



하수처리시설 단위공정별 잔류의약품질 거동 및 물질수지 분석

Fate and mass balance of pharmaceuticals of unit processes in a sewage treatment plant

박준원·김창수·이원석·이수형·정현미·정동환*

Junwon Park·Changsoo Kim·Wonseok Lee·Soo-Hyung Lee·Hyenmi Chung·Dong-Hwan Jeong*

국립환경과학원 환경기반연구부, 인천광역시 서구 환경로 42, 22689

Department of Environmental Infrastructure Research, National Institute of Environmental Research, 42 Hwangyeong-ro, Seo-gu, Incheon 22689, Republic of Korea

pp. 329-339

pp. 341-351

pp. 353-366

pp. 367-377

pp. 379-388

pp. 389-394

pp. 395-404

ABSTRACT

In this study, the fate and removal of 15 pharmaceuticals (including stimulants, non-steroidal anti-inflammatory drugs, antibiotics, etc.) in unit processes of a sewage treatment plant (STP) were investigated. Mass loads of pharmaceuticals were 2,598 g/d in the influent, 2,745 g/d in the primary effluent, 143 g/d in the secondary effluent, and 134 g/d in the effluent. The mass loads were reduced by 95% in the biological treatment process, but total phosphorous treatment did not show a significant effect on the removal of most pharmaceuticals. Also, mass balance analysis was performed to evaluate removal characteristics of pharmaceuticals in the biological treatment process. Acetaminophen, caffeine, acetylsalicylic acid, cefradine, and naproxen were efficiently removed in the biological treatment process mainly due to biodegradation. Removal efficiencies of gemfibrozil, ofloxacin, and ciprofloxacin were not high, but their removal was related to sorption onto sludge. This study provides useful information on understanding removal characteristics of pharmaceuticals in unit processes in the STP.

Key words: Mass balance, Residual pharmaceutical compounds, Sewage treatment plant, Unit processes

주제어: 물질수지, 잔류의약품질, 하수처리시설, 단위공정

1. 서론

생활수준의 향상 및 새로운 화학물질의 증가로 인해 신규 미량오염물질이 물환경에서 지속적으로 검출되고 있어 사회적 관심이 높아지고 있다 (Carballa et al., 2004). 많은 종류의 신규 미량오염물질 중 항생제, 진통제, 비스테로이드 항염증제(Non-steroidal anti-inflammatory drugs, NSAIDs) 등 잔류의약품질은 주로 사람과 동물의 질병 치료와 농축산업의 성장촉진 및 면역력 향상

의 목적으로 사용된다. 이들 물질이 환경에서 미량이더라도 장기간 노출되면 만성 독성, 내분비계 장애, 항생제 내성 등 수생태계에 부정적인 영향을 미칠 수 있고 잠재적으로 인체에 위해의 우려가 있다고 보고되고 있다 (Andreozzi et al., 2004; Xie et al., 2016). 그러나 대다수의 하수처리시설은 잔류의약품질과 같은 미량오염물질을 제거하기 위해 설계되어 있지 않기 때문에 이러한 물질들은 완전히 제거되지 않고 방류되는데, 이는 물환경에서 검출되는 물질들의 주요 원인으로 알려져 있다 (Gracia-Lor et al., 2012).

선행 연구에서는 하수처리시설에서 유입수와 방류

Received 4 September 2019, revised 10 October 2019, accepted 14 October 2019.

*Corresponding author: Dong-Hwan Jeong (E-mail: dwcheong@korea.kr)

수의 잔류의약품물질 농도를 기반으로 제거효율을 조사 하였으나, 이는 단위공정별 잔류의약품물질의 거동을 정확하게 분석하기 어려우므로 하수처리시설 각 단위 공정에서의 제거 특성을 파악할 수 없는 한계가 있다. 또한 하수처리시설에서 제거되는 잔류의약품물질은 분자량, 친수성, 소수성, 용해도 등 대상물질의 물리·화학적 특성과 관련된 요인과 온도, 산화환원전위, 수리학적 체류시간(Hydraulic retention time, HRT), 고형물 체류시간(Solids retention time, SRT) 등 하수처리시설의 운전 인자와 관련된 요인이 복합적으로 작용한다 (Behera et al., 2011; Carballa et al., 2004; Luo et al., 2014). 최근에는 하수처리시설의 액상 시료뿐만 아니라 유입수 및 공정수 중 부유물질, 생물반응조의 활성슬러지, 잉여슬러지 등 고상 시료에 흡착된 물질을 정량적으로 분석하여 잔류의약품물질의 거동을 보다 정확하게 파악하기 위한 연구가 수행되고 있다. 특히 활성슬러지 공법, anaerobic-anoxic-oxic(A2O) 공법, membrane bioreactor(MBR) 공법, aerated lagoon 공법 등 다양한 처리공법에서 물질수지를 분석하여 생물학적 처리공법에서 생분해와 슬러지 흡착이 잔류의약품물질의 제거에 관여하는 비율을 제시하고 이를 다른 처리공법과

비교하여 전반적인 제거 특성에 대한 이해를 높이고 있으나 (Ashfaq et al., 2017; Baalbaki et al., 2016; Guerra et al., 2014), 아직 국내 하수처리시설에서는 이에 대한 연구가 부족하다.

따라서 본 연구에서는 항생제, 각성제, NSAIDs 등 15종의 물질을 대상으로 하수처리시설에서 채취한 시료를 액상과 고상으로 나누어 정량 분석하였고, 각 단위공정에서의 부하량을 산출하여 거동을 평가하였다. 또한 물질수지 분석을 통해 A2O 공법에서 잔류의약품물질의 제거 특성을 파악하고자 하였다.

2. 연구방법

2.1 조사대상 물질

항생제 5종, NSAIDs 5종, 각성제 1종 등 총 15종을 조사 대상 물질로 선정하였으며, 물질별 물리·화학적 특성은 Table 1에 나타내었다. 표준물질은 Sigma-Aldrich와 Fluka에서 구입한 98% 이상의 고순도 시약을 사용하였고 10 mg/L의 표준용액을 조제하여 -20°C 이하의 냉동고와 4°C 냉장고에 각각 보관하였다. 대체표준물질은

