Struvite에 의한 인간소변 중 질소·인 회수 및 잔류 의약품물질의 오존산화 Struvite for Recovery of N&P and Ozone Oxidation of Residual Pharmaceuticals in Human Urine

장현희 · 서규태*[†]

Hyun-Hee Jang · Gyu-Tae Seo*[†]

창원대학교 환경·화공시스템공학과 친환경해양플랜트 FEED 공학 과정

*창원대학교 토목환경화공융합공학부

*Eco-friendly Offshore Plant FEED Engineering Course, Department of Environmental
and Chemical System Engineering, Changwon National University*

**School of Civil, Environmental and Chemical Engineering, Changwon National University*

(Received August 20, 2018; Revised September 20, 2018; Accepted October 17, 2018)

Abstract : An experimental study was conducted for struvite formation to recover N&P and ozone (O_3) oxidation to remove residual pharmaceuticals in human urine. Sea water reverse osmosis (SWRO) concentrate was used as a magnesium source in the struvite production using hydrolyzed urine. The condition of struvite formation was set at pH 10 and volumetric ratio of the SWRO concentrate to urine 0.1 to adjust Mg/P molar ratio of 1.4. The residual pharmaceuticals were analyzed by LC/MS with solid-phase extraction (SPE) as a pre-treatment of samples. O_3 oxidation was carried out at pH 11, O_3 injection range 1 to 5 mg/L and contact time 15 minutes. The hydrolyzed urine contained N&P 4,117 mg/L and 638 mg/L mostly in the form of NH_3 -N (3,784 mg/L) and PO_4 -P (601 mg/L), of which 2.3% and 92.7% were recovered, respectively in formation of the struvite (2.65 g/L-urine). Caffeine (3,329 μ g/L), diclofenac (666 μ g/L) and ibuprofen (408 μ g/L) were three major pharmaceuticals detected in the urine sample. The pharmaceutical content of the struvite was 57.21 μ g/g for caffeine, 12.87 μ g/g for diclofenac and 8.94 μ g/g for ibuprofen. 43.9% of caffeine in the urine was removed at 1 mg/L of O_3 injection, 33.6% for diclofenac at 4 mg/L and 28.68% for ibuprofen at 3 mg/L. It was considered that the O_3 oxidation of the urine could reduce the pharmaceutical content in the struvite and encourage use of the struvite derived from the human urine as an agricultural fertilizer.

Key Words : Human Urine, Nitrogen and Phosphorus Recovery, Ozone Oxidation, Pharmaceuticals in urine, Seawater Reverse Osmosis Concentrate, Struvite

요약 : 본 연구는 인간소변으로부터 struvite 생성에 의한 질소와 인의 회수와 소변 중 의약품물질의 오존산화를 실험적으로 검토한 것이다. Struvite 생성 실험은 마그네슘 원으로 해수의 역삼투(Sea water reverse osmosis) 농축수를 사용하여 소변과의 용적비율 0.1로 마그네슘과 인의 몰 비 1.4를 맞추었고 pH 10에서 수행되었다. 소변 중 잔류 의약품물질의 분석은 시료의 고체상 분리 전 처리와 LC/MS를 이용하였다. 소변의 오존산화 실험은 pH 11, 오존주입농도 1~5 mg/L, 반응시간 15분에서 수행되었다. 자연 가수분해 소변의 질소와 인 함량은 4,117 mg/L, 638 mg/L로 대부분 암모니아성 질소(3,784 mg/L)와 인산염 인(601 mg/L)으로 존재하였고, struvite (2.65g/L-urine) 생성으로 각각 암모니아성 질소 2.3%, 인산염 인 92.7%가 회수되었다. 소변에서 검출된 의약품물질은 카페인(3,329 μ g/L), 디클로페낙(666 μ g/L), 이부프로펜(408 μ g/L) 세 가지 성분으로 struvite에는 각각 카페인 57.21 μ g/g, 디클로페낙 12.87 μ g/g, 이부프로펜 8.94 μ g/g가 함유되었다. 오존산화에 의해 소변 중 카페인 농도 1 mg/L에서 43.89%, 디클로페낙은 4 mg/L에서 33.63%, 이부프로펜은 3 mg/L에서 28.68%가 제거되어 struvite 중 의약품질 함량이 감소함으로써 소변유래 struvite의 농업용 비료로 사용이 촉진될 것으로 검토되었다.

주제어 : 인간소변, 질소 및 인 회수, 오존산화, 소변 중 의약품물질, 해수역삼투(SWRO) 농축수, 스트루바이트

1. 서론

최근 지구상의 자원고갈 문제가 심각해짐에 따라 물질의 재순환 이용에 관한 관심이 고조되면서 하(폐)수로부터 유가자원의 회수를 위한 연구도 활발히 진행되고 있다.^{1,2)} 또한 하수로 배출되는 질소와 인은 그 농도가 낮지만 총량적으로 자연 수계에 상당한 부하로 작용 한다.^{3,4)} 근래에는 화학비료의 원료로 이용되는 질소 및 인의 자원이 부족해짐에 따라 하수 중에 함유되어 있는 질소와 인을 회수하기 위한 노력이 다각적으로 이루어지고 있다.¹⁻⁴⁾ 하수중의 질

소 및 인의 주요 배출원은 인간의 소변과 대변으로 알려져 있다.^{5,6)} 특히 소변은 발생하는 오수 양의 약 1%에 해당하지만 질소와 인의 부하 량(g/p·d)으로는 각각 80%와 50%를 차지한다.^{5,6)} 이러한 연구결과는 오수의 발생원에서 소변을 분리하여 질소와 인을 회수함으로써 유가자원으로 재활용함과 동시에 하수처리장에 대한 질소 및 인의 부하를 저감시키는 기술로 이용할 수 있다. 발생원으로부터 소변의 분리 소변 분리형 변기를 적용하여 화장실 오수를 대변과 소변으로 분리하는 기법이 2000년대에 들어 북유럽을 중심으로 적용되어 왔다.^{7,8)} 이는 기존 중앙집중식 하수도시스

