

ORIGINAL ARTICLE

마이크로버블/촉매 융합 시스템을 이용한 액비 내 유기오염물질, N, P 및 항생제 동시 제거

이동관 · 심영호 · 백이 · 권진경 · 장재경*

국립농업과학원 농업공학부 에너지환경공학과

Simultaneous Removal of Organic Pollutants, N, P, and Antibiotics from Liquid Fertilizer using a Microbubble and Catalyst Coupling System

Dong Gwan Lee, Young Ho Sim, Yee Paek, Jin Kyung Kwon, Jae Kyung Jang*

Department of Agricultural Engineering, National Institute of Agricultural Sciences, Jeonju 54875, Korea

Abstract

This study investigated the use of a hydroxyl-radicals-generated microbubble/catalyst (MB/Cat) system for removing organic pollutants, nitrogen, and phosphorous from liquid fertilizer produced by livestock wastewater treatment. Use of the MB/Cat system aims to improve the quality of liquid fertilizer by removing pollutants originally found in the wastewater. In addition, a reduction effect has been reported for antibiotics classified as representative non-biodegradable matter. Samples of liquid fertilizer produced by an aerobic biological reactor for swine wastewater treatment were first analyzed for initial concentrations of pollutants and antibiotics. When the MB/Cat system was applied to the liquid fertilizer, TCOD, TOC, BOD₅, and NH₃-N, and PO₄-P removal efficiencies were found to be approximately 52%, 51%, 30%, 21%, and 66%, respectively. Additionally, Amoxicillin hydrate was removed by 10%, and Chlortetracycline HCl and Florfenicol were not present at detectable levels. These findings confirm that the MB/Cat system can be used with livestock wastewater treatment to improve liquid fertilizer quality and to process wastewater that is safe for agricultural re-use.

Key words : Microbubble, Catalyst, Livestock wastewater, Liquid fertilizer, Antibiotics, Organic pollutants

1. 서론

인구가 증가하고 산업이 발전하면서 육류 소비가 증가하여 축산업이 확대되고 있다. 현대 축산업에서 많은 국가는 질병 감염 예방과 성장효율 향상을 위해 가축 사료에 항생제를 보급하고 있다(Kim et al., 2013). 축산업

부산물인 가축분뇨는 고농도의 유기물과 동물 항생제 및 의약품과 같은 생분해가 어려운 오염물질을 함유하고 있어서, 부작용을 유발하는 것으로 알려져 있다(Oller et al., 2011). 현재 가축분뇨는 퇴비 또는 액비화 방법으로 89% 정도가 자원화 되고 질소비료 대체제로 농경지에 살포되고 있다. 따라서 액비가 제대로 처리되지 않은

Received 17 October, 2019; Revised 28 October, 2019;

Accepted 28 October, 2019

*Corresponding author: Jae Kyung Jang, Department of Agricultural Engineering, National Institute of Agricultural Sciences, Jeonju 54875, Korea
Phone : +82-63-238-4074
E-mail : jkjang1052@korea.kr

The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© 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.

상태에서 시비되거나 혹은 시비량이 지켜지지 않았을 때 토양, 지하수, 수질오염 등의 환경오염 문제를 야기할 수 밖에 없다(Jang et al., 2017). 특히 액비 시비는 작물이 식재되기 전에 거의 이뤄지고 있기 때문에 작물이 식재된 이후에는 시비가 제한되어 공동 자원화 시설의 대규모 저장조가 필요하고 이 과정에서 악취와 폐수 유출 등 문제가 끊임없이 발생되어 민원의 대상이 되고 있는 상황이다. 이와 더불어 비점오염원 관리 강화가 예상되고 있는 상황에서 제대로 처리되지 않은 액비가 논이나 밭에 살포되어 야기되는 다양한 환경 오염원에 대한 효율적인 운전 관리와 대책을 간구해 나가야 한다(Jang et al., 2015). 이와 같이 가축분뇨 처리 기준이 엄격해질 것으로 예측됨에 따라 더욱 강력한 가축분뇨 처리 시스템이 필요할 것으로 판단된다. 따라서 생물학적 처리와 더불어 물리화학적 처리 등의 적절한 기술 융합 연구가 필요한 실정이다(Kim et al., 2014). 가축분뇨와 같은 폐수에 함유되어 있는 난분해성 물질은 생물학적 공정에서 짧은 수리학적 체류시간 동안에 분해가 이루어지지 않는 물질로서 생물학적 처리 후에도 높은 COD를 유발한다(Krishna et al., 2016). 또한 제거되지 않은 폐수 내의 오염물질은 안정한 배출 수질을 얻을 수 없는 인자로 작용하게 된다. COD 유발물질을 함유한 배출수가 하천이나 해안에 방류되면 부유물질, 미세한 섬유질, 콜로이드 물질의 침전 등에 의한 2차 수질오염이 유발된다(Schroder, 1991). 특히 동물용 항생제도 축산농가의 폐수와 가축분뇨로 제조되는 퇴비나 액비 등을 통해 물과 토양으로 유입된다. 기존의 폐수 처리장에서는 항생제를 완전히 제거하지 못하였고, 검출 기술이 더욱 민감해진 지금은 이러한 항생제가 토양, 지표수, 지하수 및 음용수에도 오염물질로 나타나고 있다. 비록 매우 낮은 농도로 발견되지만 박테리아에 영향을 줄 수 있는 높은 지속성과 생태 독성 때문에 실제 환경에서 문제가 될 수 있다고 보고되었다(Chen et al., 2017). 이러한 수인성 항생제는 새로운 종류의 오염물질로 환경에 큰 위협을 초래할 수 있으며, 최근 생태계에 대한 잔류 항생제의 잠재적 위험은 치열한 연구의 대상이 되어왔다(Bartrons et al., 2017).