Table 1. Chemical properties of target compounds

Compounds	Molecular formula	Molecular Weight (g/mol)	Log K _{ow}	pKa	Water Solubility (mg/mL)
Analgesics/Non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs)					
Acetaminophen	C ₈ H ₉ NO ₂	151.2	0.5	9.4	30.4
Acetylsalicylic acid	C ₉ H ₈ O ₄	180.2	1.2	3.5	4.6
Diclofenac	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	296.2	3.9	4.2	4.5×10 ⁻³
Ketoprofen	C ₁₆ H ₁₄ O ₃	254.3	3.1	4.5	0.1
Naproxen	C ₁₄ H ₁₄ O ₃	230.3	3.2	4.2	0.1
Antibiotics					
Cefradine	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₄ S	349.4	-0.3	2.6/7.3	2.8
Ciprofloxacin	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	331.4	0.3	6.1/8.7	11.5
Ofloxacin	C ₁₈ H ₂₀ FN ₃ O ₄	361.4	-0.4	6.3/7.9	28.3
Sulfamethoxazole	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	253.3	0.9	1.6/5.7	3.9
Trimethoprim	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃	290.3	0.9	7.1	2.3
Stimulant					
Caffeine	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	194.2	-0.1	14	2.6
Others					
Carbamazepine	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	236.3	2.5	13.9	1.8×10 ⁻²
Cimetidine	C ₁₀ H ₁₆ N ₆ S	252.3	0.4	6.8	10.5
Gemfibrozil	C ₁₅ H ₂₂ O ₃	250.3	4.8	4.5	5.0×10 ⁻³
Iopromide	C ₁₈ H ₂₄ I ₃ N ₃ O ₈	791.1	-2.1	10.6	2.4×10 ⁻²



acetaminophen-D4, caffeine 13C3, carbamazepine-D10, ketoprofen-D3, ciprofloxacin-D8, sulfadimethoxine-(phenyl-13C6) 등 7종을 이용하여 메탄올로 표준용액을 조제한 후 분석 당일에 희석하여 사용하였다.

2.2 조사대상 시설 및 시료 채수

일평균 하수처리량은 40,000 m³/d이고 A2O 공법을 사용하는 A 하수처리시설을 조사대상 시설로 선정하였으며, 하수처리시설의 처리계통도 및 조사 지점은 Fig. 1에 나타내었다. 하수처리시설로 유입수가 유입되면 침사지, 1차침전지, 생물반응조, 2차침전지, 고속응집침전시설을 거쳐 처리되어 방류가 되며, A2O 공법의 운영 조건은 Table 2에 나타내었다. 2018년 6월부터 12월까지 3회에 걸쳐서 조사하였다. 반류수 및 잉여슬러지의 경우 단일시료(Grab)를 대상으로 하였으며, 그 외 모든 시료는 24시간 혼합시료(Composite)를 분석하였다.

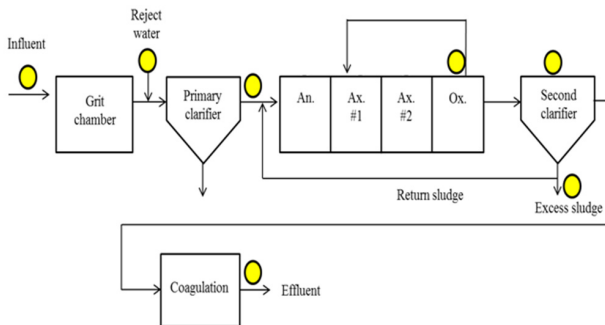


Fig. 1. Process flow diagrams and sampling sites (indicated by yellow circles) of the STP.

An.: anaerobic tank; Ax.#1: anoxic tank 1; Ax.#2: anoxic tank 2; Ox.: oxic tank.

Table 2. Operating conditions of the STP

Parameters	Values
HRT (h)	9.5 (9.3-9.6)
SRT (d)	17.4 (17.2-17.8)
MLSS concentration (mg/L)	3,300 (2,950-3,570)
F/M ratio (kg BOD/kg MLSS d)	0.14 (0.13-0.14)
BOD loadings (kg BOD/m ³ d)	0.32 (0.31-0.33)

2.3 전처리 및 분석방법

하수처리시설에서 잔류의약품질은 액상 혹은 고상의 형태로 존재하므로 두 가지 형태의 시료에 대해

다른 전처리법을 적용하였으며, 선행 연구에서 제시한 분석 절차 및 기기 조건으로 분석을 수행하였다 (Park et al., 2018). 액상시료는 0.45 μm의 유리섬유 여과지로 여과한 후 2 mL LC-MS/MS용 바이알에 900 μL를 취하여 1% 포름산(Formic acid, 100 μL), 40 mg/mL 농도의 ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt dehydrate (Na₂EDTA, 10 μL), 10 μg/L 농도의 대체 표준물질 (10 μL)을 첨가하여 분석하였다 (Fig. 2).

고상시료 중 부유물질은 0.45 μm의 유리섬유 여과지로 여과하고 고형물이 흡착된 여과지를 50 mL 유리 원심관에 넣고 1% 아세트산(Acetic acid, 5 mL), 아세토니트릴(Acetonitrile, 10 mL), 무수황산나트륨(Na₂SO₄, 2g), 40 mg/mL 농도의 Na₂EDTA(0.2 mL), 100 μg/L 농도의 대체표준물질(100 μL)를 첨가하여 1분간 볼텍스를 이용하여 이를 혼합한다. 그 다음에 4,000 rpm으로 5분간 고액분리를 시키고 아세토니트릴 총 1 mL를 유리관에 취하여 질소농축기를 이용해 농축시킨 후 메탄올과 0.1% 포름산을 1:9로 혼합한 용매를 이용해 용해하였다. 마지막으로 polyvinylidene fluoride 재질의 0.45 μm 실린지 필터를 이용해 여과하고 이를 최종 시료로 사용하였다. 고상시료 중 슬러지의 경우 원심분리를 이용하여 3,000 rpm으로 5분간 고액분리를 시킨 뒤 상등수는 0.45 μm 실린지 필터를 이용해 여과하여

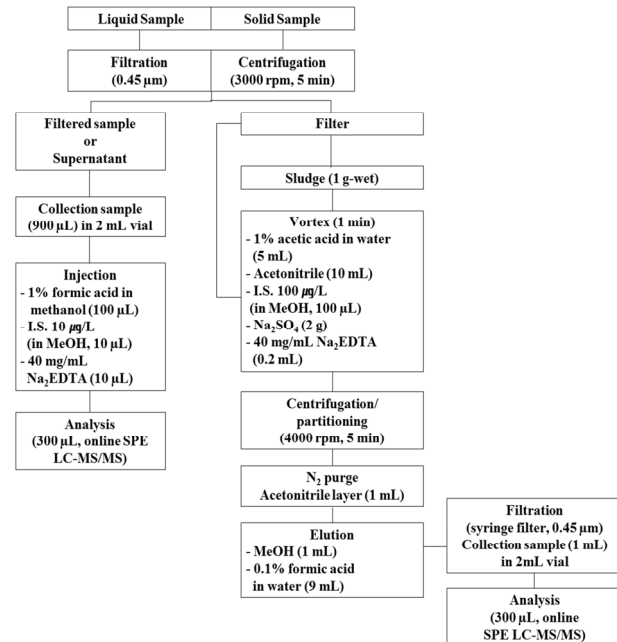


Fig. 2. Schematic diagram of the pharmaceutical analysis for liquid and solid samples.

pp. 329-339

pp. 341-351

pp. 353-366

pp. 367-377

pp. 379-388

pp. 389-394

pp. 395-404

액상시료와 동일한 방법으로 분석하였고, 원심분리되어 원심유리관에 남은 슬러지는 1 g-wet을 취하여 부유물질의 추출방법과 동일한 순서로 분석하였다. 분석 장비는 HPLC(Nexera X2, Shimadzu, Japan)와 질량분석장치(LCMS-8050, Shimadzu, Japan)를 이용하여 분리된 피크를 확인하고 정량 하였으며, HPLC 컬럼과 온라인 SPE 컬럼은 각각 ACE 5 C18-PFP (150 x 2.1 mm)와 MAYI-ODS(G) (2.0 x 10 mm)를 사용하였다.