[†] Corresponding author E-mail: gts@changwon.ac.kr Tel: 055-213-3746 Fax: 055-281-3011

템에서 분산형 하수도시스템으로 전환하여 하수의 발생원에서 오수처리 및 유가자원의 회수에 의한 재이용 시스템으로 발전시키기 위한 목표를 가지고 시도되었다.^{7,8)}

분리 배출되는 소변으로부터 질소와 인의 동시 회수는 struvite (Magnesium-Ammonium- Phosphate, MAP) 형태의 침전물을 형성하는 방법과 암모니아를 탈기시켜 회수하는 기술을 적용할 수 있다.⁹⁻¹¹⁾ 근래에는 소변에서 질소와 인을 struvite로 회수하여 농업용 비료로 사용하기 위한 연구가 수행되었고,^{9,10)} struvite 생성 이후 잔류하는 질소를 회수하기 위한 암모니아 탈기방법을 활용하는 연구도 수행되어 그 실용 가능성을 높이고 있다.^{11,12)}

그러나 인간의 소변에는 약물 복용에 의해 배출되는 각종 의약품질이 잔류하고 있어 소변으로부터 회수되는 struvite를 비료로 사용하기에 위해성의 논란을 야기한다. 사실 하수를 통해 배출되는 의약품질은 기존 하수처리장에서 충분히 처리되지 않아 수계 또는 토양에 잔류하여 축적되는 것으로 조사되어¹³⁻¹⁵⁾ 사회적인 문제를 야기할 수 있다. 인간 소변을 이용하여 struvite로 질소 및 인을 회수하였을 때 소변 중에 잔류하는 의약품질들이 소량 검출되는 분석 결과가 나왔다.^{16,17)} 비록 미량의 의약품질로 인한 인간 및 생태계의 위해성에 대한 연구는 이루어지지 않고 있으나 이러한 물질들이 축적되어 환경에 위해를 끼칠 우려가 있으므로 가능하다면 그 배출량을 저감 시키는 연구가 필요하다.

폐수 중의 의약품질을 제거하기 위한 기술로서 주로 물리화학적 방법이 적용되고 있다.¹⁸⁻²⁰⁾ 그러나 활성탄 같은 흡착제를 이용한 제거기술은 제한된 흡착능에 따른 재생과 활성탄의 교체 등으로 수반되는 운전비용의 문제로 인해 공정의 적용에 대한 부담이 있다.²¹⁾ 이에 따라 오존으로 대표되는 각종 화학적 산화에 의한 의약품질의 제거를 시도한 연구가 다수 있다.^{17,18)} 특히 오존은 수중에서 OH radical을 생성하여 표적물질을 제거하는 효과가 타 공정에 비하여 탁월하게 높은 반면 비교적 공정의 운전비용이 적은 것으로 평가되어 의약품질을 제거하기 위한 공정으로 적합한 것으로 알려져 있다.^{19,22)} 그러나 오존의 강한 산화력에도 수중에서 생성되는 OH radical이 pH 또는 유기물 농도 등 대상원수의 수질조건에 영향을 받기 때문에²³⁾ 소변 중에 함유된 미량의 잔류 의약품질 제거에 대한 특성을 조사할 필요가 있다.

본 연구에서는 발생원에서 분리된 인간소변 중의 질소와 인을 회수하기 위하여 소변의 성분분석과 이로부터 생성되는 struvite에 의한 질소와 인의 회수율을 검토하였다. 또한 소변에 잔류하는 주요 의약품질을 분석하여 이들의 오존산화 특성과 오존 처리 전과 후 소변으로부터 생성된 struvite에 잔류하는 의약품질의 양을 추정하여 소변유래 struvite의 사용에 대한 안전성을 검토하였다.

2. 연구방법

2.1. 시료채취 및 성분분석

Fig. 1. Collection of urine by separation toilet in a laboratory.

본 연구에서 사용된 시료는 Fig. 1과 같은 소변 분리형 변기(Source separation toilet)를 이용하여 채취하였고, 수집된 소변은 저류조에서 2~3일 교반하여 자연가수분해 후 실험에 사용하였다. 또한 성별의 차이에 의해 나타날 수 있는 소변성상을 평균화하기 위해 남학생 6명과 여학생 3명으로 성별의 비를 2:1로 구성하고 총9명의 소변을 30일간 채취하여 샘플로 사용하였다.

소변의 가수분해 진행상황을 파악하기 위해 6시간 간격으로 pH를 측정하였으며 pH 측정에는 seven compactTM pH/Ion S220을 이용하였다. Struvite에 의한 질소와 인의 처리 효율 확인을 위해 총 질소(Total nitrogen, TN), 암모니아성 질소(Ammonia nitrogen, NH₃-N), 총 인(Total phosphorus, TP), 인산염 인(Phosphate, PO₄-P)은 수질오염공정시험법에 준하여 hachTM의 US/DR3900 (320~1,100 nm) kit essay 분석법을 이용하였다. 모든 분석에는 시료의 불순물 제거를 위해 1.2 µm GF/C (Whatman)를 사용하여 전처리 여과하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

2.2.1. Struvite 생성

Struvite 생성을 위한 장치는 선행연구로부터 설계 및 제작되었으며^{24,25)} Fig. 2에 나타난 바와 같이 단일 반응기로 struvite가 생성되는 반응부와 생성된 struvite의 분리를 위한 침전부로 구성되었다. 장치의 유효용적은 3.5 L이고, 총 용적은 4.0 L로 설계되었다. pH 측정기기(pH meter)를 이용하여 struvite 생성의 적정 반응조건인 pH 10을 실시간으로 모니터링 하였다.^{26,27)} 마그네슘 원으로 사용된 역삼투 해수 담수화(Sea water reverse osmosis, SWRO) 공정 농축수와 소변시료는 장치의 상부를 통해 주입되도록 하였다. Struvite의 완전한 침전 및 회수를 위해 반응기 하단부에는 조절밸브가 설치되어 있으며, 완전혼합을 위해 급속교반모터가 함께 설치되었다. 또한 반응기 중간부에 시료채취밸브(Sampling port)로부터 반응 전후의 성분분석을 위한 시료를 채취하였고, 오염물질의 차단을 위해 외부유입 가능성이 있는 반응기

Fig. 2. Experimental apparatus for the struvite formation.

