Research Paper

Occurrence and Behavior of Residual Pharmaceuticals in the Nakdong River Basin

Chang-Dong Seo^{1b} · Hoon-Sik Yoom^{1b} · Mi-Jeong Song^{1b} · Kyung-A Kim^{1b} · Si-Young Kim^{1b} · Heejong Son^{†1b}

Water Quality Institute, Busan Water Authority

(Received February 7, 2020; Revised March 4, 2020; Accepted March 5, 2020)

Objectives : This study was conducted to evaluate the detection characteristics of Nakdong River basin (wastewater treatment plant (WWTP) effluents, tributaries and main streams) by selecting 18 kinds of pharmaceuticals which were detected frequently. It was intended to be used as basic data for advanced treatment of WWTP and securing safe water source.

Methods : The selected 18 pharmaceuticals investigated in this study were acetaminophen, atenolol, carbamazepine, caffeine, diclofenac, iopromide, lincomycin, metoprolol, primidone, propranolol, sulfachloropyridazine, sulfamethazine, sulfamethoxazole, tetracycline, trimethoprim, chlorotetracycline, oxytetracycline and sulfathiazole. The residual pharmaceuticals was analyzed LC-MS/MS equipped with on-line solid phase extraction (SPE) system and the limit of quantifications (LOQ) of 18 residual pharmaceuticals were 1~5 ng/L. Sampling points were 27 from the upstream to the downstream, including mainstream, tributary, and WWTP effluents. Sampling was conducted four times in Feb., Jun., Aug. and Nov. 2018.

Results and Discussion : The most frequently detected residual pharmaceutical in all WWTP effluents, tributaries and mainstream sites was caffeine, followed by carbamazepine, lincomycin, sulfamethoxazole and iopromide. In addition, iopromide was detected as the highest mean concentration of 44.9~985.4 ng/L followed by caffeine (63.2~337.1 ng/L) and carbamazepine (13.8~145.0 ng/L), sulfamethoxazole (12.3~114.8 ng/L) and diclofenac (3.1~144.1 ng/L). In particular, the proportion ratio of caffeine gradually decreased as going to the downstream, whereas iopromide gradually increased. However, the concentrations of caffeine in the sampling sites of the downstream were higher than those of the upstream sites. The total concentrations of detected residual pharmaceuticals gradually increased from the upstream to the middle stream, showed the highest detected concentration at the Goryeong area in the middle stream of the Nakdong River, and then gradually decreased due to the dilution effect. Residual pharmaceuticals in the Nakdong River basin, which could not be completely removed from the WWTPs, entered into the water system and contaminated source water of the downstream. This process is a typical contaminant pattern of the source water by the emerging micropollutants.

Conclusions : The most frequently detected residual pharmaceutical in all WWTP effluents, tributaries and mainstream sites was caffeine, followed by carbamazepine, lincomycin, sulfamethoxazole and iopromide. In addition, iopromide was detected as 44.9~985.4 ng/L, showing the highest mean concentration at the sampling points, and caffeine (63.2~337.1 ng/L) and carbamazepine (13.8~145.0 ng/L), sulfamethoxazole (12.3~114.8 ng/L) and diclofenac (3.1~144.1 ng/L) in order. The total concentrations of detected residual pharmaceuticals gradually increased from the upstream to the middle stream, showed the highest concentration at the Goryeong area in the middle stream of the Nakdong River basin, and then gradually decreased due to the dilution effect.

Key Words : Nakdong River Basin, Residual Pharmaceuticals, Wastewater Treatment Plant Effluents, Occurrence, Fate

[†] Corresponding author E-mail: menuturk@hanmail.net Tel: 051-669-4797 Fax: 051-669-4669

연구논문

낙동강 수계에서 잔류 의약품질류 검출 및 거동

서창동¹ · 염훈식² · 송미정³ · 김경아⁴ · 김시영⁵ · 손희종^{1*}

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소

목적: 본 연구는 국내·외에서 검출빈도가 높은 의약품질 18종을 선정하여 낙동강 상류부터 하류까지 하수처리장 방류수들, 지류들 및 본류들에서의 잔류 의약품질류의 검출농도와 검출패턴을 평가하여 향후 하수처리장 방류수의 고도 처리와 안전한 상수원 확보를 위한 기초자료로 활용하고자 하였다.

방법: 본 연구에서 조사한 18종의 의약품질은 acetaminophen, atenolol, carbamazepine, caffeine, diclofenac, iopromide, lincomycin, metoprolol, primidone, propranolol, sulfachloropyridazine, sulfamethazine, sulfamethoxazole, tetracycline, trimethoprim, chlorotetracycline, oxytetracycline 및 sulfathiazole이다. 잔류 의약품질류 분석에는 on-line SPE가 장착된 LC-MS/MS를 사용하였으며, 정량한계(limit of quantification, LOQ)는 1~5 ng/L였다. 채수지점은 상류부터 하류까지 본류 10개 지점과 본류에 영향을 미칠 수 있는 지류 6개 지점 및 하수처리장(처리용량 50,000 톤/일 이상) 방류수 11개 지점을 2018년 2월, 6월, 8월, 11월에 걸쳐 총 4회 채수하여 분석하였다.

결과 및 토의: 하수처리장 방류수들, 지류들과 본류지점들을 통틀어 검출빈도가 가장 높은 의약품질은 모든 지점들에서 검출된 caffeine이었으며, 다음으로 carbamazepine, lincomycin, sulfamethoxazole, iopromide 순으로 나타났다. 또한, 이들 지점들에서의 평균 검출농도의 경우는 iopromide가 44.9~985.4 ng/L로 검출되어 가장 높은 평균 검출농도를 나타내었으며, 다음으로 caffeine (63.2~337.1 ng/L), carbamazepine (13.8~145.0 ng/L), sulfamethoxazole (12.3~114.8 ng/L), diclofenac (3.1~144.1 ng/L)로 나타났다. 특히, caffeine은 하류로 내려올수록 구성비율이 점진적으로 감소한 반면 iopromide의 경우는 구성비가 점진적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 하류지점들에서 검출된 caffeine 농도는 상류지점들에 비해 더욱 높게 나타났다. 잔류 의약품질류의 총 검출농도는 상류에서 중류로 내려갈수록 증가하여 고령지점에서 최고의 검출농도를 나타낸 이후 하류로 내려오면서 희석효과에 의해 점진적인 감소되었다. 낙동강에서의 잔류 의약품질류의 오염 특성은 하수처리장에서 완전히 제거되지 못한 잔류 의약품질류들이 방류수를 통하여 수계로 유입되어 하류의 상수원을 오염시키는 신종 미량오염물질들의 전형적인 오염 패턴을 나타내었다.

