Research Paper

Evaluation and Prediction of Removal Efficiency of Pharmaceuticals in the Simulated O₃ and UV/H₂O₂ Process for Drinking Water Treatment Process in the Downstream of Nakdong River

Chang-Dong Seo^{1,*} · Woorim Lee^{1,*} · Hoon-Sik Yoom¹ · Sangki Choi² · Yunho Lee^{2,†} · Heejong Son^{1,††}

¹Water Quality Institute, Busan Water Authority

²School of Sciences and Environmental Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST)

(Received May 17, 2021; Revised June 11, 2021; Accepted June 17, 2021)

Objectives : In the case of pharmaceuticals with high possibility of inflow into the large drinking water treatment plant (DWTP) located in the downstream of the Nakdong River, we tried to evaluate the removal efficiency of pharmaceuticals in the both ozone (O₃) and the UV/H₂O₂ treatment as an alternative of post-O₃ process. It was intended to be used as data for the advanced WTP project by prediction of the removal efficiency in the O₃ and UV/H₂O₂ processes with varying water quality conditions.

Methods : O₃ and UV/H₂O₂ process were performed for 19 kinds of pharmaceuticals in the sand-filtered water of DWTP. In order to evaluate the removal efficiency in deionized water (DI) and sand-filtered water (SFW) matrices, 19 pharmaceuticals were spiked at a concentration of 100 ng/L, respectively. In the O₃ process, the specific O₃ dose was 0.1~2.0 gO₃/gDOC (0.25~5.0 mgO₃/L). In the UV/H₂O₂ process, H₂O₂ (5 and 10 mg/L) was added to the sample before UV was irradiated (0~1,500 mJ/cm²).

Results and Discussion : In the case of simulated post-O₃ process, the removal efficiency of high-ozone reactive pharmaceuticals (k_{O_3} 6.5×10²~2.6×10⁶ M⁻¹ s⁻¹) was up to 92% at the specific O₃ dose of 0.2 gO₃/gDOC. However, the removal efficiency of iopromide (IPM) and primidone (PRM) was only 36~45% in the same O₃ dose (0.2 gO₃/gDOC) due to the low O₃ reactivity (k_{O_3} < 1 M⁻¹ s⁻¹). A specific O₃ dose of 2.0 gO₃/gDOC (=5 mgO₃/L) was required to achieve a removal efficiency of over 90% for IPM and PRM, indicating that these O₃-refractory pharmaceuticals are difficult to control by O₃ process. In the case of simulated UV/H₂O₂ (10 mg/L H₂O₂) process, the removal efficiency of 19 pharmaceuticals at the UV fluence of 500 and 1,000 mJ/cm² were 63~99% and 87~99%, respectively, and caffeine (CFN) had the lowest removal efficiency. For the O₃-refractory pharmaceuticals (i.e., IPM and PRM), the removal efficiency was higher in the UV/H₂O₂ process than that in the O₃ process due to the high reactivity with OH radical (k_{OH} = 3.3×10⁹ and 5.2×10⁹ M⁻¹ s⁻¹). Prediction of removal efficiency for pharmaceuticals in the O₃ and UV/H₂O₂ process was performed using chemical kinetics model to evaluate the change in removal efficiency with varying DOM concentration. As a result of prediction model for O₃, when the DOM concentration increased from 1.5 to 3.0 mg/L, the removal efficiency of IPM and PRM decreased by 22~24% and 15~24%, respectively. In the case of UV/H₂O₂ process (10 mg/L H₂O₂ and UV fluence of 500~1,000 mJ/cm²), the removal efficiency of 16 kinds of pharmaceuticals was reduced by 0~29%, and the degree of reduction in the removal efficiency of CFN was the highest.

Conclusions : As a result of evaluation and prediction of the removal efficiency of pharmaceuticals in the O₃ and UV/H₂O₂ treatment processes, it is confirmed that the possibility of applying the UV/H₂O₂ treatment as an alternative process to the O₃ to abatement of pharmaceuticals.

Keywords : Pharmaceuticals, Ozone, UV/H₂O₂, Oxidation, Nakdong River, Drinking Water Treatment

The Korean text of this paper can be translated into multiple languages on the website of <http://jksee.or.kr> through Google Translator.

† Corresponding author

E-mail: yhlee42@gist.ac.kr

Tel: 062-715-2468 Fax: 062-715-2434

†† Corresponding author

E-mail: menuturk@hanmail.net

Tel: 051-669-4624 Fax: 051-669-4669

* These authors contributed equally to this work.

© 2021, Korean Society of Environmental Engineers

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

연구논문

낙동강 하류 정수장을 대상으로 모의 오존 및 자외선/과산화수소 공정을 이용한 의약품물질 제거능 및 예측모델 평가

서창동^{1,*} · 이우림^{1,*} · 염훈식¹ · 최상기² · 이윤호^{2,†} · 손희중^{1,††}

¹부산광역시 상수도사업본부 수질연구소

²광주과학기술원 지구환경공학부

목적: 낙동강 하류에 위치한 대형 정수장으로 유입 가능성이 높은 의약품물질들에 대해 후 오존(O₃) 공정에서의 제거능과 후O₃ 처리공정을 대체할 수 있는 자외선/과산화수소(UV/H₂O₂) 공정에서의 제거능을 함께 평가하고, 이들 공정에서 의약품물질들에 대한 제거율 예측 모델을 사용하여 수질변화에 따른 제거율 예측을 수행하여 정수장 선진화 사업의 자료로 활용하고자 하였다.

방법: 낙동강 하류 정수장의 모래여과수를 대상으로 19종의 의약품물질들에 대하여 O₃ 및 UV/H₂O₂ 처리를 진행하였다. 순수 및 모래 여과수에서의 제거율 평가를 위하여 의약품물질 19종을 각각 100 ng/L 농도로 투입하였다. O₃ 처리실험에서 O₃ 주입량은 0.1~2.0 gO₃/gDOC (0.25~5.0 mgO₃/L)의 범위였으며, UV/H₂O₂ 공정에서는 시료에 H₂O₂ (5, 10 mg/L)를 투입하여 0~1,500 mJ/cm²의 범위로 UV를 조사하였다.

결과 및 토의: 후O₃ 공정을 모사한 O₃ 처리실험의 경우, O₃ 주입량 0.2 gO₃/gDOC (=0.5 mgO₃/L) 조건에서 O₃과 높은 반응성(k_{O_3} 6.5×10²~2.6×10⁶ M⁻¹ s⁻¹)을 가진 17종의 의약품물질들은 92% 이상 제거되었다. 그러나 iopromide (IPM)와 primidone (PRM) 2종은 O₃과의 낮은 반응성(k_{O_3} < 1 M⁻¹ s⁻¹)으로 인하여 동일한 O₃ 주입량(0.2 gO₃/gDOC) 조건에서 36~45% 정도의 저조한 제거율을 나타내었다. IPM과 PRM에 대해 90% 이상의 제거율을 얻기 위해서는 2.0 gO₃/gDOC 이상의 O₃ 주입량이 요구되어 O₃ 처리만으로는 제어가 어려운 것으로 평가되었다. H₂O₂ 투입농도 10 mg/L, UV 조사량 500과 1,000 mJ/cm²의 조건으로 UV/H₂O₂ 공정을 모사한 경우, 19종의 의약품물질 제거율은 각각 63~99% 및 87~99%였으며, caffeine (CAF)의 제거율이 가장 낮았다. O₃ 공정에서 제거율이 낮은 IPM 및 PRM의 경우에는 OH 라디칼과의 빠른 반응속도(k_{OH} = 3.3×10⁹ 및 5.2×10⁹ M⁻¹ s⁻¹)로 인하여 O₃ 공정에 비하여 제거율이 높은 것으로 평가되었다. O₃ 및 UV/H₂O₂ 공정에서 수중의 용존 유기물질 농도변화에 따른 의약품물질들의 제거율 변화를 평가하기 위해 화학적 동역학 모델을 사용하여 제거율 예측모델을 적용해 본 결과, 용존성 유기물질 농도가 1.5 mg/L에서 3.0 mg/L로 증가할 경우 O₃ 공정(O₃ 투입농도 1.0과 2.0 mg/L)에서의 IPM과 PRM은 각각 22~24% 및 15~24% 정도 제거율이 감소하였다. 또한, UV/H₂O₂ 공정(H₂O₂: 10 mg/L, UV: 500~1,000 mJ/cm²)의 경우에는 용존 유기물질 농도가 1.5~3.0 mg/L로 증가하였을 때 16종의 의약품물질들의 제거율이 0~29% 정도 감소되었으며, CFN의 제거율 감소폭이 가장 높게 나타났다.