상단부의 모든 개구부를 파라필름(Parafilm, PM-996, USA)으로 밀봉하였다. 본 장치를 이용한 struvite 생성 실험결과와 재현성을 나타내기 위하여 자 테스트(Jar-test)를 이용하여 소변 1 L 기준 struvite 생성량과 질소 및 인 회수율을 검토하는 실험을 12회 수행하였다.

Struvite 생성에 의한 질소 및 인을 회수하기 위한 실험조건을 Table 1에 나타내었다. 실험은 총 3L의 소변을 사용하여 상온(25℃)에서 수행되었다. Struvite 생성의 적정 Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} 몰 비는 1:1:1로 알려져 있으나,^{24,26)} 본 실험에

Table 1. Experimental conditions for struvite formation

Parameter	Value
pH	10
Mg/P molar ratio	1.4
SWRO concentrate : urine	Volume ratio 1:10
Reaction time (min)	30
Settling time (min)	30
Mixing speed (rpm)	150
Sample volume (L/batch)	3

서는 마그네슘원으로 SWRO 농축수를 사용함에 따라 Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} 의 몰 비를 1.4:1:1로 유지시켰다. 그러나 소변 중 암모니아성 질소(NH_3 -N)의 농도가 너무 높기 때문에 주입되는 마그네슘의 양은 인의 농도에 맞추었다. 따라서 SWRO 농축수의 주입 양은 사용된 소변에 대하여 부피 비 0.1이 되도록 하였다.^{24,26)} SWRO 농축수는 해수담수화 플랜트에서 채취하였으며, 함유된 Mg^{2+} 의 농도는 3,437 mg/L이었다. Struvite 생성을 위한 pH는 회분식 실험으로부터 도출된 struvite의 생성반응 최적 pH 10으로 유지하였다.^{24,26)} 반응기는 150 rpm에서 30분 동안 급속교반 하였으며, 반응 후 30분 동안 침전시킨 후 struvite를 회수하였다.

2.2.2. 오존산화

실험에 사용된 오존산화실험장치의 개략도를 Fig. 3에 나타내었다. 오존실험은 전기 방전에 의해 산소로부터 오존을 생산하는 오존 발생기(Okiretec™, ozone generator LAB-I, Japan)를 사용하였으며 강화유리(Pyrex glass)로 제작된 1 L 용량의 반응기에서 수행되었다. 오존 발생기에서 생성되는 오존의 양을 실시간으로 모니터링하기 위해 오존 모니터(OZM-7000GN)를 사용하였다. 오존반응장치에서 유출되는 오존가스의 농도를 파악하기 위해 potassium iodide (KI)

Fig. 3. Experimental apparatus for ozone oxidation.

Table 2. Conditions for ozone oxidation of the residual pharmaceuticals in urine

Parameter	Value
pH	11
Applied O ₃ conc. (mg/L)	1, 2, 3, 4, 5
Reaction time (min)	15
Mixing speed (rpm)	150
Sample volume (mL)	500

trap을 추가로 설치하였으며, 이는 오존반응에 관련한 오존의 양을 정확하게 계산하기 위해 적용되었다. 장치는 완전 밀폐가 가능하도록 제작되었으며 가스의 주입은 미세기포 산기석(Micro bubble diffuser, NEO, Korea)을 이용하였다. 또한 반응기 내부 오존의 효율적인 확산과 반응을 위해 magnetic stirrer를 이용하여 연속 교반하였다.

소변 중 잔류 의약품물질의 오존산화 운전조건을 Table 2에 나타내었다. 오존산화반응의 최적화를 위한 회분식 실험으로부터 도출된 적정 pH 11로 유지하기 위해 1M NaOH를 사용하였고,^{23,28)} 오존주입농도는 1에서 5 mg/L 범위에서 1 mg/L 씩 증가시켰다.²⁹⁻³¹⁾ 오존산화반응 후 배출되는 오존은 흡수액으로 포집후 potassium iodide (KI) method를 이용하여 역적정하였다.³²⁾

2.2.3. 잔류 의약품물질 분석

Struvite 생성장치 중 유입, 유출소변과 struvite 결정의 잔류 의약품물질의 LC/MS 분석을 위해 시료의 전처리하는 고체상분리(Solid-phase extraction, SPE) 방법을 이용하였고,²⁶⁾ 의약품물질 추출을 위해 Supel-select HLB SPE 500 mg/12 mL 카트리지를 사용하였다. SPE는 conditioning, sample loading, wash, elution 순서로 수행하였으며, 최종적으로 0.45 µm 필터를 사용하여 거른 후 LC/MS로 분석하였다. Struvite에 함유된 의약품물질을 분석하기 위하여 생성된 struvite 2.65 g을 황산(H₂SO₄, 98%)으로 완전 용해시킨 후 이동용매인 메탄올로 최종 희석하여 분석시료를 제조하였다.

