



UV/H₂O₂ 고도산화기술을 이용한 수중 잔류의약품질 제거

Degradation of residual pharmaceuticals in water by UV/H₂O₂ advanced oxidation process

박진영¹·서상원²·조익환¹·전용성¹·하현섭¹·황태문^{3*}

Chinyoung Park^{1*}·Sangwon Seo²·Ikhan Cho¹·Yongsung Jun¹·Hyunsup Ha¹·Tae-Mun Hwang^{3*}

¹인천광역시 상수도사업본부 수질연구소, 인천광역시 부평구 부평대로 332, 21316

²인천광역시 보건환경연구원 해양조사과, 인천광역시 중구 서해대로 471, 22320

³한국건설기술연구원 국토보전연구본부, 경기도 고양시 일산서구 고양대로 283, 10223

¹Water Quality Institute, Waterworks Headquarter Incheon Metropolitan City, 332, Bupyeong-daero, Bupyeong-gu, Incheon 21316, Republic of Korea

²Marine Research Team, Incheon Health Environment Research Institute

³The Department of Land, Water and Environment Research, Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology

ABSTRACT

This study was conducted to evaluate the degradation and mineralization of PPCPs (Pharmaceuticals and Personal Care Products) using a CBD(Collimated Beam Device) of UV/H₂O₂ advanced oxidation process. The decomposition rate of each substance was regarded as the first reaction rate to the ultraviolet irradiation dose. The decomposition rate constants for PPCPs were determined by the concentration of hydrogen peroxide and ultraviolet irradiation intensity. If the decomposition rate constant is large, the PPCPs concentration decreases rapidly. According to the decomposition rate constant, chlortetracycline and sulfamethoxazole are expected to be sufficiently removed by UV irradiation only without the addition of hydrogen peroxide. In the case of carbamazepine, however, very high UV dose was required in the absence of hydrogen peroxide. Other PPCPs required an appropriate concentration of hydrogen peroxide and ultraviolet irradiation intensity. The UV dose required to remove 90% of each PPCPs using the degradation rate constant can be calculated according to the concentration of hydrogen peroxide in each sample. Using this reaction rate, the optimum UV dose and hydrogen peroxide concentration for achieving the target removal rate can be obtained by the target PPCPs and water properties. It can be a necessary data to establish design and operating conditions such as UV lamp type, quantity and hydrogen peroxide concentration depending on the residence time for the most economical operation.

Key words: Ultraviolet, Advanced oxidation process, Pharmaceuticals, Hydrogen peroxide, UV dose

주제어: 자외선, 고도산화공정, 의약품질, 과산화수소, 자외선 조사량

Received 14 October revised 3 December 2019, accepted 5 December 2019.

*Corresponding author: Tae-Mun Hwang (E-mail: taemun@kict.re.kr)

