질은 Aldrich사의 Humic Acid를 사용하였고 대전하수처리장 방류수 수질은 Table 2에 나타내었다.

**Table 1.** Characteristics of antibiotics

항생물질	분자식	M.W (g/mol)	구조	적용
Erythromycin	$C_{37}H_{67}NO_{13}$	733.90		인체/동물
Sulfamethazine	$C_{12}H_{14}N_4O_2S$	278.33		동물
Sulfathiazole	$C_9H_9N_3O_2S_2$	255.32		동물

Table 2. Characteristics of biologically treated wastewater in Daejeon wastewater treatment plant

	pH	수온	BOD ₅	COD	SS	T-N	T-P
대전하수처리장 방류수 수질	6.6	13℃	1.7 mg/l	11.9 mg/l	2.3 mg/l	13.354 mg/l	0.221 mg/l

Table 3. Specification and analysis conditions of 4000 Q TRAP

<기기 사양>	
Ion source	TurboV source (TurbolonSpray (ESI) + APCI probe)
Scan speed (amu/sec)	Max 2400 [Q1 and Q3 in RF/DC mode] 250, 1000 and 4000 [linear ion trap mode]
Dynamic range	1 cps to 4x10 ⁶ cps (pulse counting)
Mass range (m/z)	5 to 2800 [Q1 and Q3 in RF/DC mode] 70 to 2800 [linear ion trap mode]
<운전 조건>	
칼럼 종류	C18(2.1 mm X 150mm, 5 μ m particle size)
이동상	(A) 0.1% formic acid in water (B) 0.1% formic acid in ACN(acetonitrile)
유속	0.4 ml/min
칼럼 온도	40℃
주입량	10 μ l

2.3 항생물질 분석

항생물질 분석을 위해 Liquid Chromatography/tandem mass spectrometer로 4000Q TRAP을 사용하였으며 기

기의 사양과 분석조건은 Table 3에 나타내었고, Fig. 1에는 3종 항생물질에 대한 Chromatogram과 Mass Spectrum을 수록하였다.

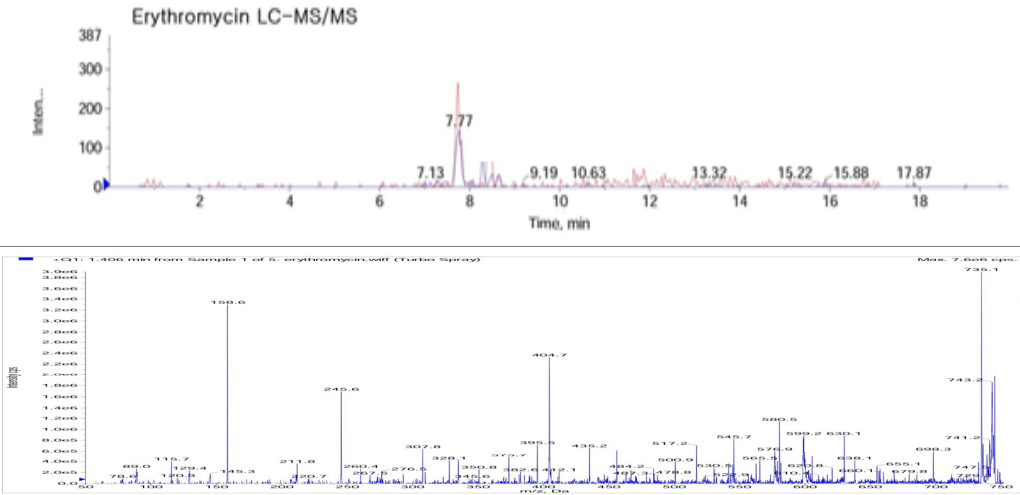
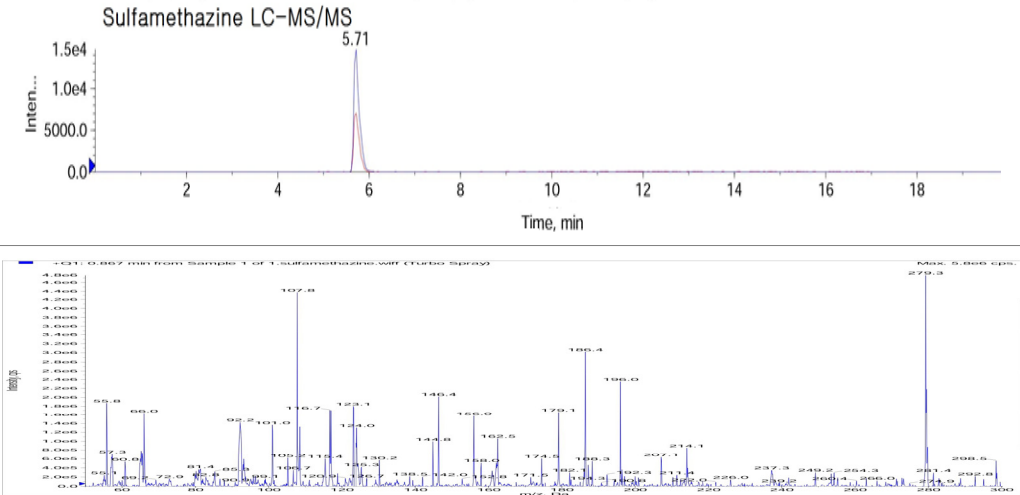
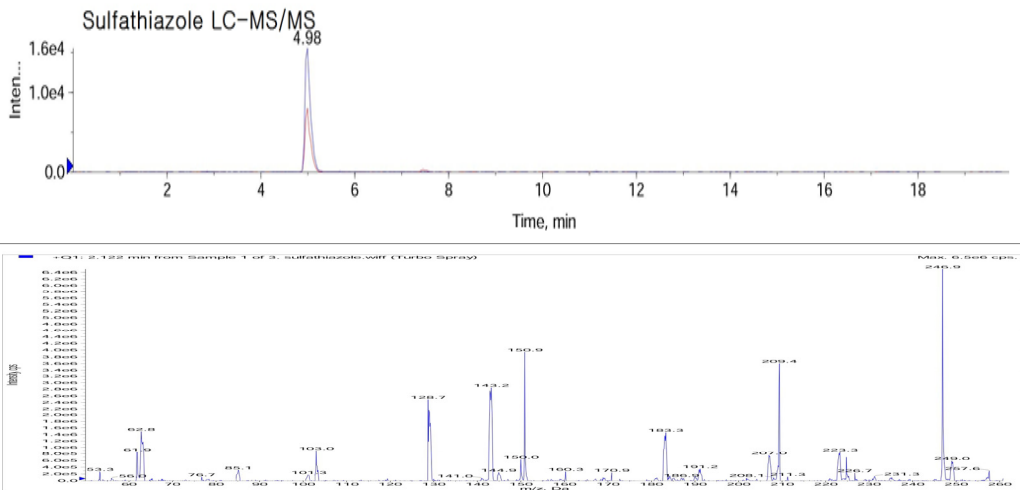
Chromatogram and mass spectrum	무농축 검출한계 ($\mu\text{g/l}$)
<p>Erythromycin LC-MS/MS</p> 	0.05
<p>Sulfamethazine LC-MS/MS</p> 	0.01
<p>Sulfathiazole LC-MS/MS</p> 	0.03

