

오존처리에 의한 의약품류의 제거와 미생물의 불활성화에 대한 연구 및 고찰

Study on the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products and Microorganism Inactivation by Ozonation

김 일 호
Il-Ho Kim

교토대학 대학원 공학연구과 부속 유역권 종합환경질 연구센터
Research Center for Environmental Quality Management, Graduate School of Engineering, Kyoto University

(2010년 4월 29일 접수, 2010년 12월 17일 채택)

Abstract : Ozonation is a promising process that can effectively reduce the occurrence of micropollutants and pathogen in water. This study investigated the performance of ozonation for the removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in secondary effluent from wastewater treatment plant. Moreover, the disinfection potential of ozonation applied for PPCPs removal was discussed. Secondary effluent filtered by sand filter was used for tested water, and ozonation was performed under 2, 4 and 6 mg/L of ozone doses. As a result, 6 mg/L of ozone dose (ozone consumption : 4.4 mg/L) was essential for the effective removal of 37 PPCPs in tested water. Several previous studies showed that the operation condition could achieve approximately 3 log inactivation of *total coliform* and *enteroviruses*. On the other hand, dissolved ozone concentration in tested water increased by 1.8 mg/L under 6 mg/L of ozone dose, probably resulting in the increase of bromate formation potential. This result implies that as alternatives to suppress the bromate formation potential during the oxidation of PPCPs by ozone, investigations on advanced oxidation processes are required.

Key Words : PPCPs, Microorganism Inactivation, Ozonation, Micropollutant

요약 : 미량오염물질의 산화 및 대체 소독제로 각광받는 오존처리의 하수 2차 처리수중에 잔류하는 의약품류에 대한 제거 성능을 검토하였다. 또한, 의약품류의 제거를 목적으로 한 오존처리에 의한 미생물의 불활성화에 대하여 고찰하였다. 본 연구에서는 시험수로써 하수 2차 처리수를 이용하였으며, 오존처리는 2 mg/L, 4 mg/L, 6 mg/L의 오존 주입량으로 행하였다. 오존처리에 의해 시험수중에서 검출된 37종의 의약품류를 효과적으로 제거하기 위해서는 6 mg/L의 오존 주입량 (오존 소비량 : 4.4 mg/L)이 요구되었다. 동일한 오존처리 조건하에서는 대장균군 및 *enteroviruses*에 대해 약 3 log의 불활성화가 달성가능할 것으로 고찰되어, 잔류 의약품류의 제거 뿐만 아니라 병원성 미생물에 대해서도 효과적인 소독효과를 달성할 수 있을 것으로 판단되었다. 반면, 6 mg/L의 오존 주입량을 이용한 오존처리시, 처리수중의 용존오존농도가 약 1.8 mg/L까지 증가하여, 발암성 물질인 브로메이트의 생성가능성이 높아질 것으로 예상되었다. 이러한 브로메이트의 생성을 억제하기 위해서는 오존처리와 UV 또는 H₂O₂와의 조합공정인 고도산화처리공정에 대한 검토가 필요할 것으로 판단되었다.

주제어 : 의약품류, 미생물 불활성화, 오존처리, 미량오염물질

1. 서론

수환경중에 존재하는 미량 오염물질로써 최근 주목받고 있는 의약품류(Pharmaceuticals and Personal Care Products, PPCPs)의 산화에 오존이 매우 효과적인 것으로 알려지고 있다.¹⁻⁵⁾ Huber 등은 bezafibrate, carbamazepine, diazepam, diclofenac, ibuprofen, iopromide, sulfamethoxazole, roxithromycin 등과 같은 의약품류가 MTBE나 atrazine과 같은 타 주요 미량오염물질보다 오존처리시 OH 라디칼과 2~3배 빠르게 반응하였으며, 이로부터 오존처리 및 고급산화처리공정이 의약품류의 효과적인 제거방법으로 적용될 수 있음을 보고하였다.¹⁾ 한편, UV 소독공정을 거친 하수처리장 방류수를 대상으로 한 파일럿 연구에서는, 10~15 mg/L의 오존 주입량으로 오존처리를 행하였을 경우, 처리수에서 musk류, 에스트로겐 및 대부분의 의약품류가 검출되지 않았음

을 보여주었다.²⁾ 이와 같이 기존의 많은 연구들로부터 오존처리공정이 하수중의 의약품류의 제거에 유효하게 적용될 수 있음을 알 수 있다. 그러나, 제조 및 시판되고 있는 의약품류는 수천종에 달하고 있으며, 따라서, 더욱 많은 종류의 의약품류를 용이하게 검출하기 위해 LC/MS/MS, LC/MS, GC/MS 등을 이용한 동시분석방법에 대한 연구도 여전히 진행 중에 있다. 지금까지 동시분석방법이 확립되어 있는 수환경중의 의약품류는 수십여종 정도이며,⁶⁾ 본 연구에서도 LC/MS/MS에 의해 동시분석가능한 62종의 의약품류중 실 하수 2차 처리수중에서 검출된 37종의 의약품류에 대한 오존처리공정의 제거효과를 검토하였다. 한편, 오존처리는 염소에 대한 대체 소독제로써도 주목받는 공정이며, 따라서 잔류성 미량오염물질의 산화와 더불어 미생물의 불활성화를 동시에 달성할 수 있는 공정으로 인식되고 있다. 본 연구에서는 하수 2차 처리수에 대해 오존처리공정을 적용