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

pp. 413-420

pp. 421-428

pp. 429-436

pp. 437-446

pp. 447-456

pp. 457-467

pp. 469-480

pp. 481-489

1. 서 론

환경적 문제를 일으킬 수 있는 신종오염물질들 중 항생제를 포함하는 PPCPs(Pharmaceuticals and personal care products)는 개인의 건강이나 미용 증진, 가축의 건강이나 성장을 촉진하는 약품이나 생산물을 의미하며 인간 및 동물의 치료활동 등에서 광범위하고 연속적으로 발생하고 있다. 그 중 의약품질은 병원처방 약품, 처방전 없이 구입할 수 있는 치료제와 같은 인체용 의약품과 동물용 의약품 또는 사료첨가제 등에 들어가는 항생제 등에 포함되어 있는 합성 또는 천연의 화학물질로서 의약품질 생산 공정 및 저장과정에서 유출, 가정과 병원을 비롯한 도시하수, 축산폐수 등과 같은 여러 경로를 통해 유입되어 지표수, 하수처리수, 지하수, 먹는물 순환과정에서 극미량 수준으로 검출되고 있으며(Kim et al., 2007; Moldovan, 2006), 국내의 경우 한강수계를 대상으로 실태조사를 한 결과, 의약품질 38종, 의약품질 대사산물 5종이 검출되었으며, 한강 지천에서 Iopromide(0.4~4.1 $\mu\text{g/L}$), Cimetidine(N.D~1.96 $\mu\text{g/L}$), Lincomycin(N.D~1.6 $\mu\text{g/L}$), Clarithromycin(N.D~1.4 $\mu\text{g/L}$), Caffeine(0.014~1.26 $\mu\text{g/L}$)의 검출빈도가 80% 이상으로 지속적으로 발생하였으며, 전국 상수원 수계에서도 의약품질 41종, 의약품질 대사산물 5종이 검출되었다(Ahn, 2016). 최근 분석방법과 장비의 발전으로 인한 기술의 민감도와 정확도의 향상으로 인하여 기존에 검출하지 못했던 아주 낮은 농도의 미량성분도 검출할 수 있게 됨으로서 물 순환 과정을 포함한 환경 중에서의 의약품질의 발생과 거동을 더욱 세부적으로 파악할 수 있게 되었다 (Ahn et al., 2016).

정수처리공정은 입자성 물질과 유기 물질의 제거를 주목적으로 하고 잔류 의약품질을 제거하기 위해 설계된 공정이 아니므로 시설에 따라 제거율이 다양할 수 있다. 또한 의약품질의 물리적, 화학적 특성에 따라 제거율이 달라진다. 응집공정은 일부 의약품질에 대한 제거효과가 거의 없거나 50% 이하로 큰 효과를 보이지 않는 것으로 보고되었으며(Seo et al., 2016), 염소 및 오존은 의약품질의 화학적 구조와 pH, 산화제 주입량 등 처리조건과 효율의 함수관계를 가지고 있으며, 일부 의약품질에 대해서는 높은 제거율을 나타내는 것으로 보고되고 있다 (Adams et al., 2002; Huber et al., 2003; Huber et al., 2005; Snyder et al., 2003;

Ternes et al., 2003; Zwiener et al., 2000). 일부 연구에서 잔류염소에 의하여 sulfamethoxazole 등의 의약품질 산화율이 50% 정도로 높게 나타났지만, 클로라민은 효과가 없었다 (Khiari D, 2007). 입상 활성탄과 분말 활성탄은 소수성 물질에서 높은 제거율을 보였는데, 이는 접촉시간, 유기물 농도, 화학구조, 용해도, 탄소 유형 등이 영향을 주고 있었고(Ahn, 2016; Shin, 2011), 이오포로마이드 등은 활성탄으로도 제거되지 않았다 (Khiari D, 2007). 막 여과 기술중 나노여과 분리막 기술은 고분자 물질을 크기 배제 원리로 제거 가능하고, 역삼투막 기술은 대부분 미량 유기오염물질 제거에 효과적인 것으로 보고되었다 (Khiari D, 2007). 오존을 이용한 고도산화 방식의 대체 공정으로 현재 도입되고 있는 자외선 고도산화(UVAOP)공정은 자외선(UV)과 과산화수소(H₂O₂)를 이용하여 산화력이 높은 OH 라디칼을 극대화하여 수처리에 이용하는 방법으로 최근 미국, 캐나다 등 북미지역을 중심으로 현장에 도입되고 있으며, 오존-활성탄 공정과는 달리 소요 사용부지가 적고, 운영 자동화가 편리하며, 오존 발생을 위한 부대설비, 잔류 오존에 의한 시설물의 부식, 오존 가스에 의한 시설 운영자에 대한 영향이 없는 장점이 있다. 현재까지 국내에는 시흥 정수장과 고양 정수장 2곳에 UV/H₂O₂ 고도산화기술이 도입되어 운영 중에 있고, 향후 UV/H₂O₂ 고도산화기술의 도입 확대가 지속적으로 늘 것으로 예상된다. 따라서, 본 논문에서는 최근 국내 상수원에서 검출된 사례가 있는 의약품 및 생활 관련 화학물질인 PPCPs에 대하여 UV/H₂O₂ 고도산화기술의 처리특성을 검토하고자 한다.