2.4 정도보증/정도관리

10 mg/L의 표준용액을 순차적으로 희석하여 0~10,000 ng/L의 범위로 검정곡선을 작성하였고 모든 물질의 결정 계수가 0.99 이상의 높은 값을 나타내었다. Shrivastava and Gupta (2011)의 연구에서 제시한 것처럼 검출한계(Limit of detection, LOD)와 정량한계(Limit of quantification, LOQ)는 크로마토그램 상에서 신호 대 잡음비(S/N ratio)가 각각 3, 10 이상으로 산출하였다. 액상시료와 고상시료의 LOQ는 각각 1-31.6 ng/L, 0.6-4 ng/g로 나타났다. 대상물질의 회수율은 액상시료에서 92~113%, 고상시료에서 61~115%였고 평균 10% 미만의 상대표준편차를 나타내었으며, 이는 선행 연구(Bourdat-Deschamps et al., 2014; Rossini et al., 2016)에서 제시한 회수율 범위와 유사한 것으로 나타나 신뢰성과 재현성 있게 분석이 가능한 것으로 판단하였다.

2.5 물질수지 분석

하수처리시설 내 미량오염물질 단위공정별 물질수지 분석을 위해 각 단위공정에서의 유량과 잔류의약품물질 농도를 파악하여 부하량을 산출하였다. 잔류의약품물질 농도는 액상과 고상시료에서 각각 검출된 농도를 합하여 구하였다. 하수처리시설에서 잔류의약품물질은 주로 생물반응조에서 미생물에 의한 생분해와 슬러지 흡착에 의해 제거된다고 알려져 있다(Gao et al., 2012; Guerra et al., 2014). 그러므로 잉여슬러지로 발생하는 부하량이 슬러지 흡착에 의한 제거로 볼 수 있으며, 생분해에 의한 제거는 생물반응조로 유입되는 부하량에서 생물반응조에서 유출되는 부하량과 잉여슬러지로 발생하는 부하량을 빼면 산출할 수 있다(식(1)).

$$M_{\text{influent}} = M_{\text{effluent}} + M_{\text{biodegradation}} + M_{\text{sorption}} \quad (1)$$

여기서, M_{influent} (g/d) = 생물반응조 유입수 유량 (m^3/d) \times 생물반응조 유입수의 잔류의약품물질 농도 (ng/L) $\times 10^6$, M_{effluent} (g/d) = 생물반응조 유출수 유량 (m^3/d) \times 생물반응조 유출수의 잔류의약품물질 농도 (ng/L) $\times 10^6$, M_{sorption} (g/d) = 잉여슬러지 발생량 (m^3/d) \times 잉여슬러지의 잔류의약품물질 농도 (ng/L) $\times 10^6$

3. 결과 및 고찰

3.1 하수처리시설 잔류의약품물질 농도 분포

3.1.1 유입수 및 방류수 농도

유입수에서 15종의 물질이 모두 검출되었다. acetaminophen의 농도가 24,608 ng/L로 가장 높았으며, caffeine(17,727 ng/L), acetylsalicylic acid(5,643 ng/L), cimetidine(2,488 ng/L), naproxen(2,183 ng/L) 순으로 높게 나타났다(Fig. 3). 하수처리시설 유입수에서 acetaminophen, caffeine, naproxen 등의 물질은 국내뿐만 아니라 미국, 유럽, 일본 등의 국가에서도 높은 농도로 보고되었다(Conkle et al., 2008; Gracia-Lor et al., 2012; Nakada et al., 2017). 항생제의 경우 cefradine이 809 ng/L로 가장 높은 농도를 보였으며, sulfamethoxazole(125 ng/L), ofloxacin(124 ng/L), ciprofloxacin(36 ng/L), trimethoprim(34 ng/L) 순으로 높게 검출되었다. 일부 항생제가 유입수에서 높게 검출되는 이유는 항생제의 소비량과 관련이 있는데, 2015년 조사된 통계에 의하면 우리나라의 항생제 소비량은 인구 1000명당 30 DDD(Defined daily dose, 일일사용량)로 고소득 국가 평균 25 DDD보다 높은 수준이라고 보고된 바 있다(Klein et al., 2018). Iopromide, ketoprofen, carbamazepine은 100~1,000 ng/L의 농도 범위로 나타났고 diclofenac과 gemfibrozil의 농도는 각각 45 ng/L, 12 ng/L로 나타나는 등 유입수에서 낮은 수준으로 검출되었다.

방류수에서는 정량한계 미만으로 나타난 acetaminophen을 제외한 14종의 물질이 검출되었다. 그 중 cimetidine의 농도가 1,704 ng/L로 가장 높았으며, iopromide(322 ng/L), diclofenac(251 ng/L), carbamazepine(183 ng/L) 순으로 높게 나타났다(Fig. 3). Acetylsalicylic acid, ketoprofen, sulfamethoxazole은 50~100 ng/L의 농도 범위였으며, cefradine, caffeine, gemfibrozil은 10 ng/L 이하의 낮은 농도로 나타났다.

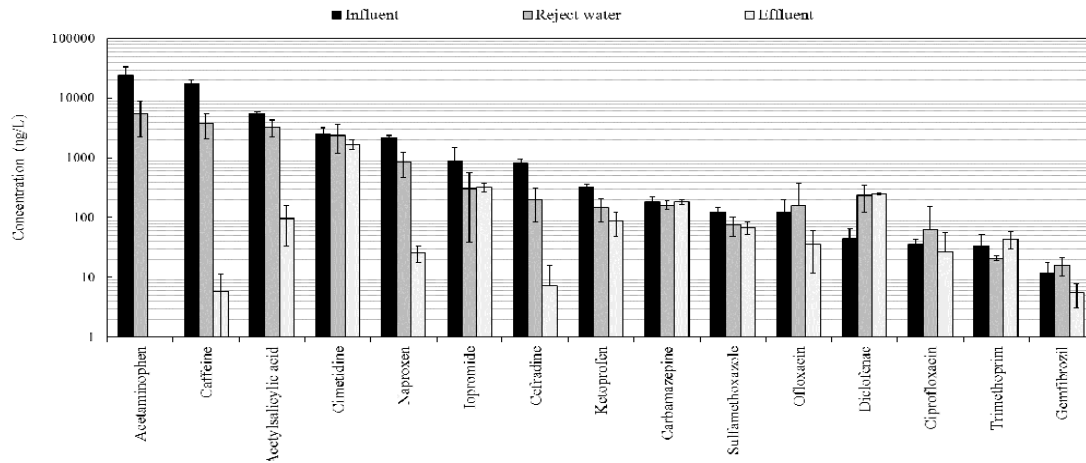


Fig. 3. Pharmaceutical concentrations in influent, reject water, and effluent of the STP.