분석에 사용된 기기는 6460 Triple Quad LC/MS ESI (Agilent Jet Stream Technology)이며, ZORBAX SB-C18, 2.1 × 50 mm, 1.8 µm 600 bar (Agilent) 컬럼을 이용하였다. 각 물질별 상세 분석조건은 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Scan segments of analysis condition by triple quad LC/MS ESI

Pharmaceutical	Precursor ion *(m/z)	Product ion (m/z)	Retention time (min)	Polarity
CFF	195.2	138.1	6.18	Positive
		110.1		
DCF	294.01	250.1	9.57	Negative
		34.9		
IBU	205.1	161.2	9.62	Negative

*m/z : mass-to-charge ratio

Table 4. Chemical composition of hydrolyzed human urine

Parameters	value	unit	No. of sample	
Nitrogen	TN	4,117	mg/L	3
	NH ₃ -N	3,784		
Phosphorus	TP	638		
	PO ₄ -P	601		
Pharmaceutical	CFF	3,329	µg/L	2
	DCF	666		
	IBU	408		
pH	9.04±0.09			

3. 연구결과 및 고찰

3.1. 소변의 화학적 성상

소변으로부터 질소와 인의 회수를 위하여 소변 중의 질소와 인의 농도를 파악하고 의약품물질에 대한 분석을 수행하였다. Table 4는 실험에 사용된 소변의 질소와 인 및 잔류 의약품물질(카페인; CFF, 디클로페낙; DCF, 이부프로펜; IBU)의 분석결과를 나타내었다. 소변에서의 질소는 총 질소(TN) 4,117 mg/L에 대하여 암모니아성 질소(NH₃-N)가 3,784 mg/L로 92%가 암모니아성 질소로 구성되어 있다. 이는 소변에 함유된 요소(CO(NH₂)₂) 성분이 저류조에서 3일간 체류하는 동안 식 (1)과 같이 가수분해반응에 의해 암모늄 이온(NH₄⁺) 상태로 존재한다.³³⁾ 가수분해 과정에서 OH⁻의 생성으로 인하여 pH가 초기 6.72에서 9.04까지 상승하고,^{25,33)} 이에 따라 암모늄 이온은 암모니아 분자(NH₃-N)의 형태로 전환된다.³⁴⁾ 따라서 본 연구에서 사용된 소변은 pH 10으로 질소의 80% 이상이 암모니아 분자 형태로 존재하는 것을 알 수 있다.³⁴⁾

한편 인의 농도는 총 인(TP) 638 mg/L에 대하여 약 94%가 인산염 인(PO₄-P)의 형태로 존재하였고 그 농도는 601 mg/L이었다. 소변 중 잔류 의약품물질 분석실험에서 검출된 물질은 주로 CFF, DCF, IBU의 3종류였으며, 그 농도는 CFF 3,329 µg/L, DCF 666 µg/L, IBU 408 µg/L의 순으로 나타났다.

3.2. 소변 유래 struvite

3.2.1. Struvite 생성 및 질소·인 회수

소변에 함유된 질소와 인을 회수하기 위하여 SWRO 농축수 중의 마그네슘을 사용하여 struvite를 생성하였다. Fig. 3의 장치를 이용한 struvite 회수량은 2회 평균 2.65 g/L로 이는 Jar-tester를 이용하여 총 12회 실험한 결과인 2.41 g/L

Table 5. Recovery of $\text{NH}_3\text{-N}$ and $\text{PO}_4\text{-P}$ by formation of struvite per 1 L urine

Parameter	Input (mg)	output (mg)	Recovery	
			Weight (mg)	Ratio (%)
$\text{NH}_3\text{-N}$	3,784	3,696	88	2.3
$\text{PO}_4\text{-P}$	601	44	557	92.7
Struvite formation			2.65 g	

와 유사하게 나타났다. Table 5에 소변으로부터 struvite 생성에 의한 암모니아성 질소($\text{NH}_3\text{-N}$)와 인산염 인($\text{PO}_4\text{-P}$)의 회수율과 struvite 단위 g당 $\text{NH}_3\text{-N}$ 와 $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 양을 정리하였다. Struvite 생성장치에 유입된 소변의 $\text{NH}_3\text{-N}$ 농도가 초기 3,784 mg/L에서 반응 후 3,696 mg/L로 약 2.3%의 상당히 낮은 회수율을 보였다. 이는 소변의 $\text{NH}_3\text{-N}$ 의 농도가 $\text{PO}_4\text{-P}$ 에 비하여 상당히 높기 때문에 struvite 생성을 위한 마그네슘의 주입량을 인산염 인과의 몰 비 1.4:1에 맞춘 것에 기인하였다. 따라서 struvite 반응 후 여전히 높은 농도로 잔류하는 $\text{NH}_3\text{-N}$ 의 회수를 위한 후속공정이 추가적으로 필요한 것을 알 수 있다.^{11,25,27)} $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 경우 초기농도 601 mg/L에서 반응 후 44 mg/L로 감소하여 평균 92.7%가 회수되었

고 이러한 값은 타 연구 결과와 유사하였다.^{24,26,35)}

생성된 struvite의 구성성분 확인을 위한 SEM-EDS 및 XRD 분석 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 본 연구의 struvite 생성실험에서 마그네슘원으로 역삼투 해수담수화 공정의 농축수를 이용하였기 때문에 Fig. 4에 나타난 바와 같이 struvite의 기본적 구성 원소인 Mg, N, P 이외 K, Ca와 같은 양이온이 검출되었다. 또한 복수의 SEM-EDS 분석결과 Na과 Cl가 비교적 높게 검출되어 해수를 이용한 특성을 보였다. Fig. 4는 염분을 제외한 구성 원소를 관찰하기 위해 struvite 결정의 일부분을 촬영 및 분석한 것이다. struvite 주요 성분인 Mg, N, P의 질량비가 1:1.2:2.5로 검출되어 이상적인 값(1:3.1:5.7)과 다소 차이를 보이고 있으나 이는 SEM 촬영 Point에 따른 차이로 판단된다.

SEM-EDS 분석으로 struvite에서 검출된 성분을 XRD 분석을 통해 확인하였다. Fig. 5에서 (a)는 생성된 struvite의 peak이며 (b)는 표준 struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)의 peak를 의미한다. 그래프 상단 주황색 선은 샘플 struvite peak의 위치가 표준 struvite 결정구조인 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 주요 peak와 일치하고 있어 소변으로부터 생성된 struvite 성분이 표준 struvite와 동일함을 알 수 있다. 이는 돈사 폐

Fig. 4. SEM image and EDS results of the struvite formed using human urine **Fig. 5.** Comparison of XRD peaks of the struvites, sample (a) vs. standard (b).