2. 연구방법

2.1 대상물질

본 연구는 실제 존재하고 있는 잔류의약품질에 대한 UV/H₂O₂ 고도산화기술의 제거효율을 알아보고자 선행 연구 자료를 검토한 결과, 최근 서울 물연구원에서는 2013년부터 2015년까지 한강 지류 2곳과 상수원수를 취수하는 한강 본류 3곳을 대상으로 100종의 PPCPs를 조사하였으며, 그 결과를 Table 1에 요약하였다. 이를 토대로 본 연구에서는 대상물질인 PPCPs를 각각의 사용처별로 선정하여 Table 2에 항생제(Antibiotics), 진통제(Analgesic), 혈압강하제(Hypotensive agent), 각성



Table 1. PPCPs in Han River (Ahn, 2016)

No.	PPCP	Tributary		Mainstream	
		Range (µg/L)	Detection Frequency	Range (µg/L)	Detection Frequency
1	Iopromide	0.032 ~ 4.1	20/20	0.005 ~ 0.302	30/30
2	Cimetidine	N.D ~ 1.961	15/18	N.D ~ 0.078	19/27
3	Lincomycin	N.D ~ 1.6	16/20	N.D ~ 0.088	15/30
4	Clarithromycin	N.D ~ 1.398	7/8	N.D ~ 0.269	3/12
5	Caffeine	0.014 ~ 1.26	20/20	0.005 ~ 0.154	30/30
6	Acetylsalicylic Acid	N.D ~ 0.448	17/20	N.D ~ 0.159	20/30
7	Naproxen	N.D ~ 0.351	15/20	N.D ~ 0.018	5/30
8	Mefenamic Acid	N.D ~ 0.348	17/20	N.D ~ 0.028	11/30
9	Acetaminophen	N.D ~ 0.347	19/20	N.D ~ 0.033	18/30
10	Oseltamivir	N.D ~ 0.341	3/16	N.D ~ 0.016	3/24
11	Atenolol	0.005 ~ 0.323	12/12	N.D ~ 0.01	6/18
12	Ibuprofen	N.D ~ 0.299	12/18	N.D ~ 0.03	8/27
13	1,7-dimethylxanthine	0.011 ~ 0.278	16/16	N.D ~ 0.054	18/24
14	Carbamazepine	N.D ~ 0.142	13/16	N.D ~ 0.016	14/24
15	Sulfamethoxazole	N.D ~ 0.067	9/20	N.D ~ 0.011	2/30
16	Cefadroxil	N.D ~ 0.052	6/20	N.D ~ 0.012	1/30
17	Cephalexin	N.D ~ 0.056	2/8	N.D ~ 0.015	3/12
18	Doxycycline	N.D ~ 0.023	2/16	N.D ~ 0.018	3/24
19	Chlortetracycline	N.D ~ 0.023	1/20	N.D ~ 0.017	3/30
20	Sulfathiazole	N.D ~ 0.021	2/20	N.D ~ 0.011	3/30

Table 2. Classification and properties of PPCPs for the advanced oxidation process

Classification		Item	$\epsilon_{254 \text{ nm}}$ ($M^{-1}cm^{-1}$)	$\Phi_{254 \text{ nm}}$ ($mol \text{ ein}^{-1}$)	$k'_{d,M}$ ($10^{-3} cm^2 mJ^{-1}$)	$k_{OH,M}$ ($M^{-1}s^{-1}$)
Antibiotics	Tetracycline	Chlortetracycline	6100	0.03 ~ 0.08	2.5 ~ 3.0	7.7×10^9
	Sulfonamide	Sulfamethoxazole	16580	0.0297	2.41	5.56×10^9
	etc	Lincomycin	6850	0.09 ~ 1.3	0.05 ~ 0.1	8.5×10^9
Analgesic	Anilide	Acetaminophen	8095	1.8	64.09	1.7×10^9
Hypotensive agent		Atenolol	300	0.089	0.06	7.1×10^9
Stimulant		Caffeine	3920	0.0018	0.03	6.40×10^9
Anticonvulsant		Carbamazepine	6070	0.0006	0.02	8.02×10^9