결론: O₃ 및 UV/H₂O₂ 처리공정에 의한 의약품물질 제거율 평가 및 예측을 진행한 결과, 의약품물질류 제거를 위해 O₃ 공정의 대체공정으로 UV/H₂O₂ 공정의 적용 가능성을 확인하였다.

주제어: 의약품물질, 오존, 자외선/과산화수소, 산화, 낙동강, 정수처리

1. 서론

의약품물질은 사람과 동·식물의 질병을 진단·치료·예방목적으로 사용되고 있으며, 최근에는 농산물 생산 및 수산물 양식에까지 그 사용영역이 확대되는 추세이다. 의약품물질은 투약 후 인간 및 동물의 배설물을 통하여 배출되거나 부적절하게 폐기되어 생활하수, 축산폐수, 병원폐수 및 제약공장 폐수 등

을 통해 강이나 호소로 유입되어 수 환경 중에 잔류한다.^{1,2)}

잔류 의약품물질들은 수중에서 장시간 동안 생물학적 활성을 나타내기 때문에 일부 의약품물질들은 내분비계 교란작용으로 종 감소를 유발하며^{1,3)}, 항생물질의 경우는 매우 낮은 농도로 잔류하면서 항생제 내성 박테리아(antibiotic-resistance bacteria, ARB)와 항생제 내성 유전자(antibiotic-resistance gene, ARG)의 검출 및 증가에 기여하는 것으로 보고되고 있

Table 1. Characteristics of sand-filtered water.

	pH	Turbidity	DOC (mg/L)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	Light screening factor ^a
Sand-filtered water	7.3	0.02	2.47	0.0301	0.87

^a Light screening factor = $(1 \times 10^{-UV_{254} \text{ nm} \times L}) / (2.303 \times UV_{254} \text{ nm} \times L)$ where L is the average light path length of the UV reactor (L = 4 cm).

Table 2. Detailed LC method and optimized MS parameter.

LC (Agilent 1290 infinity)			
Solvent A		5 mM Ammonium acetate + 0.05% Formic acid	
Solvent B		Acetonitrile + 0.1% Formic acid	
Flow rate		0.3 mL/min	
Gradient	Time	Composition	
		A (%)	B (%)
	0.0 min	85	15
	1.5 min	85	15
	3.0 min	80	20
	8.0 min	30	70
	10.0 min	0	100
	14.0 min	0	100
	15.0 min	85	15
	19.0 min	85	15
Inject. volume		900 µL	
MS/MS (Agilent G6490A)			
	Value (+)		Value (-)
Gas temp.	220°C		220°C
Gas flow	14 L/min		14 L/min
Nebulizer	40 psi		40 psi
Sheath gas temp.	350°C		350°C
Sheath gas flow	11 L		11 L
Capillary	3,500 V		3,500 V
Nozzle	1,000 V		1,500 V

다.^{4,5)} 잔류 의약품질들은 직·간접적으로 생태계와 인체에 악 영향을 미칠 가능성이 높아 새로운 유해물질로 간주되고 있으며, 최근에는 수환경 중에서의 검출, 거동, 영향 및 수처리 공정에서의 제거, 환경 잔류성 및 위해성에 대해 많은 연구가 진행되고 있다.^{1,6)}

현재 상수원으로 이용되고 있는 강이나 호소 등으로 유입되는 의약품질들의 대부분은 하수처리장이나 축산폐수 처리장의 방류수에서 기인한 것으로 여러 연구결과들에서 보고하고 있다.^{6,7)} 상수원수 중에 잔존하는 의약품질들이 정수장으로 유입되면 응집·침전 및 급속 모래여과 공정으로 구성된 재래식 정수처리 공정에서는 이들에 대해 높은 제거능을 기대하기는 매우 어려운 실정이다.^{8,9)}

낙동강 하류에 위치한 정수장들은 중·상류에 위치한 대도시와 산업단지에서 방류되는 생활하수와 공단폐수의 영향으로 인하여 각종 미량 오염물질들에 직·간접적으로 노출되어 있는 상황이며, 여러 연구결과들에서 낙동강 하류의 상수원수에

서 잔류 의약품질들이 검출되는 것으로 보고되고 있다.^{7,9,10)} 낙동강 수계의 하수방류수, 지류 및 본류에서의 18종의 잔류 의약품질 검출 및 거동에 대해 평가한 연구결과¹⁰⁾에 의하면 낙동강 중류 지역의 대도시들에서 방류되는 하수방류수가 하류지역의 상수원에 미치는 영향이 매우 큰 것으로 평가하고 있으며, 특히 iopromide (44.9~985.4 ng/L), 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 평균 검출농도가 높은 것으로 보고하고 있다. 또한, 뇌전증 및 신경성 통증 치료제로 사용되는 gabapentin이 낙동강 하류의 상수원에서 검출 및 정수공정으로 유입되어 염소처리에 의해 인체에 독성을 유발할 가능성이 높은 gabapentin-nitrile로 전환된다는 연구결과도 보고되고 있다.¹¹⁾

최근에는 정수처리 공정 중 흡착, 산화, 생물여과 공정 등을 이용하여 다양한 잔류 의약품질들에 대해 제거능 및 제거 메카니즘에 대하여 연구한 많은 연구결과들이 보고되고 있

다.¹²⁻¹⁵⁾ 특히, 오존(O₃)과 자외선(UV)을 기반으로 하는 산화공정의 경우, 수중에 잔존하는 유기성 미량 오염물질들에 대한 우수한 제거능 뿐만 아니라 유지관리의 간편성으로 인하여 적용범위가 점점 넓어지고 있는 추세이다.

낙동강 하류에 위치한 대규모 정수장들은 1990년대에 여러 오염사고를 거치면서 고도 정수처리 공정의 일종인 O₃/BAC 공정을 국내에서 최초로 도입·운영하고 있으나, 현 시점에서는 이들 시설의 노후로 인하여 선진화된 정수처리 공정의 도입을 모색 중에 있다.

본 연구에서는 낙동강 하류에 위치한 대형 정수장들에서 운영 중인 O₃ 처리공정에서의 잔류 의약품물질 제거능 및 노후된 O₃ 처리공정을 대체할 수 있는 UV/H₂O₂ 공정에서의 제거능을 함께 평가하였다. 또한, 예측 모델을 사용하여 수질변화에 따른 O₃ 및 UV/H₂O₂ 공정에서의 의약품물질들에 대한 제거율 예측을 수행하여 노후 정수장 선진화 사업의 기초자료로 활용하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 표준물질 및 시료수 조제

실험에 사용된 의약품물질 19종은 항생제로 사용되는 tetracycline (TC), oxytetracycline (OTC), chlorotetracycline (CTC), sulfamethazine (SMT), sulfamethoxazole (SMX), sulfathiazole (STZ), sulfachloropyridazine (SCP), trimethoprim (TMP), lincomycin (LCM) 등 9종, 진통제로 사용되는 acetaminophen (AAP), diclofenac (DCF), carbamazepine (CBZ) 3종, 각성제인 caffeine 1종, 베타 차단제로 사용되는 metoprolol (MPL), atenolol (ATL), propranolol (PPL) 3종, 조영제인 iopromide (IPM) 1종, 항경련제인 primidone (PRM) 1종 및 고지혈증 치료제로 사용되는 gemfibrozil (GBZ) 1종이다. 표준물질의 경우 chlorotetracycline, oxytetracycline, sulfathiazole 3종은 Fluka사에서, gemfibrozil은 TCI사에서 구입하였으며, 나머지 15종은 Sigma Aldrich사에서 구입하였다.