수를 이용하여 생성된 struvite의 XRD 분석결과와 유사하였다.⁴⁴⁾

3.2.2. Struvite 중 잔류 의약품질

질소와 인의 회수를 위하여 생성시킨 struvite에 함유되어 있는 의약품질을 분석하였다. 98% 황산으로 struvite 2.65 g 을 용해시킨 용액 1 L 중의 의약품질 농도는 각각 CFF 151.6 µg/L, DCF 34.1 µg/L, IBU 23.7 µg/L이었다. 따라서 소변 으로부터 생성된 struvite 단위 g당 각각 CFF 57.21 µg/g, DCF 12.87 µg/g, IBU 8.94 µg/g이 함유되어 있는 것으로 나타났다. 물질분석의 정확성을 기하기 위하여 struvite 생 성 과정에서 Fig. 6과 같이 해당 의약품질에 대한 물질수지 를 세웠다. 1 L의 소변을 이용한 struvite 생성장치로 유입된 의약품질은 각각 CFF 3,329 µg, DCF 666 µg, IBU 408 µg 이었고, struvite 생성 후 장치로부터 CFF 3,169 µg, DCF 628 µg, IBU 382 µg이 유출되었다. 이로부터 struvite에 함유된 물질의 양은 CFF 160 µg, DCF 38 µg, IBU 26 µg으로 추 정된다. 이를 실제 분석한 값과 비교하면 물질별로 CFF 8.4 µg, DCF 3.9 µg, IBU 2.3 µg의 오차가 생긴다. 그러나 이는 소변으로부터 제거되는 양에 비하여 미량으로 반응조 내부 에 스케일로 잔류하거나 전처리 과정에서 손실된 것으로 추정할 수 있어 분석에서의 오류는 크지 않은 것으로 평가 할 수 있다.

한편 이들 의약품질이 struvite 결정에 결합되어 있는지 또 는 표면에 부착되어 있는지를 알기 위하여 struvite 회수과정 중 함수량을 고려하면 struvite 2.65 g당 10.5 mL의 수분에 함유된 의약품질 농도는 각각 CFF 34.97 µg/L, DCF 7.00 µg/L, IBU 4.29 µg/L로 계산되었다. 이로 인해 struvite에 함 유된 수분으로부터 검출된 의약품질은 struvite 단위 g당 각 각 CFF 0.367 µg, DCF 0.074 µg, IBU 0.045 µg으로 각각

총 함량의 0.64% (CFF), 0.57% (DCF), 0.50% (IBU)로 존재 함을 알 수 있다. 이렇게 struvite에 잔류하는 의약품질을 비 료로 사용할 경우 식물에 흡수되거나 토양에 축적될 우려에 의하여^{36,37)} 가능한 그 함량을 줄일 필요가 있다.

3.3. 소변 중 잔류 의약품질의 오존산화 특성

소변 1 L에 대하여 오존주입농도 1~5 mg/L의 범위에서 1 mg/L씩 변화시키면서 잔류 의약품질의 분해에 관한 실험을 하였다. 이 때 오존을 주입하지 않은 경우를 각 의약 물질의 초기농도로 설정하였다. Fig. 7은 오존주입농도의 변 화에 따라 CFF의 제거효율을 나타낸다. CFF의 초기농도 3,329 µg/L는 오존주입(1 mg/L)에 의하여 1,868 µg/L로 43.9% 감소되었고, 그 이후에는 오존주입농도를 5 mg/L까 지 증가하였음에도 불구하고 제거효율은 그다지 향상되지 않았다. 정수처리 과정에서 오존산화에 의한 CFF의 제거효 율이 약 80% 이상이었던 Ganesapillai³⁵⁾의 연구결과에 비하여

Fig. 7. CFF removal efficiency by O₃ injection concentration.

Fig. 6. Mass balance of pharmaceuticals on struvite formation in 1 L of urine.

Fig. 8. DCF removal efficiency by O₃ injection concentration.

본 실험에서의 제거효율이 낮은 것은 정수처리장의 원수와 소변 내에 함유되어 있는 불순물 양의 차이에 따라 OH radical에 의한 우선반응(Instantaneous ozone demand, IOD) 정도가 달라질 수 있고, 비 선택적으로 반응(Non-selective reaction)하는 오존의 특성 및 산화환경의 변화에 의한 것으로 설명할 수 있다.³⁷⁾ 이는 즉 처리대상 원수의 특성에 따라 오존산화에 의한 대상물질의 제거효율이 다양하게 나타날 수 있음을 시사한다.^{23,38,39)}

이상과 같이 오존산화에 의한 CFF 농도의 감소는 완전 분해가 되지 않고 OH radical에 의한 CFF의 결합구조 변형에 의한 것으로 추정할 수 있다. 대개 CFF는 오존산화에 의해 8-hydroxy-1,3,7-trimethyl-1H-purine-2,6(3H,7H)-dione과 1,7-dimethyl-1H-purine-2,6(3H,7H)-dione, 1,7-dimethyl-1H-purine-2,6(3H,7H)-dione, N-(6-amino-1,3-dimethyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-5-yl)formamide 등의 물질로 전환되는 것으로 알려져 있다.⁴⁰⁾

한편 오존에 의한 DCF의 제거효율을 Fig. 8에 나타내었다. 오존을 주입하지 않은 DCF의 초기농도 666 µg/L에 대하여 오존주입농도가 증가함에 따라 DCF 제거율도 함께 증가하였다. 그러나 Fig. 8에서 보는 바와 같이 오존주입농도 4 mg/L에서 제거효율 33.6%를 보였고 그 이상의 오존주입농도에서는 제거효율에 차이가 없었다. 소변에 인위적으로 주입한 10 mg/L의 DCF에 대하여 오존산화 실험을 수행한 Gulyas⁴¹⁾의 연구결과 오존 주입농도 5 g/L에서 95% 제거된 것에 비하여 본 연구의 제거율이 낮은 것은 초기 소변 중 DCF의 농도가 666 µg/L로 낮고 오존주입량 역시 4 mg/L로 적은 데 기인한다.