결론: 하수처리장 방류수들, 지류들과 본류지점들을 통틀어 검출빈도가 가장 높은 의약품질은 모든 지점들에서 검출된 caffeine이었으며, 다음으로 carbamazepine, lincomycin, sulfamethoxazole, iopromide 순으로 나타났다. 또한, 평균 검출농도는 iopromide가 44.9~985.4 ng/L로 가장 높게 검출되었으며, 다음으로 caffeine (63.2~337.1 ng/L), carbamazepine (13.8~145.0 ng/L), sulfamethoxazole (12.3~114.8 ng/L), diclofenac (3.1~144.1 ng/L) 순이었다. 잔류 의약품질류의 총 검출농도는 상류에서 중류로 내려갈수록 증가하여 고령지점에서 가장 높은 검출농도를 나타내었으나 하류로 내려오면서 희석효과에 의해 점진적으로 감소하는 경향을 나타내었다.

주제어: 낙동강 수계, 잔류 의약품질, 하수처리장 방류수, 검출, 거동

1. 서론

최근에는 환경 중에 잔류하는 의약품질들로 인한 환경 오염과 환경 독성에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 의약품질은 사람이나 동·식물의 질병을 진단, 치료 및 예방의 목적으로 사용되는 것으로 건강에 대한 관심이 높아지면서 그 사용량이 급격하게 증가하고 있다.¹⁾ 환경 중에 잔류하는 의약품질들은 의약품질 생산 및 저장 과정에서의 유출 또는

가정과 병원을 비롯하여 도시 하수와 축산 폐수 등을 통하여 강이나 호소로 유입되어 수중에 잔류한다.^{1,2)} 이들 의약품질들은 생체 내에 투여되면 약리적 기능을 수행한 후 생체 내에서 완전히 대사되지 않고 생체 외로 배출되고 수 생태계 내에서 ng/L 수준의 저농도로 잔존하며 높은 수준의 위해를 유발하지 않으면서 지속적인 독성을 나타낸다.³⁻⁶⁾

최근에는 분석기술의 발달로 환경 중에서 검출되는 잔류 의약품질들의 종류와 검출빈도가 증가하고 있기 때문에 전

세계적으로 수 환경 중에서의 잔류 의약품질 검출과 거동 및 수처리 공정에서의 제거 특성에 대한 많은 연구결과들이 보고되고 있다.^{7,8)} 이전의 여러 연구결과들에서 해수⁹⁾, 지표수^{7,8)} 및 지하수¹⁰⁾에서도 잔류 의약품질들이 검출되며, 심지어 음용수¹¹⁾에서도 검출되는 것으로 보고되고 있다. 일부 연구에서는 수생태계에 미치는 잔류 의약품질들의 영향을 미미하게 평가한 결과¹²⁾도 있으나 여러 세대에 걸친 장기적 노출의 경우는 심각한 영향을 초래할 수도 있다.¹³⁾

국내를 비롯해 전 세계적으로 생산·처방되는 의약품질들의 종류와 사용량은 점진적으로 증가하고 있는 실정이며^{7,8,14)}, 현재의 의약품질 관리 시스템과 다양한 수 환경 중에서 잔류 의약품질들이 검출된다는 문제점에 대한 현재 수준의 경각심으로는 잔류 의약품질 문제를 해결하기에 매우 부정적인 평가가 일반적이다.

국외에서는 이전부터 수중에 잔류하는 의약품질들에 대한 모니터링을 실시하여 수 환경에서의 잔류 의약품질들의 주 오염원인 하수처리장 방류수에 대한 문제점을 인식하고 있었으며¹⁵⁻¹⁷⁾, 이에 대한 해결책으로 하수처리장 방류수의 고도처리를 위해 분말활성탄¹⁸⁻²⁰⁾ 또는 입상활성탄 흡착공정²¹⁾ 및 오존^{18,22)}이나 자외선/과산화수소 산화공정²³⁾과 같은 고도화된 하수처리 공정을 도입하기 위해 많은 연구를 진행하고 있다. 그러나 국내의 경우는 하수처리장 방류수와 상수원으로 이용되는 강물이나 호소수에 잔류하는 의약품질들의 모니터링에 대한 연구들이 일부 진행되었으며²⁴⁻²⁶⁾, 최근에는 수처리 공정에서의 잔류 의약품질들의 제거에 관한 연구가 진행되고 있다.²⁷⁻²⁹⁾

본 연구에서는 강의 중·상류지역에 위치한 대규모 하수처리장들의 방류수에 함유된 미량오염물질들의 영향^{30,31)}으로 인하여 많은 문제점들을 안고 있는 낙동강 수계에 대해 국외에서 검출빈도가 높은 18종의 잔류 의약품질들에 대해 모니터링하였다.¹⁾ 낙동강 상류부터 하류까지 본류 10개 지점, 하수처리장 11개 지점 및 하수처리장 방류수가 방류되는 지류 6개 지점에 대해 18종의 잔류 의약품질들의 검출 농도와 특성을 평가하여 향후 하수처리장 방류수의 고도 처리와 안전한 상수원 확보를 위한 기초자료로 활용하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 표준물질 및 시약

본 연구에 사용된 18종의 의약품질 중 acetaminophen, atenolol, carbamazepine, caffeine, diclofenac, iopromide, lincomycin, metoprolol, primidone, propranolol, sulfachloropyridazine, sulfamethazine, sulfamethoxazole, tetracycline, trimethoprim과 같은 15종은 Sigma-Aldrich사(USA)에서 표준물질을 구입하여 사용하였으며, chlorotetracycline, oxytetracycline, sulfathiazole은 Fluka사(USA)에서 표준물질을 구입하였다. 내부 표준물질로

사용된 acetaminophen-d₄, caffeine-¹³C₃, carbamazepine-d₁₀, propranolol-d₇ 등 4종은 Cerilliant사(USA)에서, atenolol-d₇은 Fluka사(USA)에서, iopromide-d₃, lincomycin-d₃, sulfamethazine-d₄, sulfamethoxazole-d₄, trimethoprim-d₃ 등 5종은 Santa Cruz Biotechnology사(USA)에서, diclofenac-d₄는 Cambridge Isotope Laboratories사(USA)에서 구매하여 실험에 사용하였다.