Fig. 1. Chromatogram and mass spectrum of antibiotics.



2.4 오존산화실험장치 및 방법

Fig. 2에 나타난 바와 같이 오존산화실험장치는 오존발생기, 오존농도 측정기, 반응기로 구성되었으며 시료는 1L, 수온은 4°C와 20°C, 오존주입률은 1, 2, 3, 5, 8, 15 mg/l로 하여 실험을 수행하였다.

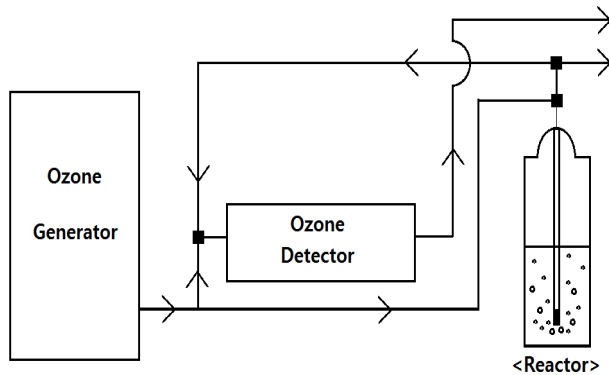


Fig. 2. Schematic diagram of bench scale ozone oxidation experiment.

3. 결과 및 고찰

3.1. Erythromycin

3.1.1 배경물질이 오존산화제거율에 미치는 영향

Fig. 3은 20°C에서 초순수, 하수, 부식질을 배경물질로 하여 Erythromycin 초기농도 10 µg/l에 대한 오존산화제거율을 그래프로 나타낸 것이다. 초순수 배경의 경우 모든 오존주입률에 대하여 검출한계이하까지 99%이상 제거되었고, 부식질 배경의 경우에는 오존주입률 1 mg/l에서 잔류농도 4.02 µg/l까지 59.8% 제거되었고 2 mg/l에서는 잔류농도 1.44 µg/l까지 85.6% 제거되었으며 3 mg/l에서는 잔류농도 1.01 µg/l까지 89.9%, 5 mg/l에서 잔류농도 0.10 µg/l까지 99.0%, 8 mg/l에서는 검출한계이하까지 99%이상 제거되었다. 하수 배경의 경우에는 오존주입률 1 mg/l에서 잔류농도 8.30 µg/l까지 17.0% 제거되었고 2 mg/l에서는 잔류농도 7.54 µg/l까지 24.6% 제거되었으며 3 mg/l에서는 잔류농도 6.01 µg/l까지 39.9%, 5 mg/l에서는 잔류농도 3.19 µg/l까지 68.1%, 8 mg/l에서는 검출한계이하까지 99%이상 제거되어 배경물질이 제거율에 미치는 영향은 매우 큰 것으로 나타났다.

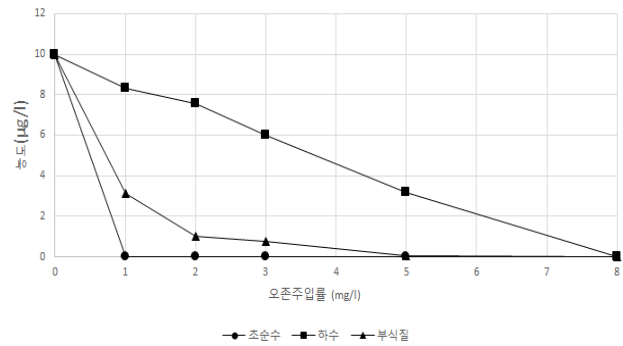


Fig. 3. Effect of background on ozone oxidation of erythromycin at 20°C.