제(Stimulant), 항경련제(Anticonvulsant) 등으로 분류하고, 대상물질별 물리화학적 물질 특성값 및 반응속도 값을 정리하였다 (Buxton et al., 1988; Hofman-Caria et al., 2015; Pereira et al., 2007). 항생제 가운데 chlortetracycline은 세균의 단백질 합성을 억제하여 항균작용을 하는

tetracycline계 항생제로 알려져 있고, sulfamethoxazole은 설폰아미드계 항생제로서 세균의 엽산생성을 억제하여 항균작용을 보이는 물질로 구분된다. Caffeine은 커피, 녹차 등의 기호식품에 포함되어 있을 뿐 아니라, 감기약 등에도 사용되고, acetaminophen은 해열, 두통

pp. 413-420

pp. 421-428

pp. 429-436

pp. 437-446

pp. 447-456

pp. 457-467

pp. 469-480

pp. 481-489

등 여러 통증에 이용되는 acetanilide계 의약품질이다.

2.2 연구대상 시료

원수 수질특성에 따른 의약품질 제거효율의 차이를 파악하기 위해 증류수, A 정수장내 모래 여과처리수, 상대적으로 높은 TOC(Total organic carbon)와 색도를 나타내는 도서지역 소규모 정수장인 B 정수장 여과수를 대상으로 하였으며, 시료별 수질검사 결과는 Table 3에 정리하였다. A 정수장의 경우, 한강 풍납 원수를 취수원으로 사용하는 정수장이고, B 정수장은 도서지역 호소수를 취수원으로 하는 정수장이다.

Table 3. Characteristics of water quality

Parameter	Distilled water	A WTP water	B WTP water
pH	6.3	7.7	7.7
Turbidity (NTU)	0.04	0.12	0.30
TOC (mg/L)	ND	3.58	9.13
UV ₂₅₄ (/cm)	0	0.0276	0.1240
Colorimetry (do)	0	0	11.9
NO ₃ -N (mg/L)	ND	2.0	0.2

2.3 실험 방법

본 연구에서는 자외선 조사량이 쉽게 조절되는 CBD (Collimated beam device) 장비를 활용하였고, 그 구조는 Fig. 1에 나타내었다. 대상물질인 PPCPs는 각각의 시료에 30~200 ng/L가 되도록 하였고, UV 조사량을 변화하기 위하여 조사시간을 조절하였고, 과산화수소 농도를 각각 0, 2, 5, 10 mg/L로 변화시키며 각각의 조건에 따른 PPCPs의 제거율을 확인하였다. 미국 EPA의 UV 조사 실험에 관한 Appendix C (US EPA, 2006)의 실험법을 통하여 UV 조사-반응곡선을 작성하여 각각의 물질의 반응특성을 고찰하였다. 통상적으로 254 nm의 UV 파장을 방출하는 저압 UV 램프를 사용하였다. 램프로부터 패트리디쉬 반응기까지의 튜브는 빛이 반사되지 않는 재질의 튜브를 사용하였고, 거리는 패트리디쉬 크기의 6배 이상으로 하여 산란된 UV 광이 최소화시키는 입사각으로 도달하도록 만들어진 CBD 장비를 활용하였다.

UV의 조사강도(Intensity)는 패트리디쉬 높이에서

측정하여야 하며, UV 조사량(Dose)은 다음의 식으로 계산할 수 있다 (US EPA, 2006).

$$D_{CB} = E_s P_f (1 - R) \frac{L(1 - 10^{-A_{254}d})}{(d + L)A_{254}d \ln(10)} t$$

D_{CB} = UV 용량 (mJ/cm²)

E_s = 평균 UV 강도(샘플 조사 전후에 측정된) (mW/cm²)

P_f = Petri Factor(단위없음)

R = 254 nm에서 공기-물 계면에서의 반사율

L = 램프 중심선에서 현탁액 표면까지의 길이 (cm)

d = 현탁액 깊이 (cm)