초순수는 Millipore사(USA)의 초순수 제조장치(Milli-Q Integral 5)에서 생산된 초순수를 사용하였으며, 아세트니트릴 등의 유기용매류는 HPLC 등급(Merck, Germany)을 사용하였고, formic acid는 Sigma-Aldrich사(USA)의 특급시약을 사용하였다.

검량선은 초순수에 각각의 표준물질 18종을 용해시켜 1~1000 ng/L 농도범위에서 10 point로 작성하였으며, 모든 시료수에 대한 잔류 의약품질류 18종의 정량한계(limit of quantification)는 1~5 ng/L였다.

Table 1에는 본 연구에 사용된 의약품질 18종에 대한 물리화학적인 특성을 요약하여 나타내었다.

2.2. 시료채수

채수지점은 낙동강 상류에서 하류까지 본류 10개 지점, 본류에 영향을 미치는 지류 6개 지점 및 낙동강 본류 및 지류로 방류되는 처리용량 50,000 톤/일 이상의 하수처리장 11개 지점을 선정하였으며, Fig. 1에 낙동강 수계의 채수지점을 나타내었다. Fig. 1에 나타내었듯이 본류 10개 지점을 ■, 지류 6개 지점을 ●, 하수처리장 방류수 11개 지점을 ★로 나타내었다. 11개 지점의 하수처리장의 유입원, 처리용량 및 처리공정을 Table 2에 나타내었다.

시료수의 채수는 각 계절의 특성이 잘 나타나는 2018년 2월, 6월, 8월, 11월에 걸쳐 총 4회 채수하였으며, 채수한 시료수는 PTFE 재질의 0.45 µm 여지(Millipore, USA)로 여과하여 분석에 사용하였다.

2.3. 잔류 의약품질 분석

잔류 의약품질류 분석에는 on-line SPE가 구비된 LC-MS/MS를 사용하였다. 시료 분석시 auto-sampler에서 시료 4400 µL를 취하여 SPE 카트리지(Agilent, PLRP-S, USA)에 농축시킨 후 LC의 이동상으로 SPE 카트리지에 흡착(농축)된 잔류 의약품질류를 LC 분석컬럼으로 용출시켰다. LC 컬럼은 Agilent사의 Eclipse C18 (100 × 2.1 mm, 3.5 µm)을 사용하였다. 잔류 의약품질류의 용출이 끝난 SPE 카트리는 ACN으로 세척한 후, 초순수로 재활성화(reconditioning)시켰다. 물질의 분리를 위한 이동상은 초순수(solvent A)와 ACN 80%+MeOH 20% (solvent B)이며, solvent A와 B에 0.1% formic acid를 첨가하였으며, 대상물질의 효율적인 분리를 위해 분석시간에 따른 두 용매의 비율을 달리하였다. LC 및 MS/MS의 분석조건을 Table 3에 나타내었다.

Table 1. Physicochemical properties of 18 pharmaceutical compounds.

Compounds	Abbreviation	CAS No.	M.W.	Formula	pKa*	Usage
Tetracycline	TC	60-54-8	444.4	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈	3.3	Antibiotics/ Antimicrobials
Oxytetracycline	OTC	6153-64-6	460.4	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₉	3.27	
Chlortetracycline	CTC	57-62-5	478.9	C ₂₂ H ₂₃ ClN ₂ O ₈	-	
Sulfamethazine	SMT	57-68-1	278.3	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	7.59	Antibiotics
Sulfamethoxazole	SMX	723-46-6	253.3	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	5.7	
Sulfathiazole	STZ	72-14-0	255.3	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂ S ₂	7.2	
Sulfachloropyridazine	SCP	80-32-0	284.7	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₄ O ₃ S	-	
Trimethoprim	TMP	738-70-5	290.3	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃	7.12	
Lincomycin	LCM	154-21-2	406.5	C ₁₈ H ₃₄ N ₂ O ₆ S	7.6	Non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID) and analgesic
Acetaminophen	AAP	103-90-2	151.2	C ₈ H ₉ NO ₂	9.38	
Dichlofenac	DCF	15307-79-6	318.1	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	4.15	
Caffeine	CFN	58-08-2	194.2	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	14.0	Psycho-stimulant
Metoprolol	MPL	51384-51-1	267.4	C ₁₅ H ₂₅ NO ₃	-	Beta-blocker
Atenolol	ATL	29122-68-7	266.3	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₃	9.6	
Propranolol	PPL	525-66-6	259.3	C ₁₆ H ₂₁ NO ₂	9.42	
Iopromide	IPM	73334-07-3	791.1	C ₁₈ H ₂₄ I ₃ N ₃ O ₈	-	Contrast media
Primidone	PRM	125-33-7	218.3	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₂	-	Antiepileptic
Carbamazepine	CBZ	298-46-4	236.3	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	13.9	

* <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>

잔류 의약품질류에 대한 MS 조건의 최적화는 개별 표준 물질(1 mg/L) 10 µL를 MS에 직접 주입하여 가장 감도가 낮은 물질의 최적 MS 조건을 잔류 의약품질류의 최적으로 검출되는 조건으로 선정하였으며, 상세한 분석조건을 Table 4에 나타내었다.

2.4. 통계 분석

수집된 자료를 SPSS 통계프로그램(ver. 20.0 for window)을 이용하여 요인분석을 실시하였다. 요인추출 방법은 주성분 분석을 이용하였으며 요인회전 방법은 직각회전 방식인 Varimax 방식을 적용하였다.

Fig. 1. Description of the sampling sites in Nakdong River basin.

Table 2. Description of the 11 surveyed sewage treatment plants (www.konetic.or.kr).

