

수중 미량 잔류항생물질 Ciprofloxacin, Trimethoprim, Enrofloxacin의 오존산화제거

한민수 · 최연우 · 송준혁[†] · 왕창근

충남대학교 환경공학과

Removal of Residual Antibiotics-Ciprofloxacin, Trimethoprim and Enrofloxacin-from Water by Ozone Oxidation

Min-Su Han · Yeon-Woo Choi · Jun-Hyuck Song[†] · Chang-Keun Wang

Department of Environmental Engineering, Chung Nam National University
(Received 16 October 2017, Revised 15 January 2018, Accepted 30 January 2018)

Abstract

Oxidation of Ciprofloxacin, Trimethoprim, and Enrofloxacin by ozone was experimentally investigated to observe the effects of background water quality (such as ultrapure water, humic acid, and biologically treated wastewater) and water temperature on the removal rate of these antibiotics, and, thereby, to be able to provide design information when the ozone treatment process is adopted. Initial concentrations of the antibiotics spiked to 10 µg/L, and the ozone dose was 1, 2, 3, 5, and 8 mg/L. While the removal rate of Ciprofloxacin under ultrapure water background by ozone oxidation was over 99%, the removal rate under humic acid and biologically treated wastewater background was markedly lower, in the range of 49.3%~99% and 19.8%~99%, respectively. When water temperature is decreased from 20 °C to 4 °C, the removal rate is reduced from the range of 19.8%~99% to the range of 7.5%~99% under a biologically treated wastewater background. The effects of background and temperature on the removal rate of Trimethoprim and Enrofloxacin were similar to that of Ciprofloxacin, 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, so that the treatment objective of the ozone treatment process can be most effectively met.

Key words : Antibiotics, Ciprofloxacin, Enrofloxacin, Ozone Oxidation, Trimethoprim

1. Introduction

항생물질(Antibiotics)은 병원성 미생물을 죽이거나 증식을 억제 하므로서 질병을 치료하는 의약품으로 인체, 동물, 수산물양식, 농산물 생산 등에 광범위하게 사용되어 왔다. 이러한 항생물질은 환자 또는 동물이 복용한 후 배설되어 하수처리장을 거쳐 수계에 유입되거나 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(Kim, 2009b;

Kwon, 2014; Lee et al., 2014; Reian, 2007; Son and Jang, 2011). 국립환경과학원이 2008년부터 2012년까지 조사한 자료에 의하면 Sulfathiazole의 하수처리장 유입수 농도는 최대 5.51 µg/L, 방류수 농도는 최대 2.77 µg/L까지 검출된바 있으며 병원폐수처리장 방류수에서는 Trimethoprim이 최대 5.19 µg/L 검출되었다. 또한 제약공장 폐수처리장 방류수에서는 Trimethoprim이 최대 77.23 µg/L, Ciprofloxacin이 최대 26.87 µg/L, Sulfathiazole은 최대 3.96 µg/L이 검출되었다(Oh, 2008; Kim, 2009a, 2010a, 2011). 우리나라를 포함한 대부분의 국가에서 잔류항생제에 대한 기준은 마련되어 있지 않지만 기준설정에 대한 관심이 높아지고 있다. 예로서 스위스의 경우 물환경 중 Trimethoprim의 급성수질 기준은 1100 µg/L, 만성수질기준은 60 µg/L로, Erythromycin은 급성 2.3 µg/L, 만성 0.05 µg/L로 제안되어 있다.

오존처리는 하·폐수, 상수원수중의 잔류항생물질 제거에 효과적이다. Huber 등은 Sulfamethoxazole을 포함한 몇가지 의약품류에 대한 오존 및 고도산화공정(AOP)의 처리효율에 대하여 보고하였다(Huber et al., 2003). 물에 용해된 오존은 오존분자로서 산화반응을 일으키는 직접반응과 오존이 분해되는 과정에서 생성되는 히드록실 라디칼(OH·)에

[†] To whom correspondence should be addressed.
dabidjun@hanmail.net

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

의해 산화반응을 일으키는 간접반응 경로를 통한 산화반응 즉 고도산화공정으로 구분된다(Langlais et al., 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 기온변화에 따라 상수원수나 하수처리장 방류수의 수온이 4°C ~ 25°C 범위에서 비교적 크게 변화하는 특징이 있다.

하천수 등에 함유된 자연유기물질(NOM)의 대부분을 차지하는 부식질(humic substances)은 분자량이 수백~수백만 범위이고 매우 복잡한 구조를 가지며 carboxyl, carbonyl, phenolic, alcohol, methoxyl, ether, ester와 같은 작용기(functional group)를 포함하고 있는 것으로 보고된바 있으나 그 구조가 완전히 밝혀지지는 않았다. 이러한 부식질이 오존과 반응할 경우 분자량의 감소, 방향족 고리의 opening, carboxyl group의 증가와 함께 aliphatic acids, aldehydes, alkanes 등의 by-product가 생성된다. 생물학적 처리를 거친 하수처리장 방류수의 경우도 통상 BOD나 COD 등 총체적지표로 표현되는 유기물과 무기물이 포함되어 있으며 구체적인 biodegradation by-products의 종류 및 농도가 다양, 가변적이고 이들 물질과 오존과의 반응 그리고 미량잔류항생물질과 오존과의 반응 경쟁 등에 대해서는 매우 복잡하여 정량적으로 밝혀지기 어려운 측면이 있다.