3.1.2 하수 배경하에서 수온이 오존산화제거율에 미치는 영향

Fig. 4는 하수 배경하에서 수온을 20°C, 4°C로 하여 초기농도 10 µg/l에 대한 오존산화제거율을 그래프로 나타낸 것이다. 20°C에서 하수 배경의 경우에는 오존주입률 1 mg/l에서 잔류농도 8.30 µg/l까지 17.0% 제거되었고 2 mg/l에서는 잔류농도 7.54 µg/l까지 24.6% 제거되었으며 3 mg/l에서는 잔류농도 6.01 µg/l까지 39.9%, 5 mg/l에서는 잔류농도 3.19 µg/l까지 68.1%, 8 mg/l에서는 검출한계이하까지 99%이상 제거되었다. 4°C의 경우에는 오존주입률 1 mg/l에서 잔류농도 9.06 µg/l까지 9.4% 제거되었고 2 mg/l에서는 잔류농도 7.96 µg/l까지 20.4% 제거되었으며 3 mg/l에서는 잔류농도 6.33 µg/l까지 36.7%, 5 mg/l에서는 잔류농도 3.96 µg/l까지 60.4%, 8 mg/l에서는 잔류농도 0.26 µg/l까지 97.4% 제거되어 수온에 따라서 제거율에 미치는 영향은 크지 않은 것으로 나타났다.

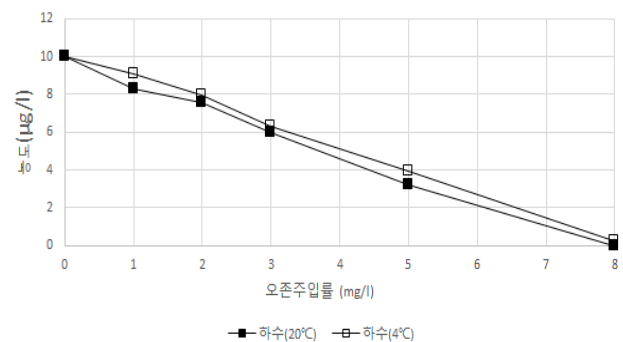


Fig. 4. Effect of water temperature on ozone oxidation of erythromycin for wastewater background.

3.1.3 4°C에서 배경물질이 오존산화제거율에 미치는 영향

Fig. 5는 4°C에서 하수, 부식질을 배경물질로 하여

pp. 273-279
pp. 281-287
pp. 289-296
pp. 297-301
pp. 303-310
pp. 311-319
pp. 321-328
pp. 329-338
pp. 339-346
pp. 347-356
pp. 357-362

초기농도 10 $\mu\text{g/l}$ 에 대한 오존산화제거율을 그래프로 나타낸 것이다. 부식질 배경의 경우 오존주입률 1 mg/l에서 잔류농도 3.11 $\mu\text{g/l}$ 까지 68.9% 제거되었고 2 mg/l에서는 잔류농도 1.01 $\mu\text{g/l}$ 까지 89.9% 제거되었으며 3 mg/l에서는 잔류농도 0.77 $\mu\text{g/l}$ 까지 92.3%, 5 mg/l에서는 잔류농도 0.03 $\mu\text{g/l}$ 까지 99.7%, 8 mg/l에서는 잔류농도 0.02 $\mu\text{g/l}$ 까지 99.8% 제거되었다. 하수 배경의 경우 오존주입률 1 mg/l에서 잔류농도 9.06 $\mu\text{g/l}$ 까지 9.4% 제거되었고 2 mg/l에서는 잔류농도 7.96 $\mu\text{g/l}$ 까지 20.4% 제거되었으며 3 mg/l에서는 잔류농도 6.33 $\mu\text{g/l}$ 까지 36.7%, 5 mg/l에서는 잔류농도 3.96 $\mu\text{g/l}$ 까지 60.4%, 8 mg/l에서는 잔류농도 0.26 $\mu\text{g/l}$ 까지 97.4% 제거되어 배경물질이 제거율에 미치는 영향은 매우 컸다.

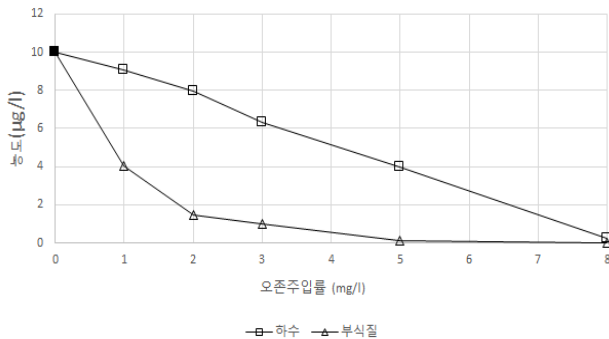


Fig. 5. Effect of background on ozone oxidation of erythromycin at 4°C.

3.1.4 부식질 배경하에서 수온이 오존산화제거율에 미치는 영향

Fig. 6은 부식질 배경하에서 수온을 20°C, 4°C로 하여 초기농도 10 $\mu\text{g/l}$ 에 대한 오존산화제거율을 그래프로 나타낸 것이다. 20°C의 경우 오존주입률 1 mg/l에서 잔류농도 4.02 $\mu\text{g/l}$ 까지 59.8% 제거되었고 2 mg/l에서는 잔류농도 1.44 $\mu\text{g/l}$ 까지 85.6% 제거되었으며 3 mg/l에서는 잔류농도 1.01 $\mu\text{g/l}$ 까지 89.9%, 5 mg/l에서 잔류농도 0.10 $\mu\text{g/l}$ 까지 99.0%, 8 mg/l에서는 검출한계이하까지 99%이상 제거되었다. 4°C의 경우에는 오존주입률 1 mg/l에서 잔류농도 3.11 $\mu\text{g/l}$ 까지 68.9% 제거되었고 2 mg/l에서는 잔류농도 1.01 $\mu\text{g/l}$ 까지 89.9% 제거되었으며 3 mg/l에서는 잔류농도 0.77 $\mu\text{g/l}$ 까지 92.3%, 5 mg/l에서는 잔류농도 0.03 $\mu\text{g/l}$ 까지 99.7%, 8 mg/l에서는 잔류농도 0.02 $\mu\text{g/l}$ 까지 99.8% 제거되어 수온이 제거율에 미치는 영향은 크지 않았다.