	WWTPs	Process	Capacity (ton/day)	Sources	Discharge area
1	Andong (AD)	AS ^{a)}	108,000	domestic sewage, feces and urine, livestock wastewater	main stream
2	Gimcheon (GC)	AS ^{a)}	80,000	domestic sewage, industrial wastewater	tributary
3	Wonpyeong (WP)	AS ^{a)} +DNR ^{b)}	60,000	-	tributary
4	Gumi4 (GM4)	A ₂ O	50,000	domestic sewage, rainwater, industrial wastewater	main stream
5	Gumi (GM)	DNR	330,000	domestic sewage, industrial wastewater, rainwater, sanitized feces and urine	main stream
6	Sincheon (SC)	A ₂ O	680,000	domestic sewage, rainwater, food waste disposal facility effluent	tributary
7	Dalseocheon (DSC)	A ₂ O	400,000	domestic sewage, industrial wastewater, sanitized feces and urine, landfill leachate	tributary
8	Bukbu (BB)	A ₂ O	170,000	domestic sewage, rainwater	tributary
9	Seobu (SB)	A ₂ O	520,000	domestic sewage, rainwater, sanitized feces and urine	tributary
10	Jinju (JJ)	CNR ^{c)}	150,000	-	tributary
11	Milyang (MY)	BSTS-II ^{d)}	30,000	domestic sewage, feces and urine, livestock wastewater	tributary

^{a)} AS : Activated sludge process

^{b)} DNR : Daewoo nutrient removal process (modified A₂O process)

^{c)} CNR : Cilium nutrient removal process (modified A₂O process)

^{d)} BSTS-II : Biomecca sewage & wastewater treatment system

Table 3. Detailed LC method and optimized MS/MS parameter.

LC (Agilent 1290 infinity)			
Solvent A	Water with 0.1% formic acid		
Solvent B	20% MeOH in ACN with 0.1% formic acid		
Flow rate	0.5 mL/min		
Gradient	Time	Composition	
		A (%)	B (%)
	0.0 min	90	10
	6.0 min	90	10
	12.0 min	85	15
	16.0 min	60	40
	17.5 min	0	100
	20.0 min	0	100
	20.1 min	90	10
	21.5 min	90	10
Injection volume	4400 µL		
Draw and eject speed	1000 µL/min		
MS/MS (Agilent G6490A)			
	Value (+)		
Gas temp.	220°C		
Gas flow	14 L/min		
Nebulizer	20 psi		
Sheath gas temp.	300°C		
Sheath gas flow	11 L		
Capillary	3,500 V		
Nozzle	1,000 V		

3. 결과 및 고찰

3.1. 본류에서의 잔류 의약품질류 검출 특성

2018년 2월, 6월, 8월 및 11월에 낙동강 본류에서 잔류 의약품질 18종의 검출농도를 조사한 것을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에 나타내었듯이 낙동강 본류 중에서 상류(S2(안동), S4(상주), S5(낙동))에서의 잔류 의약품질류 18종의 평균 총 검출농도는 S2(안동) 34.4 ng/L, S4(상주) 79.6 ng/L 및 S5(낙동) 66.1 ng/L로 나타났다. 그러나 인구밀집 지역인 구미 지점(S7) 이후인 왜관 지점(S8)부터 잔류 의약품질 18종의 평균 총 검출농도는 105.4 ng/L로 증가하였고, S11 지점(고령)에서는 평균 248.2 ng/L의 농도로 검출되어 본류 지점들 중 검출농도가 가장 높았다. S11 지점(고령)은 상류의 금호강(S9)과 진천천(S10)의 영향으로 검출농도가 증가한 것으로 평가되었으며, 금호강(S9)과 진천천(S10)의 경우는 신천 하수처리장(WWTP 6), 달서천 하수처리장(WWTP 7), 북부 하수처리장(WWTP 8) 및 서부 하수처리장(WWTP 9)의 방류수가 방류되는 지류들이다. 대암 지점(S12)의 경우는 평균 217.9 ng/L의 검출농도를 나타내었다.

낙동강 하류에서의 검출농도의 경우는 남지(S14), 삼랑진(S15) 및 매리(S16) 지점에서 각각 평균 225.3 ng/L, 182.1 ng/L 및 189.2 ng/L로 나타나 중류 지점들에 비해 하류 지점들에서의 평균 검출농도는 다소 감소하였으나 상류 지점들에 비해서는 월등히 높은 검출농도를 나타내었다.

2018년 2월, 6월, 8월 및 11월에 낙동강 본류 지점들에서 검출된 잔류 의약품질류 12종의 구성비 조사결과를 Fig. 3

Fig. 2. Variation of total pharmaceuticals concentration in main stream of the Nakdong River basin.

Fig. 3. Detected concentrations (numerical, ng/L) and proportion rates of pharmaceuticals in main stream of the Nakdong River basin.

에 나타내었다. Fig. 3(a)~(d)에서 볼 수 있듯이 본류에서 잔류 의약품질류의 주요 검출종은 caffeine과 iopromide로 나타났다. Caffeine의 경우는 안동(S2)~왜관(S8)의 구간에서는 34.3~93.3%의 구성비를 나타내었으나, 하류지역인 고령(S11)~매리(S16)의 구간에서는 22.7~69.4%의 구성비를 나타내어 상류지역에 비해 구성비가 감소하였다. 반면 iopromide의 경우는 안동(S2)~왜관(S8)의 구간에서는 0~12.9%의 구성비를 나타낸 반면, 하류지역인 고령(S11)~매리(S16)의 구간에서는 23.9~48.6%의 구성비를 나타내어 상류지점들에서는 caffeine이 가장 높은 비율로 우점하였으나 하류지역으로 내려올수록 caffeine의 구성비가 감소하면서 iopromide의 구성비가 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 caffeine의 검출농도는 상류지역에 비해 하류지역에서 더욱 증가한 것으로 나타났다. 이러한 경향은 주요 검출종은 아니지만 상류와 하류지점들에서 검출되는 lincomycin, carbamazepine, acetaminophen 등에서도 유사하게 나타났으며, 각각의 검출농도 범위는 lincomycin의 경우 상류지점들에서는 불검출~17.6 ng/L, 하류지점들에서는 2.0~22.8 ng/L, carbamazepine의 경우는 상류지점들에서는 불검출~13.3 ng/L, 하류지점들에서는 7.8~40.0 ng/L 및 acetaminophen은 상류

지점들 불검출~9.1 ng/L, 하류지점들 불검출~18.8 ng/L였다.

3.2. 지류 및 하수처리장 방류수에서의 검출 특성

하수처리장 최종 방류수들(11개 지점)과 이들 방류수들의 영향을 직·간접적으로 받는 지류들(6개 지점)들에서 잔류 의약품질 18종의 검출특성을 평가한 것을 각각 Fig. 4~6에 나타내었다.