실제 하수처리장 방류수 중에 존재하는 상태로 수~수백 ng/L 농도수준의 Ciprofloxacin을 포함한 다수의 잔류의약품에

대하여 오존주입률 2~6 mg/L로 하였을 때의 제거효율에 대한 연구가 수행된 바 있으며 대부분의 잔류의약품이 효과적으로 제거되었다는 보고가 있다(Kim, 2010b). 본 연구에서는 Ciprofloxacin, Trimethoprim, Enrofloxacin 3종의 항생물질을 선정하여 초순수, 부식질, 실제 하수처리장 방류수를 배경으로 하였을 때의 오존주입률에 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. Materials and Methods

2.1 항생물질

본 연구에서 선정한 항생물질은 Ciprofloxacin, Trimethoprim, Enrofloxacin 3종이다. Table 1에 나타난 바와 같이 Ciprofloxacin은 인체/동물 감염이며 호흡기 감염, 폐렴증, 탄저병 등의 치료에 사용되고 보통 성인 1회 100~400 mg으로 1일 2회 투여한다. Trimethoprim은 인체/동물 감염이며 방광감염, 중이염, 설사 등의 치료에 사용되고 1회 10 mL를 1일 2회 12시간마다 정맥주사한다. Enrofloxacin은 동물용으로 소, 돼지, 가금류의 소화기, 호흡기, 요도감염증 치료에 사용된다. 하천, 상수원수에서는 수 ng/L 수준으로 극미량 검출되고 하수처리장 방류수에서는 최대 수 µg/L까지 검출된다. 따라서, 본 연구에서는 초기농도를 10 µg/L로 spiking하여 각 조건에 따른 오존산화 제거효율을 분석, 평가하였다. 고농도 폐수를 simulation 하기위하여 초기농도를 100 µg/L로 spiking한 실험도 실시하였다.

2.2 배경물질

오존처리시 처리목표물질인 항생물질 외에 배경물질도

Table 1. Characteristics of antibiotics

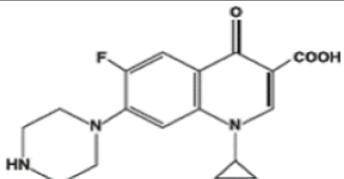
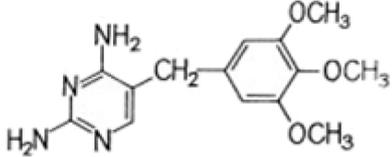
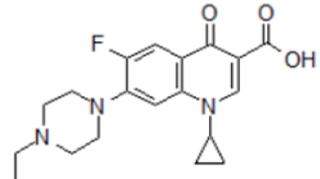
Antibiotics	Molecular formula	M.W (g/mol)	Molecular structure	Apply
Ciprofloxacin	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	331.34		Human/animal
Trimethoprim	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃	290.32		Human/animal
Enrofloxacin	C ₁₉ H ₂₂ FN ₃ O ₃	359.39		animal

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

	pH	Water temperature	BOD5	COD
Water quality in Daejeon wastewater treatment plant	6.6	13 °C	1.7 mg/L	11.9 mg/L
	SS	T-N	T-P	
	2.3 mg/L	13.354 mg/L	0.221 mg/L	

오존산화반응에 참여하여 오존을 소모(ozone demand)하므로 처리대상수의 배경은 매우 중요하다. 본 연구에서는 초순수를 기본으로 하고 하천수나 상수원수 배경을 simulation 하기 위하여 부식질(humic substance) 3 mg/L를 조제하였으며 하수처리장 방류수는 대전하수처리장 방류수를 사용하였다. 부식질은 Aldrich사의 humic acid를 사용하였고 대전하수처리장 방류수 수질은 Table 2에 나타내었다.

2.3 항생물질 분석

항생물질 분석을 위해 Liquid Chromatography/tandem mass spectrometer로 4000Q TRAP을 사용하였으며 기기의 사양과 분석조건은 Table 3에 나타내었고 Fig. 1에는 3종 항생물질에 대한 chromatogram을 수록하였다.

2.4 오존산화실험장치 및 방법

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

오존은 원료를 공기로 하는 PC57L-10을 이용하여 발생

Table 3. Specification and analysis conditions of 4000 Q TRAP

<Machine specification>	
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 4 × 10 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]
<Operating conditions>	
Column type	C18 (2.1 mm × 150 mm, 5 μm particle size)
Mobile phase	(A) 0.1 % formic acid in water (B) 0.1 % formic acid in ACN (acetonitrile)
Flow rate	0.4 mL/min
Column temperature	40 °C
Dose	10 μL