이러한 이유로 난분해성 오염물질을 포함하여 유기오염물질에 대한 적절하고 진보된 수처리 기술이 요구되고 있다. 현재 결합력이 강하여 기존의 생물학적 수처리 공

정으로 처리에 한계가 있는 병원균, 항생물질과 같은 난분해성 오염물질을 물리화학적 공정으로 처리하는 연구가 활발히 진행 중이다(Ahmadi et al., 2017; Barhoumi et al., 2017). 최근 마이크로버블을 이용하여 고농도의 유기오염물질과 난분해성 오염물질을 제거하는 연구가 시도되었다(Chu et al., 2007). 특히 마이크로버블은 50 μm 이하의 작은 물방울로 넓은 표면적과 긴 체류시간을 가져 수중 용존 산소 농도를 높이며 뛰어난 살균효과를 나타낸다(Agarwal et al., 2011). 또한 마이크로버블 기술은 버블이 파괴되는 과정에서 생성되는 하이드록실 라디칼의 강력한 산화력을 이용하여 수처리 등 다양한 분야에 응용되고 있다(Khuntia et al., 2012; Marui, 2013). 이외 마이크로버블은 기존의 밀리 사이즈의 버블을 사용한 부상 분리 시스템에 비해 고/액 분리 효과가 좋은 것으로 발표되었다(Li et al., 2009). 이와 같은 마이크로버블의 기체 용해 효과와 같은 물리화학적인 특성과 산화환원 작용을 이용하여 수처리, 어업, 농업분야 등 다양한 분야에서 응용되고 있다(Chu et al., 2007).

따라서 본 연구에서는 마이크로버블과 촉매를 결합한 시스템을 사용하여 공기 중 산소와의 반응으로 생성된 하이드록실 라디칼에 의한 유기오염물질과 질소, 인 제거 효과 및 대표적인 난분해성 오염물질로 분류되는 항생제 저감 효과를 확인하고자 하였다. 또한 액비의 품질을 향상시켜 추비 및 액비 재이용 가능성을 확인하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 마이크로버블/촉매 융합 시스템(MB/Cat coupling system)

본 연구에서는 강력한 산화력을 갖는 하이드록실 라디칼을 발생하는 촉매를 장착한 마이크로버블 장치를 이용하여 수중에서 유기물과 직접적인 접촉이 이루어지도록 장치를 설계하였다. 실험 장치의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다.

마이크로버블 시스템은 아크릴수지를 이용하여 원통형으로 제작하였으며, 실험은 가축분뇨 액비를 약 70L 사용하였다. 반응기는 폐수주입부, 가스주입부, 마이크로버블 노즐로 구성하였다. 폐수는 펌프를 이용하여 반응기 상단에서 흡입하여 유량계를 통해 일정한 양의 공기를

공급하면서 반응기 하단으로 주입되도록 하였다. 이때 반응기 하단의 마이크로버블 장치를 통해 버블화된 폐수는 촉매층을 거쳐 다시 반응기로 유입되어 미세기포가 위로 부상할 수 있도록 설계하였다(Jang et al., 2015). 폐수는 실험 조건에 따른 반응시간 동안 이와 같은 과정을 순환되도록 하였다. 폐수 순환은 양수량 20 L/min, 압상높이 24 m인 양수 펌프(PH-260W, Hanil, Korea)를 이용하였으며, 가축분뇨 액비는 마이크로버블과 함께 공기와 6시간 접촉 반응시켰다. 촉매는 상온, 상압에서 운전이 가능한 Fe/MgO 촉매(Vatican-B1300, Coss company, Seoul, Korea)로써 구형 (Ball type, 직경 13 mm) 촉매를 반응 부피(70 L)에 20 kg을 충전 하여 사용하였다.

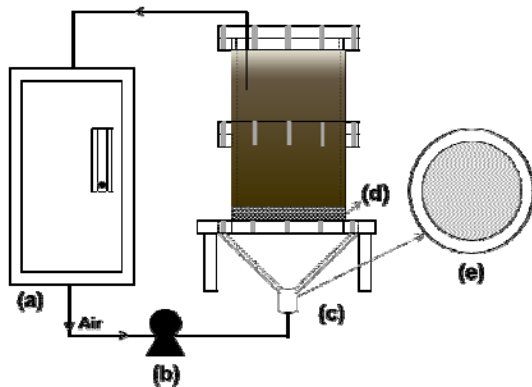


Fig. 1. Schematic of experimental apparatus and applied MB/Cat system.
(a) MB/Cat Generator; (b) Air pump; (c) MB/Cat reactor; (d) Fe/MgO catalysts; (e) Microbubble device.