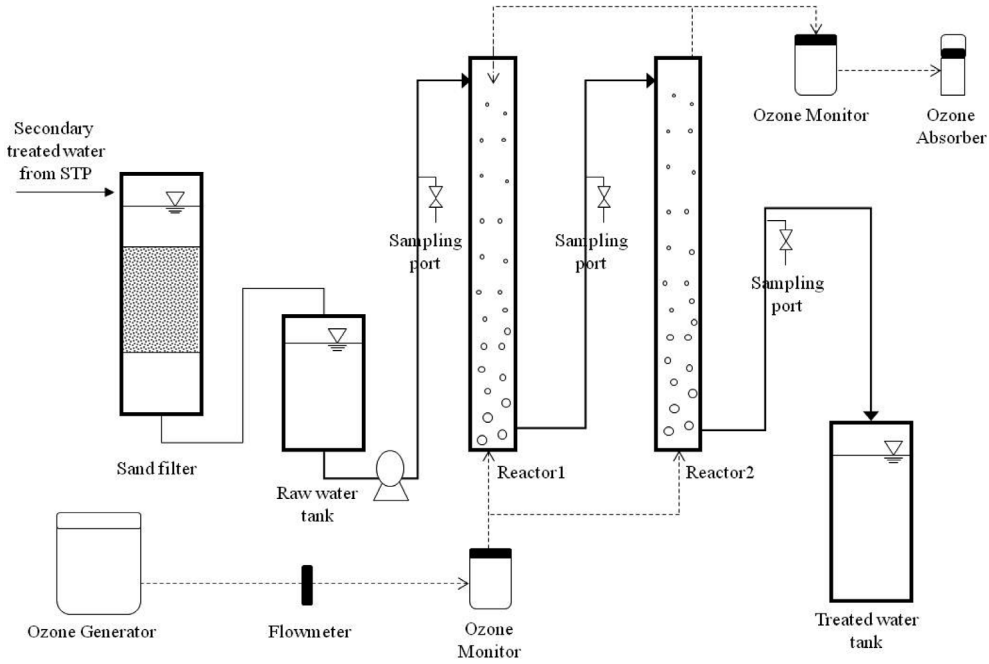


Fig. 1. Continuous experimental setup.

하였을 경우, 오존처리에 의한 의약품류 제거성능을 검토 하였으며, 더불어 의약품류의 효과적인 제거에 요구되는 오존처리 조건하에서의 미생물의 불활성화 정도에 대해서도 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험장치 및 시험수

Fig. 1은 본 연구에서 이용한 연속실험장치를 보여준다. 각각 5분의 체류시간을 갖는 2개의 반응조(Reactor 1, 2)로 구성되어 있다(총 체류시간 : 10분). 실험에 이용한 시험수는 사여과된 하수 2차 처리수이며, 사여과후의 시험수는 pH 6.5~6.8, 용존유기탄소 농도 2.7~3.4 mg/L, UV₂₅₄ 0.0514~0.0779/cm의 성상을 보였다. 또한, 시험수중의 의약품류는

Table 1. Initial concentration of each PPCP during O₃ experiments

(unit : ng/L)

No.	PPCP	O ₃ dose (mg/L)				No.	PPCP	O ₃ dose (mg/L)			
		2	4	6	AVG.			2	4	6	AVG.
1	Atenolol	24	20	24	23	20	Indomethacin	29	29	33	30
2	Azithromycin	67	66	99	77	21	Isopropylantipyrine	2	2	1	2
3	Bezafibrate	74	113	145	111	22	Ketoprofen	79	85	107	90
4	Carbamazepine	29	28	28	28	23	Levofloxacin	127	143	114	128
5	Chloramphenicol	3	4	3	3	24	Lincomycin	23	21	22	22
6	Ciprofloxacin	8	10	6	8	25	Mefenamic acid	11	12	12	12
7	Clarithromycin	355	289	562	402	26	Metoprolol	17	16	15	16
8	Clofibric acid	5	4	4	4	27	Nalidixic acid	16	15	10	14
9	Crotamiton	361	355	362	360	28	Naproxen	2	2	2	2
10	DEET	147	152	136	145	29	Pirenzepine	23	29	22	25
11	Diclofenac	27	25	28	27	30	Primidone	21	22	21	22
12	Diltiazem	14	13	12	13	31	Propranolol	3	3	3	3
13	Dipyridamole	36	37	43	38	32	Roxithromycin	37	34	54	41
14	Disopyramide	309	287	292	296	33	Sulfadimethoxine	12	13	17	14
15	Erythromycin	54	44	61	53	34	Sulfamethoxazole	81	84	113	92
16	Ethenzamide	6	5	5	5	35	Sulpiride	320	295	278	298
17	Furosemide	36	38	45	40	36	Theophylline	37	38	52	42
18	Griseofulvin	8	7	9	8	37	Trimethoprim	28	28	31	29
19	Ifenprodil	21	22	21	21						