하수처리장 최종 방류수들의 검출 특성을 나타낸 Fig. 4(a)를 살펴보면 진주(W10)와 밀양(W11) 하수처리장 방류수를 제외하고는 평균 총 검출농도가 107~2,054 ng/L 범위였으나 진주(W10)와 밀양(W11) 하수처리장 방류수에서의 평균 검출농도는 각각 10,419 ng/L와 6,384 ng/L로 나타나 조사 대상 하수처리장들의 평균 검출농도에 비해 월등히 높은 결과를 나타내었다. 진주와 밀양 하수처리장 방류수에서 고농도로 검출된 원인에 대해서는 본 연구에서 규명하기는 어려우나 일시적으로 고농도의 잔류 의약품질들이 유입되어 나타난 현상으로는 보기는 어렵고, 지속적으로 고농도의 잔류 의약품질들을 하수처리장으로 배출하는 점 오염원 존재에 따른 하수처리장 유입수 중의 잔류 의약품질들의 농도가 월등히 높은 경우 또는 하수처리 공정상에서의 문제로

Fig. 4. Detected concentrations (a) and proportion rates (b) of residual pharmaceuticals in effluents from 11 WWTPs.

Fig. 5. Seasonal detected concentrations (a) and proportion rates (b) of residual pharmaceuticals in effluents from 11 WWTPs.

Fig. 6. Seasonal detected concentrations (a) and proportion rates (b) of residual pharmaceuticals in 6 tributaries.

Table 4. MS/MS parameters for pharmaceuticals analysis.

Compounds	RT (min)	Precursor ion (m/z)	Quantification (m/z)	Confirmation (m/z)
Atenolol	6.28	267.2	190.2 (14 V)	145.2 (24 V)
Atenolol-d ₇	6.28	274.2	144.9 (28 V)	105 (20 V)
Iopromide	6.56	791.9	573 (26 V)	558.9 (30 V)
Acetaminophen	6.68	152.1	110.2 (16 V)	93.1 (24 V)
Acetaminophen-d ₄	6.68	156.1	114 (16 V)	96.9 (24 V)
Lincomycin	7.57	407.3	359.3 (30 V)	126.2 (18 V)
Sulfathiazole	7.75	256.1	156.1 (10 V)	92.1 (30 V)
Caffeine	8.09	195.2	138.1 (20 V)	110.1 (24 V)
Caffeine- ¹³ C ₃	8.09	198.1	140.1 (20 V)	112.1 (24 V)
Trimethoprim	8.79	291.2	230.2 (22 V)	123.1 (44 V)
Trimethoprim-d ₃	8.79	294.2	230 (22 V)	122.9 (26 V)
Sulfamethazine	9.37	279.1	108.2 (26 V)	92.2 (28 V)
Sulfamethazine-d ₄	9.37	283.1	123.9 (22 V)	95.8 (32 V)
Oxytetracycline	9.76	461	443.1 (10 V)	426.1 (20 V)
Tetracycline	10.68	445.1	427.1 (10 V)	410.2 (18 V)
Primidone	11.27	219.2	162.1 (6 V)	91.1 (30 V)
Sulfachloropyridazine	12.24	285.1	156 (12 V)	92 (28 V)
Metoprolol	12.6	268.3	121.2 (22 V)	116.1 (14 V)
Sulfamethoxazole	13.61	254.2	108.2 (26 V)	92.2 (32 V)
Sulfamethoxazole-d ₄	13.61	258.2	112 (24 V)	96 (30 V)
Chlortetracycline	14.51	479.1	462 (16 V)	444 (24 V)
Propranolol	15.62	260.3	183.2 (14 V)	116.2 (16 V)
Propranolol-d ₇	15.62	267.1	189 (16 V)	116.1 (16 V)
Carbamazepine	16.88	237.1	194.1 (16 V)	193.1 (32 V)
Carbamazepine-d ₁₀	16.88	247.2	204.1 (20 V)	201.1 (24 V)
Dichlofenac	17.92	296.2	215.2 (18 V)	214.1 (42 V)

인해 유입된 잔류 의약품질들의 제거율이 낮은 경우 등으로 판단되며, 향후 지속적인 모니터링을 통하여 이에 대한 원인 규명이 필요한 것으로 조사되었다.

11개 하수처리장 방류수에서 검출된 잔류 의약품질들의 평균 구성비율을 Fig. 4(b)에 나타내었다. 전체적으로 유사한 경향은 찾을 수 없었으나 상류지역에 위치한 하수처리장들 방류수의 경우는 여러 잔류 의약품질들이 서로 유사한 비율로 구성되어 있었으며, 하류의 하수처리장 방류수들의 경우는 iopromide를 비롯한 몇몇 의약품질들이 높은 구성비율을 차지하였다.

특히, Fig. 3에서 볼 수 있듯이 본류 전 지점들에서 caffeine의 높은 구성비율을 보면 11개 하수처리장 방류수에서도 caffeine의 높은 구성비율을 예상하였으나 본류 지점들의 검출농도에 영향을 미칠 만큼 하수처리장 방류수들에서 caffeine은 높게 검출되지 않았다. 본 연구에 사용된 나머지 17종의 잔류 의약품질들과는 달리 caffeine의 경우는 다양한 음료에 첨가되어 시판되기 때문에 하수처리장 방류수에 의한 낙동강 수계의 유입 외에 유통시설 등을 통한 지천이나 낙동강으로 유입될 가능성이 높을 것으로 판단되었다. 반면, 중·하류에 위치한 본류 지점들에서 높은 비율로 검출된 iopromide의 경우는 중·하류에 위치한 하수처리장들 방류수들에서의 함유율이 36~69% 정도로 나타나 본류에서의 검출 패턴과 아주 유사하게 나타났다.

하수처리장 최종 방류수들의 계절별 검출 특성을 Fig. 5에 나타내었다. 검출농도를 나타낸 Fig. 5(a)에서 볼 수 있듯이 2월, 6월, 8월 및 11월의 평균 총 검출농도는 각각 3,119 ng/L, 1,856 ng/L, 2,946 ng/L 및 2,092 ng/L였으며, 최대 검출농도는 각각 14,721 ng/L, 9,350 ng/L, 11,787 ng/L 및 8,554 ng/L로 나타나 2월과 8월의 평균 및 최대 검출농도가 다른 계절(6월, 11월)에 비해 비교적 높게 나타났다. 또한, 계절별 검출 항목의 구성 비율을 나타낸 Fig. 5(b)를 보면, 2월과 11월에는 iopromide가 65.1%와 36.1%로 가장 높은 검출비율을 보였으며, 6월과 8월에는 acetaminophen이 각각 23.5%와 32.2%로 높은 비율을 나타내었다. 다음으로는 caffeine이 8.2%~17.1%의 범위로 높게 비율을 나타내었고, 다른 검출 항목들의 구성비율은 계절에 따라 큰 차이를 나타내지는 않았다.