2.2. 폐수 성상 및 분석

실험에 이용한 폐수는 가축분뇨 공동자원화 시설에서 생물반응조를 거친 액비를 이용하였다. 액비는 샘플링 뒤 체눈 크기 250 μm 인 거름망(Sieve)을 이용하여 협잡물을 제거 한 후 수질오염 항목 중 pH, TCOD_{cr}, SCOD_{cr}, TOC, BOD₅, TSS, T-N, NH₃-N, PO₄-P 이상 9가지 항목을 분석하였다. 마이크로버블/촉매 시스템과의 접촉시간에 따른 수질 오염항목의 농도변화를 확인하였다. TOC와 BOD₅ (2시간 간격)를 제외한 모든 항목분석은 한 시간 간격으로 샘플링하여 분석하였다. TOC (ES 04311.1C 고온연소산화법), BOD₅ (ES 04305.1C

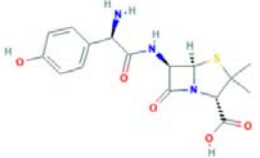
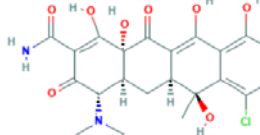
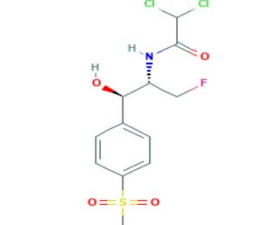
적정법 또는 전극법)의 경우 전북대학교 분석기관에 분석을 의뢰하여 측정하였다. 부유물질(TSS)은 GF/C filter를 105 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 건조한 후 여과 전, 후의 무게 차로 측정하였다. 화학적 산소 요구량(COD)은 HACH kit (3~1,500 mg/L)를 사용하여 TCOD와 SCOD로 구분하여 분석하였다. SCOD는 PVDF 멤브레인 필터 (0.45 μm , GD/X membrane filter, Whatman, England)를 사용하여 여과하여 측정하였다. 암모니아성 질소(NH₃-N)은 HACH kit (Nessler method, 0.02~2.5 mg/L NH₃-N)으로 분석하였으며, 인산염인(PO₄-P)은 HACH kit (PhosVer 3 Phosphate reagent 0~3.5 mg/L PO₄³⁻)를 이용하여 분석하였다. 항목 분석은 UV-흡광광도계(DR 5000, UV/VIS spectrophotometer, Loveland, CO, USA)를 이용하여 흡광도를 측정한 후 mg/L 농도로 환산하였다. 모든 실험은 3배수로 분석하여 평균값으로 나타냈다.

2.3. 마이크로버블/촉매 시스템을 통한 항생제 제거

국내에서 사용되는 가축 항생제의 양을 파악하고 이를 가축 종별로 다시 분류하여 그 중 가장 사용량이 높은 항생제 3종 (Amoxicillin hydrate, Chlortetracycline HCl, Florfenicol)을 선택하였다. 대상 표준물질의 항생제 중 3종은 모두 Sigma-Aldrich사의 98% 이상의 고순도 제품을 사용하였으며, 항생제 제거능은 액체크로마토그래피 질량분석기를 이용하여 분석하였다. 분석 대상 항생제 및 대사체는 Table 1에 나타내었다.

Amoxicillin, Chlortetracycline, Florenicol 분석은 HPLC/MS를 이용하였다. HPLC는 Agilent 1200 series(Agilent Technologies, Wilmington, USA)를 이용하였으며, 컬럼은 reverse phase column (Shiseido Capcell)으로 C18, 5 μm , 2.0 mm \times 10 cm를 이용하였다. 0.1% formic acid를 포함하는 acetonitrile과 물의 농도구배를 갖는 배양액을 0.23 mL/min으로 공급하면서 측정하였다. Mass spectrometric 검출은 Agilent 6410B (Agilent Technologies, Wilmington, USA)를 이용하였다. 이온은 양이온 이온화 모드에서 전기 분무 이온화 영역을 사용하여 발생하였다. Fragmenter potential과 interface heater는 각각 110V 와 300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 분석하였다. 모든 데이터는 Agilent 6410 정량 분석 버전 데이터 처리 소프트웨어를 사용하여 수집하였다.