시켰고, 오존 농도는 UV방식의 OZM-7000으로 측정하였다. 또한, 시료량 1 L를 수용할 수 있는 gas washing bottle

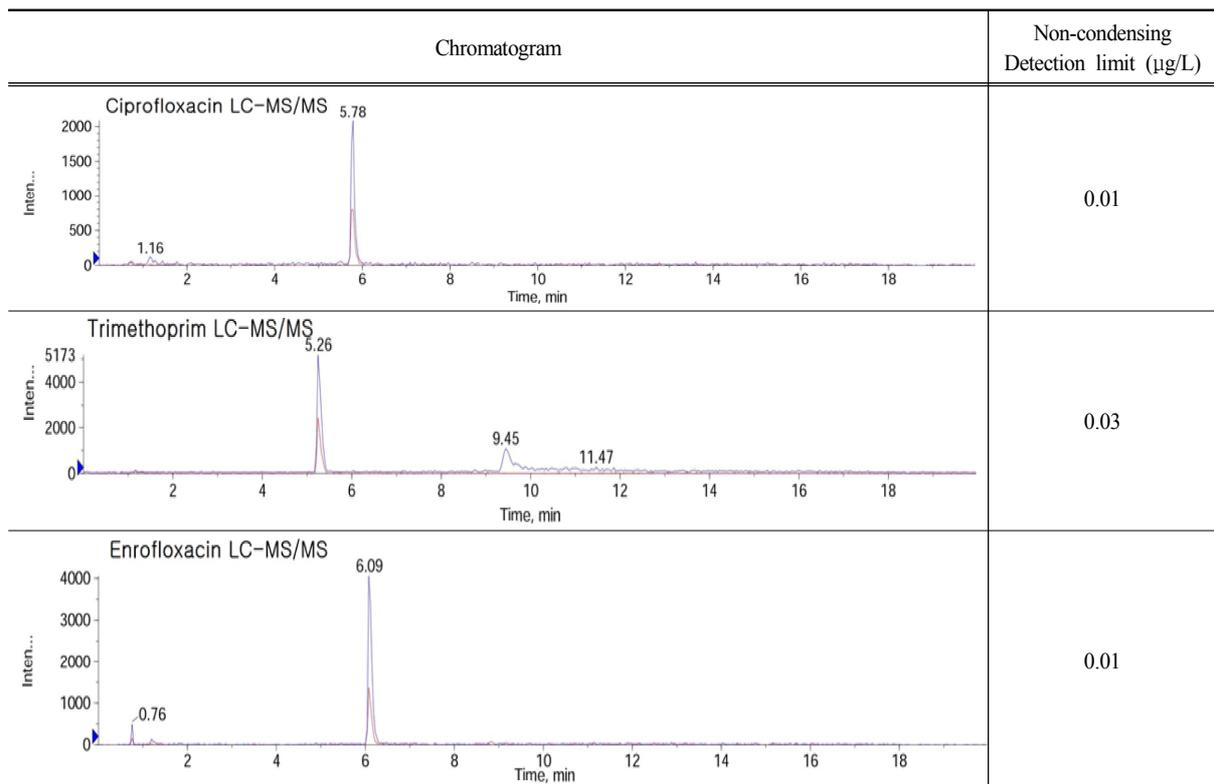


Fig. 1. Chromatogram of antibiotics.

을 Batch 방식의 반응기로 사용하였다. 오존발생농도, 가스 유량, 주입시간 및 시료량을 조절하여 적정 오존 주입량을 조절하였으며 용존된 오존과 항생물질과의 반응이 완료된 시점에서 잔류 항생물질을 분석하였다.

3. Results and Discussion

3.1. Ciprofloxacin

3.1.1 배경물질과 수온이 오존산화제거율에 미치는 영향

Fig. 3은 20 °C와 4 °C에서 초순수, 하수, 부식질을 배경물질로 하여 Ciprofloxacin 초기농도 10 µg/L에 대한 오존산화제거율을 그래프로 나타낸 것이다.

20 °C에서 초순수 배경의 경우 모든 오존주입률에 대하여 검출한계이하까지 99 % 이상 제거되었고, 부식질 배경의 경우에는 오존주입률 1 mg/L에서 잔류농도 5.07 µg/L까지 49.3 % 제거되었고 2 mg/L에서는 잔류농도 0.56 µg/L까지 94.4 % 제거되었으며 3 mg/L에서는 잔류농도 0.22 µg/L까지 97.8 %. 5 mg/L 및 8 mg/L에서는 검출한계까지 99 % 이상 제거되었다. 하수 배경의 경우에는 오존주입률 1 mg/L에서 잔류농도 8.02 µg/L까지 19.8 % 제거되었고 2 mg/L에서는 잔류농도 5.76 µg/L까지 42.4 % 제거되었으며 3 mg/L에서는 잔류농도 3.09 µg/L까지 69.1 %, 5 mg/L에서는 잔류농도 0.24 µg/L까지 97.6 %, 8 mg/L에서는 검출한계이하로 99 % 이상 제거되어 배경물질이 제거율에 미치는 영향은 매우 큰 것으로 나타났다.

하수 배경하에서 수온이 20 °C와 4 °C일 때를 비교해보면 20 °C의 경우 오존주입률 1 mg/L에서 잔류농도 8.02 µg/L까지 19.8 % 제거되었고 2 mg/L에서는 잔류농도 5.76 µg/L까지 42.4 % 제거되었으며 3 mg/L에서는 잔류농도 3.09 µg/L까지 69.1 %, 5 mg/L에서는 잔류농도 0.239 µg/L까지 97.6 %, 8 mg/L에서는 검출한계까지 99 % 이상 제거되지만 4 °C의 경우에는 오존주입률 1 mg/L에서 잔류농도 9.25 µg/L까지 7.5 % 제거되었고 2 mg/L에서는 잔류농도 7.54 µg/L까지 24.6 % 제거되었으며 3 mg/L에서는 잔류농도 4.97 µg/L까지 50.3 %, 5 mg/L에서는 잔류농도 0.26 µg/L까지 97.4 %, 8 mg/L에서는 검출한계까지 99 % 이상 제거되어 수온이 제거율에 미치는 영향은 다소 있는 것으로 나타났다.

4 °C에서 하수 및 부식질을 배경물질로 할 때 오존산화제거율은 부식질 배경의 경우 오존주입률 1 mg/L에서 잔

류농도 7.79 µg/L까지 22.1 % 제거되었고 2 mg/L에서는 잔류농도 3.99 µg/L까지 60.1 % 제거되었으며 3 mg/L에서는 잔류농도 2.77 µg/L까지 72.3 %, 5 mg/L 및 8 mg/L에서는 검출한계까지 99 % 이상 제거되었다. 하수 배경의 경우 오존주입률 1 mg/L에서 잔류농도 9.25 µg/L까지 7.5 % 제거되었고 2 mg/L에서는 잔류농도 7.54 µg/L까지 24.6 % 제거되었으며 3 mg/L에서는 잔류농도 4.97 µg/L까지 50.3 %, 5 mg/L에서는 잔류농도 0.26 µg/L까지 97.4 %, 8 mg/L에서는 검출한계까지 99 % 이상 제거되어 배경물질이 제거율에 미치는 영향은 컸다.

부식질 배경하에서 수온이 20 °C와 4 °C일 때를 비교해보면 20 °C의 경우 오존주입률 1 mg/L에서 잔류농도 5.07 µg/L까지 49.3 % 제거되었고 2 mg/L에서는 잔류농도 0.56 µg/L까지 94.4 % 제거되었으며 3 mg/L에서는 잔류농도 0.22 µg/L까지 97.8 %, 5 mg/L 및 8 mg/L에서는 검출한계까지 99 % 이상 제거되지만 4 °C의 경우에는 오존주입률 1 mg/L에서 잔류농도 7.79 µg/L까지 22.1 % 제거되었다. 2 mg/L에서는 잔류농도 3.99 µg/L까지 60.1 % 제거되었으며 3 mg/L에서는 잔류농도 2.77 µg/L까지 72.3 %, 5 mg/L 및 8 mg/L에서는 검출한계까지 99 % 이상 제거되어 수온이 제거율에 미치는 영향은 매우 컸다.