내부표준물질로 사용된 acetaminophen-d₄, caffeine-¹³C₃, carbamazepine-d₁₀, propranolol-d₇ 등 4종은 Cerilliant사에서, atenolol-d₇은 Fluka사에서, iopromide-d₃, lincomycin-d₃, sulfamethazine-d₄, sulfamethoxazole-d₄, trimethoprim-d₃ 등 5종은 Santa Cruz Biotechnology사에서, diclofenac-d₄는 cambridge isotope laboratories사에서 구입하여 사용하였다. 실험에 용매로 사용된 초순수, acetonitrile, methanol은 Merck사에서, formic acid는 Sigma Aldrich사에서 구입하여 사용하였다. 시료수 여과에는 Millipore사의 0.45 µm 멤브레인 여지를 사용하였다.

산화공정 실험에는 낙동강 하류에 위치한 대형 정수장의 급속 모래여과 처리수(모래 여과수)를 채수하여 사용하였다. 모래 여과수에 의약품물질 19종을 각각 100 ng/L의 농도가 되도록

투입하여 실험수를 조제하였으며, 실험에 사용된 정수장의 모래 여과수 성상을 Table 1에 나타내었다.

2.2. O₃ 산화실험

O₃ 산화실험은 후 O₃ 처리공정을 모의하기 위해 모래 여과수에 의약품물질 19종을 각각의 농도가 100 ng/L가 되도록 투입하여 실험을 수행하였다. O₃ 산화실험은 산소(99.999%)로 O₃을 생성하는 O₃ 발생기(LAB-1, OzoneTech, Korea)를 이용하여 고농도의 오존수(40~50 mg·O₃/L)를 제조한 후 시료수 250 mL가 채워진 300 mL 유리병에 투입하여 O₃ 투입농도가 0.1~2.0 gO₃/gDOC (0.25~5.0 mgO₃/L)의 범위가 되도록 실험을 수행하였다. O₃ 접촉시간은 20분으로 고정하였으며, 20분 동안 자석젓개를 천천히 교반하여 투입한 O₃이 시료수와 완전히 혼합 및 소모되도록 하였다.

2.3. UV/H₂O₂ 산화실험

UV/H₂O₂ 산화실험의 경우에도 후O₃ 처리공정의 대체 가능성을 모의하기 위해 모래 여과수에 의약품물질 19종을 각각의 농도가 100 ng/L가 되도록 투입하여 실험을 수행하였다. UV 조사장치는 저압 수은램프(254 nm, Phillips, USA) 2개와 공랭식 시스템을 장착한 quasi-collimate beam 장치를 사용하였으며, pyrex 유리재질의 페트리디쉬 (D : 8.5 cm, H : 5 cm)에 시료수 200 mL를 채운 후 자석 교반막대를 사용하여 천천히 교반하면서 상부에서 UV광을 조사하였다. 목적 UV 조사량에 필요한 UV 조사시간은 radiometer (UVX Radiometer, UVP, USA)로 측정한 UV 강도를 atrazine actinometry 방법^{16,17)}에서 산출된 보정계수로 보정하여 50~1500 mJ/cm² 범위에 대한 UV 조사시간을 결정하였다. UV/H₂O₂ 실험에서는 H₂O₂ (35%, Hanwha Chemical, Korea)를 5 또는 10 mg/L 농도로 먼저 투입한 후 UV광을 조사하였다.

2.4. 시료 전처리 및 분석

의약품물질 19종은 on-line SPE가 장착된 LC-MS/MS(LC : Agilent, 1290 series, MS/MS : Agilent, TQ 6490)로 분석하였으며, SPE 카트리지는 PLRP-S (2.1 × 12.5 mm, 15~20 µm, Agilent)를 사용하였다. 시료 분석시 autosampler에서 시료 900 µL를 취하여 SPE 카트리지에 농축시킨 후 LC의 이동상으로 SPE 카트리지에 흡착(농축)된 대상물질을 LC 분석컬럼으로 용출시켰다. 분석용 컬럼은 Poroshell 120 EC-C18 (100 × 2.1 mm, 2.7 µm, Agilent)을 사용하였고, 물질의 분리를 위한 이동상은 5 mM ammonium acetate + 0.05% formic acid (solvent A)와 acetonitrile + 0.1% formic acid (solvent B)이며, 대상물질 19종의 효율적인 분리를 위해 시간에 따른 두 가지 용매의 분율을 달리하였다. 이온화는 전자분무 이온화(electrospray ionization, ESI) 방법을 사용하였으며,

Table 3. Retention time, precursor ion, and quantification/qualification ion for the target compounds (Fragment energy: 380 V).

Compounds	RT (min)	PI → Q1 1 / Q1 2 (m/z)	Collision energy (eV)
Atenolol	2.3	267.2 → 190.2 / 145.2	14 / 24
Atenolol-d ₇	2.3	274.2 → 144.9 / -	28 / -
Iopromide	2.4	791.9 → 573.0 / 558.9	26 / 30
Iopromide-d ₃	2.4	794.6 → 575.7 / -	24 / -
Acetaminophen	2.6	152.1 → 110.2 / 93.1	16 / 24
Acetaminophen-d ₄	2.6	156.1 → 114.0 / -	16 / -
Lincomycin	2.8	407.3 → 359.3 / 126.2	30 / 18
Caffeine	2.9	195.2 → 138.1 / 110.1	20 / 24
Caffeine- ¹³ C ₃	2.9	198.1 → 140.1 / -	20 / -
Sulfathiazole	3.2	256.1 → 156.1 / 92.1	10 / 30
Trimethoprim	3.5	291.2 → 230.2 / 123.1	22 / 44
Trimethoprim-d ₃	3.5	294.2 → 230.0 / -	22 / -
Oxytetracycline	3.7	461.0 → 443.1 / 426.1	10 / 20
Sulfamethazine	4.4	279.1 → 108.2 / 92.2	26 / 28
Sulfamethazine-d ₄	4.4	283.1 → 123.9 / -	22 / -
Tetracycline	4.5	445.1 → 427.1 / 410.2	10 / 18
Primidone	4.8	219.2 → 162.1 / 91.1	6 / 30
Metoprolol	5.9	268.3 → 121.2 / 116.1	22 / 14
Sulfachloropyridazine	6.2	285.1 → 156.0 / 92.0	12 / 28
Sulfamethoxazole	6.9	254.2 → 108.2 / 92.2	26 / 32
Sulfamethoxazole-d ₄	6.8	258.2 → 112.0 / -	24 / -
Chlortetracycline	7.1	479.1 → 462.0 / 444.0	16 / 24
Propranolol	7.8	260.3 → 183.2 / 116.2	14 / 16
Propranolol-d ₇	7.8	267.1 → 189.0 / -	16 / -
Carbamazepine	8.3	237.1 → 194.1 / 193.1	16 / 32
Carbamazepine-d ₁₀	8.3	247.2 → 204.1 / -	20 / -
Diclofenac	10.1	296.2 → 215.2 / 214.1	18 / 42
Diclofenac-d ₄	10.1	299.9 → 218.0 / -	42 / -
Gemfibrozil	10.8	249.1 → 121.1 / 127.1	12 / 8
Gemfibrozil-d ₆	10.8	249.1 → 121.1 / -	12 / -

gemfibrozil을 제외한 나머지 대상물질은 positive 모드로 분석하였다. LC 및 MS/MS 분석 조건을 Table 2에 나타내었다. MS 분석조건의 최적화를 위해 source optimizer 프로그램을 사용하여 가장 낮은 감도의 물질이 최적으로 검출되는 조건을 선정하였으며, 상세한 분석조건을 Table 3에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. O₃ 공정에서의 의약품질 제거 특성

후O₃ 처리공정을 모의한 O₃ 산화실험에서 O₃ 투입농도에 따른 의약품질 19종의 제거효율을 Fig. 1에 나타내었다. O₃ 투입은 DOC 농도 대비 0.1~2.0 gO₃/gDOC 범위로 의약품질들을 인위적으로 첨가한 모래 여과수(sand-filtered water,

SFW)에 투입하였으며, 모든 O₃ 투입조건에서 반응 20분 후에는 잔류O₃은 검출되지 않았다.