6개 지류에서의 계절별 검출 특성을 Fig. 6에 나타내었다. 4차례의 조사 결과, 평균 검출농도가 갈수기인 2월과 11월에 각각 608.2 ng/L와 510.3 ng/L로 강우가 잦은 6월(252.4 ng/L)과 8월(354.0 ng/L)에 비해 높게 나타났다. 또한, 6개 지류에서의 검출농도를 보면, 인구가 많은 대도시에 위치한 금호하류(S9)와 진천천(S10)에서 610.5 ng/L (351.4~958.9 ng/L)와 1,336.7 ng/L (808.6~1,784.3 ng/L)로 가장 높게 검출되었다. 금호강 상류에 신천, 달서천, 북부 하수처리장이 위치해 있고, 진천천은 서부 하수처리장이 인근에 있어 이

들 하수처리장이 잔류 의약품질들의 주 배출원임을 알 수 있다. 또한, 이들 지류의 유입 이후인 고령(S11)에서 본류 중 가장 높은 검출 농도를 보여, 하수처리장 방류수가 영향을 미치는 지류의 유입이 낙동강 본류에서의 잔류 의약품질들의 검출농도를 증가시키는 것을 확인할 수 있었다.

지류에서 검출된 항목의 구성비율을 나타낸 Fig. 6(b)를 보면, Fig. 5(b)에 나타낸 하수처리장 방류수들의 결과와 유사하게 iopromide가 23.0~53.5%로 가장 높은 검출비율을 보였으며, 다음으로 caffeine (6.8~23.8%), carbamazepine (8.4~21.2%) 및 sulfamethoxazole (6.3~10.9%)의 순으로 검출비율이 높았다. 하수처리장 방류수에서 높은 검출비율을 보였던 acetaminophen은 1.4~6.6%의 검출비율로 지류에서는 전혀 다른 경향을 보였다.

주성분(principle component, PC) 분석을 이용하여 하수처리장 방류수와 낙동강 지류와 본류를 포함한 27지점에 대해 각 지점별로 잔류 의약품질들의 분포패턴을 조사한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 각 지점별 분포패턴의 경우, 3 그룹으로 분류되어지는 것을 볼 수 있다. 상류(S1)부터 중류 왜관지점(S8)까지 8개 지점들이 유사한 검출패턴을 나타내어 하나의 그룹(그룹 1)을 형성하였으며, Fig. 2와 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 잔류 의약품질들의 검출농도뿐만 아니라 구성비율의 경우도 4개의 대형 하수처리장이 위치한 금호강(S9)과 진천천(S10)이 유입되어 영향을 미치는 고령지점(S11)을 포함한 그 하류지점들과 비교하여 많은 차이를 나타내는 것을 알 수 있다. 안동 하수처리장(WWTP 1, W1)과 구미 하수처리장(WWTP 5, W5)를 제외한 대부분의 하수처리장들 방류수와 고령지점(S11)을 포함한 그 하류지점들의 검출패턴이 유사하게 나타나 또 다른 그룹(그룹 2)을 형성하였으며, 이들에서는 iopromide의 검출

Fig. 7. Distribution patterns of residual pharmaceuticals in the Nakdong River basin.

Table 5. Concentration levels of 14 pharmaceuticals (ng/L) in main streams, tributaries and effluents of WWTPs.

	Atenolol			Iopromide			Acetaminophen			Lincomycin			Sulfathiazole			Caffeine			Trimethoprim		
	Main	Trib.	Effl.	Main	Trib.	Effl.	Main	Trib.	Effl.	Main	Trib.	Effl.	Main	Trib.	Effl.	Main	Trib.	Effl.	Main	Trib.	Effl.
Aver. ^{a)}	4.0	38.4	80.1	44.9	280.5	985.4	9.6	23.4	648.3	6.3	16.3	87.7	4.0	7.9	159.5	63.2	63.8	337.1	3.4	11.2	45.0
S.D. ^{b)}	4.9	47.5	46.0	52.7	295.9	1983.0	4.3	20.7	1650.6	5.2	18.6	80.2	1.7	3.6	238.9	28.5	65.5	678.7	2.5	13.0	40.1
Max.	17.0	137.2	209.1	171.0	1085.4	10590.3	18.8	80.1	7122.8	22.8	66.5	336.9	6.1	14.2	729.4	129.9	236.0	3333.6	10.6	42.0	206.5
Min.	1.1	1.4	1.1	1.0	1.5	1.1	5.4	7.5	6.4	1.0	1.3	12.3	2.1	5.1	5.7	16.7	10.5	3.2	1.1	1.1	2.5
D.F. ^{c)}	18/40	13/24	42/44	34/40	15/24	42/44	14/40	14/24	32/44	37/40	21/24	40/44	8/40	6/24	14/44	40/40	24/24	44/44	26/40	16/24	40/44

	Sulfamethazine			Primidone			Metoprolol			Sulfamethoxazole			Propranolol			Carbamazepine			Diclofenac		
	Main	Trib.	Effl.	Main	Trib.	Effl.	Main	Trib.	Effl.	Main	Trib.	Effl.	Main	Trib.	Effl.	Main	Trib.	Effl.	Main	Trib.	Effl.
Aver. ^{a)}	2.8	5.8	176.7	-	7.0	6.8	-	-	1.7	12.3	44.8	114.8	2.9	20.7	41.0	13.8	55.9	145.0	3.1	46.3	144.1
S.D. ^{b)}	2.2	7.2	203.9	-	4.5	3.8	-	-	0.2	8.5	43.8	80.6	2.4	22.8	18.1	10.2	74.0	57.6	2.8	65.8	89.2
Max.	10.4	24.0	638.0	-	13.7	14.1	-	-	1.9	31.7	142.8	415.9	7.7	56.5	86.1	40.0	227.2	275.4	10.2	166.2	433.0
Min.	1.1	1.1	1.0	-	3.8	2.1	-	-	1.4	1.6	3.1	15.8	1.0	1.5	3.3	1.4	1.9	8.8	1.0	1.2	9.4
D.F. ^{c)}	31/40	14/24	23/44	0/40	4/24	11/44	0/40	0/24	4/44	35/40	20/24	40/44	8/40	11/24	41/44	39/40	23/24	41/44	10/40	15/24	41/44

^{a)} Aver. : average concentration (ng/L), ^{b)} S.D. : standard deviation, ^{c)} D.F. : detection frequency

비율이 타 그룹들에 비해 비교적 높은 비율을 차지하였다.