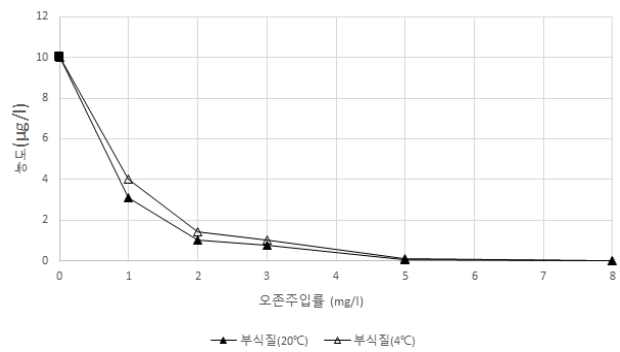


Fig. 6. Effect of water temperature on ozone oxidation of erythromycin for humic acid background.

3.1.5 고농도일 때 오존주입률에 따른 오존산화제거율

Fig. 7은 20°C에서 초순수, 하수를 배경물질로 하여 초기농도 100 $\mu\text{g/l}$ 에 대한 오존산화제거율을 그래프로 나타낸 것이다. 초순수 배경의 경우 모든 오존주입률에 대하여 검출한계이하까지 99.9%이상 제거되었고, 하수 배경의 경우에는 오존주입률 2 mg/l에서 잔류농도 15.45 $\mu\text{g/l}$ 까지 84.6% 제거되었고, 5 mg/l, 8 mg/l에서는 검출한계이하까지 99.9%이상 제거되는 것으로 나타나 고농도의 경우에도 통상의 오존 주입 범위 내에서 충분히 제거목표를 달성할 수 있을 것으로 판단된다.

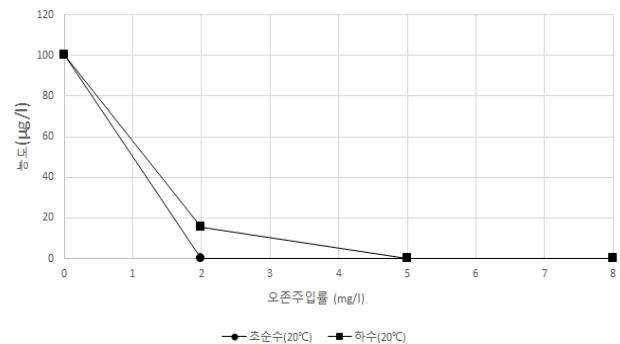


Fig. 7. Removal rate of erythromycin by ozone oxidation for high concentration at 20°C.

3.2. Sulfamethazine

3.2.1 배경물질이 오존산화제거율에 미치는 영향

Fig. 8은 20°C에서 초순수, 하수, 부식질을 배경물질로 하여 Sulfamethazine 초기농도 10 $\mu\text{g/l}$ 에 대한 오존산화제거율을 그래프로 나타낸 것이다. 초순수 배경의 경우 모든 오존주입률에 대하여 검출한계이하까지



99%이상 제거되었고, 부식질 배경의 경우에는 오존주입률 1 mg/l에서 잔류농도 0.23 $\mu\text{g/l}$ 까지 97.7% 제거되었고 2 mg/l, 3 mg/l, 5 mg/l 및 8 mg/l에서는 검출한계까지 99%이상 제거되었다. 하수 배경의 경우에는 오존주입률 1 mg/l에서 잔류농도 2.68 $\mu\text{g/l}$ 까지 73.2% 제거되었고 2 mg/l, 3 mg/l, 5 mg/l 및 8 mg/l에서는 검출한계 이하로 99%이상 제거되어 배경물질이 제거율에 미치는 영향이 다소 있는 것으로 나타났다.

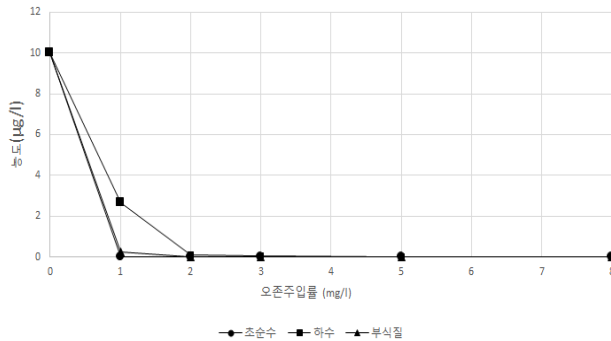


Fig. 8. Effect of background on ozone oxidation of sulfamethazine at 20°C.

3.2.2 하수 배경하에서 수온이 오존산화제거율에 미치는 영향

Fig. 9는 하수 배경하에서 수온을 20°C, 4°C로 하여 초기농도 10 $\mu\text{g/l}$ 에 대한 오존산화제거율을 그래프로 나타낸 것이다. 20°C의 경우 오존주입률 1 mg/l에서 잔류농도 2.68 $\mu\text{g/l}$ 까지 73.2% 제거되었고 2 mg/l, 3 mg/l, 5 mg/l 및 8 mg/l에서는 검출한계까지 99%이상 제거되었다. 4°C의 경우에는 오존주입률 1 mg/l에서 잔류농도 6.76 $\mu\text{g/l}$ 까지 32.4% 제거되었고 2 mg/l에서는 잔류농도

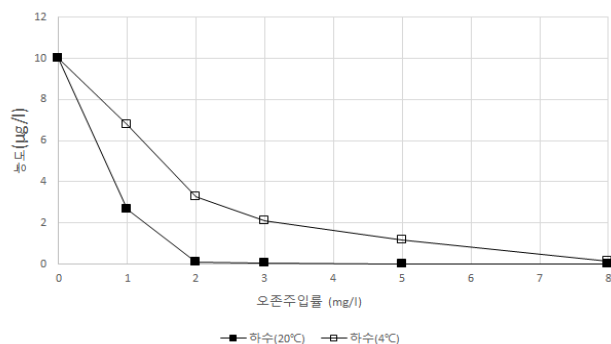


Fig. 9. Effect of water temperature on ozone oxidation of sulfamethazine for wastewater background.