Iopromide (IPM)과 primidone (PRM)을 제외한 나머지 의약품질들의 경우, 0.2 gO₃/gDOC 이상의 O₃ 투입농도 조건에서는 92% 이상의 제거율을 나타내었으며, 이들은 Table 4에서 볼 수 있듯이 비교적 빠른 O₃ 반응 속도상수($k_{O_3} > 2.0 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)를 나타낸다. IPM과 PRM의 경우에는 O₃과의 낮은 반응성($k_{O_3} < 0.8 \sim 1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^{18,19)}으로 인하여 O₃ 공정에서 제거율이 36~45%로 저조하게 평가되었다.

낙동강 하류 원수를 대상으로 후O₃ 공정에서 IPM과 PRM에 대해 90% 이상의 제거율을 얻기 위해서는 2.0 gO₃/gDOC (=5.0 mgO₃/L) 이상의 O₃ 투입농도가 요구되며, 이러한 O₃ 투입농도는 실제 정수장의 후O₃ 투입시설의 설계용량을 초과

Fig. 1. Removal efficiencies of pharmaceuticals as a function of the specific O_3 dose ($gO_3/gDOC = 0.1 \sim 2.0$) by O_3 treatment of a sand-filtered water.

하는 범위이다. 따라서 IPM과 PRM과 같이 O_3 과의 낮은 반응성으로 인하여 O_3 에 내성이 강한 의약품질들은 O_3 처리만으로는 제어하기가 어려운 것으로 평가되었다.

일반적으로 O_3 처리 시 O_3 의 분해로 인하여 OH 라디칼이 생성된다.²⁰⁾ IPM과 PRM의 매우 낮은 O_3 반응 속도상수를 고려할 때, 투입된 O_3 의 분해로 생성된 OH 라디칼이 IPM과 PRM의 산화에 관여한 것으로 평가되며, Table 4에서 볼 수 있듯이 IPM과 PRM의 OH 라디칼 반응 속도상수는 각각 $3.3 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$ 및 $5.2 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$ 로 빠른 반응성을 가지는 것을 알 수 있다.

3.2. UV/ H_2O_2 공정에서의 의약품질 제거 특성

pH 7로 조절한 순수(deionized water; DI)에서 UV 단독공정에 의한 의약품질 제거율을 Fig. 2에 나타내었으며, 정수장의 모래 여과수(sand-filtered water, SFW)에서 UV 및 UV/ H_2O_2 공정에 의한 의약품질 제거율을 Fig. 3에 나타내었다. 모든 실험조건에서 의약품질 제거율은 UV 조사량이 증가할수록 점진적으로 상승하였고, UV 조사량에 대하여 1차 반응을 따르는 것으로 평가되었다. 각 실험조건에서 UV 조사량에 따른 자연로그 상대농도 감소 그래프의 기울기로부터 UV 조사량을 기반으로 한 1차 속도상수($k_{UV,DI}$, $k_{UV,SFW}$ 및 k_{UV/H_2O_2})를 산정하였다. Table 4에 k_{UV} 및 k_{UV/H_2O_2} 를 나타내었으며, 각 의약품질들의 $k_{UV,DI}$ 및 OH 라디칼 속도상수(k_{OH})에 따라 의약품질들을 4개의 그룹으로 분류하였다.

DCF, IPM, SMX 및 STZ와 같이 $k_{UV,DI}$ 가 $2.3 \times 10^{-3} cm^2/mJ$ 이상인 의약품질들을 그룹 I로 분류하였다(Table 4). H_2O_2 를 투입하지 않고 UV만 $1,000 mJ/cm^2$ 로 조사한 조건에서의 의약품질 제거율은 순수 및 모래 여과수에서 각각 89~99% 및 67~88%였으며, 모래 여과수에 H_2O_2 를 10 mg/L 농도로 투입하여 UV를 조사한 경우의 제거율은 95~99%로 증가하였다. UV에 의한 직접적인 광분해 기여도를 평가할 수 있는 $k_{UV,DI}/k_{UV/H_2O_2}$ 값은 DCF와 IPM에 대하여 0.7 이상으로 산정되었다(Table 4). 이는 본 연구의 실험조건에서 DCF와 IPM 분해에 UV에 의한 직접적인 광분해가 크게 관여하였음을 의

미하며, UV 254 nm에서 DCF와 IPM의 상대적으로 높은 몰흡광계수(5.2×10^3 및 $2.1 \times 10^4 cm^{-1}$)^{36,37)}와 광분해 양자수율(2.1×10^{-1} 및 3.9×10^{-2})^{36,37)}에 의한 결과로 판단된다. SMX와 STZ의 경우는 $k_{UV,DI}/k_{UV,H_2O_2}$ 값이 각각 0.43 및 0.26으로 낮았으며, 광 반응성이 비교적 높은 물질임에도 불구하고 본 연구의 실험조건에서는 OH 라디칼에 의한 분해가 상당부분 기여한 것으로 평가되었다.

AAP, SCP, OCT, SMT, CTC, GBZ, TC, ATL, PRM 및 PPL과 같이 $k_{UV,DI}$ 범위가 $0.1 \times 10^{-3} cm^2/mJ$ 이상, $2.3 \times 10^{-3} cm^2/mJ$ 미만인 의약품질을 그룹 II로 분류하였다(Table 4). UV 조사량 $1,000 mJ/cm^2$ 에서 H_2O_2 를 투입하지 않은 경우의 제거율은 순수 및 모래 여과수에서 각각 6~45% 및 7~79%로 나타났으며, 그룹 I의 경우와 달리 그룹 II의 의약품질들은 순수에서보다 모래 여과수에서의 제거율이 더욱 높은 특성을 나타내었다. 용존 유기물질(dissolved organic matter, DOM)이 함유된 물에 UV를 조사할 경우, 1O_2 , $^3DOM^*$, $OH^\cdot$, H_2O_2 등과 같은 광 유도 산화제(photo-oxidants)가 생성되어 유기물질의 분해율이 향상될 수 있음이 보고되었으며^{38,39)}, 그룹 II 물질들의 경우에는 UV에 의한 직접 광분해 기여도가 비교적 낮음에 따라 광 유도 산화제에 의한 간접 광분해에 의해 제거율이 증가한 것으로 평가된다. 특히, 모래 여과수에서 OCT, CTC 및 TC와 같은 tetracycline계 의약품질들의 광분해 속도가 순수 조건에 비하여 $k_{UV,SFW}/k_{UV,DI}$ 값이 5.8~11.2로 상당히 증가하였는데, 이는 tetracycline계 의약품질들이 $^3DOM^*$ 에 의하여 분해가 가속화될 수 있다는 기존 연구결과와 일치하는 양상을 보인다.⁴⁰⁾ 10 mg/L의 H_2O_2 를 투입한 경우, 모래 여과수에서의 그룹 II 물질들의 제거율은 90~99%로 매우 높게 상승하였다. Table 4에서 볼 수 있듯이 $k_{UV,DI}/k_{UV,H_2O_2}$ 는 2~20% 범위로 나타나 그룹 II 물질들의 제거에는 UV에 의한 광분해와 OH 라디칼에 의한 분해가 함께 기여한 것으로 평가되었다.

TMP, LCM, MPL 및 CBZ와 같이 $k_{UV,DI}$ 가 $0.1 \times 10^{-3} cm^2/mJ$ 미만이며, k_{OH} 가 $5 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$ 이상인 의약품질들을 그룹 III으로 분류하였다(Table 4). H_2O_2 를 투입하지 않은 경우, UV 조사량 $1,000 mJ/cm^2$ 에서의 제거율은 순수 및 모래 여과수

Fig. 2. Removal efficiencies of pharmaceuticals as a function of UV fluence (100~1,500 mJ/cm²) by UV irradiation of a deionized water (DI) at pH 7.0.