Table 1. Properties of target antibiotics

Compound (Parent antibiotics)	Chemical structure	Molecular formula	M.W. (g/mole)
Amoxicillin hydrate		C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₅ S	365.4
Chlortetracycline HCl		C ₂₂ H ₂₃ ClN ₂ O ₈	478.9
Florfenicol		C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ FNO ₄ S	358.2

*M.W.: Molecular Weight

Table 2. Changes of the analysis parameter after 6 hours system reaction

Parameter	pH	TCOD _{cr}	SCOD _{cr}	TOC	BOD ₅	TSS	T-N	NH ₃ -N	PO ₄ -P
Influent (mg/L)	8.1	3,375.0	2,600.0	1,036.0	304.0	21,111.1	1,100.0	233.3	170.8
Effluent (mg/L)	8.9	1,625.0	1,450.0	504.0	212.0	8,888.9	533.3	183.3	58.3
Removal rate (%)	-	51.9	44.2	51.4	30.3	57.9	51.5	21.4	65.9

3. 결과 및 고찰

3.1. 마이크로버블/촉매 융합 시스템 이용 유기오염물질, 질소, 인 제거

본 연구에서는 마이크로버블/촉매 융합 시스템의 반응 시간에 따른 유기오염물질, 질소, 인의 제거효율을 알아보았다. 유기오염물질, 질소, 인의 농도 변화는 Table 2에 나타내었다. 유입수(Influent)는 초기 공동자원화 시설에서의 액비, 유출수(Effluent)는 일정시간 마이크로버블/촉매 융합 시스템의 접촉 반응 후 채취한 유출수

를 지칭한다. 측정 결과 SCOD값과 TOC의 수치에 차이가 큰 것으로 보아 SCOD 농도 유발 물질의 50% 이상이 탄소 유래 성분이 아닌 것으로 판단된다. BOD₅ 농도의 경우, SCOD와 TOC 농도와 비교하여 매우 낮게 나타나 액비에 포함된 COD 유발 물질들은 생물학적으로 분해가 어려운 물질들을 많이 포함하고 있음을 알 수 있었다. 따라서 생물학적 처리만으로는 가축분뇨의 COD 유발물질을 분해하는 것은 한계가 있음을 확인할 수 있다.

Fig. 2에는 마이크로버블/촉매 접촉 반응 시간에 따른 유기오염물질, 질소, 인 등의 농도 변화를 나타냈다.

실험 결과 pH의 경우 초기 측정값에 비해 마이크로

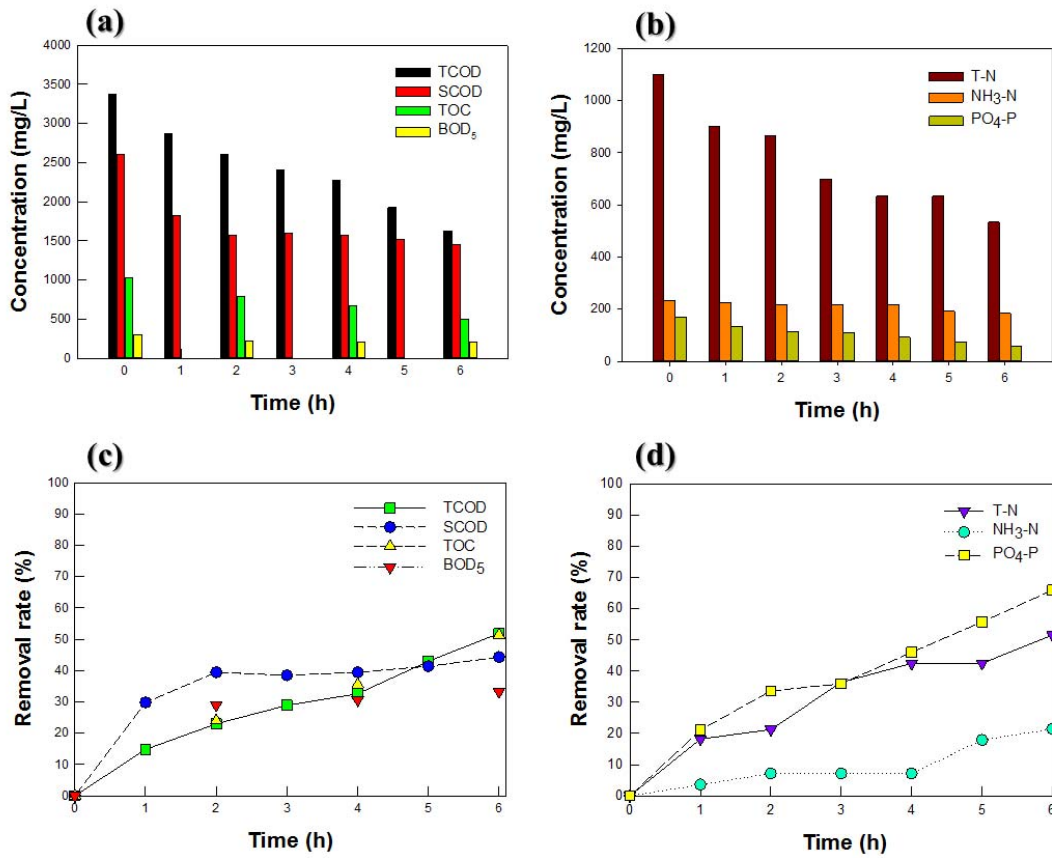


Fig. 2. Removal rate of organic pollutants, nitrogen, phosphorus over time. (a) Concentration of organic pollutants; (b) Concentration of nitrogen and phosphorus; (c) Removal rate of organic pollutants; (d) Removal rate of nitrogen and phosphorus.