indomethacin, diclofenac 등의 진통제가 7종, roxithromycin, sulfadimethoxine 등의 항생물질이 11종, propranolol, atenolol 등의 항부정맥제가 4종 등 총 37종이 2 ng/L (isopropylantipyrene)에서 402 ng/L (clarithromycin)의 범위로 검출되었다 (Table 1).

오존처리실험은 각 의약품류의 효과적인 제거가 가능한 오존 주입량을 확인하기 위하여, 일반적으로 하수 2차 처리수의 오존처리시 이용되는 2 mg/L, 4 mg/L, 6 mg/L의 오존 주입량하에서 행하였다. 각 반응조에의 오존은 Reactor 1과 2에 각각 0.5 L/min의 유속으로 오존가스를 공급하는 방식으로 주입하였다. 또한, 오존 주입량을 2 mg/L, 4 mg/L 및 6 mg/L로 운전하기 위해, 각각 14 mg/L, 28 mg/L, 42 mg/L의 오존가스 농도를 반응조에 공급하였다.

2.2. 분석방법

각 실험동안 채취된 시료는 LC/MS/MS에 의한 분석 전에 고상추출법(Solid phase extraction)으로 전처리를 행하였다. 고상추출법은 기 보고된 논문⁷⁾에 기술된 바와 같이, 각 처리 실험동안 채취한 시료를 Waters사의 Oasis HLB Extraction Cartridge (6 cc/100 mg)로 고상추출하였다. 시험수 및 처리수중의 의약품류 농도는 ng/L의 단위로 매우 낮으므로, GF/B (1.0 µm) 여지로 여과한 여액 1 L를 상기 카트리지로 농축하였다. 농축전 1 L의 여액은 EDTA 용액을 첨가하여 약 pH 4의 산성조건으로 조정하였다. 고상추출에 이용한 Oasis HLB 카트리지에는 3 mL의 메탄올과 6 mL의 초순수를 이용하여 미리 컨디셔닝을 해두었다. 시료의 농축에는 Concentrator(유량: 10 mL/min)를 이용하였으며, 고상추출 과정은 카트리지에의 시료의 통수, 카트리지의 탈수, 메탄올을 이용한 카트리지내 의약품류의 용출순으로 행하였다. 용출된 용액은 질소가스를 이용하여 메탄올을 휘발시킨 다음, 다시 0.1% formic acid와 메탄올의 혼합용액에 용해시킨 후, 최종 시료용량을 1 mL로 하여 LC/MS/MS로 분석하였다. 분석에는 LC로써 Ultra Performance Liquid Chromatography (UPLC, Waters사)와 MS/MS로써 Quattro micro API Tandem mass spectrometer (Waters사)가 이용되었다. LC/MS/MS의 분석조건을 Table 2에 제시하며, Table 3에는 LC/MS/MS에 의해 동시분석이 가능한 62종의 의약품류에 대한 이온화 조건 및 검출하한치(Limit of Detection, LOD), 정량하한치(Limit of Quantification, LOQ)를 제시하였다. 용존오존농도는 흡광광도계(UV-16000, Shimadzu)를 이용, 600 nm의 파장에서의 흡광도를 측정하는 Indigo법⁸⁾에 의해 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 오존처리의 의약품류 제거성능

하수 2차 처리수중의 의약품류의 제거에 미치는 오존 주입량의 영향을 검토하기 위해, 2 mg/L, 4 mg/L, 6 mg/L의

Table 2. Measurement condition for LC/MS/MS analysis

〈UPLC : UPLC AQUITY〉			
- Column : Waters AQUITY TM UPLC BEH C18 2,1 mm×100 mm,1.7 µm			
- Column Temp. : 60℃			
- Flow rate : 0.35 mL/min			
- Injection volume : 10 µL			
- Mobile Phase : A 0,1% Formic acid B Methanol			
Gradient :	Time (min)	A(%)	B(%)
	0	90	10
	2	90	10
	8	75	25
	14	45	55
	16	45	55
	19	5	95
	21	5	95
	21,01	90	10
〈MS/MS : Quattro micro API〉			
- Ionization : Electrospray Ionization (ESI)			
		Positive	Negative
- Spray Voltage :		0,5 kV	3,5 kV
- Source Temp. :		120℃	120℃
- Capillary Temp. :		400℃	350℃