3.1.2 반류수 농도

하수처리공정에서 소화조 및 농축조에서 탈수된 슬러지의 상등수는 질소, 인 등 오염물질의 부하가 높기 때문에 다시 하수처리공정으로 유입되어 처리되는데 이를 반류수라고 일컫는다. 반류수에는 기존 오염물질뿐만 아니라 슬러지 상에 존재하던 잔류의약품질 또한 포함되어 있으며, 이들 농도가 높을 경우 하수처리시설의 처리 안정성을 저하시킬 수 있다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 하수처리시설의 반류수 농도를 조사한 결과 acetaminophen이 5,573 ng/L로 가장 높았으며, caffeine(3,841 ng/L), acetylsalicylic acid(3,303 ng/L), cimetidine(2,385 ng/L) 순으로 높게 나타났다. 반류수에서 diclofenac, ofloxacin, ciprofloxacin의 농도는 236 ng/L, 160 ng/L, 63 ng/L로 나타나는 등 유입수 농도보다 반류수 농도가 높게 나타나는 경향을 보였으며, 이

들 물질의 경우 반류수를 통해 하수처리시설로 다시 유입되는 비율이 높은 것을 알 수 있었다. 반류수 농도의 변동 폭이 큰 물질들이 다수 있었는데 이는 하수처리시설에서 반류수의 유입 특성상 유량이 일정하지 않고 간헐적으로 유입되는 것이 영향을 미쳤을 것으로 판단된다.

3.1.3 부유물질 및 슬러지 농도

Fig. 4에 나타난 바와 같이 유입수 중 부유물질의 농도는 acetylsalicylic acid가 566 ng/g로 가장 높았으며, acetaminophen(177 ng/g), cefradine(154 ng/L), caffeine(148 ng/g), iopromide(75 ng/g) 순으로 높게 나타났다. 반면에 carbamazepine, diclofenac, sulfamethoxazole, trimethoprim은 검출되지 않았고 gemfibrozil, ketoprofen, cimetidine 등 일부 물질의 농도는 15 ng/g 이하로 부유

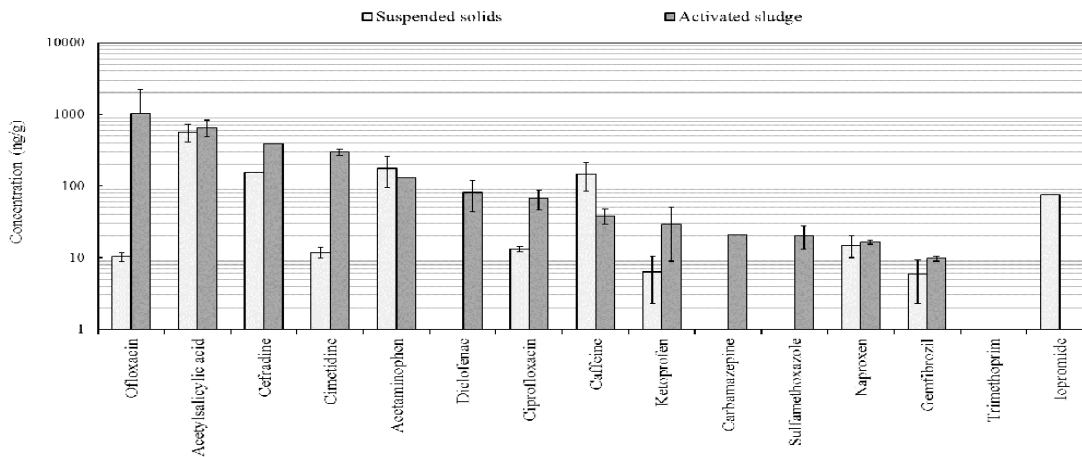


Fig. 4. Pharmaceutical concentrations in suspended solids and activated sludge of the STP.

pp. 329-339

pp. 341-351

pp. 353-366

pp. 367-377

pp. 379-388

pp. 389-394

pp. 395-404

물질에서 상대적으로 낮은 농도를 보였다. Wang et al. (2018)은 중국의 7개 하-폐수처리시설에서 부유물질을 조사하여 caffeine, ketoprofen, gemfibrozil의 농도를 137 ng/g, 13 ng/g, 6 ng/g로 보고하였으며 이는 본 연구의 결과와 유사하였으나, acetaminophen(16 ng/g), ciprofloxacin(419 ng/g) 등의 농도는 본 연구의 결과와 10~50배 차이가 있는 것으로 나타났다. Park et al. (2018)은 2개 하수처리시설에서 27종의 잔류의약물을 대상으로 부유물질 농도를 조사한 결과 acetylsalicylic acid, acetaminophen, caffeine의 평균 농도가 1,007 ng/g, 300 ng/g, 284 ng/g로 높은 수준으로 나타났고 carbamazepine, gemfibrozil, trimethoprim 등의 물질은 검출되지 않았다고 보고한 바 있으며, 이는 본 연구의 결과와 유사한 경향을 보였다.

호기조에서 채취한 활성슬러지 농도는 ofloxacin이 1,022 ng/g로 가장 높았으며, acetylsalicylic acid(659 ng/g), cefradine(386 ng/g), cimetidine(296 ng/g) 순으로 높게 나타났다 (Fig. 4). Trimethoprim과 iopromide는 검출되지 않았고 naproxen과 gemfibrozil의 농도는 20 ng/g 이하로 낮게 나타났다. Guerra et al. (2014)의 연구에서 캐나다의 6개 하-폐수처리시설에서 잉여슬러지 농도를 조사하였는데 항생제 중 ofloxacin의 농도는

690 ng/g로 본 연구의 결과보다 낮았으나, ciprofloxacin의 농도는 6,500 ng/g로 본 연구의 결과보다 100배 가까이 높은 수준이었다. 활성슬러지 공법을 이용한 스페인의 하-폐수처리시설에서 diclofenac, acetaminophen, ketoprofen, sulfamethoxazole의 활성슬러지 농도는 각각 140 ng/g, 90 ng/g, 35 ng/g, 10 ng/g로 나타났는데 (Radjenovic et al., 2009), 이들 물질의 농도는 본 연구에서 조사한 결과와 유사한 수준을 보였다. Jelic et al. (2011)은 3개 하-폐수처리시설에서 활성슬러지 농도를 조사하였고 carbamazepine, diclofenac, cimetidine이 각각 30~60 ng/g, 20~60 ng/g, 5~10 ng/g의 농도 범위로 나타났다고 보고하였다.