Fig. 3. Removal efficiencies of pharmaceuticals as a function of UV fluence (100~1,500 mJ/cm²) during treatment of a sand-filtered water (a) in the absence of H₂O₂ and (b) in the presence of H₂O₂ (10 mg/L).

조건에서 각각 9~15% 및 2~63%로 나타났다. MPL의 경우, 모래 여과수에서의 광분해 속도가 순수 조건에 비하여 11.5배 증가하여 그룹 II의 tetracycline계 의약품질들과 비슷한 양상을 나타내었다. H₂O₂를 10 mg/L 농도로 투입한 경우의 그룹 III 물질들의 제거율은 96~98%였으며, $k_{UV,DI}/k_{UV,H_2O_2}$ 는 3% 이하로 나타나 그룹 III 물질들은 낮은 광반응성과 높은 OH 라디칼 반응성을 가지는 것으로 평가되었다. 따라서, 그룹 III 물질들의 제거에는 OH 라디칼에 의한 분해가 주요기작으로 평가되었다.

$k_{UV,DI}$ 가 $0.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{mJ}$ 미만이며, k_{OH} 가 $5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 미만 인 의약품질을 그룹 IV로 분류하였다(Table 4). 본 연구에 사

용된 의약품질들 중 CFN 1종만이 그룹 IV로 분류되었으며, 전체적인 제거 경향은 그룹 III과 유사하게 나타났다. 10 mg/L의 H₂O₂ 투입농도와 1,000 mJ/cm²의 UV 조사 조건에서 CFN의 제거율은 87%로 다른 의약품질들에 비해 비교적 낮게 측정되었는데, 이는 CFN의 OH 라디칼 반응속도 상수가 $4.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 로 비교적 낮기 때문으로 판단된다.

3.3. O₃ 및 UV/H₂O₂ 공정에서의 의약품질 제거율 예측

낙동강 하류의 상수원수를 이용하는 정수장의 후O₃ 공정에서 잔류 의약품질들에 대한 제거율 예측을 위해 앞의 O₃ 및 UV/H₂O₂ 산화 실험결과들을 이용하여 동력학 모델(식 (1)과

Table 4. Summary of kinetics parameters for the elimination of pharmaceuticals in O₃ and UV/H₂O₂ treatment.

Compounds	$k_{UV,DI}$, (cm ² /mJ) ^a	$k_{UV,SFW}$, (cm ² /mJ) ^b	$k_{UV,SFW}/$ $k_{UV,DI}$	k_{UV,H_2O_2} , (cm ² /mJ)	$k_{UV,DI}/$ k_{UV,H_2O_2} × 100 ^c	k_{OH} , (M ⁻¹ s ⁻¹)	k_{O_3} , (M ⁻¹ s ⁻¹)
Group I: $k_{UV,DI} \geq 2.3 \times 10^{-3}$ cm ² /mJ							
Diclofenac (DCF) (pK _a = 4.2)	5.2 × 10 ⁻³	4.6 × 10 ⁻³	0.9	6.8 × 10 ⁻³	76	9.3 × 10 ⁹ 21)	1 × 10 ⁶ 18)
Iopromide (IPM)	2.8 × 10 ⁻³	2.2 × 10 ⁻³	0.8	3.2 × 10 ⁻³	87	3.3 × 10 ⁹ 22)	<0.8 18)
Sulfamethoxazole (SMX) (pK _a = 5.7)	2.6 × 10 ⁻³	2.1 × 10 ⁻³	0.8	6.1 × 10 ⁻³	43	5.5 × 10 ⁹ 18)	2 × 10 ⁶ 23)
Sulfathiazole (STZ) (pK _a = 7.2)	2.3 × 10 ⁻³	3.0 × 10 ⁻³	1.3	8.7 × 10 ⁻³	26	7.8 × 10 ⁹ 24)	~1 × 10 ⁶ 18)
Group II: $0.1 \times 10^{-3} \leq k_{UV,DI} < 2.3 \times 10^{-3}$ cm ² /mJ							
Acetaminophen (AAP) (pK _a = 9.4)	6.1 × 10 ⁻⁴	5.4 × 10 ⁻⁴	0.9	3.0 × 10 ⁻³	20	7.1 × 10 ⁹ 22)	2.6 × 10 ⁶ 25)
Sulfachloropyridazine (SCP)	6.0 × 10 ⁻⁴	2.7 × 10 ⁻³	4.5	4.4 × 10 ⁻³	14	>1 × 10 ¹⁰ (GCM) ^d	na ^e
Oxytetracycline (OCT) (pK _a = 3.3)	3.8 × 10 ⁻⁴	3.4 × 10 ⁻³	8.7	8.0 × 10 ⁻³	5	7.2 × 10 ⁹ 26)	2.1 × 10 ⁶ 27)
Sulfamethazine (SMT) (pK _a = 7.6)	3.6 × 10 ⁻⁴	9.1 × 10 ⁻⁴	2.5	5.7 × 10 ⁻³	6	>1 × 10 ¹⁰ (GCM) ^d	~1 × 10 ⁶ 18)
Chlortetracycline (CTC)	3.4 × 10 ⁻⁴	1.9 × 10 ⁻³	5.8	8.4 × 10 ⁻³	4	5.2 × 10 ⁹ 28)	5.3 × 10 ⁵ 29)
Gemfibrozil (GBZ)	3.1 × 10 ⁻⁴	2.0 × 10 ⁻⁴	0.6	3.2 × 10 ⁻³	10	6.8 × 10 ⁹ 22)	6.8 × 10 ⁴ 29)
Tetracycline (TC) (pK _a = 3.3)	2.7 × 10 ⁻⁴	3.0 × 10 ⁻³	11.2	1.4 × 10 ⁻²	2	7.7 × 10 ⁹ 22)	6.8 × 10 ⁵ 27)
Atenolol (ATL) (pK _a = 9.6)	2.6 × 10 ⁻⁴	3.8 × 10 ⁻⁴	1.5	2.7 × 10 ⁻³	10	8.0 × 10 ⁹ 30)	1.7 × 10 ³ 30)
Primidone (PRM)	1.5 × 10 ⁻⁴	2.0 × 10 ⁻⁴	1.4	2.5 × 10 ⁻³	6	5.2 × 10 ⁹ 31)	1 19)
Propranolol (PPL) (pK _a = 9.4)	1.4 × 10 ⁻⁴	3.6 × 10 ⁻⁴	2.6	4.2 × 10 ⁻³	3	1 × 10 ¹⁰ 30)	1 × 10 ⁵ 30)
Group III: $k_{UV,DI} < 0.1 \times 10^{-3}$ cm ² /mJ and $k_{OH} \geq 5 \times 10^9$ M ⁻¹ s ⁻¹							
Trimethoprim (TMP) (pK _a = 7.1)	9.1 × 10 ⁻⁵	3.8 × 10 ⁻⁵	0.4	3.1 × 10 ⁻³	3	6.9 × 10 ⁹ 32)	2.7 × 10 ⁵ 32)
Lincomycin (LCM) (pK _a = 7.6)	9.1 × 10 ⁻⁵	1.0 × 10 ⁻³	11.5	3.6 × 10 ⁻³	3	8.5 × 10 ⁹ 32)	6.7 × 10 ⁵ 32)
Metoprolol (MPL)	8.3 × 10 ⁻⁵	na ^e	na ^e	3.7 × 10 ⁻³	2	5.2 × 10 ⁹ 30)	2 × 10 ³ 30)
Carbamazepine (CBZ) (pK _a = 13.9)	7.6 × 10 ⁻⁵	9.7 × 10 ⁻⁵	1.3	3.3 × 10 ⁻³	2	8.8 × 10 ⁹ 33)	3 × 10 ⁵ 18)
Group IV: $k_{UV,DI} < 0.1 \times 10^{-3}$ cm ² /mJ and $k_{OH} < 5 \times 10^9$ M ⁻¹ s ⁻¹							
Caffeine (CFN) (pK _a = 14.0)	6.1 × 10 ⁻⁵	2.3 × 10 ⁻⁵	0.4	1.9 × 10 ⁻³	3	4.1 × 10 ⁹ 22)	6.5 × 10 ² 34)

^a Determined in the deionized water at pH 7 ($k_{UV,DI}$; DI).^b Determined in the sand-filtered water matrix ($k_{UV,SFW}$; SFW).^c Relative contribution of direct UV to the overall abatement rate of a pharmaceutical.^d Estimated value using group contribution method (GCM).³⁵⁾^e Data not available.