A₂₅₄ = 254 nm에서의 UV 흡광도

t = 노출시간 (s)

각각의 PPCPs는 CHIRON사(1000 µg/ml in methanol, Norway)에서 1000 µg/L in MeOH로 제조한 제품을 사용하였으며, HPLC(High Pressure Liquid Chromatography)는 Agilent 1290와 MS/MS는 Agilent 6490를 이용하여 분석하였다. 분석 컬럼은 Zobax Eclipse Plus C18(3.5 µm, 2.1 × 100 mm)를 사용하였으며, 실험의 특성상 액액추출 또는 SPE 추출과 같은 많은 양의 시료가 필요한 전처리를 할 수 없어 별다른 전처리 없이 바로 분석하였다 (Table 4).

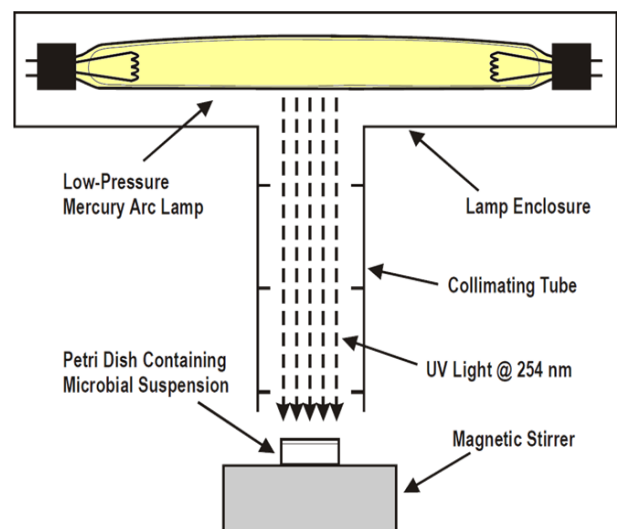


Fig. 1. Schematics of collimated beam device for UV/H₂O₂ test.



Table 4. Precursor ion, product ion and collision energy for the determination of pharmaceuticals

Compound	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Collision energy (eV)
Atenolol	267.17	145.1 ^a , 190.1 ^b	27a, 15 ^b
Acetaminophen	152.07	110.1 ^a , 93 ^b	15a, 23 ^b
Lincomycin	407.22	126 ^a , 359.2 ^b	32a, 17 ^b
Caffeine	195.09	138.1 ^a , 110 ^b	19a, 36 ^b
Chlortetracycline	479.12	444.1 ^a , 462.1 ^b	20a, 15 ^b
Sulfamethoxazole	254.06	92 ^a , 108 ^b	26a, 23 ^b
Carnamazepine	237.1	194.1 ^a , 193.1 ^b	19a, 36 ^b
Naproxen	231.1	185.1 ^a , 115 ^b	10a, 57 ^b

a) Quantitation, b) Confirm ion

3. 결과 및 고찰

3.1 물질별 제거율

3.1.1 Atenolol

증류수와 A 정수장 모래여과 처리수, B 정수장 여과수를 대상으로 7종의 PPCPs를 투입하여, UV/H₂O₂ 고도산화기술의 UV 조사량과 과산화수소 주입 농도를 변화시키면서 처리효율을 분석하였다. CBD 장비의 UV 조사강도(Intensity)는 약 1.1 mW/cm²로 고정되어 있고 조사시간을 0, 1, 2, 5, 10, 20, 30분으로 조절하여 실험중의 UV 조사량은 0~1980 mJ/cm²로 조사하였다.