버블/촉매 접촉시간에 따라 증가하였다. 이러한 현상은 응집 침전 처리를 시행할 경우에는 pH 조절을 별도로 할 필요가 없을 것으로 판단된다. 유기물 함량을 나타내는 TCOD, SCOD, TOC, BOD₅의 제거율은 각각 약 51.9%, 44.2%, 51.4%, 30.3%로 나타났다. 상대적으로 TCOD 저감율이 SCOD에 비해 높은 것으로 나타났다. 총질소의 경우 제거율은 51.5%로 나타났으며, 이 때 암모니아성 질소는 21.4% 제거되었으며, 반응 시간이 길수록 제거율이 향상되는 것으로 나타났다. 반면 아질산성 질소와 질산성 질소의 경우 반응시간에 크게 영향을 받지 않았다(Data not shown). 이는 암모니아성 질소에 비해 상대적으로 매우 적은 양으로 액비 내 존재하여 감소 폭이 적은 것으로 판단된다. Fig. 2(c)는 마이크로버블/

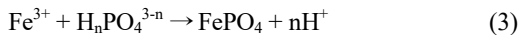
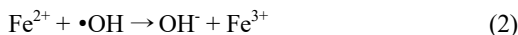
촉매 시스템에서의 접촉 반응 시간에 따른 유기오염물질 제거율을 나타냈다. 유기오염물질 제거 결과를 통해 마이크로버블/촉매 시스템의 효과적인 유기 산화가 가능함을 확인하였다. 해당시스템에 의하여 생성된 라디칼에 의한 산화를 통해 파괴된 유기물은 최종 생성물인 CO₂로 분해된다(Shinde et al., 2012). 따라서 충분한 접촉 시간을 가질 경우 더 높은 분해 효율이 나타남을 알 수 있다. Fig. 2(d)에 접촉 반응시간에 따른 총질소와 암모니아성 질소 및 인산염 인 농도 변화를 나타내었다. 이전의 고도산화 연구에서 총질소의 제거는 ammonia stripping으로 간주되고, 암모니아 형성은 pH 및 온도와 밀접한 관계를 가진다고 보고되었다(Gutin et al., 2011). 본 연구에서 pH 8의 범위에서 총질소가 광범위하게 제거됨을

Table 3. General mechanisms involved in oxidation and reduction of nitrogen

Parameter	Reaction step	References
Reaction of nitrate ion and water molecules (NO_3^-)	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	(Mook et al., 2012)
	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 5\text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2 + 6\text{OH}^-$	
	$\text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_3 + 9\text{OH}^-$	
Reaction of nitrite ion and water molecules (NO_2^-)	$\text{NO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2 + 4\text{OH}^-$	(Mook et al., 2012)
	$\text{NO}_2^- + 5\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_3 + 7\text{OH}^-$	
	$\text{NO}_2^- + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_2\text{OH} + 5\text{OH}^-$	
Reaction of ammonia ion and water molecules (NH_4^+)	$2\text{NH}_4^+ + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2^- + 4\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	(Li et al., 2006)
	$2\text{NO}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_3^-$	

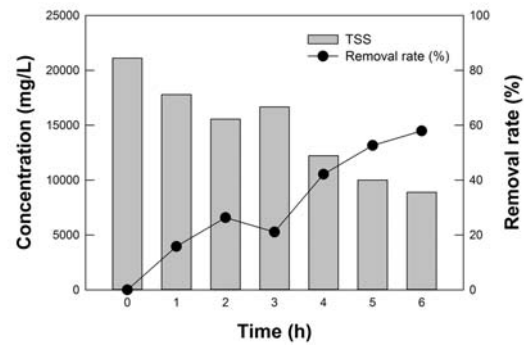
확인할 수 있었다. 촉매와 산화제인 공기가 산화반응을 일으켜서 생성된 강력한 산화력을 가지는 자유 라디칼은 매우 불안정하므로 안정화되기 위해 다른 분자와 쉽게 반응한다. 따라서 유기 질소를 산화시켜 다양한 유형의 질소 산화물로 변환 할 수 있다고 하였다(Carocho et al., 2013). 그 예로 마이크로버블/촉매 시스템 접촉 반응 시 폐수의 온도 상승 현상에 의한 암모니아 가스로 배출되어 제거된 것으로 판단된다. Table 3에 질소 화학종의 이용 가능한 산화-환원 반응을 나타내었다.

인산염인의 경우 마이크로버블/촉매 시스템에서 사용하는 Fe/MgO 촉매의 역할에 의해 저감된 것으로 유추할 수 있다. Kang(2003)은 철의 산화과정에서 제2철이 인산 이온과 반응하여 제 2철 인산염의 물질이 형성되고, 이는 아래 반응식과 같이 침전 제거된다.