낙동강 본류, 지류 및 하수처리장 방류수에서 검출된 잔류 의약품질류의 평균(Aver.), 최대(Max.), 최소(Min.) 검출농도 및 검출빈도(detection frequency, D.F.) 등을 요약하여 Table 5에 나타내었다.

낙동강 본류에서는 본 연구에서 조사한 18종 중에서 12종의 잔류 의약품질류들이 검출되었으며, 이들의 검출빈도는 caffeine이 100%로 가장 높았으며, 다음으로 carbamazepine (97.5%), lincomycin (92.5%), sulfamethoxazole (87.5%), iopromide (85.0%), sulfamethazine (77.5%), trimethoprim (65.0%), atenolol (45.0%), acetaminophen (35.0%), diclofenac (25.0%), sulfathiazole (20.0%), propranolol (20.0%) 순으로 나타났다. Primidone과 metoprolol은 검출되지 않았다. Caffeine, iopromide 및 carbamazepine의 경우는 본류지점들에서의 검출빈도도 85% 이상으로 높았으나 평균 검출농도 또한 각각 63.2 ng/L, 44.9 ng/L 및 13.8 ng/L로 나타나 본류에서 검출된 나머지 11종들에 비하여 비교적 높은 평균 검출농도를 나타내었다.

지류에서는 metoprolol을 제외한 총 13종의 잔류 의약품질류들이 검출되었으며, 본류의 경우와 유사하게 caffeine (100%), carbamazepine (95.8%), lincomycin (87.5%), sulfamethoxazole (83.3%) 및 iopromide (62.5%) 등이 높은 검출빈도를 나타내었고, 이들 중 lincomycin을 제외하고 나머지 4종의 평균 검출농도 또한 44.8~280.5 ng/L로 나타나 지류에서 검출된 나머지 잔류 의약품질류들에 비해 비교적 높은 평균 검출농도를 나타내었다. 또한, 하수처리장 방류수의 경우는 검출된 14종 중에서 acetaminophen (72.7%), primidone (41.7%), sulfathiazole (31.8%) 및 metoprolol (9.1%)을 제외한 10종이 90% 이상의 지점에서 검출되어 매우 높은 검출빈도를 보였고, 이들의 평균 검출농도는 41~985 ng/L로 나타났다. 검출빈도는 비교적

낮지만 acetaminophen과 sulfathiazole의 경우는 평균 검출농도가 각각 648.3 ng/L와 159.5 ng/L로 비교적 높아 이들의 경우도 주기적인 모니터링이 필요한 것으로 나타났다.

4. 결론

낙동강 수계의 본류, 지류 및 하수처리장 방류수에서의 잔류 의약품질류의 검출 특성을 조사한 결과, 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 하수처리장 방류수들, 지류들과 본류지점들을 통틀어 검출빈도가 가장 높은 의약품질류는 모든 지점들에서 검출된 caffeine이었으며, 다음으로 carbamazepine, lincomycin, sulfamethoxazole, iopromide 순으로 나타났다.
- 2) 평균 검출농도는 iopromide가 44.9~985.4 ng/L로 가장 높게 나타났으며, 다음으로 caffeine (63.2~337.1 ng/L), carbamazepine (13.8~145.0 ng/L), sulfamethoxazole (12.3~114.8 ng/L), diclofenac (3.1~144.1 ng/L) 순으로 나타났다.
- 3) Caffeine은 하류로 내려올수록 구성비율이 점진적으로 감소한 반면 iopromide의 경우는 구성비가 점진적으로 증가하였다.
- 4) 잔류 의약품질류들의 총 검출농도는 상류에서 중류로 내려갈수록 증가하여 고령지점에서 가장 높은 검출농도를 나타내었으며, 하류로 내려오면서 희석효과에 의해 점진적인 감소경향을 나타내었다.
- 5) 낙동강에서의 잔류 의약품질류들의 오염 특성은 하수처리장에서 완전히 제거되지 못한 잔류 의약품질류들이 방류수를 통하여 수계로 유입되어 하류에 위치한 상수원을 오염시키는 신종 미량오염물질들의 전형적인 오염 패턴과 유사하였다.