Fig. 2는 A 정수장 모래여과 처리수에서 혈압약으로 많이 사용되는 atenolol의 제거율을 나타낸 그래프이다. 과산화수소가 투입되지 않은 UV 단독 조사하였을 때 제거율이 0~5.6%로 거의 제거되지 않았다. 이는 선정된 PPCPs 물질 가운데 몰흡광계수 값과 양자수득을 값이 가장 낮은 물질군이어서 UV 단독처리에서는 처리 효율이 낮은 것으로 판단된다. UV 조사량이 1980 mJ/cm²일 때 과산화수소의 농도에 따른 제거율을 살펴보면, 증류수에서는 과산화수소의 농도가 0, 2, 5, 10 mg/L에서 0, 25.7, 51.3, 72.9%의 제거율을 보이고 있어 과산화수소의 농도가 높아질수록 제거율이 높아지는 결과를 보였으며, A 정수장 모래여과 처리수나 B정수장 여과수의 경우에도 마찬가지로의 결과를 나타내었다. 또한 과산화수소를 투입하지 않은 조건을 제외하고 모든 농도 범위에서 UV 조사량이 늘어날수록 제거율이 높아지는 결과를 보였다. 또한 각각의 시료에 따른 제거율(Fig. 3)을 살펴보면 증류수에서의

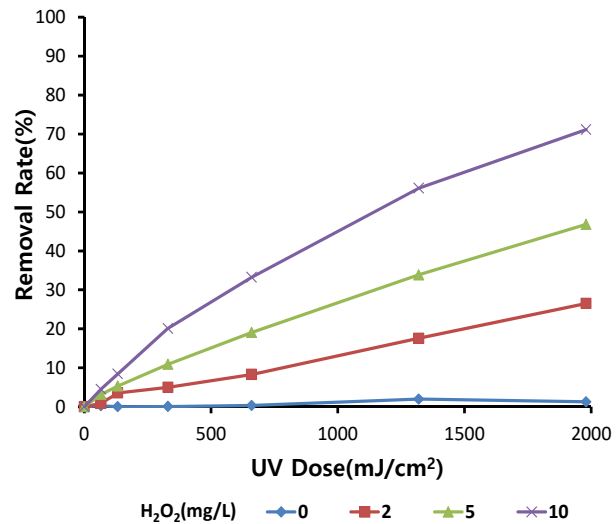


Fig. 2. Removal rate of atenolol by UV/H₂O₂ at A WTP.

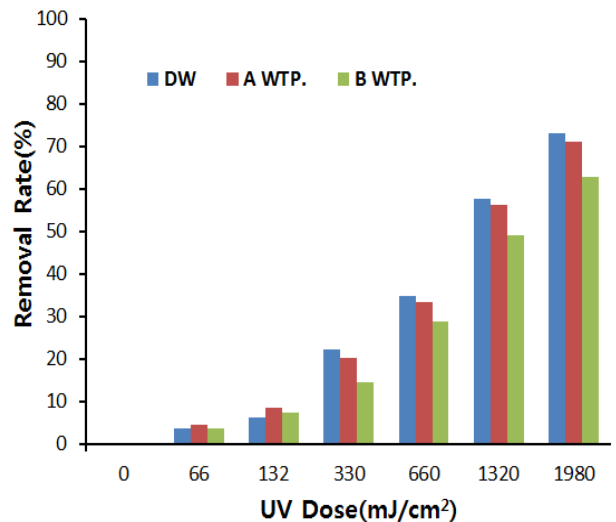


Fig. 3. Removal rate of atenolol by UV/H₂O₂ (10 mg/L).

최고 제거율은 72.9%이었고, A 정수장 모래여과 처리수의 최고 제거율은 71.2%, B 정수장 여과수는 62.8%로 나타났다.

3.1.2 Chlortetracycline

테트라사이클린계의 항생제중 하나인 chlortetracycline의 UV/H₂O₂ 고도산화기술에 의한 제거율을 Fig. 4~5에 나타내었다. Chlortetracycline의 경우는 atenolol과 달리 몰흡광계수 값과 양자수득을 값이 높은 물질군이어서 UV 단독처리만으로도 처리 효율이 높은 것으로 판단된다.