3.1.2 고농도일 때 오존주입률에 따른 오존산화제거율

Fig. 4는 20 °C에서 초순수, 하수를 배경물질로 하여 초기농도 100 µg/L에 대한 오존산화제거율을 그래프로 나타낸 것이다. 초순수 배경의 경우 모든 오존주입률에 대하여 검출한계 이하까지 99.9 % 이상 제거되었고, 하수 배경의 경우에는 오존주입률 2 mg/L에서 잔류농도 38.50 µg/L까지 61.5 % 제거되었고 5 mg/L 및 8 mg/L에서는 검출한계 이하까지 99 % 이상 제거되는 것으로 나타나 고농도의 경우에도 통상의 오존 주입 범위 내에서 충분히 제거목표를 달성 할 수 있을 것으로 판단된다.

3.2 Trimethoprim

3.2.1 배경물질과 수온이 오존산화제거율에 미치는 영향

Fig. 5는 20 °C와 4 °C에서 초순수, 하수, 부식질을 배경물질로 하여 Trimethoprim 초기농도 10 µg/L에 대한 오존산화제거율을 그래프로 나타낸 것이다.

20 °C에서 초순수 배경의 경우 모든 오존주입률에 대하여 검출한계이하까지 99 % 이상 제거되었고, 부식질 배경의 경우에는 오존주입률 1 mg/L에서 잔류농도 1.36 µg/L까지 86.4 % 제거되었고 2 mg/L, 3 mg/L, 5 mg/L 및 8 mg/L에서는 검출한계이하로 99 % 이상 제거되었다. 하수 배경의 경우에는 오존주입률 1 mg/L에서 잔류농도 6.65 µg/L까지 33.5 % 제거되었고 2 mg/L에서는 잔류농도 2.14 µg/L까지 78.6 % 제거되었으며 3 mg/L에서는 잔류농도 1.11 µg/L까지 88.9 %, 5 mg/L, 8 mg/L에서는 검출한계이하로 99 % 이상 제거되어 배경물질이 제거율에 미치는 영향은 매우 큰 것으로 나타났다.

하수 배경하에서 수온이 20 °C와 4 °C일 때를 비교해보면

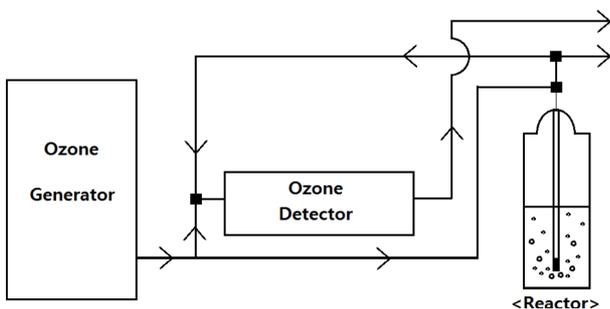


Fig. 2. Schematic diagram of bench scale ozone oxidation experiment.

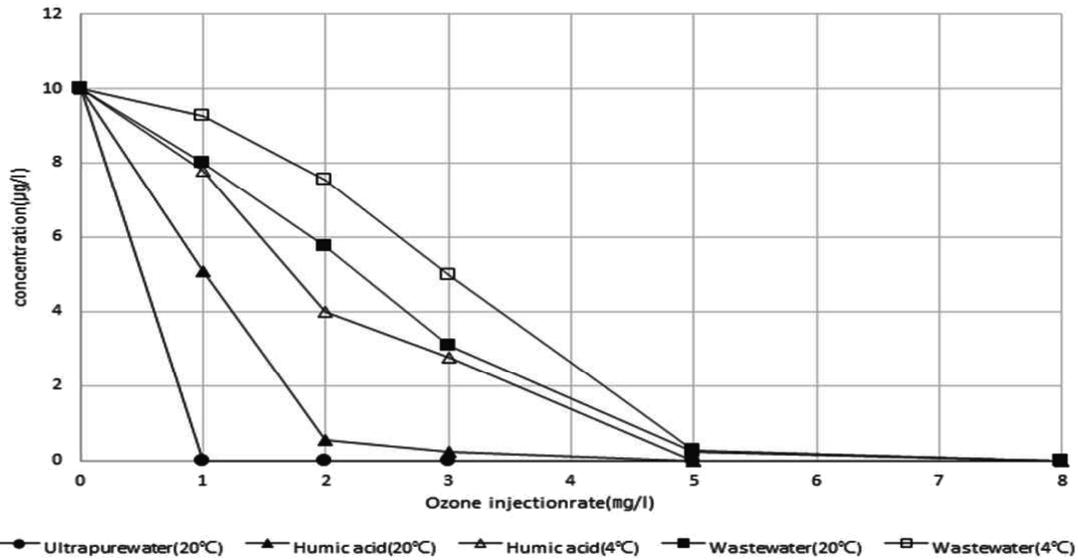


Fig. 3. Effect of background and water temperature on ozone oxidation of ciprofloxacin.