식 (2))을 사용하였고, 동력학 모델의 예측 정확도도 함께 평가하였다.

O₃ 공정에서 의약품질들에 대한 제거율 예측의 경우, O₃에

내성이 강한 IPM 및 PRM 2종에 대해서만 수행하였다. IPM과 PRM의 제거율은 OH 라디칼과의 반응에 의하여 결정되며, 이때의 제거율은 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.⁴¹⁾

Fig. 4. Measured and predicted Removal efficiencies of the pharmaceuticals during (a) O₃ and (b) UV/H₂O₂ treatment ([H₂O₂]₀ = 5 and 10 mg/L, UV fluence = 0~1,500 mJ/cm²) of a sand-filtered water.

$$-\ln\left(\frac{[C]_t}{[C]_0}\right) = k_{OH} \times \int_0^t [OH] dt = k_{OH} \times \int_0^t \frac{\eta \nu_{O_3}}{\Sigma k_{OH,S} [S]_i} dt$$

$$= k_{OH} \times \frac{\eta \Delta O_3}{\Sigma k_{OH,S} [S]_i} \quad (1)$$

여기에서, k_{OH} 는 OH 라디칼 2차반응 속도상수이며 $\int_0^t [OH] dt$ 은 OH 라디칼의 노출량이다. OH 라디칼 노출량은 OH 라디칼의 농도를 시간으로 적분한 값이며, OH 라디칼의 농도는 OH 라디칼의 생성속도($\nu_{OH} = \eta \nu_{O_3}$, M/s)를 시료수에 포함된 OH 라디칼 소모인자에 의한 OH 라디칼의 소모속도($\Sigma k_{OH,S} [S]_i$, s⁻¹)로 나눈 값으로 계산할 수 있다. 시스템에서의 OH 라디칼 생성속도는 소모된 O₃ 농도(ν_{O_3})와 OH 라디칼 생성물 수율(η)의 곱으로부터 얻을 수 있다. η 값은 시료수의 특성에 따라 0.2~0.8의 값을 나타내며, 다양한 연구결과들에서 평균값인 0.5를 사용하고 있어^{41,42)} 본 연구에서도 0.5를 사용하여 OH 라디칼 노출량을 산정하였다. $\Sigma k_{OH,S} [S]_i$ 값은 시스템에서 OH 라디칼을 소모하는 물질들의 농도와 k_{OH} 로부터 계산이 가능하다.^{43,44)} 본 연구에서는 용존 유기물질(DOM)에 의한 OH 라디칼 소모량을 산정하였으며, OH 라디칼과 DOM의 반응속도 상수는 $2.1 \times 10^4 \text{ mg}^{-1} \text{ C L s}^{-1}$ ($= 2.5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)⁴⁵⁾를 사용하였다. 모래 여과수에서의 $\Sigma k_{OH,S} [S]_i$ 값은 $5.2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 로 산정되었으며, 이에 따른 $\int_0^t [OH] dt$ 값은 O₃ 투입량 (specific ozone dose) 0.1~0.8에 대하여 $0.5 \times 10^{-10} \sim 4 \times 10^{-10} \text{ M s}$ 로 계산되었고, 이는 다양한 수질들이 가지는 일반적인 값으로 보고하고 있다.⁴¹⁾ 위의 각 인자들을 사용하여 O₃ 처리를 통한 IPM과 PRM의 제거율 예측값과 실험값의 비교 그래프를 Fig. 4(a)에 나타내었다. Fig. 4(a)에서 볼 수 있듯이 예측 정확도(r^2)가 0.84로 평가되어 O₃ 처리공정에서의 제거율 예측이 전반적으로 타당하게 진행되었음을 확인하였다.

UV/H₂O₂ 산화처리를 통한 의약품질 제거율 예측모델은 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.⁴³⁾

$$-\ln\left(\frac{[C]_t}{[C]_0}\right) = (k_{UV} + k_{UV/H_2O_2}) \times H$$

$$= \left(k_{UV} + \frac{10 \times 2.303 \times k_{OH} \times \epsilon_{H_2O_2} \times \Phi_{OH,H_2O_2} \times [H_2O_2]}{\Sigma k_{OH,S} [S]_i \times U_{254}} \right) \times H \quad (2)$$

여기에서, k_{UV} (cm²/mJ)는 광분해에 의한 UV 조사량 기반 1차 속도상수이며, k_{UV/H_2O_2} (cm²/mJ)는 OH 라디칼에 의한 UV 조사량 기반 1차속도 상수이다. k_{UV} 는 모래 여과수에서 실험적으로 측정한 값을 사용하였다(Table 4). H는 UV 조사량 (mJ/cm²)이며, 샘플의 자체 흡광도에 의한 광 차단 계수 (light screening factor)를 고려하여 보정한 값을 사용하였다(Table 1). $\epsilon_{H_2O_2}$ 및 Φ_{OH,H_2O_2} 는 각각 UV 254 nm에서 H₂O₂의 몰흡광계수 ($= 2 \text{ m}^2/\text{mol}$) 및 OH 라디칼 생성 광분해 양자수율($= 1 \text{ mol/einstein}$)이다. U_{254} 는 UV 254 nm에서의 몰 광자에너지($= 4.72 \times 10^4 \text{ J/einstein}$)¹⁶⁾이며, $[H_2O_2]$ 는 H₂O₂ 농도(mol/L)를 나타낸다. k_{OH} 및 $\Sigma k_{OH,S} [S]_i$ 는 식 (1)에서 서술하였다. UV/H₂O₂ 처리공정에서의 OH 라디칼 생성속도(ν_{OH})는 $2.303 \times k_{OH} \times \epsilon_{H_2O_2} \times \Phi_{OH,H_2O_2} \times [H_2O_2]$ 이다.

위 인자들로부터 UV/H₂O₂ 처리를 통한 의약품질 제거율 예측값과 실험값의 비교를 Fig. 4(b)에 나타내었다. H₂O₂ 농도 10 mg/L 조건뿐만 아니라, H₂O₂ 농도 변화에 따른 제거율 예측을 확인하기 위하여 추가적으로 진행한 5 mg/L H₂O₂ 조건에서의 제거율 실험값을 포함하였다. OTC, CTC 및 TC와 같은 tetracycline계 의약품질들을 제외한 나머지 의약품질들 16종에 대하여 제거율 예측이 성공적으로 진행되었음을 확인하였다($r^2 = 0.95$).

UV/H₂O₂ 공정에서 tetracycline계 의약품질들의 제거율 예측 데이터는 Fig. 4(b)에는 나타내지 않았으나 실험값에 비해

Table 5. Prediction of removal efficiencies of the pharmaceuticals in sand-filtered water with different DOC concentration (1.5~3.0 mgC/L).