오존 주입량 조건하에서 오존처리실험을 행하였다. Fig. 2에 각 오존 주입량 조건하에서 10분 동안 오존처리를 행하였을 경우 얻어진 37종의 의약품류의 제거효율을 제시하였다. Carbamazepine, crotamiton 및 diclofenac을 포함한 25종의 의약품류의 경우, 2 mg/L의 낮은 오존 주입량 조건하에서도 90% 이상 제거되어, 오존이 의약품류의 제거에 매우 효과적일 수 있음이 예상되었다. 한편, 오존 주입량을 증가 시킴에 따라 대부분의 의약품류의 제거율은 개선되었으며, 6 mg/L의 오존 주입량에서는 naproxen (>89%)과 primidone (87%)외의 모든 의약품류가 90% 이상 제거되었다. 특히, 본 실험동안 검출된 11종의 항생물질(sulfadimethoxine, trimethoprim, erythromycin, lincomycin, roxithromycin, levofloxacin, sulfamethoxazole, azithromycin, ciprofloxacin, clarithromycin, nalidixic acid)중, nalidixic acid외의 10종의 항생물질은 오존 주입량에 관계없이 90% 이상 제거되는 결과가 얻어졌다. Levofloxacin, ciprofloxacin과 함께 nalidixic acid는 quinoline계 항생물질에 속하는 의약품이다. 비록 4 mg/L 이상의 오존 주입량에서는 90% 이상 제거되었지만, levofloxacin, ciprofloxacin과는 달리 2 mg/L의 오존 주입량에서는 낮은 제거율이 보여졌다. 하수처리장에서의 오존의 도입은 색도 또는 난분해성 유기물질의 제거를 목적으로 하고 있으며, 오존 주입량은 약 3~6 mg/L 정도가 일반적이다. 따라서, 하수처리장에서의 일반적인 오존 주입량 조건하에서는 nalidixic acid와 같은 항생물질도 유효하게 제거될 것으로 예상된다. 그러나, 1~2 mg/L의 비교적 낮은 오존 주입량을 이용하는 정수처리공정에서는 충