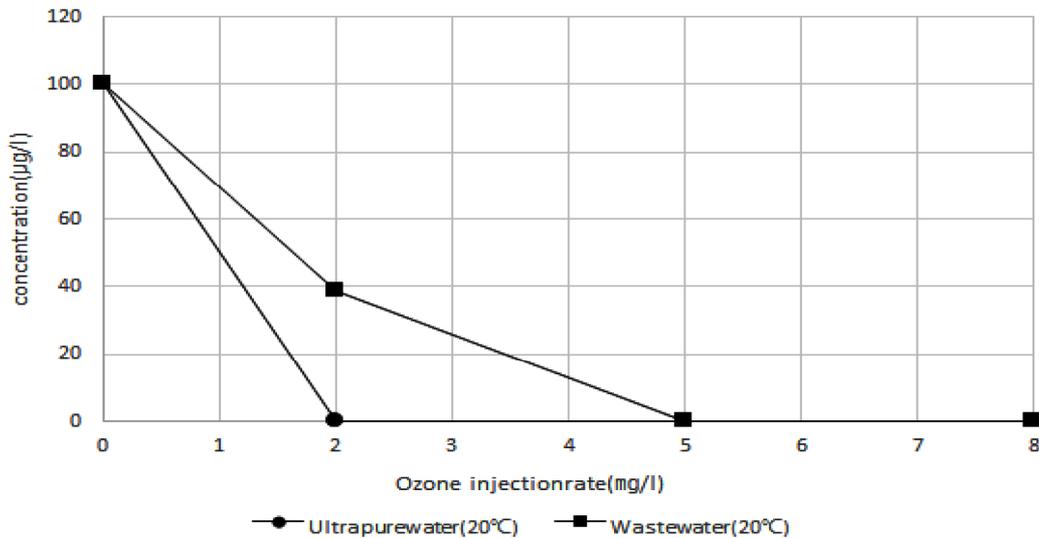


Fig. 4. Removal rate of ciprofloxacin by ozone oxidation for high concentration at 20 °C.

20 °C의 경우 오존주입률 1 mg/L에서 잔류농도 6.65 µg/L까지 33.5% 제거되었고 2 mg/L에서는 잔류농도 2.14 µg/L까지 78.6% 제거되었으며 3 mg/L에서는 잔류농도 1.11 µg/L까지 88.9%, 5 mg/L, 8 mg/L에서는 검출한계까지 99% 이상 제거된 반면 4 °C의 경우에는 오존주입률 1 mg/L에서 잔류농도 7.68 µg/L까지 23.2% 제거되었고 2 mg/L에서는 잔류농도 6.09 µg/L까지 39.1% 제거되었으며 3 mg/L에서는 잔류농도 4.78 µg/L까지 52.2%, 5 mg/L에서는 잔류농도 2.64 µg/L까지 73.6%, 8 mg/L에서는 잔류농도 1.55 µg/L까지 84.5% 제거되어 수온이 제거율에 미치는 영향은 매우 큰 것으로 나타났다.

4 °C에서 하수 및 부식질을 배경물질로 할 때 오존산화 제거율은 부식질 배경의 경우 오존주입률 1 mg/L에서 잔류농도 2.86 µg/L까지 71.4% 제거되었고 2 mg/L에서는 잔류농도 0.29 µg/L까지 97.1% 제거되었으며 3 mg/L, 5 mg/L 및 8 mg/L에서는 검출한계이하까지 99% 이상 제거

되었다. 하수 배경의 경우에는 오존주입률 1 mg/L에서 잔류농도 7.68 µg/L까지 23.2% 제거되었고 2 mg/L에서는 잔류농도 6.09 µg/L까지 39.1% 제거되었으며 3 mg/L에서는 잔류농도 4.78 µg/L까지 52.2%, 5 mg/L에서는 잔류농도 2.64 µg/L까지 73.6%, 8 mg/L에서는 잔류농도 1.55 µg/L까지 84.5% 제거되어 배경물질이 제거율에 미치는 영향이 매우 큰 것으로 나타났다.

부식질 배경하에서 수온이 20 °C와 4 °C일 때를 비교해보면 20 °C의 경우 오존주입률 1 mg/L에서 잔류농도 1.36 µg/L까지 86.4% 제거되었고 2 mg/L, 3 mg/L, 5 mg/L 및 8 mg/L에서는 검출한계이하까지 99% 이상 제거되었다. 4 °C의 경우에는 오존주입률 1 mg/L에서 잔류농도 2.86 µg/L까지 71.4% 제거되었고 2 mg/L에서는 잔류농도 0.29 µg/L까지 97.1% 제거되었으며 3 mg/L, 5 mg/L 및 8 mg/L에서는 검출한계이하까지 99% 이상 제거되어 수온이 제거율에 미치는 영향은 크지 않은 것으로 나타났다.

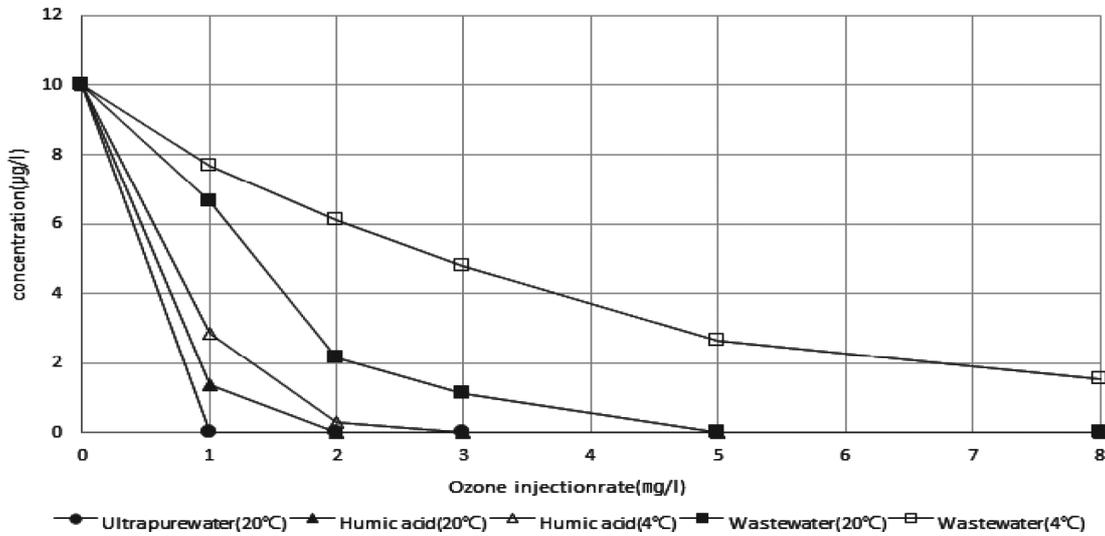


Fig. 5. Effect of background and water temperature on ozone oxidation of trimethoprim.