Compounds	DOC concentration (mg/L)			
	1.5	2.0	2.5 ^a	3.0
O ₃ treatment with different ozone dose (1.0 / 2.0 mgO ₃ /L)				
IPM	66.4 / 88.7	55.9 / 80.5	48.0 / 73.0	42.1 / 66.4
PRM	82.1 / 96.8	72.5 / 92.4	64.4 / 87.3	57.7 / 82.1
UV/H ₂ O ₂ (10 mg/L H ₂ O ₂) with different UV fluence (500 / 1000 mJ/cm ²)				
DCF	99.9 / 99.9	99.7 / 99.9	99.2 / 99.9	98.6 / 99.9
IPM	94.6 / 98.9	89.5 / 97.9	85.4 / 96.9	82.3 / 95.9
SMX	98.5 / 99.8	95.6 / 99.4	92.4 / 98.9	89.4 / 98.2
STZ	99.8 / 99.9	98.8 / 99.9	97.4 / 99.8	95.9 / 99.7
AAP	98.9 / 99.8	95.3 / 99.1	90.6 / 97.9	85.6 / 96.3
SCP	99.9 / 99.9	99.4 / 99.9	98.4 / 99.9	97.1 / 99.8
SMT	99.8 / 99.9	98.8 / 99.9	96.6 / 99.6	93.8 / 99.2
GBZ	98.4 / 99.6	93.9 / 98.6	88.0 / 96.8	82.0 / 94.4
ATL	99.3 / 99.9	96.5 / 99.4	92.3 / 98.4	87.5 / 97.1
PRM	95.9 / 98.7	88.5 / 96.3	80.7 / 93.0	73.6 / 89.5
PPL	99.8 / 99.9	98.4 / 99.8	95.7 / 99.4	92.2 / 98.6
TMP	98.4 / 99.6	93.7 / 98.4	87.5 / 96.4	81.1 / 93.8
LCM	99.6 / 99.9	97.9 / 99.8	95.0 / 99.3	91.7 / 98.6
MPL	98.7 / 99.7	94.5 / 98.7	88.5 / 96.8	82.2 / 94.3
CBZ	99.5 / 99.9	97.1 / 99.5	93.1 / 98.6	88.3 / 97.3
CFN	91.5 / 96.3	80.7 / 91.6	70.9 / 86.2	62.9 / 80.9

^a The data are the same as those shown in Fig. 4.

최대 2.6배 정도 높게 계산되었으며, 이는 앞에서 설명한 바와 같이 UV에 의한 tetracycline계 의약품질들의 제거속도가 모래 여과수에서 다양한 광 유도 산화제들에 의하여 매우 가속화되기 때문에 제거율 예측에 오차가 유발된 것으로 판단된다.

낙동강 하류에 위치한 대형 정수장의 모래 여과수에 대한 동역학 모델(식 (1), 식 (2))이 합리적인 예측 정확도를 나타내어 O₃ 및 UV/H₂O₂ 공정에서 용존 유기물질 농도변화에 따른 의약품질 제거율 예측을 진행하였다(Table 5). 모래 여과수의 용존 유기물질 농도범위는 연중 유입수 성상변화에 따른 용존 유기물질 농도범위를 고려하여 DOC (dissolved organic carbon) 농도 1.5~3.0 mg/L의 조건으로 설정하였다. O₃ 처리 공정에서의 O₃ 주입량은 1.0 및 2.0 mgO₃/L의 두 조건을 적용하였으며, UV/H₂O₂ 공정의 경우는 UV 조사량 500과 1,000 mJ/cm² 조건에서 H₂O₂ 농도 10 mg/L를 사용하였다. Table 5에 나타난 바와 같이, O₃ 및 UV/H₂O₂ 공정에서 모래 여과수 중의 DOC 농도가 증가할수록 예측된 의약품질들의 제거율은 감소하는 결과를 보였다. 이를 통해 예측 모델을 적용하여 유입수의 DOC 성상 변화 시 각 산화공정에서 처리조건별 의약품질의 제거율 변화를 예측하고, 처리효율을 증가시키기 위한 공정 처리조건 최적화 등에 활용이 가능할 것으로 평가되었다.

4. 결론

1) O₃ 처리공정에서 O₃ 투입농도 0.2 gO₃/gDOC에서 대부분의 의약품질들에 대해 92% 이상의 제거율을 나타내었으나, O₃ 반응성이 낮은 iopromide와 primidone은 50% 이하의 낮은 제거율을 나타내었으며, 90% 이상의 제거율을 달성하기 위해서는 2.0 gO₃/gDOC의 O₃ 투입량이 요구되었다.

2) H₂O₂ 투입농도 10 mg/L, UV 조사량 500과 1,000 mJ/cm²의 조건으로 UV/H₂O₂ 공정을 모사한 경우, 19종의 의약품질 제거율은 각각 63~99% 및 87~99%였다. Caffeine의 제거율이 가장 낮았으며, O₃에 의한 제거율이 낮은 IPM과 PRM의 경우에는 OH 라디칼과의 높은 반응성으로 인하여 O₃ 공정에 비하여 제거율이 높았다.

3) O₃ 및 UV/H₂O₂ 공정에서 수중의 용존 유기물질 농도변화에 따른 의약품질들의 제거율 변화를 평가하기 위해 화학적 동역학 모델을 사용하여 제거율 예측모델을 적용해 본 결과, 용존성 유기물질 농도가 1.5 mg/L에서 3.0 mg/L로 증가할 경우 O₃ 공정(O₃ 투입농도 1.0과 2.0 mg/L)에서의 IPM과 PRM은 각각 22~24% 및 15~24% 정도 제거율이 감소하였다. 또한, UV/H₂O₂ 공정(H₂O₂ : 10 mg/L, UV : 500~1,000 mJ/cm²)의 경우에는 16종의 의약품질들의 제거율이 0~22% 정도 감소하였으며, CFN의 제거율 감소폭이 15~29%로 가장 높게

나타났다.

4) 본 연구는 실제 정수처리장 모래여과수 샘플에서 O₃ 및 UV/H₂O₂ 처리공정에 의한 의약품질 제거정도 확인 및 예측을 진행하였으며, 이를 통하여 O₃ 공정의 대체공정으로 UV/H₂O₂ 공정에서의 사용 가능성을 확인하고, 다양한 수질 조건에 대한 의약품질 제거율을 예상할 수 있었다.

Acknowledgement

본 결과물은 환경부의 재원으로 한국환경산업기술원의 상하수도 혁신 기술개발사업의 지원을 받아 연구되었습니다 (2019002710004).

References

- 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).
- D. Bendz, N. A. Paxéus, T. R. Ginn, F. J. Loge, Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden, *J. Hazard. Mater.*, 122(3), 195-204(2005).
- K. Fent, A. A. Weston, D. Caminada, Ecotoxicology of human pharmaceuticals, *Aquat. Toxicol.*, 76(2), 122-159(2006).
- A. Pruden, Balancing water sustainability and public health goals in the face of growing concerns about antibiotic resistance, *Environ. Sci. Technol.*, 48(1), 5-14(2014).
- Y. Yoon, M. C. Dodd, Y. Lee, Elimination of transforming activity and gene degradation during UV and UV/H₂O₂ treatment of plasmid-enhanced antibiotic resistance genes, *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, 4(9), 1239-1251(2018).
- A. Pal, K. Y. H. Gin, A. Y. C. Lin, M. Reinhard, Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects, *Sci. Total Environ.*, 408(24), 6062-6069(2010).
- 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).
- P. Westerhoff, Y. Yoon, S. Snyder, E. Wert, Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes, *Environ. Sci. Technol.*, 39(17), 6649-6663(2005).
- 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).
- C. D. Seo, H. S. Yoom, M. J. Song, K. A. Kim, S. Y. Kim, H. J. Son, Occurrence and behavior of residual pharmaceuticals in the Nakdong River basin, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 42(4), 177-187(2020).
- J. Ra, H. Yoom, H. Son, Y. Lee, Occurrence and transformation of gabapentin in urban water quality engineering: rapid formation of nitrile from amine during drinking water chlorination, *Water Res.*, 184, 116123(2020).
- 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).
- J. Ra, H. Yoom, H. Son, T. M. Hwang, Y. Lee, Transformation of an amine moiety of atenolol during water treatment with chlorine/UV: reaction kinetics, products and mechanisms, *Environ. Sci. Technol.*, 53(13), 7653-7662(2019).
- 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).
- 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).
- J. R. Bolton, M. I. Stefan, Fundamental photochemical approach to the concepts of fluence (UV dose) and electrical energy efficiency in photochemical degradation reactions, *Res. Chem. Intermed.*, 28, 857-870(2002).
- S. Canonica, L. Meunier, U. von Gunten, Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water, *Water Res.*, 42(1-2), 121-128(2008).
- M. M. Huber, S. Canonica, G. Y. Park, U. von Gunten, Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes, *Environ. Sci. Technol.*, 37(5), 1016-1024(2003).
- F. J. Real, F. J. Benitez, J. L. Acero, J. J. P. Sagasti, F. Casas, Kinetics of the chemical oxidation of the pharmaceuticals primidone, ketoprofen, and diatrizoate in ultrapure and natural waters, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48(7), 3380-3388(2009).
- C. von Sonntag, U. von Gunten, Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment: From Basic Principles to Applications, IWA Publishing, London, UK, pp. 1-302(2012).
- H. Yu, E. Nie, J. Xu, S. Yan, W. J. Cooper, W. Song, Degradation of diclofenac by advanced oxidation and reduction processes: kinetic studies, degradation pathways and toxicity assessments, *Water Res.*, 47(5), 1909-1918(2013).
- S. Mandal, Reaction rate constants of hydroxyl radicals with micropollutants and their significance in advanced oxidation processes, *J. Adv. Oxid. Technol.*, 21, 178-195(2018).
- X. Jin, S. Peldszus, P. M. Huck, Reaction kinetics of selected micropollutants in ozonation and advanced oxidation processes, *Water Res.*, 46(19), 6519-6530(2012).
- G. O. Phillips, D. M. Power, M. C. G. Sewart, Effects of γ -irradiation on sulphonamides, *Radiat. Res.*, 53(2), 204-215(1973).
- N. H. E. Najjar, A. Touffet, M. Deborde, R. Journel, N. K.