오존산화에 의하여 DCF 역시 2,6-dichloroaniline, Diclofenac aminyl radical, Diclofenac-2,5-iminoquinone, 5-hydroxydiclofenac 등의 물질로 전이 된다는 연구결과가 보고되었으며, 이들 중 Diclofenac aminyl radical과 5-hydroxydiclofenac이 상대적으로 높은 확률로 나타나는 것으로 알려져 있어⁴²⁾ DCF의 오존산화에 따른 전이물질의 분석과 함께 이들의 위해성에 대한 연구가 필요한 것으로 판단된다.

Fig. 9는 오존주입농도의 변화에 따라 소변에 함유되어

Fig. 9. IBU removal efficiency by O₃ injection concentration.

있는 IBU의 제거효율을 나타낸 것이다. 오존주입농도 1~5 mg/L 범위에서 오존주입농도의 증가에 따른 제거효율은 20~40%의 범위로 증가하였으나 오존주입농도 3 mg/L 이상에서는 그 상승폭이 줄어드는 양상을 보였다. 오존주입농도 3 mg/L일 때 초기 IBU농도 408 µg/L가 291 µg/L로 감소되어 28.7%의 제거율을 보여주었다. IBU가 오존산화에 의해 분해되면서 생성될 수 있는 물질은 약 15가지 성분으로 알려져 있다.⁴³⁾

이상과 같이 소변에 잔류하는 의약품물질의 오존산화에 의한 분해는 CFF 43.89%, DCF 33.63%, IBU 28.68%의 비교적 낮은 제거효율로 나타났고, 이들 물질이 산화되는 과정에서 다른 형태의 물질로 변형되는 여지를 보여주었다.

3.4. Struvite의 의약품물질 안전성 검토

소변을 이용하여 생성된 struvite에 함유된 의약품물질을 비료로 사용할 때 작물 또는 토양에 대한 위해성 평가는 상당히 복잡하고 장기간의 연구가 필요할 것으로 판단된다. 그러나 본 연구에서는 소변으로부터 생성된 struvite에 함유되어 있는 의약품물질의 양과 용출에 의한 안전성을 검토하였다. Struvite 단위 g당 의약품물질의 함량은 CFF 57.21 µg, DCF 12.87 µg, IBU 8.94 µg으로 나타났고, 이 중 struvite 입자 표면에 수분과 함께 존재하여 수분이 건조되면서 표면에 잔류하게 되는 양이 각각 CFF 0.367 µg, DCF 0.074 µg, IBU 0.045 µg으로 각각 총 함유량의 0.64%, 0.57%, 0.5%였다.

Ronteltap¹⁶⁾의 연구결과와 소변 0.4 L 중 의약품물질의 농도를 인위적으로 주입한 DCF 54.12 mg/L 및 IBU 37.84 mg/L에 대하여 struvite로 회수된 의약품물질 양은 DCF 0.02 mg, IBU 0.1 mg이고 이들은 물 세척으로 전혀 용출되지 않는 것으로 나타났다. 이에 비하여 본 연구에서 소변 0.4 L로부터 생성된 struvite로 회수된 의약품물질의 양은 DCF가 13.6 µg, IBU 9.5 µg으로 상당히 적은 양으로 나타나 물로 용출되는 양은 거의 없을 것으로 추정할 수 있다.

오존산화 전 처리한 소변으로부터 struvite를 생성하여 함유된 잔류 의약품물질의 양은 직접분석에 의하여 추정해야

Table 6. Estimated pharmaceuticals in struvite formed from urine

Classification	CFF	DCF	IBU
Without O ₃ pre-treatment* (μg/g-struvite)	57.21	12.87	8.94
With O ₃ pre-treatment (μg/g-struvite)	32.10	8.54	6.38

* is the value of experimental analysis

하지만 본 연구에서는 Fig. 6의 물질수지 결과를 이용하여 struvite 단위 g당 함유되어 있는 잔류 의약품물질의 양을 추정하여 Table 6에 나타내었다. 오존산화처리를 하지 않은 경우 소변으로부터 생성된 struvite에 함유된 CFF의 양은 57.21 μg/g인데 비하여 오존주입농도 1 mg/L에서 43.89%의 CFF가 제거되었으므로 오존 전처리 후의 소변으로부터 생성된 struvite 역시 단위 g당 함유된 CFF 양이 감소할 것으로 가정하면 struvite에 함유된 CFF는 32.10 μg/g으로 추정할 수 있다. 동일한 방법으로 DCF는 오존주입농도 4 mg/L에서 33.63%가 제거되어 struvite에 함유된 DCF의 양은 8.54 μg/g이며, IBU의 경우 DCF와 유사하게 오존주입농도 3 mg/L에서 28.68%가 제거되어 오존산화 이후 소변에서 생성된 struvite에 함유된 IBU의 양은 6.38 μg/g으로 추정된다.

이상으로부터 본 연구의 소변유래 struvite는 소변 중 의약품물질을 오존산화 처리하여 생성되었기 때문에 struvite에 함유된 잔류 의약품물질의 양은 더욱 줄어들어 물에 의한 용출의 위험은 없을 것으로 판단된다.

4. 결론

하수로부터 질소와 인 회수의 한 방안으로서 하수의 발생원에서 분리된 소변을 이용하여 struvite를 생성하였고, 그에 따른 질소와 인의 회수 및 struvite 중 의약품물질 함량에 대한 실험결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 소변 중 질소와 인은 대부분 암모니아성 질소(NH₃-N)와 인산염 인(PO₄-P)으로 각각 3,784 mg/L와 601 mg/L이며, 이들 중 struvite (2.65 g/L-urine) 생성에 의하여 NH₃-N 2.3%, PO₄-P 92.7%가 회수되었다. 그러나 인산염 인에 비하여 암모니아성 질소의 농도가 너무 높아 암모니아성 질소 회수를 위한 후속공정이 필요한 것을 알 수 있다.