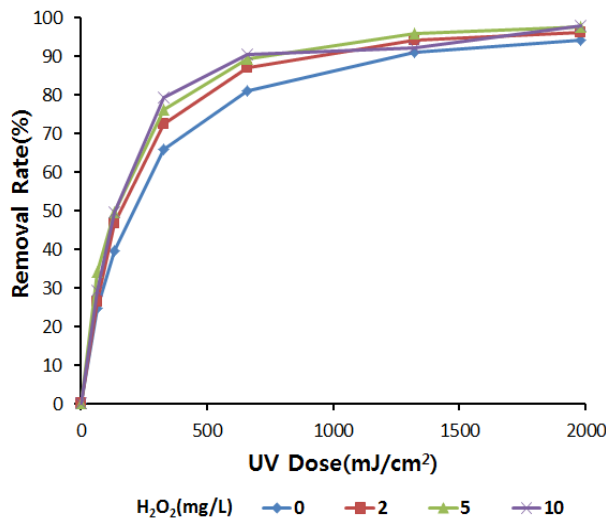


Fig. 4. Removal rate of chlortetracycline by UV/H₂O₂ at A WTP.

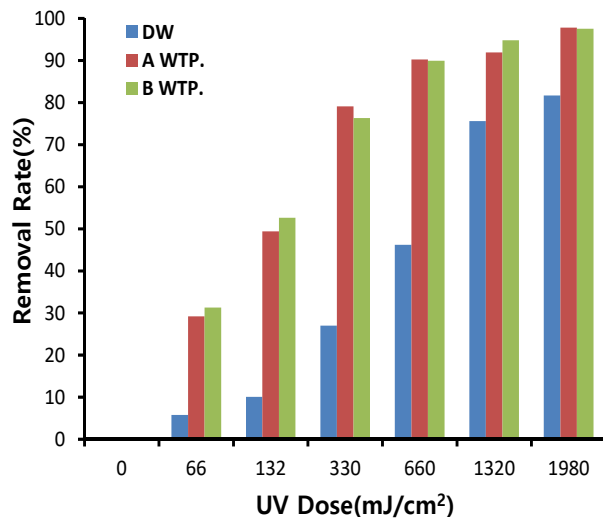


Fig. 5. Removal rate of chlortetracycline by UV/H₂O₂ (10 mg/L).

Chlortetracycline은 과산화수소를 투입하지 않더라도 UV 조사량 1,980 mJ/cm²에서 약 94%의 제거율을 보일 정도로 UV에 의한 제거율이 높았으며 B 정수장 여과수와 같이 탁도, 색도, TOC가 높은 수체 내에서도 UV 조사만으로 잘 제거되었다.

3.1.3 Sulfamethoxazole

Fig. 6에 파일릿플랜트 모래여과수에 H₂O₂ 투입농도에 따른 제거율을 나타내었으며 그 결과 H₂O₂를 투입하지 않은 상태에서도 330 mJ/cm²에서 제거율이 90%를 넘었으며, 1,320 mJ/cm²에서는 약 98%가 제거되었다. Sulfamethoxazole의 경우 대상물질 군에서 몰흡광계수가 가장 높은 물질로 UV 단독처리에서도 제거 효율이 높았으며, 이전의 chlortetracycline 경우보다 낮은 조사량에서도 90% 이상의 처리효율을 보였다. sulfamethoxazole은 이전의 chlortetracycline과 유사하게 H₂O₂의 투입농도와 제거율은 큰 관계가 없는 물질 군으로 분류할 수 있으며, UV 조사량이 sulfamethoxazole의 제거율에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. Fig. 7에는 각각의 수질 시료에 따른 제거율의 영향을 보기 과산화수소 10 mg/L를 투입한 시료의 제거율로서 증류수>파일릿플랜트 여과수>백령정수장 여과수 순으로 제거율이 낮아지고 있었다. 이는 UV 조사량에 의해 sulfamethoxazole의 제거율이 결정되는 경향이 있으므로 UV의 투과도, 용매성분에 의한 흡수도 등에 의하여 시료내의 UV조사량에 차이가 발생하였기 때문으로 판단된다.