철의 산화와 인산염과의 반응은 높은 pH에서 유리하게 반응한다(Riffat, 2012). 반응시간이 증가할수록 pH와 온도가 높게 형성되었고, 이는 마이크로버블/촉매 시스템 적용 시 고농도 가축분뇨 및 액비 처리에서 인산염의 제거가 가능함을 보여준다. 또한 총 부유물질 제거율은 최대 약 58% 제거되어 생물학적으로 분해가 어려운 COD 유발물질 제거와 함께 마이크로버블 시스템의 효과가 확인되었다(Fig. 3). 인산염 인의 경우, 최대 66%까지 제거되는 것으로 확인되었다(Fig. 2). 마이크로버블/촉매 시스템을 적용한 결과, TCOD, SS, $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 제거

율이 상대적으로 높은 것으로 나타났으며, 이것은 마이크로버블에 의한 부상분리 효과 및 라디칼에 의한 산화반응 효과가 큰 것으로 나타났다.

**Fig. 3.** Degradation and removal rate of total suspended solids.

3.2. 마이크로버블/촉매 시스템을 이용한 항생제 제거

본 연구에서는 환경에서의 높은 잔류성과 국내에서의 높은 소비량에 따라 대표적인 난분해성 오염물질로 분류되는 항생제의 분해 효율을 평가하고자 하였다. 각 항생제에 따른 분석방법을 지정한 뒤, 정제된 항생제 시약을 이용하여 각각 검량선을 작성하였다. 초기 검량선 측정 시 이용한 HPLC 크로마토그램 및 화학구조를 Fig. 4에 나타냈다. 분석결과 3종의 대상 항생제 중 Chlortetracycline HCl, Florfenicol 2종의 항생제는 액비 원수에서 검출되지 않았고, Amoxicillin hydrate 1종만 검출되었다.

Amoxicillin hydrate의 제거양상 및 효율을 Fig. 5에 나타냈다. 마이크로버블/촉매 시스템 6시간 반응 후, Amoxicillin hydrate 농도는 $79.8 \pm 2.97 \mu\text{g/L}$ 에서 71.95

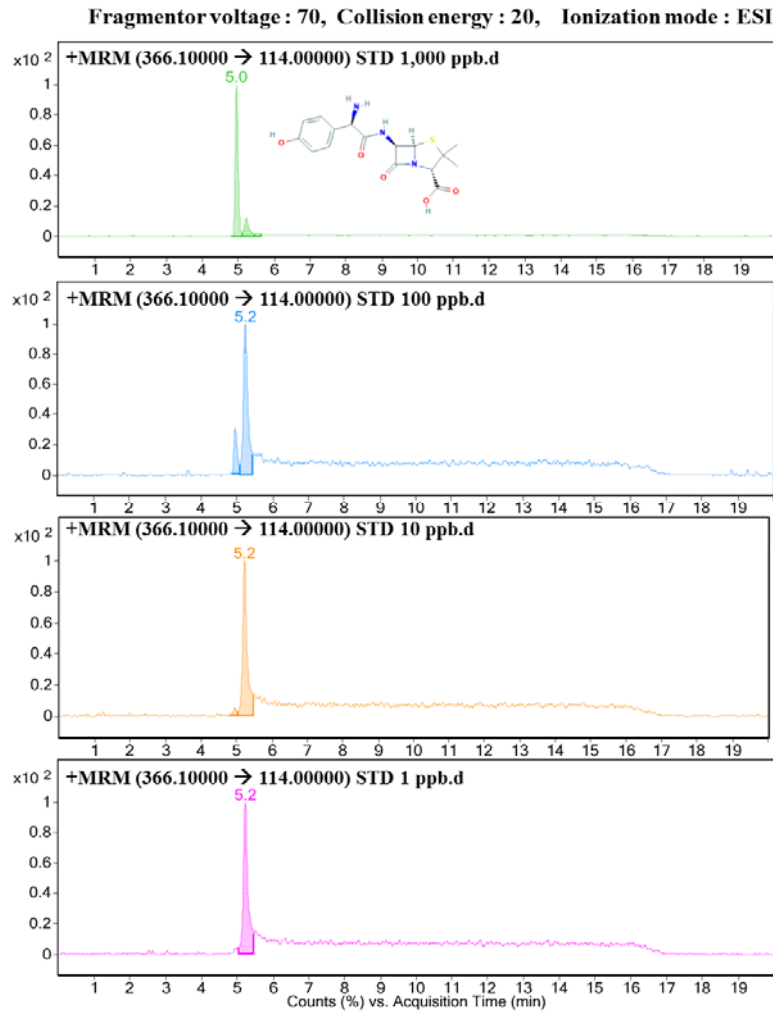


Fig. 4. Chemical structure and HPLC chromatograph of parent amoxicillin hydrate.