3.25 $\mu\text{g/l}$ 까지 67.5% 제거되었으며 3 mg/l에서는 잔류농도 2.11 $\mu\text{g/l}$ 까지 78.9%, 5 mg/l에서는 잔류농도 1.17 $\mu\text{g/l}$ 까지 88.3%, 8 mg/l에서는 잔류농도 0.14 $\mu\text{g/l}$ 까지 98.5% 제거되어 수온이 제거율에 미치는 영향은 매우 큰 것으로 나타났다.

3.2.3 4°C에서 배경물질이 오존산화제거율에 미치는 영향

Fig. 10은 4°C에서 하수, 부식질을 배경물질로 하여 초기농도 10 $\mu\text{g/l}$ 에 대한 오존산화제거율을 그래프로 나타낸 것이다. 부식질 배경의 경우 오존주입률 1 mg/l에서 잔류농도 1.44 $\mu\text{g/l}$ 까지 85.6% 제거되었고 2 mg/l에서는 잔류농도 0.75 $\mu\text{g/l}$ 까지 92.5% 제거되었으며 3 mg/l에서는 잔류농도 0.37 $\mu\text{g/l}$ 까지 96.3%, 5 mg/l, 8 mg/l에서는 검출한계까지 99%이상 제거되었다. 하수 배경의 경우에는 오존주입률 1 mg/l에서 잔류농도 6.76 $\mu\text{g/l}$ 까지 32.4% 제거되었고 2 mg/l에서는 잔류농도 3.25 $\mu\text{g/l}$ 까지 67.5% 제거되었으며 3 mg/l에서는 잔류농도 2.11 $\mu\text{g/l}$ 까지 78.9%, 5 mg/l에서는 잔류농도 1.17 $\mu\text{g/l}$ 까지 88.3%, 8 mg/l에서는 잔류농도 0.14 $\mu\text{g/l}$ 까지 98.5% 제거되어 배경물질이 제거율에 미치는 영향이 매우 큰 것으로 나타났다.

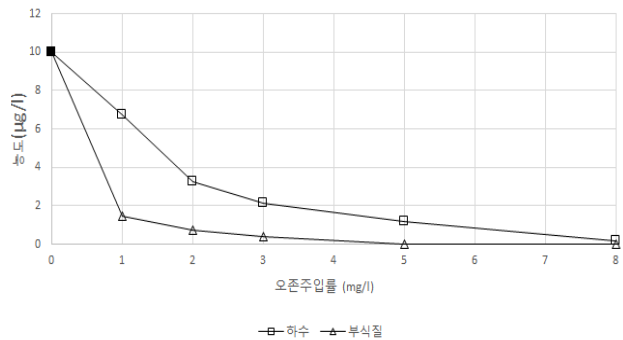


Fig. 10. Effect of background on ozone oxidation of sulfamethazine at 4°C.

3.2.4 부식질 배경하에서 수온이 오존산화제거율에 미치는 영향

Fig. 11은 부식질 배경하에서 수온을 20°C, 4°C로 하여 초기농도 10 $\mu\text{g/l}$ 에 대한 오존산화제거율을 그래프로 나타낸 것이다. 20°C의 경우 오존주입률 1 mg/l에서 잔류농도 0.23 $\mu\text{g/l}$ 까지 97.7% 제거되었고 2 mg/l, 3 mg/l, 5 mg/l 및 8 mg/l에서는 검출한계까지 99%이상 제거되었고 4°C의 경우에는 오존주입률 1 mg/l에서 잔류농도 1.44 $\mu\text{g/l}$ 까지 85.6% 제거되었고 2 mg/l에서는 잔

pp. 273-279
pp. 281-287
pp. 289-296
pp. 297-301
pp. 303-310
pp. 311-319
pp. 321-328
pp. 329-338
pp. 339-346
pp. 347-356
pp. 357-362

류농도 0.75 $\mu\text{g/l}$ 까지 92.5% 제거되었으며 3 mg/l에서는 잔류농도 0.37 $\mu\text{g/l}$ 까지 96.3%, 5 mg/l, 8 mg/l에서는 검출한계까지 99%이상 제거되어 수온이 제거율에 미치는 영향은 비교적 낮은 것으로 나타났다.

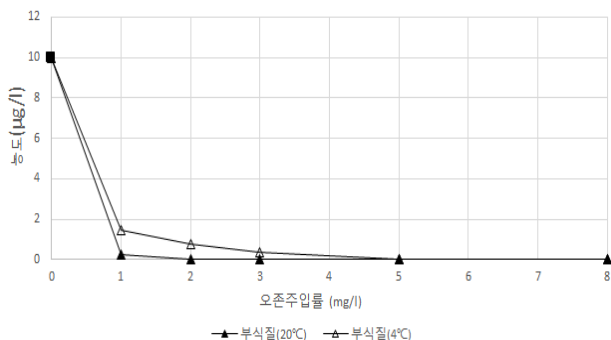


Fig. 11. Effect of water temperature on ozone oxidation of sulfamethazine for humic acid background.