Table 3. Ionization conditions, LOD and LOQ for 62 PPCPs

No.	PPCPs	Positive(+) or Negative(-)	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Cone Voltage (V)	Collision Energy (eV)	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)
1	Azithromycin	+	749.5	591.4	40	25	0.06	0.19
2	Clarithromycin	+	748.9	157.9	30	20	0.18	0.61
3	Erythromycin	+	734.5	158.1	18	26	0.14	0.46
4	Roxithromycin	+	837.7	679.4	25	20	0.07	0.24
5	Tylosin	+	916.5	174.0	45	40	0.07	0.23
6	Ciprofloxacin	+	332.2	231.0	25	35	0.31	1.02
7	Enrofloxacin	+	360.2	245.2	30	26	0.05	0.16
8	Levofloxacin	+	362.1	317.8	28	18	0.39	1.31
9	Norfloxacin	+	320.1	276.0	28	18	0.15	0.51
10	Sulfadimethoxine	+	311.0	155.8	28	22	0.06	0.21
11	Sulfadimidine	+	279.0	185.7	24	18	0.10	0.34
12	Sulfamerazine	+	265.2	155.9	25	18	0.20	0.66
13	Sulfanomethoxine	+	281.0	155.7	24	18	0.49	1.64
14	Ampicillin	+	350.3	105.8	16	20	0.58	1.94
15	Benzylpenicillin Potassium	+	335.0	289.0	34	25	1.04	6.47
16	Ceftiofur	+	524.0	240.8	20	16	4.62	15.41
17	Oxytetracycline	+	461.1	425.9	16	18	0.20	0.68
18	Tetracycline hydrochloride	+	445.1	409.7	20	18	0.02	0.08
19	Diclazuril	-	406.9	335.7	32	18	0.41	1.38
20	Nicarbazine	-	301.0	136.8	18	12	0.21	0.69
21	Sulfamethoxazole	+	254.0	155.9	25	15	0.16	0.55
22	Trimethoprim	+	291.0	229.8	32	26	0.11	0.35
23	2-quinoxaline carboxylic acid	+	175.0	128.9	20	15	0.31	1.03
24	Chloramphenicol	-	320.9	151.7	24	14	0.35	1.17
25	Griseofulvin	+	353.1	214.9	25	25	0.17	0.58
26	Lincomycin	+	407.2	125.8	28	28	0.14	0.47
27	Novobiocin	+	613.3	188.7	20	32	0.22	0.73
28	Salinomycin	-	749.6	240.9	48	34	0.44	1.48
29	Tiamulin	+	494.4	192.1	25	20	0.03	0.10
30	Acetaminophen	+	152.0	109.8	25	16	0.25	0.84
31	Antipyrine	+	189.1	76.7	30	35	0.11	0.36
32	Ethenzamide	+	166.0	148.9	15	10	0.09	0.29
33	Fenopropfen	+	243.0	196.9	12	12	0.56	1.87
34	Indomethacin	+	357.8	138.9	20	18	0.20	0.65
35	Isopropylantipyrine	+	231.0	188.8	32	22	0.04	0.13
36	Ketoprofen	+	255.1	209.0	25	15	0.50	1.68
37	Mefenamic acid	+	242.0	224.6	12	18	0.28	0.94
38	Naproxen	+	231.0	184.7	16	16	0.26	0.88
39	Crotamiton	+	204.1	68.7	30	20	0.07	0.24
40	Diclofenac sodium	+	297.6	215.2	12	26	0.66	2.19
41	Carbamazepine	+	237.1	194.0	25	20	0.05	0.16
42	Ifenprodil	+	326.2	308.1	30	20	0.07	0.23
43	Primidone	+	219.3	162.1	20	10	1.06	3.52
44	Atenolol	+	267.1	189.8	28	18	0.41	1.38
45	Disopyramide	+	340.2	239.0	20	15	0.06	0.19
46	Metoprolol	+	268.2	115.9	30	20	0.12	0.42
47	Propranolol hydrochloride	+	260.1	182.7	24	18	0.06	0.19
48	Diltiazem hydrochloride	+	415.1	177.7	24	22	0.02	0.05
49	Dipyridamole	+	505.3	384.9	50	42	0.04	0.13
50	Nalidixic acid	+	233.3	215.1	35	14	0.09	0.30
51	Salbutamol	+	240.3	148.0	18	20	0.32	1.05
52	Theophylline	+	181.5	123.9	30	20	0.22	0.73
53	Bezafibrate	+	362.0	316.0	20	14	0.35	1.16
54	Clenbuterol	+	277.0	202.9	20	15	0.21	0.72
55	Caffeine	+	195.0	137.7	28	18	0.14	0.48
56	Carbazochrome	+	237.0	219.7	12	8	0.23	0.77
57	Clofibric acid	-	213.1	126.9	20	13	0.13	0.42
58	Cyclophosphamide	+	260.9	139.7	24	22	0.20	0.66
59	N,N-diethyl-m-toluamide	+	192.1	118.8	25	15	0.03	0.11
60	Furosemide	-	329.1	205.1	30	20	0.19	0.64
61	Pirenzepine	+	352.1	112.7	26	22	1.04	3.47
62	Sulpiride	+	342.0	213.7	32	32	0.02	0.05

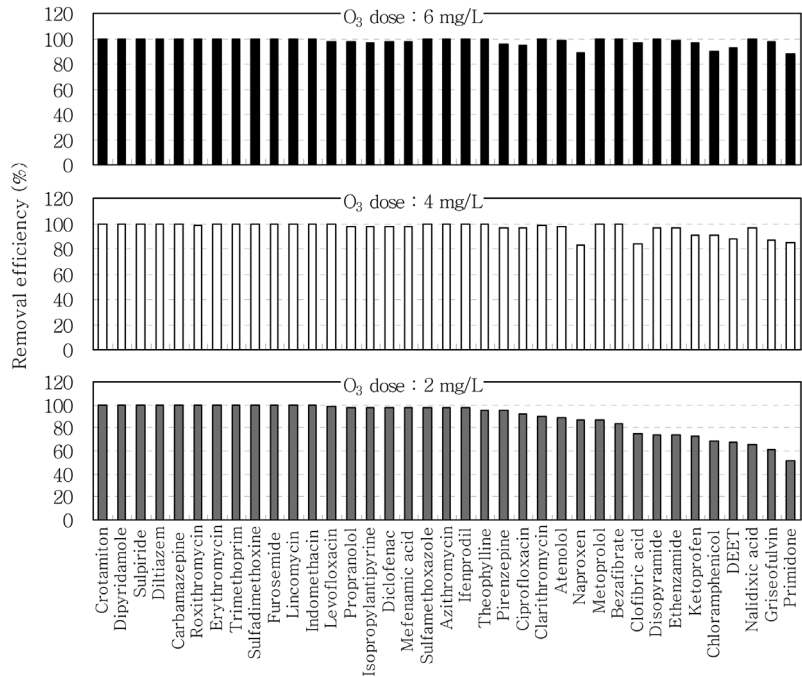


Fig. 2. Removal efficiency of 37 PPCPs during ozonation.

분히 제거되지 않고 처리수중에 잔류할 수도 있을 것이다. 물론, 처리수중에 잔류하는 경우라도 대부분의 의약품류는 매우 극미량으로 존재할 것이다.