3.2 단위공정별 잔류의약품질 거동 및 제거효율

각 단위공정별 잔류의약품질의 부하량을 산출하여 거동과 제거효율을 평가하였다. 유입수, 1차침전지 유출수, 2차침전지 유출수, 방류수, 활성슬러지, 반송슬러지, 잉여슬러지에 대한 대상물질의 부하량을 Table 3에 나타내었으며, 유입수 부하량에 대한 각 단위공정에서 처리되고 남은 부하량의 비율을 Table 4에 제시하였다.

Table 3. Mass loads of pharmaceuticals in different unit processes of the STP. L: mass loads of pharmaceuticals in the liquid phase, S: mass loads of pharmaceuticals in the solid phase, T: total mass loads of pharmaceuticals

Pharmaceuticals	Mass loads (g/d)																				
	Influent			Primary effluent			Secondary effluent			Tertiary effluent			Activated sludge			Return sludge			Excess sludge		
	L	S	T	L	S	T	L	S	T	L	S	T	L	S	T	L	S	T	L	S	T
Acetaminophen	1156	1	1157	1375	1	1376	2	0	2	0	0	0	1	7	8	5	0	5	0	0	0
Acetylsalicylic acid	261	4	265	243	3	246	2	2	4	3	2	5	2	108	110	6	1201	1207	0	4	4
Caffeine	832	1	833	740	1	741	0	0	0	0	0	0	0	4	4	0	111	111	0	0	0
Carbamazepine	9	0	9	9	0	9	9	0	9	9	0	9	8	1	9	15	22	37	0	0	0
Cefradine	38	0	38	62	0	62	1	0	1	0	0	0	0	22	22	1	0	1	0	0	0
Cimetidine	117	0	117	129	0	129	85	0	85	80	0	80	54	31	85	296	256	552	2	1	3
Ciprofloxacin	2	0	2	2	0	2	1	0	1	1	0	1	2	11	13	5	91	96	0	0	0
Diclofenac	2	0	2	3	0	3	12	0	12	12	0	12	15	13	28	34	151	185	0	1	1
Gemfibrozil	1	0	1	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	11	12	0	0	0
Iopromide	42	0	42	35	0	35	15	0	15	15	0	15	11	0	11	32	23	55	0	0	0
Ketoprofen	15	0	15	15	0	15	4	0	4	4	0	4	3	3	6	3	2	5	0	0	0
Naproxen	103	0	103	111	0	111	1	0	1	1	0	1	1	1	2	3	16	19	0	0	0
Ofloxacin	6	0	6	6	0	6	4	0	4	2	0	2	3	162	165	7	273	280	0	1	1
Sulfamethoxazole	6	0	6	7	0	7	3	0	3	3	0	3	3	3	6	5	20	25	0	0	0
Trimethoprim	2	0	2	2	0	2	2	0	2	2	0	2	1	0	1	2	0	2	0	0	0



Table 4. Residual proportion of mass loads of pharmaceuticals in different unit processes of the STP

Pharmaceuticals	Residual proportion (%)		
	Primary treatment	Secondary treatment	Tertiary treatment
Acetaminophen	119	0	0
Acetylsalicylic acid	93	1	2
Caffeine	89	0	0
Carbamazepine	105	101	101
Cefradine	164	2	1
Cimetidine	111	73	68
Ciprofloxacin	102	61	75
Diclofenac	120	546	557
Gemfibrozil	136	43	45
Iopromide	83	36	36
Ketoprofen	100	25	27
Naproxen	108	1	1
Ofloxacin	105	62	29
Sulfamethoxazole	111	52	55
Trimethoprim	103	134	130

3.2.1 1차 처리 (Primary treatment)

15종의 물질에 대한 유입수 총 부하량은 2,598 g/d 였으며, 1차침전지 유출수 총 부하량은 2,745 g/d로 나타났다. 유입수 부하량 대비 1차침전지 유출수 부하량은 물질별로 83~164%의 범위로 변동 폭이 크게 나타났으며, 전체적으로 평균 6%가 증가하였다. 1차침전지에서 부하량이 높아진 물질들 중에서 cefradine(38 g/d→62 g/d)이 64%로 가장 높았으며, acetaminophen(1,157 g/d→1,376 g/d)이 19%, naproxen(103 g/d→111 g/d)이 8% 높아진 것으로 나타났다. Carballa et al. (2004)는 소수성이 강한 물질의 경우 1차침전지에서 슬러지에 흡착되어 제거효율이 향상된다고 하였으나, 선행 연구의 결과에서도 acetaminophen, naproxen, carbamazepine 등 일부 물질들의 부하량은 유입수보다 침사지, 1차침전지 등 1차 처리를 통과한 유출수에서 다소 높아지는 경향을 나타내었다 (Ashfaq et al., 2017; Gao et al., 2012). Diclofenac, gemfibrozil, sulfamethoxazole 등 일부 물질도 유입수보다 1차침전지 유출수에서 11~36%의 범위로 부하량이 증가하였으나, 유입수 부하량이 높지 않기 때문에 상대적으로 변동 폭이 크게 나타났다. 반면에 caffeine(833 g/d→741 g/d), acetylsalicylic

acid(265 g/d→246 g/d), iopromide(42 g/d→35 g/d)는 유입수보다 1차침전지 유출수에서 부하량이 감소하는 등 7~17%의 범위로 제거되었으며, ciprofloxacin, ketoprofen, ofloxacin, trimethoprim 등의 물질들은 부하량의 변화가 거의 없는 것으로 나타났다.

3.2.2 2차 처리 (Secondary treatment)

1차침전지 유출수에서 2,745 g/d였던 총 부하량은 2차침전지 유출수에서 143 g/d로 나타났다. 특히 acetaminophen(1,376 g/d→2 g/d), caffeine(741 g/d→0 g/d), acetylsalicylic acid(246 g/d→4 g/d), naproxen(111 g/d→1 g/d), cefradine(62 g/d→1 g/d)은 2차침전지 유출수에서 부하량이 상당히 감소하였다. 이들 물질들의 경우 유입수 부하량 대비 2차침전지 유출수 부하량은 98~100%의 범위로 감소하는 등 A2O공법을 거치면서 효율적으로 제거된 것으로 나타났다. Gao et al. (2016)은 하폐수처리시설에서 9종의 잔류의약품물질에 대한 부하량을 조사하였고 1차침전지 유출수에서 4,973 g/d 였던 총 부하량은 A2O공법에서 처리된 후 403 g/d로 감소한다고 하였으며, 그 중 caffeine은 1차침전지 유출수에서 3,684 g/d였던 부하량이 2차침전지 유출수에서 2 g/d로 줄어들어 제거된 양이 많은 것으로 나타났다. 다른 연구에서도 조사대상으로 선정된 처리공법의 종류는 다르지만 A2O 공법, MBR 공법, biological nutrient removal 공법 등 생물학적 처리공법에서 acetaminophen, caffeine, naproxen 등의 물질들이 제거효율이 높다고 보고한 바 있다 (Behera et al., 2011; Park et al., 2017).