3.2.5 고농도일 때 오존주입률에 따른 오존산화제거율

Fig. 12는 20°C에서 초순수, 하수를 배경물질로 하여 초기농도 100 $\mu\text{g/l}$ 에 대한 오존산화제거율을 그래프로 나타낸 것이다. 초순수 배경의 경우 모든 오존주입률에 대하여 검출한계이하까지 99.9%이상 제거되었고, 하수 배경의 경우에도 오존주입률 2 mg/l에서 잔류농도 2.28 $\mu\text{g/l}$ 까지 97.7%, 5 mg/l, 8 mg/l에서는 검출한계이하까지 99.9%이상 제거되어 초순수와 하수 배경 모두에서 오존산화가 매우 잘 일어남을 알 수 있었다.

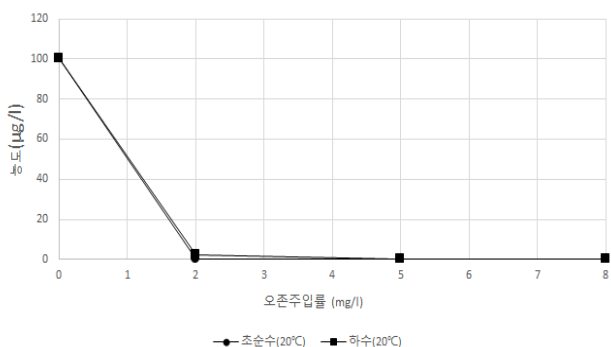


Fig. 12. Removal rate of sulfamethazine by ozone oxidation for high concentration at 20°C.

3.3. Sulfathiazole

3.3.1 배경물질이 오존산화제거율에 미치는 영향

Fig. 13은 20°C에서 초순수, 하수, 부식질을 배경물질

로 하여 Sulfathiazole 초기농도 10 $\mu\text{g/l}$ 에 대한 오존산화제거율을 그래프로 나타낸 것이다. 초순수 배경의 경우 모든 오존주입률에 대하여 검출한계이하까지 99%이상 제거되었고, 부식질 배경의 경우에도 초순수와 마찬가지로 모든 오존주입률에 대하여 검출한계이하까지 99%이상 제거되었다. 하수 배경의 경우에는 오존주입률 1 mg/l에서 잔류농도 4.38 $\mu\text{g/l}$ 까지 56.2% 제거되었고 2 mg/l에서는 잔류농도 0.67 $\mu\text{g/l}$ 까지 93.3% 제거되었으며 3 mg/l에서는 잔류농도 0.31 $\mu\text{g/l}$ 까지 96.9%, 5 mg/l에서는 잔류농도 0.08 $\mu\text{g/l}$ 까지 99.2%, 8 mg/l에서는 검출한계이하까지 99% 이상 제거되어 초순수와 부식질 배경에서는 제거율이 매우 높았으며 하수 배경에서도 Sulfathiazole은 오존에 의해 분해가 비교적 잘 일어남을 알 수 있었다.

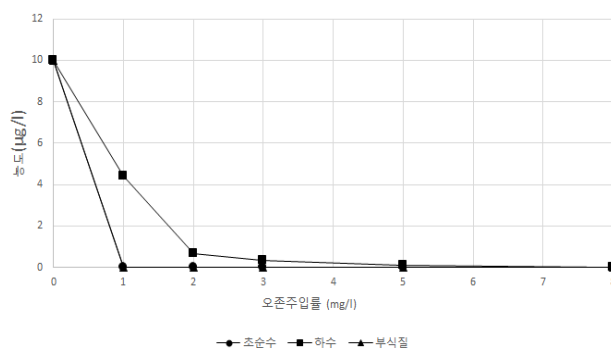


Fig. 13. Effect of background on ozone oxidation of sulfathiazole at 20°C.

3.3.2 하수 배경하에서 수온이 오존산화제거율에 미치는 영향

Fig. 14는 하수 배경하에서 수온을 20°C, 4°C로 하여 초기농도 10 $\mu\text{g/l}$ 에 대한 오존산화제거율을 그래프로 나타낸 것이다. 20°C의 경우 오존주입률 1 mg/l에서 잔류농도 4.38 $\mu\text{g/l}$ 까지 56.2% 제거되었고 2 mg/l에서는 잔류농도 0.67 $\mu\text{g/l}$ 까지 93.3% 제거되었으며 3 mg/l에서는 잔류농도 0.31 $\mu\text{g/l}$ 까지 96.9%, 5 mg/l에서는 잔류농도 0.08 $\mu\text{g/l}$ 까지 99.2% 제거, 8 mg/l에서는 검출한계까지 99%이상 제거되었다. 4°C의 경우에는 오존주입률 1 mg/l에서 잔류농도 5.47 $\mu\text{g/l}$ 까지 45.3% 제거되었고 2 mg/l에서는 잔류농도 1.62 $\mu\text{g/l}$ 까지 83.8% 제거되었으며 3 mg/l에서는 잔류농도 1.01 $\mu\text{g/l}$ 까지 89.9%, 5 mg/l에서는 잔류농도 0.53 $\mu\text{g/l}$ 까지 94.7%, 8 mg/l에서는 검출한계까지 99%이상 제거되어 수온이 제거율에 미치는 영향은 크지 않은 것으로 나타났다.

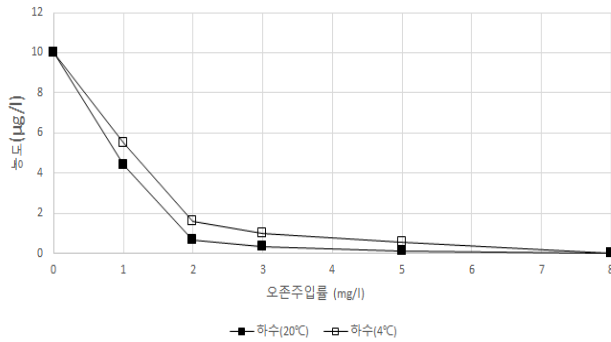


Fig. 14. Effect of water temperature on ozone oxidation of sulfathiazole for wastewater background.