±3.04 µg/L로 약 10% 정도 감소되는 것으로 확인되었다. 이것은 본 연구에서 이용한 마이크로버블/촉매 반응기를 운전하면 펌프에 의해 온도가 상승하는 현상이 있는데, 이것에 의한 영향을 받은 것으로 판단된다. 더욱 고온에서 amoxicillin 분자가 반응 활성화 에너지를 쉽게 극복할 수 있기 때문에 높은 반응 온도는 amoxicillin계 항생제의 빠른 분해 속도를 초래했다는 보고(Gustin et al., 2011)와 일치한다. 그리고 황산염 및 하이드록실 라디칼도 열적으로 강화된 조건에서 형성(eq. 4)되기 때문에 산화력과 온도의 영향을 받아 감소가 된 것으로 판단

된다.



4. 결론

가축분뇨의 안정적인 처리는 환경부하를 줄임과 동시에 기후변화에 미치는 영향을 고려할 때 중요한 요소이다. 본 연구에서는 생물학적 처리를 거친 가축분뇨 액비를 마이크로버블/촉매 결합 시스템을 이용하고, 물리적으로 재처리하여 추비에 이용하는데 보다 안정적인 사용

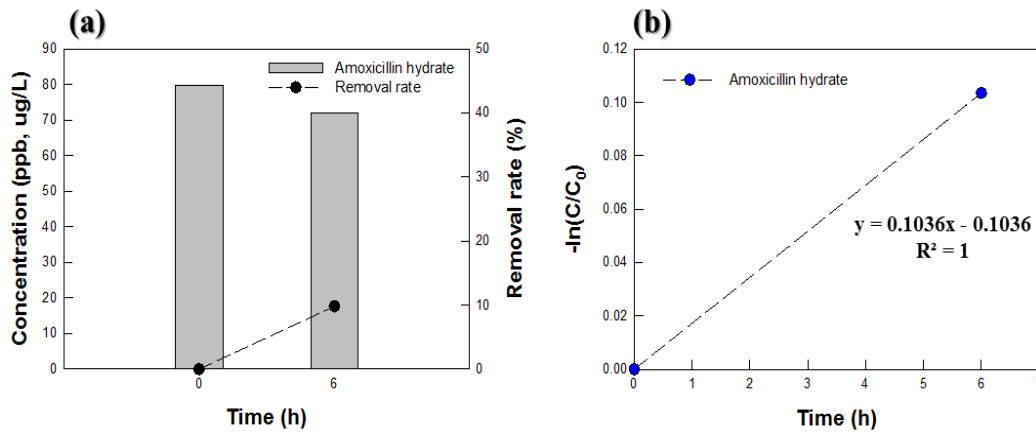


Fig. 5. Degradation aspect of amoxicillin antibiotic. (a) Degradation and removal rate; (b) Kinetic analysis.

여부를 평가하였다. 특히 마이크로버블/촉매 결합 시스템을 이용하여 접촉 시간에 따른 고농도 폐수의 유기오염물질 및 부유물질 변화를 관찰하였고, 대표적인 난분해성 오염물질로 판단되는 항생제의 제거 양상을 확인하여 폐수의 재이용 가능성을 평가하였다. 이 결과 마이크로버블/촉매 시스템을 액비에 적용 시 TCOD, TOC, BOD₅, NH₃-N and PO₄-P의 제거율은 각각 약 52%, 51%, 30%, 21% 및 66%이었으며, 항생제 amoxicillin은 79.8±2.97 µg/L에서 71.95±3.04 µg/L로 10% 제거되었다. 또한 여타 물리화학적 공정과 마찬가지로 라디칼에 의한 물질 산화 과정에서 발생하는 분해부산물의 독성 평가가 필수적으로 요구된다. 본 연구 결과로부터 마이크로버블/촉매 시스템 적용은 지속적인 오염 물질 산화 및 감소를 촉진하는 실용적인 시스템이 될 수 있으며, 더불어 환경부하가 저감된 액비의 추비로의 이용 가능성을 확인할 수 있다.

감사의 글

본 논문은 농촌진흥청 국립농업과학원 농업과학기술 연구개발사업(세부과제명: 가축 액상 분뇨 마이크로버블과 촉매 적용 가축분뇨 부하 저감 기술 개발, 세부과제번호: PJ014275012019)의 지원에 의해 이루어진 것입니다.

REFERENCES

Agarwal, A., Ng, W. J., Liu, Y., 2011, Principle and

applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment, *Chemosphere*, 84(9), 1175-1180.

Ahmadi, M., Motlagh, H. R., Jaafarzadeh, N., Mostoufi, A., Saedi, R., Barzegar, G., Jorfi, S., 2017, Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline and real pharmaceutical wastewater using MWCNT/TiO₂ nano-composite, *J. Environ. Manage.*, 186, 55-63.

Bartrons, M., Penuelas, J., 2017, Pharmaceuticals and personal-care products in plants, *Trends Plant Sci.*, 22(3), 194-203.

Barhoumi, N., Olvera-Vargas, H., Oturan, N., Huguenot, D., Gadri, A., Ammar, S., Brillas, E., Oturan, M. A., 2017, Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the antibiotic tetracycline by the novel heterogeneous electro-Fenton process with solid catalyst chalcopyrite, *Appl. Catal., B.*, 209, 637-647.