앞서 언급한 물질들에 비하여 감소한 정도는 크지는 않았으나 cimetidine(129 g/d→85 g/d), iopromide(35 g/d→15 g/d), ketoprofen(15 g/d→4 g/d)도 2차침전지 유출수에서 부하량이 감소하는 등 생물학적처리 후 27~75% 제거되었다. Ciprofloxacin, ofloxacin, sulfamethoxazole 등 항생제는 1차 처리 후 남은 부하량이 10 g/d 미만으로 높지는 않았으나 생물학적처리를 거치면서 40~50%의 제거효율을 나타내었다. 반면에 carbamazepine, trimethoprim, diclofenac 등 일부 물질들은 1차침전지 유출수 부하량에 비해 2차침전지 유출수 부하량이 동일하거나 높았는데, 특히 diclofenac의 부하량은 1차침전지 유출수에서 3g/d였으나, 2차침전지 유출수에서 12 g/d로 상당히 증가하였다. 이와 유사하게 Ashfaq et al. (2017)의 연구에서 diclofenac(1 g/d→3 g/d)이 2차 처리에 의해 부하량이 증가하였으며, trimethoprim의 부하량

pp. 329-339

pp. 341-351

pp. 353-366

pp. 367-377

pp. 379-388

pp. 389-394

pp. 395-404

또한 1차침전지 유출수보다 2차침전지 유출수에서 높게 나타났다.

3.2.3 3차 처리 (Tertiary treatment)

2차침전지 유출수에서 143 g/d였던 총 부하량은 3차 처리인 총인처리시설을 거친 뒤 방류수에서 134 g/d로 나타났다. 2차침전지 유출수에서 부하량이 상대적으로 높았던 cimetidine(85 g/d→80 g/d), iopromide(15 g/d→15 g/d), diclofenac(12 g/d→12 g/d), carbamazepine (9 g/d→9 g/d) 등의 물질들은 2차침전지 유출수 부하량과 방류수 부하량을 비교했을 때 큰 차이가 없었다. 이와 마찬가지로 ketoprofen, naproxen, sulfamethoxazole, cefradine 등 2차침전지 유출수에서 부하량이 높지 않은 물질도 3차 처리 전후의 부하량은 거의 동일하게 나타났다.

2차 처리 후 잔존하는 유기물질 및 총인을 제거하기 위한 목적으로 주로 사용되는 응집시설의 경우 잔류의약품물질의 제거하는데 큰 영향을 미치지 않으나 (Alexander et al., 2012), 옥탄올-물 분배계수 (log K_{ow}) 가 4 이상인 물질들은 소수성이 높아 제거효율이 향상된다고 보고한 바 있다 (Matamoros and Salvadó, 2013). 그러나 대상물질 중 유일하게 log K_{ow} 가 4 이상인 gemfibrozil의 경우 2차침전지 유출수 부하량이 낮

기 때문에 정량적인 평가가 어렵다. 비록 2차침전지 유출수 부하량이 4 g/d로 높지는 않으나, ofloxacin의 부하량은 3차 처리 후 2 g/d로 2차침전지 유출수에 비하여 2배 가까이 감소하는 등 총인처리시설에서 일부 제거되었다.

3.3 생물학적 처리공정에서의 제거 특성

Chapter 3.2의 연구 결과를 통해 하수처리시설에서 잔류의약품물질은 2차 처리(생물학적 처리공정)에 의해 가장 높게 제거되는 것을 확인할 수 있었다. 생물학적 처리공정에서 잔류의약품물질의 제거 특성을 보다 정확하게 이해하기 위해 물질수지를 분석하였으며, 각각의 물질들에 대하여 생분해 및 슬러지 흡착에 의한 제거 정도와 어떤 제거 특성이 우세하게 작용하고 있는지를 Fig. 5에 나타내었다.

하수처리시설로 유입된 부하량이 높았던 caffeine, acetaminophen, acetylsalicylic acid는 99% 이상의 높은 제거 효율을 보였다. caffeine과 acetaminophen은 슬러지 흡착에 의한 제거가 0.1% 미만으로 미비하였고, acetylsalicylic acid도 1.8%만이 슬러지 흡착에 의해 제거되는 등 이들 물질들의 제거에는 생분해가 크게 기여하는 것으로 나타났다. 이와 같은 제거 특성은 cefradine과 naproxen에서도 나타났는데 두 물질은 생분해에 의한 제거효율이

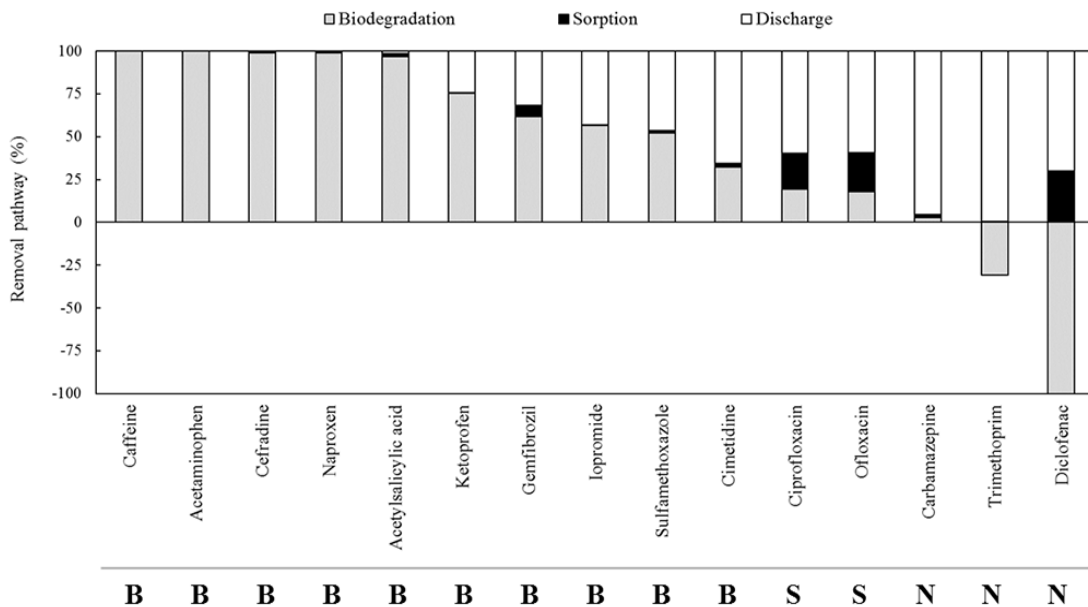


Fig. 5. Contributions of biodegradation and sorption to the removal of pharmaceuticals in the A2O process. B: biodegradation; S: sorption; N: not removed.