한편, UV 처리에 의해서는 매우 쉽게 분해되는 것으로 알려진⁹⁾ ketoprofen 또한, 2 mg/L의 오존 주입량에서 타 의약품류에 비해 낮은 73%의 제거율이 얻어졌다. 이 외에도 primidone, griseofulvin, chloramphenicol, DEET는 동일조건하에서 70% 이하의 낮은 제거율이 보여져, 본 실험에서 대상으로 한 의약품류중 오존에 대한 저항성이 비교적 높은 의약품류로 예상되었다. 그러나, 이들의 제거율은 오존 주입량을 증가시킴으로써 전체적으로 개선되었으며, 수 ng/L에서 수백 ng/L의 의약품류를 포함하는 하수 2차 처리수를 시험수로 이용한 본 실험에서는 6 mg/L의 오존 주입량이 의약품류의 효과적인 제거에 필요한 것으로 나타났다. 지금까지 실제 하수처리장 방류수로부터 검출된 의약품류의 농도 역시 최대 수백 ng/L이기는 하나,⁶⁾ 하수처리수중 의약품류의 효과적인 제거에 요구되는 오존 주입량은 대상 하수처리수에 포함되는 용존유기탄소 등과 같은 오존소비물질의 농도에 따라 약간 높아지거나 낮아질 수 있다.

3.2. 오존 소비량과 용존오존 농도

Fig. 3은 각 운전조건하에서의 용존오존 농도와 오존소비량을 보여준다. 그림에서 알 수 있는 바와같이 오존 주입량을 높일수록 오존 소비량과 용존오존의 농도는 증가하는 것으로 관찰되었다. 오존 소비량은 동일한 시험수를 대상으로 오존처리를 행하는 경우라도, 이용한 반응조의 형태에 따라 달라질 수 있다. 본 실험의 경우, 2 mg/L, 4 mg/L, 6 mg/L의 오존 주입량에 대해 오존 소비량은 1.6 mg/L, 3.0 mg/L, 4.4 mg/L로, 실제 공급된 오존의 73~79%가 반응조

내에서 이용되었다. 따라서, 오존 주입량의 90% 이상이 소비되는 실 오존처리시설과 비교하면 본 실험에서 이용한 반응조의 경우, 비교적 낮은 오존 흡수율을 갖는 것으로 나타났다. 이러한 낮은 오존 흡수율(오존 주입량 2 mg/L의 경우, 오존 흡수율 79%, 4 mg/L: 76%, 6 mg/L: 73%)은 시험수의 성상에도 영향을 받을 수 있다. 본 실험에 이용한 시험수는 2.7 mg/L에서 3.4 mg/L의 용존 유기탄소농도를 갖는 매우 양질의 하수 2차 처리수로서, 오존을 소비하는 물질의 농도가 비교적 적게 포함되어 있는 것으로 생각된다. 이와 같은 경우, 오존 주입량의 증가는 오존 흡수율의 감소 및 Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 용존오존 농도의 증가를 초래할 수 있다.

한편, 용존오존은 수중의 브로마이드 이온(Br⁻)과의 반응을 통해 발암성 물질인 브로메이트(BrO₃⁻) 화합물을 생성할 수 있다. 브로메이트는 특히 일단 생성이 되면 굉장히 안정적으로 수중에 존재할 수 있다는 측면에서도 관심을 기울여야 할 물질이다.¹⁰⁾ 일본에서는 음용수중의 브로메이트 농도를 10 µg/L 이하로 규제하고 있다. 본 실험에서는 브로메이트의 생성에 대해서는 검토하지 않았으나, 검출된 의약품류의 효과적인 제거에 요구되는 6 mg/L의 오존 주입량 조건하에서, Fig. 3에 제시한 바와 같이 용존오존의 농도는 약 1.8 mg/L까지 증가할 수 있다는 점에 주목해야 한다. 이는 높은 용존오존 농도가 브로메이트의 생성 가능성을 증가시킬 수 있기 때문이다. 본 실험에서 대상으로 한 하수처리수중 브로마이드 이온농도는 약 70~80 µg/L로 검출되어, 용존오존과의 반응을 통해 브로메이트를 생성시킬 가능성도 있는 것으로 판단되었다. 이와 같이, 의약품류의 효과적인 제거와 브로메이트의 생성은 trade-off의 관계에 있으며, 이러한 문제를 해결하기 위해 오존처리와 UV 또는 H₂O₂

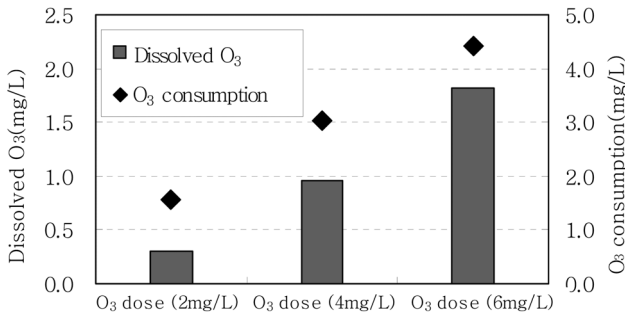


Fig. 3. Dissolved O₃ and O₃ consumption during ozonation.