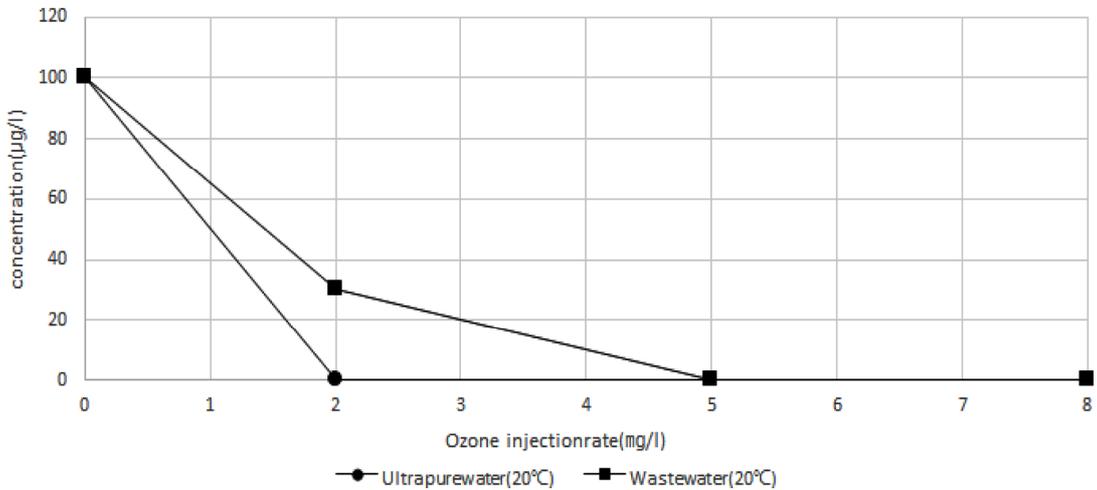


Fig. 6. Removal rate of trimethoprim by ozone oxidation for high concentration at 20 °C.

3.2.2 고농도일 때 오존주입률에 따른 오존산화제거율

Fig. 6은 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 경우에는 오존주입률 2 mg/L에서 잔류농도 30.1 µg/L까지 69.9% 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.

3.3 Enrofloxacin

3.3.1 배경물질과 수온이 오존산화제거율에 미치는 영향

Fig. 7은 20 °C와 4 °C에서 초순수, 하수, 부식질을 배경물질로 하여 Enrofloxacin 초기농도 10 µg/L에 대한 오존산화제거율을 그래프로 나타낸 것이다.

20 °C에서 초순수 배경의 경우 모든 오존주입률에 대해

여 검출한계이하까지 99% 이상 제거되었고, 부식질 배경의 경우에는 오존주입률 1 mg/L에서 잔류농도 6.55 µg/L까지 34.5% 제거되었고 2 mg/L에서는 잔류농도 3.79 µg/L까지 62.1% 제거되었으며 3 mg/L에서는 잔류농도 4.11 µg/L까지 58.9%. 5 mg/L에서는 잔류농도 0.47 µg/L까지 95.3%, 8 mg/L에서는 검출한계이하까지 99% 이상 제거되었다. 하수 배경의 경우에는 오존주입률 1 mg/L에서 잔류농도 8.53 µg/L까지 14.7% 제거되었고 2 mg/L에서는 잔류농도 5.89 µg/L까지 41.1% 제거되었으며 3 mg/L에서는 잔류농도 4.11 µg/L까지 58.9%, 5 mg/L에서는 잔류농도 0.69 µg/L까지 93.1%, 8 mg/L에서는 검출한계이하까지 99% 이상 제거되어 배경물질이 제거율에 미치는 영향은 매우 큰 것으로 나타났다.

하수 배경하에서 수온이 20 °C와 4 °C일 때를 비교해보면 20 °C의 경우 오존주입률 1 mg/L에서 잔류농도 8.53 µg/L까지 14.7% 제거되었고 2 mg/L에서는 잔류농도 5.89 µg/L까지 41.1% 제거되었으며 3 mg/L에서는 잔류농도 4.11 µg/L

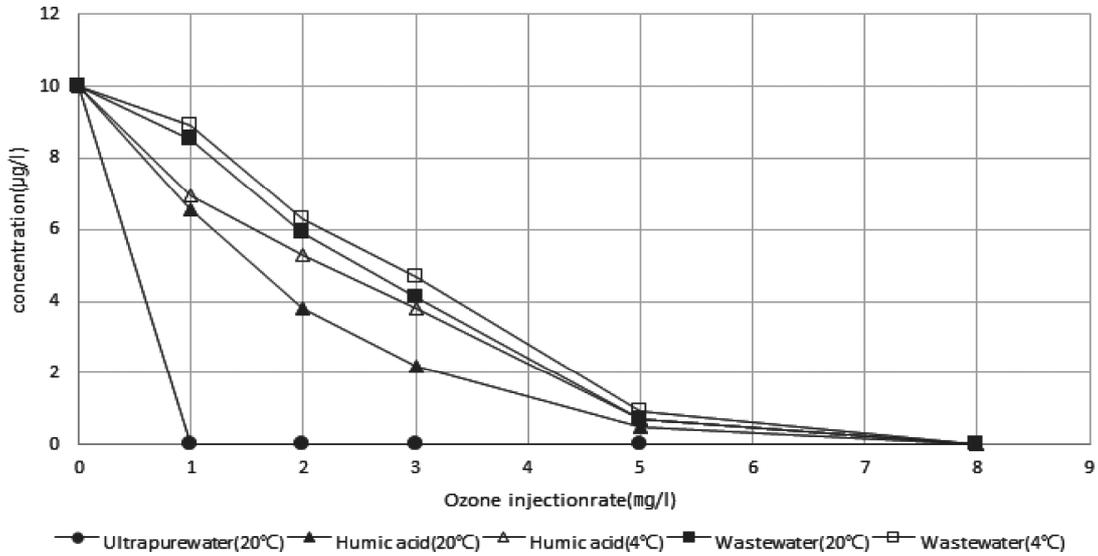


Fig. 7. Effect of background and water temperature on ozone oxidation of enrofloxacin.