99% 이상으로 높게 나타났다. A2O공법에서 물질수지를 분석한 Ashfaq et al. (2017)의 연구에서 caffeine과 acetaminophen은 생분해에 의해 거의 완전히 제거되어 본 연구의 결과와 유사하였고, naproxen의 경우 생분해에 의해 제거되기는 하였으나 제거효율은 본 연구의 결과보다 10% 정도 낮게 나타났다.

Ketoprofen, iopromide, sulfamethoxazole은 제거효율이 각각 75%, 56%, 52%였으며, 그 중 슬러지 흡착에 의한 제거가 0.1%, 0.5%, 1.7%로 나타나 주로 생물반응조에서 생분해에 의해 제거되는 것을 알 수 있었다. Park et al. (2017)은 A2O공법에서 물질수지를 분석하였고 ketoprofen과 sulfamethoxazole의 제거효율이 60%이며 대부분이 생분해에 의해 제거된다고 보고한 바 있으며, 이는 본 연구의 결과와 유사한 경향을 나타내었다. Gemfibrozil은 A2O공법에서 62%가 제거되었으며, 소수성이 강한 물질에 속하므로 ($\log K_{ow} = 4.8$) 6.4%가 흡착에 의해 제거되었다. Ciprofloxacin과 ofloxacin의 제거효율은 40%로 나타났는데, 그 중 20% 이상이 슬러지에 흡착되어 제거되었다. 두 물질은 gemfibrozil과는 다르게 $\log K_{ow}$ 가 낮아 소수성은 약하지만 쌍극성 이온의 성질을 갖고 있어 정전기적 인력으로 인해 흡착성이 높은 것으로 판단된다 (Golet et al., 2003).

Carbamazepine은 A2O공법에서 4%만이 제거되었으며, trimethoprim, diclofenac은 생물반응조로 유입되는 부하량보다 유출되는 부하량이 높아지는 등 negative한 제거효율을 나타내었다. 본 연구에서의 결과와 유사하게 carbamazepine, diclofenac, trimethoprim 등의 물질들은 일부 생물학적 처리공정에서 negative한 제거효율을 보였는데 (Guerra et al., 2014; Ashfaq et al., 2017; Wang et al., 2018), 그 원인으로는 대사체 (Metabolites) 혹은 복합체(Conjugate forms)가 생물학적으로 처리되는 과정에서 원래의 형태로 재변형하여 방류수에서 농도가 높아지기 때문이라고 판단된다 (Verlicchi et al., 2012). 선행 연구에서 grab 채수 방식으로 인한 농도의 변동 (Rodayan et al., 2014), 고상에 흡착된 물질들의 탈착 (Salgado et al., 2012) 등이 제거효율을 negative하게 만들 수 있는 원인으로 보고하였으나, 본 연구에서는 각 단위공정에서 composite으로 채수를 하여 액상과 고상 시료를 모두 분석하였기 때문에 이들 원인들은 배제될 수 있다. 향후 생물학적처리 공정에서 효율적으로 제거되지 않는 물질들에 대

하여 처리과정 시 대사되어 생성되는 물질의 거동을 평가하여 이를 보다 정확하게 이해할 필요성이 있다. 또한 MBR 공법, sequencing batch reactor(SBR) 공법, media 공법 등 현재 하수처리시설에 많이 적용되어 있는 처리 공법들에 대한 조사 및 온도, HRT, SRT, MLSS(Mixed liquor suspended solids) 농도 등 생물반응조의 다양한 운전 조건에 따른 제거효율을 파악하는 것이 필요하다. 이와 더불어 오존, 자외선, 활성탄 등 3차 처리 공법의 제거 성능을 평가한다면 기존 하수처리시설에서 잔류의약품질을 효율적으로 제거할 수 있는 방안을 제시할 수 있을 것으로 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 15종의 잔류의약품질을 대상으로 A2O공법을 이용한 하수처리시설에서 단위공정별 거동 및 물질수지를 분석하여 제거 특성을 평가하였으며, 본 연구에서 도출된 결론은 다음과 같다.

하수처리시설 유입수의 농도 범위는 12-24,608 ng/L이며 acetaminophen>caffeine>acetylsalicylic acid>cimetidine 순으로 나타났고, 방류수의 농도 범위는 LOQ-1,704 ng/L이며 cimetidine>iopromide>diclofenac>carbamazepine 순으로 높게 검출되었다. 각 단위공정에서 잔류의약품질의 부하량을 산출한 결과 유입수 2,598 g/d, 1차침전지 유출수 2,745 g/d, 2차침전지 유출수 143 g/d, 방류수 134 g/d로 나타났다. 하수처리시설로 유입된 잔류의약품질은 1차침전지를 거치면서 부하량이 6% 증가하였으나, 2차 처리를 거치면서 95% 이상이 제거되는 등 대다수의 물질들이 생물학적 처리공정에서 가장 높은 제거효율을 보였다. 반면에 총인처리시설은 잔류의약품질의 제거에 큰 영향을 미치지 않았다.

생물학적 처리공정에서 acetaminophen, caffeine, acetylsalicylic acid, cefradine, naproxen은 99% 이상의 높은 제거효율을 보였는데 주로 생분해에 의해 제거되었다. 반면에 gemfibrozil, ofloxacin, ciprofloxacin은 제거효율이 높지는 않았으나, 슬러지 흡착에 의한 비율이 높게 나타났다. 생물학적 처리공정에서 잔류의약품질을 제거하는데 있어서 생분해와 슬러지 흡착이 기여하는 비율은 물질에 따라 다르게 나타났으나, 전반적으로 생분해에 의해 제거되는 비율이 높은 것을 알 수 있었다. 물질수지 분석을 통한 잔류의약품질의 제거 특성에 대한 이해를 바탕으로 향후 생물학적 처

pp. 329-339

pp. 341-351

pp. 353-366

pp. 367-377

pp. 379-388

pp. 389-394

pp. 395-404

리공정에서 생분해와 슬러지 흡착에 의한 제거를 향상시키기 위한 운전 조건을 검토하고 다양한 3차 처리 공법에서 잔류의약품질의 제거 성능을 평가하는 등 추가적으로 연구를 수행하여 하수처리시설에서 잔류의약품질을 효율적으로 제거할 수 있는 방안을 제시하는 것이 필요하다.

사 사

본 연구는 국립환경과학원의 지원으로 수행되었습니다(NIER-2018-01-01-058).