References

1. H. J. Son, S. H. Jang, Occurrence of residual pharmaceuticals and fate, residue and toxic effect in drinking water resources, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 33(6), 453-479(2011).
2. D. Bendz, N. A. Paxéus, T. R. Ginn, F. J. Loge, Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Høje River in Sweden, *J. Hazard. Mater.*, 122(3), 195-204(2005).
3. K. Fent, A. A. Weston, D. Caminada, Ecotoxicology of human pharmaceuticals, *Aquat. Toxicol.*, 76(2), 122-159(2006).
4. Y. Kim, K. Choi, J. Jung, S. Park, P. Kim, J. Park, Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea, *Environ. Int.*, 33(3), 370-375(2007).
5. C. Hao, R. Clement, P. Yang, Liquid chromatography-tandem mass spectrometry of bioactive pharmaceutical compounds in the aquatic environment-a decade's activities, *Anal. Bioanal. Chem.*, 387, 1247-1257(2007).
6. H. Yamamoto, Y. Nakamura, Y. Nakamura, C. Kitani, T. Imari, J. Sekizawa, Y. Takao, N. Yamashita, N. Hirai, S. Oda, N. Tatarazako, Initial ecological risk assessment of eight selected human pharmaceuticals in Japan, *Environ. Sci.*, 14(4), 177-193(2007).
7. L. Charuaud, E. Jarde, A. Jaffrezic, M. Thomas, B. Le Bot, Veterinary pharmaceutical residues from natural water to tap water: sales, occurrence and fate, *J. Hazard. Mater.*, 361, 169-186(2019).
8. H. B. Quesada, A. T. A. Baptista, L. F. Cusioli, D. Seibert, C. de Oliveira Bezerra, R. Bergamasco, Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: a review, *Chemosphere*, 222, 766-780(2019).
9. S. Weigel, J. Kuhlmann, H. Hühnerfuss, Drug and personal care products as ubiquitous pollutants: occurrence and distribution of clofibric acid, caffeine and DEET in the North Sea, *Sci. Total Environ.*, 295(1-3), 131-141(2002).
10. K. K. Barnes, D. W. Kolpin, E. T. Furlong, S. D. Zaugg, M. T. Meyer, L. B. Barber, A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States-I) Groundwater, *Sci. Total Environ.*, 402(2-3), 192-200(2008).
11. M. J. Benotti, R. A. Trenholm, B. J. Vanderford, J. C. Holady, B. D. Stanford, S. A. Snyder, Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U.S. drinking water, *Environ. Sci. Technol.*, 43(3), 597-603(2009).
12. A. R. R. Péry, M. Gust, B. Vollat, R. Mons, M. Ramil, G. Fink, T. Ternes, J. Garric, Fluoxetine effects assessment on the life cycle of aquatic invertebrates, *Chemosphere*, 73(3), 300-304(2008).
13. C. G. Daughton, T. A. Ternes, Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?, *Environ. Health Perspect.*, 107(6), 907-938(1999).
14. N. G. F. M. van der Aa, G. J. Kommer, J. E. van Montfort, J. F. M. Versteegh, Demographic projections of future pharmaceutical consumption in the Netherlands, *Water Sci. Technol.*, 63(4), 825-831(2011).
15. J. Radjenović, M. Petrović, D. Barceló, M. Petrović, Advanced mass spectrometric methods applied to the study of fate and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment, *Trends Anal. Chem.*, 26(11), 1132-1144(2007).
16. S. S. Verenitch, C. J. Lowe, A. Mazumder, Determination of acidic drugs and caffeine in municipal wastewater and receiving waters by gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 1116(1-2), 193-203(2006).
17. P. H. Roberts, K. V. Thomas, The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment, *Sci. Total Environ.*, 356(1-3), 143-153(2006).
18. J. Margot, C. Kienle, A. Magnet, M. Weil, L. Rossi, L. F. de Alencastro, C. Abegglen, D. Thonney, N. Chèvre, M. Schärer, D. A. Barry, Treatment of micropollutants in municipal wastewater: ozone or powdered activated carbon?, *Sci. Total Environ.*, 461-462, 480-498(2013).
19. J. Altmann, A. Sperlich, M. Jekel, Integrating organic micropollutant removal into tertiary filtration: combining PAC adsorption with advanced phosphorus removal, *Water Res.*, 84, 58-65(2015).
20. J. Streicher, A. S. Ruhl, R. Gnirß, M. Jekel, Where to dose powdered activated carbon in a wastewater treatment plant for organic micro-pollutant removal, *Chemosphere*, 156, 88-94(2016).
21. F. Zietzschmann, C. Stützer, M. Jekel, Granular activated carbon adsorption of organic micro-pollutants in drinking water and treated wastewater-aligning breakthrough curves and capacities, *Water Res.*, 92, 180-187(2016).
22. M. Bourgin, B. Beck, M. Boehler, E. Borowska, J. Fleiner, E. Salhi, R. Teichler, U. von Gunten, H. Siegrist, C. S. McArdell, Evaluation of full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products, *Water Res.*, 129, 486-498(2018).
23. D. Gerrity, Y. Lee, S. Gamage, M. Lee, A. N. Pisarenko, R. A. Trenholm, U. von Gunten, S. A. Snyder, Emerging investigators series: prediction of trace organic contaminant abatement with UV/H₂O₂: development and validation of semi-empirical models for municipal wastewater effluents, *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, 2, 460-473(2016).
24. H. J. Son, H. S. Yeom, J. M. Jung, S. H. Jang, H. S. Kim, Caffeine and carbamazepine: detection in Nakdong River basin and behavior under drinking water treatment processes, *J. Environ. Sci. Int.*, 21(7), 837-843(2012).
25. H. S. Yoom, H. J. Son, D. C. Ryu, S. H. Jang, Occurrence of X-ray contrast media (iopromide) in the Nakdong River basin, *J. Environ. Sci. Int.*, 21(9), 1131-1138(2012).
26. H. J. Son, C. D. Seo, H. S. Yeom, M. J. Song, K. A. Kim, Detection characteristics of blood lipid lower agents (BLLAs) in Nakdong River basin, *J. Environ. Sci. Int.*, 22(12), 1615-1624(2013).

27. H. J. Son, H. S. Yeom, D. C. Ryu, S. H. Jang, H. S. Son, Characteristics of adsorption and biodegradation of tetracycline antibiotics by granular activated carbon and biofiltration process, *J. Environ. Sci. Int.*, 23(3), 379-386(2014).
28. H. S. Yoom, H. J. Son, D. C. Ryu, P. J. Yoo, Biodegradation of blood lipid lower agents (BLLAs) in biological activated carbon (BAC) process, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 39(3), 124-131(2017).
29. H. J. Son, H. S. Yeom, H. J. Kwon, D. C. Ryu, K. S. Lee, Evaluation of biodegradation potential and biodegradation kinetic for estrogens in biological activated carbon (BAC) process, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 40(2), 64-72(2018).
30. H. S. Yoom, H. J. Son, K. A. Kim, H. Y. Kim, D. C. Ryu, Occurrence of benzotriazoles, benzothiazoles and benzenesulfonamides in the wastewater treatment plant effluents in Nakdong River basin, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 40(3), 147-154(2018).
31. H. S. Yoom, H. J. Son, H. Y. Kim, D. C. Ryu, J. D. Shin, Y. Lee, C. W. Kim, Occurrence characteristics of parabens in Nakdong River basin, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 40(5), 193-202(2018).

Authors

Chang-Dong Seo

Water Quality Institute, Busan Water Authority, Researcher,
ORCID[®] 0000-0002-9650-8209

Hoon-Sik Yoom

Water Quality Institute, Busan Water Authority, Researcher,
ORCID[®] 0000-0002-4736-7235

Mi-Jeong Song

Water Quality Institute, Busan Water Authority, Researcher,
ORCID[®] 0000-0002-2237-6004

Kyung-A Kim

Water Quality Institute, Busan Water Authority, Researcher,
ORCID[®] 0000-0003-1162-7506

Si-Young Kim

Water Quality Institute, Busan Water Authority, Researcher,
ORCID[®] 0000-0002-5395-6933

Heejong Son

Water Quality Institute, Busan Water Authority, Researcher,
ORCID[®] 0000-0002-7950-8223