2) 소변에 존재하는 의약품물질의 양은 각각 CFF 3,329 μg/L, DCF 666 μg/L, IBU 408 μg/L이며, 소변으로부터 생성된 struvite에 함유된 의약품물질의 양은 CFF 57.21 μg/g, DCF 12.87 μg/g, IBU 8.94 μg/g이다. 이 중 함수량을 고려하여 struvite의 표면에 CFF 0.367 μg/g, DCF 0.074 μg/g, IBU 0.045 μg/g이 존재하는 것으로 나타났다.

3) Struvite 중 의약품물질의 함량을 줄이기 위하여 소변 중 의약품물질을 오존산화 전 처리한 결과 오존주입농도 1 mg/L에서 CFF는 43.89%가 제거되었고, DCF는 오존주입농도 4 mg/L에서 33.63%, IBU의 경우 오존주입농도 3 mg/L에서

28.68% 등 가장 높은 제거효율을 보여 소변 중의 의약품물질 제거에 적정 오존주입농도가 있음을 알 수 있다.

4) 소변의 오존산화 전 처리에 의하여 struvite에 함유되는 잔류 의약품물질의 농도를 낮출 수 있으며 struvite 단위 g당 함유된 의약품물질은 CFF 32.10 μg, DCF 8.54 μg, IBU 6.38 μg으로 이들이 물에 의해 용출되는 우려가 없어 소변 유래 struvite를 비료로 사용함에 있어 안전성에 문제가 없는 것으로 검토되었다.

Acknowledgement

이 논문은 2017~2018년도 창원대학교 자율연구과제 연구비 지원으로 수행된 연구결과임.

KSEE

References

1. van der Hoek, J. P., de Fooij, H. and Struker, A., "Waste-water as a resource: Strategies to recover resources from Amsterdam's wastewater," *Resour. Conservat. and Recycl.*, **113**, 53~64(2016).
2. Puyol, D., Batstone, D. J., Hülsen, T., Astals, S., Peces, M. and Krömer, J. O., "Resource recovery from wastewater by biological technologies: opportunities, challenges, and prospects," *Frontiers in Microbiol.*, **7**, 2106(2017).
3. Sengupta, S., Nawaz, T. and Beaudry, J., "Nitrogen and phosphorus recovery from wastewater," *Curr. Pollut. Reports*, **1**(3), 155~166(2015).
4. Xu, S., Luo, L., He, H., Liu, H. and Cui, L., "Nitrogen and Phosphate Recovery from Source-Separated Urine by Dosing with Magnesite and Zeolite," *Polish. J. Environ. Studies*, **24**(5), (2015).
5. Landry, K. A. and Boyer, T. H., "Life cycle assessment and costing of urine source separation: Focus on nonsteroidal anti-inflammatory drug removal," *Water Res.*, **105**, 487~495(2016).
6. Rauch, W., Brockmann, D., Peters, I., Larsen, T. A. and Gujer, W., "Combining urine separation with waste design: an analysis using a stochastic model for urine production," *Water Res.*, **37**(3), 681~689(2003).
7. Kujawa-Roeleveld, K. and Zeeman, G., "Anaerobic treatment in decentralised and source-separation-based sanitation concepts," *Rev. Environ. Sci. and Bio/Technol.*, **5**(1), 115~139 (2006).
8. Simha, P. and Ganesapillai, M., "Ecological Sanitation and nutrient recovery from human urine: How far have we come? A review," *Sustainable Environ. Res.*, **27**(3), 107~116(2017).
9. Etter, B., Tilley, E., Khadka, R. and Udert, K. M., "Low-cost struvite production using source-separated urine in Nepal," *Water Res.*, **45**(2), 852~862(2011).
10. Zhigang, L. I. U., Qingliang, Z. H. A. O., Kun, W. A. N. G., Duujong, L. E. E., Wei, Q. I. U. and Jianfang, W. A. N. G., "Urea hydrolysis and recovery of nitrogen and phos-