Carocho, M., Ferreira, I. C., 2013, A Review on antioxidants, prooxidants and related controversy: natural and synthetic compounds, screening and analysis methodologies and future perspectives, *Food Chem. Toxicol.*, 51, 15-25.

Chen, Y. Y., Ma, Y. L., Yang, J., Wang, L. Q., Lv, J. M., Ren, C. J., 2017, Aqueous tetracycline degradation by H₂O₂ alone: removal and transformation pathway, *Chem. Eng. J.*, 307, 15-23.

Chu, L. B., Xing, X. H., Yu, A. F., Zhou, Y. N., Sun, X. L., Jurcik, B., 2007, Enhanced ozonation of simulated dyestuff wastewater by microbubbles, *Chemosphere*,

- 68(10), 1854-1860.
- Gutin, S., Marinek-Logar, R., 2011, Effect of pH, temperature and air flow rate on the continuous ammonia stripping of the anaerobic digestion effluent, *Process Saf. Environ. Prot.*, 89(1), 61-66.
- Jang, J. K., Kim, M. Y., Sung, J. H., Chang, I. S., Kim, T. Y., Kim, H. W., Kim, Y. H., 2015, Effect of the application of microbubbles and/or catalyst on the sludge reduction and organic matter of livestock wastewater, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 37(10), 558-562.
- Jang, J. K., Jin, Y. J., Kang, S., Kim, T., Paek, Y., Sung, J. H., Kim, Y. H., 2017, Simultaneous Removal of Organic Pollutants, Nitrogen, and Phosphorus from Livestock Wastewater by Microbubble-Oxygen in a Single Reactor, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 39(11), 599-606.
- Kang, S. K., Choo, K. H., Lim, K. H., 2003, Use of iron oxide particles as adsorbents to enhance phosphorus removal from secondary wastewater effluent, *Sep. Sci. Technol.*, 38(15), 3853-3874.
- Khuntia, S., Majumder, S. K., Ghosh, P., 2012, Microbubble-aided water and wastewater purification: a review, *Rev. Chem. Eng.*, 28(4-6), 191-221.
- Kim, G. T., Chung, K. Y., Park, J. K., 2014, Recent Water Treatment Technology for Unconventional Natural Resource Development, *Korean Chem. Eng. Res.*, 52(2), 154-165.
- Kim, K. S., Yang, C. S., Mok, Y. S., 2013, Degradation of veterinary antibiotics by dielectric barrier discharge plasma, *Chem. Eng. J.*, 219, 19-27.
- Krishna, S., Ceriani, E., Marotta, E., Giardina, A., Patenka, P., Paradisi, C., 2016, Products and mechanism of verapamil removal in water by air non-thermal plasma treatment, *Chem. Eng. J.*, 292, 35-41.
- Li, B., Irvin, S., Baker, K., 2006, The variation of nitrifying bacterial population sizes in a Sequencing Batch Reactor (SBR) treating low/mid/high concentrated wastewater, *Proc. Water Environ. Fed.*, 2006(7), 5008-5029.
- Li, P., Takahashi, M., Chiba, K., 2009, Enhanced free-radical generation by shrinking microbubbles using a copper catalyst, *Chemosphere*, 77(8), 1157-1160.
- Marui, T., 2013, An Introduction to micro/nano-bubbles and their applications, *J. Syst. Cybern. Inf.*, 11(4), 68-73.
- Mook, W. T., Chakrabarti, M. H., Aroua, M. K., Khan, G. M. A., Ali, B. S., Islam, M. S., Hassan, M. A., 2012, Removal of Total Ammonia Nitrogen (TAN), nitrate and Total Organic Carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: a review, *Desalination*, 285, 1-13.
- Oller, I., Malato, S., Sanchez-Pérez, J., 2011, Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination-a review, *Sci. Total Environ.*, 409(20), 4141-4166.
- Riffat, R., 2012, *Fundamentals of wastewater treatment and engineering*, Crc Press.
- Schroder, H. F., 1991, Identification of non-biodegradable, hydrophilic, organic substances in industrial and municipal waste water treatment plant-effluents by liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC/MS/MS), *Water Sci. Technol.*, 23(1-3), 339-347.
- Shinde, S. S., Bhosale, C. H., Rajpure, K. Y., 2012, Hydroxyl radical's role in the remediation of wastewater, *J. Photochem. Photobiol., B, Biol.*, 116, 66-74.
-
- 이동관, 국립농업과학원 농업공학부 전문연구원
dgrapa@korea.kr
 - 심영호, 국립농업과학원 농업공학부 연구원
syh5258@naver.com
 - 백이, 국립농업과학원 농업공학부 농업연구사
paekyee@korea.kr
 - 권진경, 국립농업과학원 농업공학부 농업연구사
cen55@korea.kr
 - 장재경, 국립농업과학원 농업공학부 농업연구사
jkjang1052@gmail.com