3.3.3 4°C에서 배경물질이 오존산화제거율에 미치는 영향

Fig. 15는 4°C에서 하수, 부식질을 배경으로 하여 초기농도 10 μg/l에 대한 오존산화제거율을 그래프로 나타낸 것이다. 부식질 배경의 경우 오존주입률 1 mg/l에서 잔류농도 1.54 μg/l까지 84.6% 제거되었고 2 mg/l에서는 잔류농도 1.05 μg/l까지 89.5% 제거되었으며 3 mg/l에서는 잔류농도 0.77 μg/l까지 92.3%, 5 mg/l에서는 잔류농도 0.50 μg/l까지 95.0%, 8 mg/l에서는 검출한계까지 99%이상 제거되었다. 하수 배경의 경우 오존주입률 1 mg/l에서 잔류농도 5.47 μg/l까지 45.3% 제거되었고 2 mg/l에서는 잔류농도 1.62 μg/l까지 83.8% 제거되었으며 3 mg/l에서는 잔류농도 1.01 μg/l까지 89.9%, 5 mg/l에서는 잔류농도 0.53 μg/l까지 94.7%, 8 mg/l에서는 검출한계까지 99%이상 제거되어 배경물질이 제거율에 미치는 영향은 비교적 높은 것으로 나타났다.

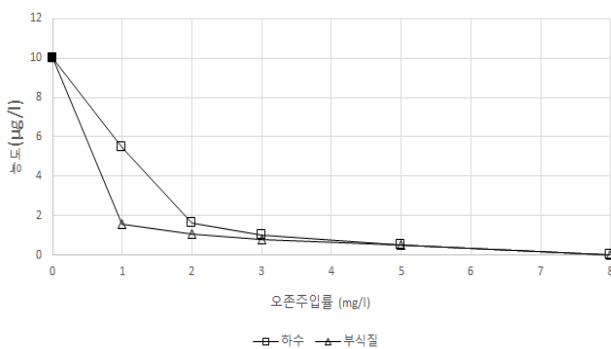


Fig. 15. Effect of background on ozone oxidation of sulfathiazole at 4°C.

3.3.4 부식질 배경하에서 수온이 오존산화제거율에 미치는 영향

Fig. 16은 부식질 배경하에서 수온을 20°C, 4°C로

하여 초기농도 10 μg/l에 대한 오존산화제거율을 그래프로 나타낸 것이다. 20°C의 경우 모든 오존주입률에 대하여 검출한계이하까지 99%이상 제거되었고, 4°C의 경우에는 오존주입률 1 mg/l에서 잔류농도 1.54 μg/l까지 84.6% 제거되었고 2 mg/l에서는 잔류농도 1.05 μg/l까지 89.5% 제거되었으며 3 mg/l에서는 잔류농도 0.77 μg/l까지 92.3%, 5 mg/l에서는 잔류농도 0.50 μg/l까지 95.0% 제거, 8 mg/l에서는 검출한계까지 99%이상 제거되어 수온이 제거율에 미치는 영향이 있는 것으로 나타났다.

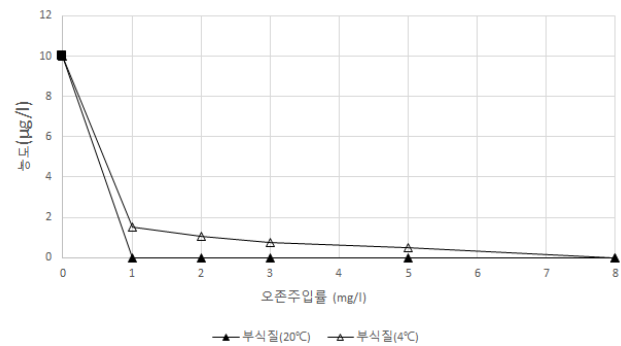


Fig. 16. Effect of water temperature on ozone oxidation of sulfathiazole for humic acid background.

3.3.5 고농도일 때 오존주입률에 따른 오존산화제거율

Fig. 17은 20°C에서 초순수, 하수를 배경물질로 하여 초기농도 100 μg/l에 대한 오존산화제거율을 그래프로 나타낸 것이다. 초순수 배경의 경우 모든 오존주입률에 대하여 검출한계이하까지 99.9%이상 제거되었고, 하수 배경의 경우에도 오존주입률 2 mg/l에서 잔류농도 4.02 μg/l까지 96.0% 제거되었으며, 5 mg/l, 8 mg/l에서는

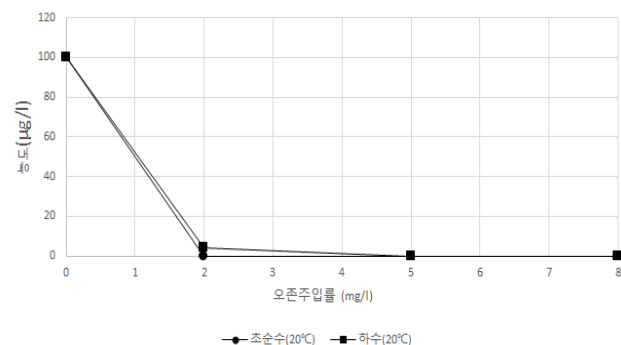


Fig. 17. Removal rate of sulfathiazole by ozone oxidation for high concentration at 20°C

pp. 273-279
pp. 281-287
pp. 289-296
pp. 297-301
pp. 303-310
pp. 311-319
pp. 321-328
pp. 329-338
pp. 339-346
pp. 347-356
pp. 357-362