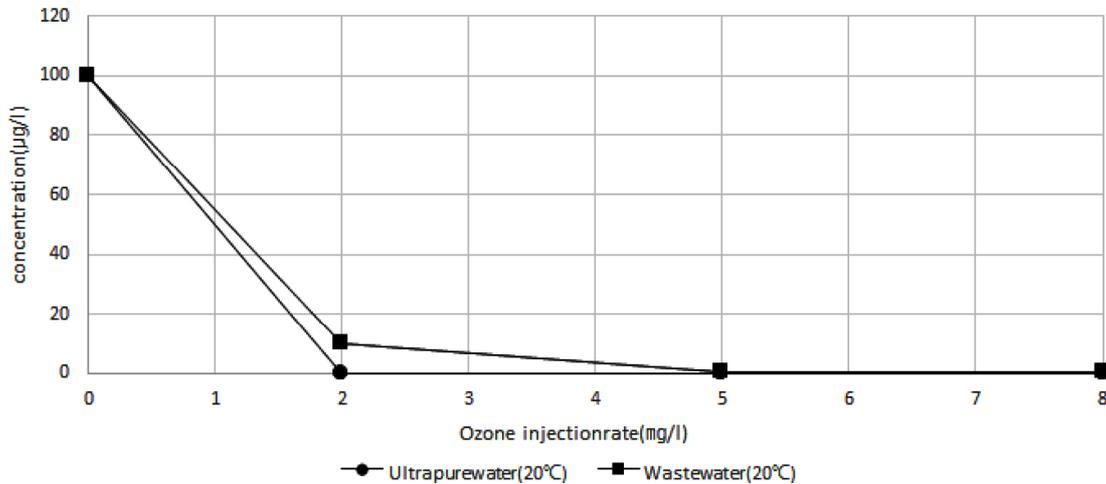


Fig. 8. Removal rate of enrofloxacin by ozone oxidation for high concentration at 20°C.

까지 58.9%, 5 mg/L에서는 잔류농도 0.69 µg/L까지 93.1%, 8 mg/L에서는 검출한계 이하까지 99% 이상 제거되었다. 4°C의 경우에는 오존주입률 1 mg/L에서 잔류농도 8.92 µg/L까지 10.8% 제거되었고 2 mg/L에서는 잔류농도 6.28 µg/L까지 37.2% 제거되었으며 3 mg/L에서는 잔류농도 4.66 µg/L까지 53.4%, 5 mg/L에서는 잔류농도 0.92 µg/L까지 90.8%, 8 mg/L에서는 검출한계이하까지 99% 이상 제거되어 수온이 제거율에 미치는 영향은 미미한 것으로 나타났다.

4°C에서 하수 및 부식질을 배경물질로 할 때 오존산화 제거율은 부식질 배경의 경우 오존주입률 1 mg/L에서 잔류농도 6.97 µg/L까지 30.3% 제거되었고 2 mg/L에서는 잔류농도 5.30 µg/L까지 47.0% 제거되었으며 3 mg/L에서는 잔류농도 3.80 µg/L까지 62.0%, 5 mg/L에서는 잔류농도 0.71 µg/L까지 92.9%, 8 mg/L에서는 검출한계이하로 99% 이상 제거되었다. 하수 배경의 경우 오존주입률 1 mg/L에서 잔류농도 8.92 µg/L까지 10.8% 제거되었고 2 mg/L

에서는 잔류농도 6.28 µg/L까지 37.2% 제거되었으며 3 mg/L에서는 잔류농도 4.66 µg/L까지 53.4%, 5 mg/L에서는 잔류농도 0.92 µg/L까지 90.8%, 8 mg/L에서는 검출한계이하로 99% 이상 제거되어 배경물질이 제거율에 미치는 영향은 약간 있는 것으로 나타났다.

부식질 배경하에서 수온이 20°C와 4°C일 때를 비교해보면 20°C의 경우 오존주입률 1 mg/L에서 잔류농도 6.55 µg/L까지 34.5% 제거되었고 2 mg/L에서는 잔류농도 3.79 µg/L까지 62.1% 제거되었으며 3 mg/L에서는 잔류농도 2.20 µg/L까지 78.0%, 5 mg/L에서는 잔류농도 0.47 µg/L까지 95.3%, 8 mg/L에서는 검출한계이하까지 99% 이상 제거되었다. 4°C의 경우에는 오존주입률 1 mg/L에서 잔류농도 6.97 µg/L까지 30.3% 제거되었고 2 mg/L에서는 잔류농도 5.30 µg/L까지 47.0% 제거되었으며 3 mg/L에서는 잔류농도 3.80 µg/L까지 62.0%, 5 mg/L에서는 잔류농도 0.71 µg/L까지 92.9%, 8 mg/L에서는 검출한계이하까지 99

% 이상 제거되어 수온이 제거율에 미치는 영향은 크지 않은 것으로 나타났다.

3.3.2 고농도일 때 오존주입률에 따른 오존산화제거율

Fig. 8은 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 경우에는 오존주입률 2 mg/L에서 잔류농도 10.15 µg/L까지 89.9% 제거되었고, 5 mg/L에서는 잔류농도 0.31 µg/L까지 99.7%, 8 mg/L에서는 잔류농도 0.28 µg/L까지 99.7% 제거되어 고농도에서의 제거율이 매우 높게 나타났다.