등을 병용한 고도산화처리 공정 등의 적용이 요구될 수도 있다.

3.3. 의약품류 제거를 목적으로 한 오존처리의 미생물 불활성화에 대한 고찰

오존은 하수처리공정의 유출수에 대해 매우 효과적인 소독능을 갖고 있으며, 특히 바이러스성 및 박테리아성 병원균을 매우 빠르게 불활성화시킬 수 있는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾ 더우기, 오존처리는 하수중의 일부 독성, 변이원성 또는 발암성 화합물 역시 쉽게 분해하여 생분해의 증진에 기여할 수 있다. 대장균은 소독제의 소독능을 평가하기 위한 지표미생물로 이용되고 있으며, 일부 연구자들이 오존에 의한 대장균의 불활성화에 대한 연구결과를 보고한 바 있다.¹²⁾ Paraskeva와 Graham은 전형적인 도시 하수 2차 처리수중의 대장균과 대장균군의 제거를 목적으로 오존처리, UV 조사 및 microfiltration 공정의 소독능 비교시험을 행하였다.¹³⁾ 그들은 1 log, 2 log, 3 log, 4 log, 5 log의 대장균군 제거를 위해서는 각각 1~1.5, 2.5, 2.5~5, 5~7.5, 7.5~10 mg/L의 오존주입이 요구되었음을 보여주었다(Fig. 4). 이 결과에 의거하여, 하수처리장 방류수중의 대장균군의 농도가 1 cm³당 3,000이라고 가정하면, 대장균군이 3 log 제거되는 경우, 그

농도는 3까지 감소될 것이며, 이는 2.5 mg/L에서 5 mg/L의 오존 주입량 범위에서 달성될 수 있음을 알 수 있다. 더불어 이들의 결과는 오존처리시 전달된 오존의 양이 오존처리효율의 개선측면에서 매우 중요한 변수라는 것 또한 증명해 주었다. 한편, 저농도의 유기화합물질이나 Nitrite를 포함하는 하수 2차 처리수에 대해 오존처리를 행할 경우, 일반적으로 5 mg/L의 오존 주입량에서 대장균군에 대한 기준(1 cm³당 3,000 이하)을 달성할 수 있는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾ Xu 등도 하수처리장 유출수를 대상으로 한 파일럿 규모의 오존처리 소독성능 시험에서 4.8 mg/L의 오존 주입량으로 4분간 오존처리를 행하였을 때, 2.9 log의 *enteroviruses* 불활성화를 관찰하였다.¹⁵⁾ 이와 같이, 오존처리의 경우, 대체로 약 5 mg/L의 오존 주입량에서 하수처리수의 위생학적 지표로 이용되는 대장균군 뿐만 아니라 일부 바이러스에 대해서도 양호한 소독효과를 달성할 수 있을 것으로 보인다. 본 연구에서는 효과적인 의약품류의 제거는 6 mg/L의 오존 주입량에서 달성되었으며, 오존 소비량 측면에서는 4.4 mg/L로, 위에서 언급한 소독효과에 요구되는 5 mg/L보다는 낮으나, 의약품류의 효과적인 제거와 더불어 비교적 양호한 소독능까지도 달성할 수 있을 것으로 예상된다.

4. 결론

본 연구에서는 하수 2차 처리수중에 잔류하는 의약품류의 오존처리에 의한 제거성능의 검토와 더불어, 효과적인 의약품류의 제거를 목적으로 한 오존처리시의 미생물의 불활성화에 대하여 고찰하였다. 본 연구에서 얻은 지견으로서, 먼저, 오존처리에 의해 하수 2차 처리수중의 의약품류를 효과적으로 제거하기 위해서는 6 mg/L의 오존 주입량