검출한계이하까지 99.9%이상 제거되는 것으로 나타나 고농도의 경우에도 통상의 오존 주입 범위 내에서 충분히 제거목표를 달성 할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

Erythromycin, Sulfamethazine, Sulfathiazole 3종의 항생물질에 대해 초순수, 부식질, 하수처리장 방류수와 같은 배경물질과 수온이 오존산화 제거율에 미치는 영향을 초기농도 10 $\mu\text{g/l}$, 오존주입률 1, 2, 3, 5, 8 mg/l 에 대하여 실험적으로 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) Erythromycin: 초순수 배경하에서는 모든 오존주입률에서 99%이상 제거된 반면 부식질 배경의 경우에는 제거율이 59.8%~99%이상, 하수 배경의 경우에는 제거율이 17.0%~99%이상으로 저하되어 배경물질이 제거율에 미치는 영향은 매우 컸다. 또한 하수 배경하에서 20 $^{\circ}\text{C}$ 일때의 제거율은 17.0%~99%이상이나 4 $^{\circ}\text{C}$ 로 낮아질 때는 9.4%~97.4%로 제거율 저하가 발생하였으며 부식질 배경의 경우에도 유사한 제거율저하가 나타났다. 하수 배경하에서 초기농도 100 $\mu\text{l/l}$ 의 고농도일 경우에도 오존주입률을 5 mg/l 이상으로 할 경우 99.9% 이상의 제거율을 달성할 수 있었다.

2) Sulfamethazine: 초순수 배경하에서는 모든 오존주입률에서 99%이상 제거되고 부식질 배경의 경우에는 제거율이 97.7%~99%이상인 반면 하수 배경하에서는 경우에는 제거율이 73.2%~99% 이상으로 저하되었으나 전체적으로 오존산화가 잘 일어나는 항생물질로 나타났다. 또한 하수 배경하에서 4 $^{\circ}\text{C}$ 로 수온이 낮아질 경우에 제거율이 32.4%~98.5%로 크게 저하되어 수온영향이 높았다. 고농도(100 $\mu\text{g/l}$)일 경우에도 오존주입률 2 mg/l 에서 잔류농도 2.28 $\mu\text{g/l}$, 제거율 97.7%, 5 mg/l 이상에서는 검출한계 이하로 99.9%이상의 높은 제거율을 보였다.

3) Sulfathiazole: 초순수와 부식질 배경에 관계없이 모든 오존주입률에서 99%이상 제거된 반면 하수 배경하에서는 제거율이 56.2%~99% 이상으로 저하되었다. 또한, 하수 배경하에서 수온이 4 $^{\circ}\text{C}$ 로 낮아질 경우에 제거율이 45.3%~99% 이상으로 나타나 수온영향이 있음을 알수있었다. 하수 배경하에서 초기농도 100 $\mu\text{g/l}$ 의 고농도의 경우 오존주입률 2 mg/l 에서 잔류농도 4.02 $\mu\text{g/l}$, 제거율 96%, 5 mg 이상에서는 검출한계 이하로 99.9% 이상의 높은 제거율을 보였다.

4) 3종의 항생물질에 대해 초순수 배경하에서는 모든 오존주입률에서 99% 이상 제거되었으나 부식질 배경하에서는 Sulfathiazole > Sulfamethazine > Erythromycin 순으로 제거율이 낮아졌으며 하수 배경하에서도 제거율 순위는 동일한 것으로 나타났다.

References

- Bruno Langlais, David A. Reckhow, Deborah R. Brink. (1991). Ozone in water treatment: application and engineering, Lewis Publishers, INC. Michigan
- Hee-jong Son, Seong-Ho Jang, (2011), Occurrence of Residual Pharmaceuticals and Fate, Residue and Toxic Effect in Drinking Water Resources, Journal of KSEE, Vol.33, No.6, 453~479
- Huber, M., Canonica, S. and park, G. Y., "Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes," Environ. Sci. Technol., 37, 1016~1024(2003)
- Hyun-Uk Kim, National Institute of Environmental Research, Study on Source and Fate of Pharmaceuticals (I) (2008).
- Hyun-Uk Kim, National Institute of Environmental Research, Study on Source and Fate of Pharmaceuticals (II) (2009).
- Hyun-Uk Kim, National Institute of Environmental Research, Study on Source and Fate of Pharmaceuticals (III) (2010).
- Hyun-Uk Kim, National Institute of Environmental Research, Study on Source and Fate of Pharmaceuticals (IV) (2011).
- Kim, I.H., (2010). Study on the Removal of Pharmaceuticals and personal Care Products and Microorganism Inactivation by Ozonation, Journal of KSEE, Vol.32, No.12, 1134~1140
- Kim Y.J., Medipana,(2009), http://medipana.com/news/news_viewer.asp?NewsNum=35175 (July 17, 2017).
- Kwon Y.J., WBCB Korea Walfarenews(2014), <http://www.wbcb.co.kr/news/articleView.html?idxno=24224> (July 17, 2017).
- NIER, 2006, Development of Analytical Method and Study of Exposure of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Environment
- Salbaram, Reian(2007), <Http://www.redian.org/archive/16645> (July 17, 2017).
- SangJung Lee, Norihide Nakada, IlHoe Kim, Dongbum Im, Ihnsup Han, Hiroaki Tanaka, (2014), Occurrence of Pharmaceuticals by Seasonal Changes and Variety Process og Sewage Treatment Plants in South Korea, Report on the Joint Conference of KSWW & KSWQ in 2014, Ilsan, pp. 104~105 (2014).
- Suk-Kyung Lim, Animal and Plant Quarantine Agency, National Antibiotics Use and Resistance Monitoring - Livestock and Food-(2014).