- phorous as MAP from stale human urine," *J. Environ. Sci.*, **20**(8), 1018~1024(2008).
11. Antonini, S., Paris, S., Eichert, T. and Clemens, J., "Nitrogen and phosphorus recovery from human urine by struvite precipitation and air stripping in Vietnam," *CLEAN - Soil, Air, Water*, **39**(12), 1099~1104(2011).
 12. Liu, B., Giannis, A., Zhang, J., Chang, V. W. C. and Wang, J. Y., "Air stripping process for ammonia recovery from source separated urine: modeling and optimization," *J. Chem. Technol. & Biotechnol.*, **90**(12), 2208~2217(2015).
 13. Lee, S. H., Jung, H. W., Jung, J. Y., Min, H. J., Kim, B. R., Park, C. G., Oh, J. E., Onoda, Y. and Satou, N., "Characteristics of Occurrence of Pharmaceuticals in the Nakdong River," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **35**(1), (2013).
 14. Lee, G. A., The distribution of residual pharmaceuticals in water basin of Ulsan: Focused on Taehwa River and Hoiya River. Kyungbook National University(2011).
 15. Jjemba, P. K., "Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment," *Ecotoxicol. and Environ. Saf.*, **63**(1), 113~130(2006).
 16. Ronteltap, M., Phosphorus recovery from source-separated urine through the precipitation of struvite (Doctoral dissertation, ETH Zurich), (2009).
 17. Escher, B. I., Pronk, W., Suter, M. J. F. and Maurer, M., "Monitoring the removal efficiency of pharmaceuticals and hormones in different treatment processes of source-separated urine with bioassays," *Environ. Sci. & Technol.*, **40**(16), 5095~5101(2006).
 18. Guo, Y., Qi, P. S. and Liu, Y. Z., "A Review on Advanced Treatment of Pharmaceutical Wastewater," *In IOP Conference Series: Earth and Environ. Sci.*, IOP Publishing, **63**(1), 012025(2017).
 19. Li, X. and Li, G., A review: pharmaceutical wastewater treatment technology and research in China. In Asia-Pacific energy equipment engineering research conference (AP3ER 2015) pp. 345~348(2015).
 20. Ensano, B. M. B., Borea, L., Naddeo, V., Belgiorio, V., de Luna, M. D. G. and Ballesteros, F. C., "Removal of pharmaceuticals from wastewater by intermittent electrocoagulation," *Water*, **9**(2), 85(2017).
 21. Wang, J. and Wang, S., "Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: a review," *J. Environ. Manage.*, **182**, 620~640(2016).
 22. Johansen, S. O., Cost-effective and sustainable industrial wastewater purification system with ozone oxidation and flotation technique. Eco-Innovation, European Commission, ECO/11/304497(2014).
 23. Jang, H. H., Seo, G. T. and Jeong, D. W., "Investigation of Oxidation Methods for Waste Soy Sauce Treatment," *Int. J. Environ. Res. and Public Health*, **14**(10), 1190(2017).
 24. Seo, Y. M., Lee, C. S. and Seo, G. T., "MAP Struvite Precipitation for Phosphorus Recovery from Source Separated Urine in Domestic Wastewater System," *J. Korean Soc. Water Sci. and Technol.*, **22**(6), 143~153(2014).
 25. Seo, Y. M., Nitrogen and phosphorus recovery from source separated urine by a hybrid MAP struvite-zeolite adsorption (Master dissertation, Changwon National University, Republic of Korea), (2015).
 26. Jang, H. H., Seo, Y. M., Jeon, J. H. and Seo, G. T., "Analysis of the Residual Trace Pharmaceutical Substances in the MAP struvite Produced from Human Urine," *J. Korean Soc. Water Sci. and Technol.*, **23**(6), 53~63(2015).
 27. Jang, H. H., Nitrogen and phosphorus recovery from source separated human urine by MAP-Air stripping process (Master dissertation, Changwon National University, Republic of Korea)(2017).
 28. Jang, H. H., Jeong, D. W. and Seo, G. T., "Feasibility Study on Color and COD Removal from Waste Soy Sauce by Ozone-based Oxidation," *J. Korean Soc. Water Sci. and Technol.*, **24**(6), 149~159(2016).
 29. Jung, Y., Hong, E., Kwon, M. and Kang, J. W., "A kinetic study of ozone decay and bromine formation in saltwater ozonation: Effect of O₃ dose, salinity, pH, and temperature," *Chem. Eng. J.*, **312**, 30~38(2017).
 30. Hey, G., Vega, S. R., Fick, J., Tysklind, M., Ledin, A., la Cour Jansen, J. and Andersen, H. R., "Removal of pharmaceuticals in WWTP effluents by ozone and hydrogen peroxide," *Water SA*, **40**(1), 165~174(2014).
 31. Broséus, R., Vincent, S., Aboulfadl, K., Daneshvar, A., Sauvé, S., Barbeau, B. and Prévost, M., "Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment," *Water Res.*, **43**(18), 4707~4717(2009).
 32. Tjahjanto, R. T. and Wardhani, S., "Ozone determination: A comparison of quantitative analysis methods," *The J. Pure and Appl. Chem. Res.*, **1**(1), 18~25(2012).
 33. Udert, K. M., Larsen, T. A., Biebow, M. and Gujer, W., "Urea hydrolysis and precipitation dynamics in a urine-collecting system," *Water Res.*, **37**(11), 2571~2582(2003).
 34. Kunz, A. and Mukhtar, S., "Hydrophobic Membrane Technology for Ammonia Extraction From Wastewaters," *Engenharia Agricola*, **36**(2), 377~386(2016).
 35. Ganesapillai, M., Simha, P., Gupta, K. and Jayan, M., "Nutrient Recovery and Recycling from Human Urine: A Circular Perspective on Sanitation and Food Security," *Procedia Eng.*, **148**, 346~353(2016).
 36. de Boer, M. A., Hammerton, M. and Slootweg, J. C., "Uptake of pharmaceuticals by sorbent-amended struvite fertilisers recovered from human urine and their bioaccumulation in tomato fruit," *Water Res.*, **133**, 19~26(2018).
 37. Carter, L. J., Harris, E., Williams, M., Ryan, J. J., Kookana, R. S. and Boxall, A. B., "Fate and uptake of pharmaceuticals in soil-plant systems," *J. Agric. and Food Chem.*, **62**(4), 816~825(2014).
 38. Rajagopaul, R., Mbongwa, N. W. and Nadan, C., Guidelines for the Selection and Effective use of Ozone in Water Treatment. Water Research Commission(2008).
 39. Munter, R., "Advanced oxidation processes - current status and prospects," *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, **50**(2), 59~80(2001).

40. Indermuhle, C., de Vidales, M. J. M., Sáez, C., Robles, J., Cañizares, P., García-Reyes, J. F., Molina-Díaz, A., Comninellis, C. and Rodrigo, M. A., "Degradation of caffeine by conductive diamond electrochemical oxidation," *Chemosphere*, **93**(9), 1720~1725(2013).
41. Gulyas, H., Gajurel, D. R., Kucharek, K., Skwiot, R., Winker, M., Furmanska, M. and Otterpohl, R., "Elimination of human pharmaceuticals by yellow water ozonation. In Conferência Internacional de Saneamento Sustentável," *Food and Water Security for Latin America*, **1**, 186~187(2007).
42. Sein, M. M., Zedda, M., Tuerk, J., Schmidt, T. C., Golloch, A. and von Sonntag, C., "Oxidation of diclofenac with ozone in aqueous solution," *Environ. Sci. & Technol.*, **42**(17), 6656~6662(2008).
43. Caviglioli, G., Valeria, P., Brunella, P., Sergio, C., Attilia, A. and Gaetano, B., "Identification of degradation products of ibuprofen arising from oxidative and thermal treatments," *J. Pharmaceutical and Biomedical Anal.*, **30**(3), 499~509 (2002).
44. Ryu, H.-D. and Lee, S.-I., "Struvite recovery from swine wastewater and its assesment as a fertilizer," *Environ. Eng. Res.*, **21**(1), 29~35(2016).