- V. Leitner, Kinetics of paracetamol oxidation by ozone and hydroxyl radicals, formation of transformation products and toxicity, *Sep. Purif. Technol.*, 136, 137-143(2014).
26. Y. Liu, X. He, X. Duan, Y. Fu, D. D. Dionysiou, Photochemical degradation of oxytetracycline: influence of pH and role of carbonate radical, *Chem. Eng. J.*, 276, 113-121(2015).
 27. Z. R. Hopkins, L. Blaney, Novel approach to modeling the reaction kinetics of tetracycline antibiotics with aqueous ozone, *Sci. Total Environ.*, 468-469, 337-344(2014).
 28. J. Jeong, W. Song, W. J. Cooper, J. Jung, J. Greaves, Degradation of tetracycline antibiotics: mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes, *Chemosphere*, 78(5), 533-540(2010).
 29. M. Uslu, R. Seth, S. Jasim, S. Tabe, N. Biswas, Reaction kinetics of ozone with selected pharmaceuticals and their removal potential from a secondary treated municipal wastewater effluent in the great lakes basin, *Ozone Sci. Eng.*, 37(1), 36-44(2015).
 30. J. Benner, E. Salhi, T. Ternes, U. von Gunten, Ozonation of reverse osmosis concentrate: kinetics and efficiency of beta blocker oxidation, *Water Res.*, 42(12), 3003-3012(2008).
 31. Y. Liu, S. Yan, L. Lian, J. Ma, H. Zhou, W. Song, Assessing the contribution of hydroxylation species in the photochemical transformation of primidone (pharmaceutical), *Sci. Total Environ.*, 696, 133826(2019).
 32. M. C. Dodd, M. O. Buffle, U. von Gunten, Oxidation of antibacterial molecules by aqueous ozone: moiety-specific reaction kinetics and application to ozone-based wastewater treatment, *Environ. Sci. Technol.*, 40(6), 1969-1977(2006).
 33. D. C. McDowell, M. M. Huber, W. Wagner, U. von Gunten, T. A. Ternes, Ozonation of carbamazepine in drinking water: identification and kinetic study of major oxidation products, *Environ. Sci. Technol.*, 39(20), 8014-8022(2005).
 34. R. Broséus, S. Vincent, K. Aboulfadl, A. Daneshvar, S. Sauvé, B. Barbeau, M. Prévost, Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment, *Water Res.*, 43(18), 4707-4717 (2009).
 35. D. Minakata, K. Li, P. Westerhoff, J. Crittenden, Development of a group contribution method to predict aqueous phase hydroxyl radical ($\text{HO}\cdot$) reaction rate constants, *Environ. Sci. Technol.*, 43(16), 6220-6227(2009).
 36. C. Baeza, D. R. U. Knappe, Transformation kinetics of biochemically active compounds in low-pressure UV photolysis and $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ advanced oxidation processes, *Water Res.*, 45(15), 4531-4543(2011).
 37. S. Canonica, L. Meunier, U. von Gunten, Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water, *Water Res.*, 42(1-2), 121-128(2008).
 38. Y. Lester, C. M. Sharpless, H. Mamane, K. G. Linden, Production of photo-oxidants by dissolved organic matter during UV water treatment, *Environ. Sci. Technol.*, 47(20), 11726-11733(2013).
 39. S. Canonica, U. Jans, K. Stemmler, J. Hoigné, Transformation Kinetics of phenols in water: photosensitization by dissolved natural organic material and aromatic ketones, *Environ. Sci. Technol.*, 29(7), 1822-1831(1995).
 40. T. Zhao, M. Zheng, C. Fu, G. Li, Y. Xiong, W. Qiu, T. Zhang, J. Zhang, C. Zheng, Effect of low-level H_2O_2 and Fe(II) on the UV treatment of tetracycline antibiotics and the toxicity of reaction solutions to zebrafish embryos, *Chem. Eng. J.*, 394, 125021(2020).
 41. Y. Lee, U. von Gunten, Advances in predicting organic contaminant abatement during ozonation of municipal wastewater effluent: reaction kinetics, transformation products, and changes of biological effects, *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, 2(3), 421-442(2016).
 42. Y. Liu, J. Jiang, J. Ma, Y. Yang, C. Luo, X. Huangfu, Z. Guo, Role of the propagation reactions on the hydroxyl radical formation in ozonation and peroxone (ozone/hydrogen peroxide) processes, *Water Res.*, 68, 750-758(2015).
 43. Y. Lee, D. Gerrity, M. Lee, S. Gamage, A. Pisarenko, R. A. Trenholm, S. Canonica, S. A. Snyder, U. von Gunten, Organic contaminant abatement in reclaimed water by $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ and a combined process consisting of $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ followed by $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$: prediction of abatement efficiency, energy consumption, and byproduct formation, *Environ. Sci. Technol.*, 50(7), 3809-3819(2016).
 44. Y. Lee, D. Gerrity, M. Lee, A. E. Bogeat, E. Salhi, S. Gamage, R. A. Trenholm, E. C. Wert, S. A. Snyder, U. von Gunten, Prediction of micropollutant elimination during ozonation of municipal wastewater effluents: use of kinetic and water specific information, *Environ. Sci. Technol.*, 47(11), 5872-5881(2013).
 45. 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 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$: development and validation of semi-empirical models for municipal wastewater effluents, *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, 2(3), 460-473(2016).

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Authors and Contribution Statement

Chang-Dong Seo

Water Quality Institute, Busan Water Authority, Researcher, ORCID 0000-0002-9650-8209: Conceptualization, Data curation, Data analysis, Methodology, Visualization.

Woorim Lee

Water Quality Institute, Busan Water Authority, Researcher,
ORCID[®] 0000-0001-5381-8971: Data curation, Data analysis,
Visualization, Writing - original draft, Writing - review and
editing.

Hoon-Sik Yoom

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

Sangki Choi

School of Sciences and Environmental Engineering, Gwangju
Institute of Science and Technology (GIST), Ph.D. Student,
ORCID[®] 0000-0002-9830-0153: Writing - review and editing.

Yunho Lee

School of Sciences and Environmental Engineering, Gwangju
Institute of Science and Technology (GIST), Professor, ORCID[®]
0000-0001-5923-4897: Conceptualization, Data curation, Data
analysis, Methodology, Visualization, Writing - original draft,
review and editing.

Heejong Son

Water Quality Institute, Busan Water Authority, Researcher,
ORCID[®] 0000-0002-7950-8223: Conceptualization, Data curation,
Data analysis, Methodology, Visualization, Writing - original
draft, review and editing.