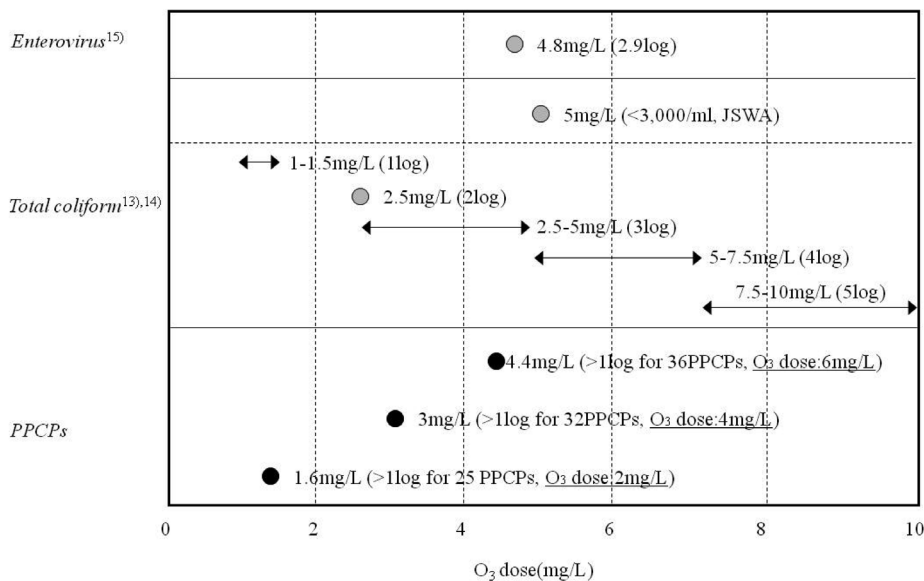


Fig. 4. O₃ doses requiring for effective pathogen and PPCPs removal.

이 요구되었으며, 이 때 실제로 소비된 오존의 양은 4.4 mg/L인 것으로 확인되었다. 소비된 오존의 양은 각 수질조건에 따라 다를 수도 있으나, 대체로 이 운전조건하에서는 대장균군에 대하여 3 log의 불활성화가 달성가능하다는 것과, *enteroviruses*에 대해서도 유사한 소독성능을 얻을 수 있을 것으로 고찰되었다. 결과적으로, 4.4 mg/L의 오존 소비량에서, 잔류 의약품류의 효과적인 제거 뿐만 아니라 병원성 미생물에 대해서도 양호한 소독효과를 달성할 수 있을 것으로 판단되었다. 한편, 6 mg/L의 오존을 주입할 경우, 처리수중의 용존오존농도가 약 1.8 mg/L까지 증가하여, 발암성 물질인 브로메이트의 생성가능성이 예상되었다. 오존이 선택성이 강한 산화제인만큼 본 연구에서 대상으로 한 의약품류의 분해시 다양한 중간 생성물이 생성될 가능성이 있다. 따라서, 향후 오존에 의한 의약품류의 제거시 브로메이트와 같은 발암성 물질의 생성 억제 및 중간 생성물의 리스크 및 제어방법에 대한 검토가 이루어져야 할 것으로 사료된다.

KSEE

참고문헌

1. Huber, M., Canonica, S. and Park, G. Y., "Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes," *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 1016~1024(2003).
2. Ternes, T. A., Stuber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampann, M. and Teiser B., "Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater?," *Water Res.*, **37**, 1976~1982(2003).
3. Vogna, D., Marotta, R. and Napolitano A., "Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone," *Water Res.*, **38**, 414~422(2004).
4. Oh, B. S., Jang, H. Y., Hwang, T. M. and Kang, J. W., "Role of ozone for reducing fouling due to pharmaceuticals in MF (microfiltration) process," *J. Membr. Sci.*, **289**, 178~186(2007).
5. Kim, I. H. and Tanaka, H., "Use of Ozone-Based Processes for the Removal of Pharmaceuticals Detected in a Wastewater Treatment Plant," *Water Environ. Res.*, **82**(4), 294~301(2010).
6. Okuda, T., Yamashita, N., Tanaka, H., Matsukawa, H. and Tanabe, K., "Development of extraction method of pharmaceuticals and their occurrences found in Japanese wastewater treatment plants," *Environment International*, **35**(5), 815~820(2009).
7. Kim, I. H., Yamashita, N. and Tanaka, H., "Performance of UV and UV/H₂O₂ processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of sewage treatment plant in Japan," *J. Hazard. Mater.*, **166**, 1134~1140(2009).
8. Bader, H. and Hoigne, J., "Determination of ozone in water by the indigo method," *Water Res.*, **15**, 449~456(1981).
9. Kim, I. H., Tanaka, H., Iwasaki, T., Takubo, T., Morioka, T. and Kato Y., "Classification of the degradability of 30 pharmaceuticals in water with ozone, UV and H₂O₂," *Water Sci. Technol.*, **57**, 195~200(2008).
10. von Gunten U., "Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine," *Water Res.*, **37**, 1469~1487(2003).
11. U.S.EPA, Guidelines for Water Reuse, EPA/625/R-04/108(2004).
12. Farooq, S. and Akhlaque, S., "Comparative response of mixed cultures of bacteria and virus to ozonation," *Water Res.*, **17**, 809~812(1983).
13. Paraskeva, P. and Graham, N. J. D., "Treatment of a secondary municipal effluent by ozone, UV and microfiltration: microbial reduction and effect on effluent quality," *Desalination*, **186**, 47~56(2005).
14. Japan Sewage Works Association, Guidelines for sewer maintenance(2003).
15. Xu, P., Janex, M. L., Savoye, P., Cockx, A. and Lazarova, V., "Wastewater disinfection by ozone: main parameters for process design," *Water Res.*, **36**, 1043~1055(2002).