References

- Alexander, J.T., Hai, F.I., and Al-aboud, T.M. (2012). Chemical coagulation-based processes for trace organic contaminant removal: Current state and future potential, *J. Environ. Manage.*, 111, 195-207.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Ciniglia, C., De Champdoré, M., Lo Giudice, R., Marotta, R., and Zuccato, E. (2004). Antibiotics in the environment: Occurrence in Italian STPs, fate, and preliminary assessment on algal toxicity of amoxicillin, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 6832-6838.
- Ashfaq, M., Li, Y., Wang, Y., Chen, W., Wang, H., Chen, X., Wu, W., Huang, Z., Yu, C.P., and Sun, Q. (2017). Occurrence, fate, and mass balance of different classes of pharmaceuticals and personal care products in an anaerobic-anoxic-oxic wastewater treatment plant in Xiamen, China, *Water Res.*, 123, 655-667.
- Baalbaki, Z., Sultana, T., Maere, T., Vanrolleghem, P.A., Metcalfe, C.D., and Yargeau, V. (2016). Fate and mass balance of contaminants of emerging concern during wastewater treatment determined using the fractionated approach, *Sci. Total Environ.*, 573, 1147-1158.
- Behera, S.K., Kim, H.W., Oh, J.E., and Park, H.S. (2011). Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea, *Sci. Total Environ.*, 409, 4351-4360.
- Bourdat-Deschamps, M., Leang, S., Bernet, N., Daudin, J., and Nelieu, S. (2014). Multi-residue analysis of pharmaceuticals in aqueous environmental samples by online solid-phase extraction-ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry: Optimisation and matrix effects reduction by quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction, *J. Chromatography A*, 1349, 11-23.
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., Llombart, M., García-Jares, C., Rodríguez, I., Gómez, M., and Ternes, T. (2004). Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant, *Water Res.*, 38, 2918-2926.
- Conkle, J.L., White, J.R., and Metcalfe, C.D. (2008). Reduction of pharmaceutically active compounds by a lagoon wetland wastewater treatment system in Southeast Louisiana, *Chemosphere*, 73, 1741-1748.
- Gao, J., Huang, J., Chen, W., Wang, B., Wang, Y., Deng, S., and Yu, G. (2016). Fate and removal of typical pharmaceutical and personal care products in a wastewater treatment plant from Beijing: a mass balance study, *Front. Environ. Sci. Eng.*, 10(3), 491-501.
- Gao, P., Ding, Y., Li, H., and Xagorarakis, I. (2012). Occurrence of pharmaceuticals in a municipal wastewater treatment plant: Mass balance and removal processes, *Chemosphere*, 88, 17-24.
- Golet, E.M., Xifra, I., Siegrist, H., Alder, A.C., and Giger, W. (2003). Environmental exposure assessment of fluoroquinolone antibacterial agents from sewage to soil, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 3243-3249.
- Gracia-Lor, E., Sancho, J.V., Serrano, R., and Hernández, F. (2012). Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants at the Spanish Mediterranean area of Valencia, *Chemosphere*, 87, 453-462.
- Guerra, P., Kim, M., Shah, A., Alae, M., and Smyth, S.A. (2014). Occurrence and fate of antibiotic, analgesic/anti-inflammatory, and antifungal compounds in five wastewater treatment processes, *Sci. Total Environ.*, 473-474, 235-243.
- Jelic, A., Gros, M., Ginebreda, A., Cespedes-Sanchez, R., Ventura, F., Petrovic, M., and Barcelo, D. (2011). Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment, *Water Res.*, 45, 1165-1176.
- Klein, E.Y., Boeckel, T.P.V., Martinez, E.M., Pant, S., Gandra, S., Levin, S.A., Goossens, H., and Laxminarayan, R. (2018). Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 115(15), E3463-E3470.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., and Wang, X.C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment, *Sci. Total Environ.*, 473-474, 619-641.
- Matamoros, V., and Salvadó, V. (2013). Evaluation of a



- coagulation/flocculation-lamellar clarifier and filtration-UV-chlorination reactor for removing emerging contaminants at full-scale wastewater treatment plants in Spain, *J. Environ. Manage.*, 117, 96-102.
- Nakada, N., Hanamoto, S., Jurgens, M.D., Johnson, A.C., Bowes, M.J., and Tanaka, H. (2017). Assessing the population equivalent and performance of wastewater treatment through the ratios of pharmaceuticals and personal care products present in a river basin: Application to the River Thames basin, UK, *Sci. Total Environ.*, 575, 1100-1108.
- Park, J., Yamashita, N., Park, C., Shimono, T., Takeuchi, D.M., and Tanaka, H. (2017). Removal characteristics of pharmaceuticals and personal care products: comparison between membrane bioreactor and various biological treatment processes, *Chemosphere*, 179, 347-358.
- Park, J., Kim, C., Ju, B., Lee, W., Chung, H., and Jeong, D. (2018). Evaluation and application of pretreatment methods for pharmaceuticals and personal care products in the solid phase of sewage samples, *J. Korean Soc. Water Wastewater*, 32(6), 559-572.
- Radjenovic, J., Petrovic, M., and Barcelo, D. (2009). Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment, *Water Res.*, 43, 831-841.
- Rodayan, A., Majewsky, M., and Yargeau, V. (2014). Impact of approach used to determine removal levels of drugs of abuse during wastewater treatment, *Sci. Total Environ.*, 487, 731-739.
- Rossini, D., Ciofi, L., Ancillotti, C., Checchini, L., Bruzzoniti, M.C., Rivoira, L., Fibbi, D., Orlandini, S., and Del Bubba, M. (2016). Innovative combination of QuEChERS extraction with on-line solid-phase extract purification and pre-concentration, followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs and their metabolites in sewage sludge, *Anal. Chim. Acta*, 935, 269-281.
- Salgado, R., Marques, R., Noronha, J.P., Carvalho, G., Oehmen, A., and Reis, M.A.M. (2012). Assessing the removal of pharmaceuticals and personal care products in a full-scale activated sludge plant, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 19, 1818-1827.
- Shrivastava, A. and Gupta, V.B. (2011). Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods, *Chron. Young Sci.*, 2(1), 21-25.
- Wang, Y., Li, Y., Hu, A., Rashid, A., Ashfaq, M., Wang, Y., Wang, H., Luo, H., Yu, C.P., and Sun, Q. (2018). Monitoring, mass balance and fate of pharmaceuticals and personal care products in seven wastewater treatment plants in Xiamen City, China, *J. Hazard. Mater.*, 354, 81-90.
- Xie, W.Y., McGrath, S.P., Su, J.Q., Hirsch, P.R., Clark, I.M., Shen, Q., Zhu, Y.G., and Zhao, F.J. (2016). Long-term impact of field applications of sewage sludge on soil antibiotic resistance, *Environ. Sci. Technol.*, 50, 12602-12611.
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., and Zambello, E. (2012). Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment-A review, *Sci. Total Environ.*, 429, 123-155.

pp. 329-339

pp. 341-351

pp. 353-366

pp. 367-377

pp. 379-388

pp. 389-394

pp. 395-404