4. Conclusion

Ciprofloxacin, Trimethoprim, Enrofloxacin 3종의 항생물질에 대해 초순수, 부식질, 하수처리장 방류수와 같은 배경물질과 수온이 오존산화 제거율에 미치는 영향을 초기농도 10 µg/L, 오존주입률 1, 2, 3, 5, 8 mg/L에 대하여 실험적으로 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) Ciprofloxacin - 초순수 배경하에서는 모든 오존주입률에서 99% 이상 제거된 반면 부식질 배경의 경우에는 제거율이 49.3%~99% 이상, 하수배경의 경우에는 제거율이 19.8%~99% 이상으로 저하되어 배경물질이 제거율에 미치는 영향은 매우 컸다. 또한 하수 배경하에서 20 °C일때의 제거율은 19.8%~99% 이상이나 4 °C로 낮아질 때는 7.5%~99% 이상으로 제거를 저하가 발생하였으며 부식질 배경의 경우에도 유사한 제거율저하가 나타났다. 하수 배경하에서 초기농도 100 µg/L의 고농도일 경우에도 오존주입률을 5 mg/L 이상으로 할 경우 99.9% 이상의 제거율을 달성할 수 있었다.

2) Trimethoprim - 초순수 배경하에서는 모든 오존주입률에서 99% 이상 제거된 반면 부식질 배경의 경우에는 제거율이 86.4%~99% 이상, 하수배경의 경우에는 제거율이 33.5%~99% 이상으로 크게 저하되었다. 또한 하수 배경하에서 4 °C로 수온이 낮아질 경우에 제거율이 23.2%~84.5%로 저하되어 수온영향이 큰 것으로 나타났다. 4 °C에서도 배경물질이 제거율에 미치는 영향은 매우 높았다. 고농도일 경우에도 오존주입률 5 mg/L 이상에서 99.9% 이상의 높은 제거율을 달성하였다.

3) Enrofloxacin - 초순수 배경하에서는 모든 오존주입률에서 99% 이상 제거된 반면 부식질 배경의 경우에는 제거율이 34.5%~99% 이상, 하수배경의 경우에는 제거율이 14.7%~99% 이상으로 크게 저하되었다. 또한 하수 배경하에서 4 °C로 수온이 낮아질 경우에 제거율이 10.8%~99%로 나타나 제거를 저하는 크지 않았다. 하수 배경하에서 초기농도 100 µg/L의 고농도의 경우에도 오존주입률 2 mg/L에서 89.9%, 5 mg/L 주입률에서 99.7%의 높은 제거율을 보였다.

4) 3종의 항생물질에 대하여 초순수 배경하에서는 모든 오존주입률에서 99% 이상이 제거되었으나 부식질 배경하에서는 Trimethoprim>Ciprofloxacin>Enrofloxacin 순으로 제

거율이 낮아졌으며 하수 배경하에서도 제거율 순위는 동일한 것으로 나타났다.

5) 오존과 항생물질과의 반응 및 분해 기작은 구체적으로 밝혀진 바 없으나 일반적으로 분자의 크기, 분자를 구성하고 있는 작용기(functional group)의 종류, 작용기간의 결합형태 등이 분해 및 제거율에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서 선택한 3종의 항생물질은 분자량과 분자크기가 비교적 작고 모두 방향족 고리를 가지고 있어 오존과 반응할 때 방향족 고리의 opening, 이중결합의 단일결합화 등의 과정을 거치면서 분해제거율이 높게 나타난 것으로 추정할 수 있겠으나 작용기 결합형태의 영향 등을 포함한 추가적인 연구가 필요하다.

References

- Huber, M. M., Canonica, S., and park, G. Y. (2003). Oxidation of Pharmaceuticals During Ozonation and Advanced Oxidation Processes, *Environmental Science & Technology*, 37(5), 1016-1024.
- Kim, H. U. (2009a). *Study on Source and Fate of Pharmaceuticals (II)*, 5515028, National Institute of Environmental Research. [Korean Literature]
- Kim, H. U. (2010a). *Study on Source and Fate of Pharmaceuticals (III)*, 5506105, National Institute of Environmental Research. [Korean Literature]
- Kim, H. U. (2011). *Study on Source and Fate of Pharmaceuticals (IV)*, 5515886, National Institute of Environmental Research. [Korean Literature]
- Kim, I. H. (2010b). Study on the Removal of Pharmaceuticals and personal Care Products and Microorganism Inactivation by Ozonation, *Journal of Korean Society for Engineering Education*, 32(12), 1134-1140. [Korean Literature]
- Kim, Y. J. (2009b). *Medipana*, http://medipana.com/news/news_viewer.asp?NewsNum=35175 (accessed July 17, 2017).
- Kwon, Y. J. (2014). *WBCB Korea Walfarenews*, <http://www.wccb.co.kr/news/articleView.html?idxno=24224> (accessed July 17, 2017).
- Langlais, B., Reckhow, D. A., and Brink, D R. (1991). Ozone in Water Treatment : Application and Engineering, *Cooperative Research Report*, Lewis Publishers, INC. Michigan.
- Lee, S. J., Nakada, N., Kim, I, H., Im, D. B., Han, I. S., and Tanaka, H. (2014), Occurrence of Pharmaceuticals by Seasonal Changes and Variety Process of Sewage Treatment Plants in South Korea, *Proceedings of the 2014 Spring Co-Conference of the Korean Society on Water Environment and Korean Society of Water and Wastewater*, Korean Society on Water Environment and Korean Society of Water and Wastewater, 104-105. [Korean Literature]
- Oh, J. E. (2008). *Study on Source and Fate of Pharmaceuticals (I)*, 5515021, National Institute of Environmental Research. [Korean Literature]
- Reian, S. (2007). *Redian*, <Http://www.redian.org/archive/16645> (accessed July 17, 2017).
- Son, H. J. and Jang, S. H. (2011). Occurrence of Residual Pharmaceuticals and Fate, Residue and Toxic Effect in Drinking Water Resources, *Journal of Korean Society for Engineering Education*, 33(6), 453-479. [Korean Literature]