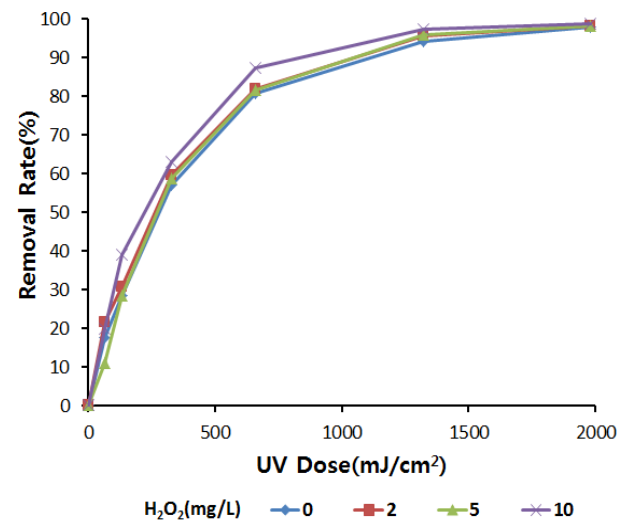


Fig. 6. Removal rate of sulfamethoxazole by UV/H₂O₂ at A WTP.

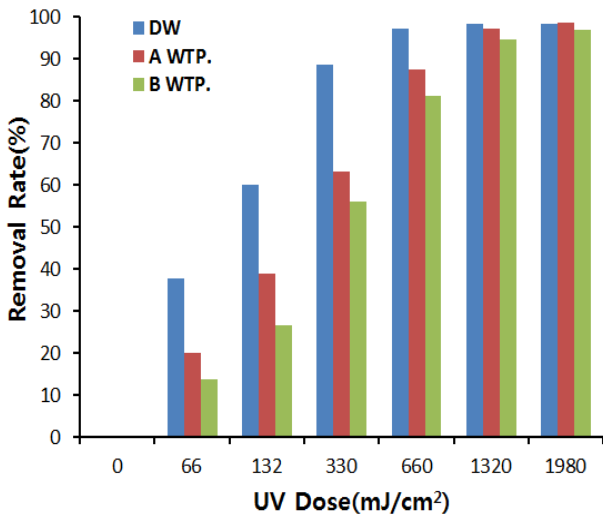


Fig. 7. Removal rate of sulfamethoxazole by UV/H₂O₂ (10 mg/L).

3.1.4 Lincomycin

Fig. 8은 lincomycin의 제거율을 보여주고 있으며, 과산화수소를 투입하지 않은 상태에서의 제거율은 시료에 따라 다르지만 최고 24%로 비교적 낮은 제거율을 보였으며, 과산화수소 투입 농도 10 mg/L에서 최고 제거율은 약 85%로 나타났다. Lincomycin의 제거율은 과산화수소의 농도가 증가할수록, UV 조사량이 증가할수록 증가하였는데, lincomycin의 경우 OH 라디칼과의 반응속도는 높으나, 몰흡광계수와 양자수득율 값에 대한 정보가 제시되어 있지 않아 반응모델에 의해 역으로 추정하였고, 비교적 몰흡광계수와 양자

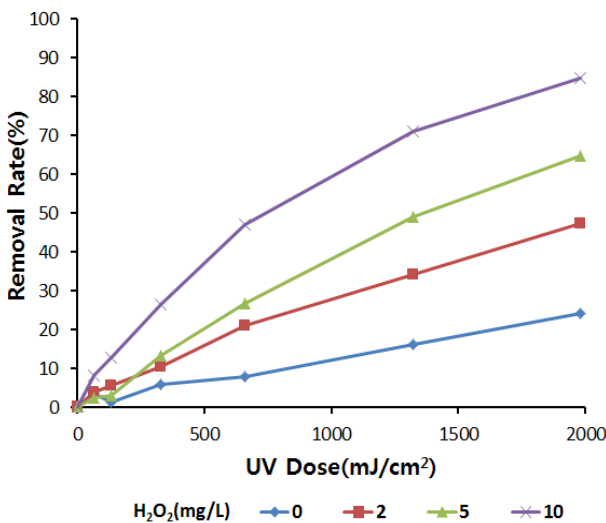


Fig. 8. Removal rate of lincomycin by UV/H₂O₂ at A WTP.

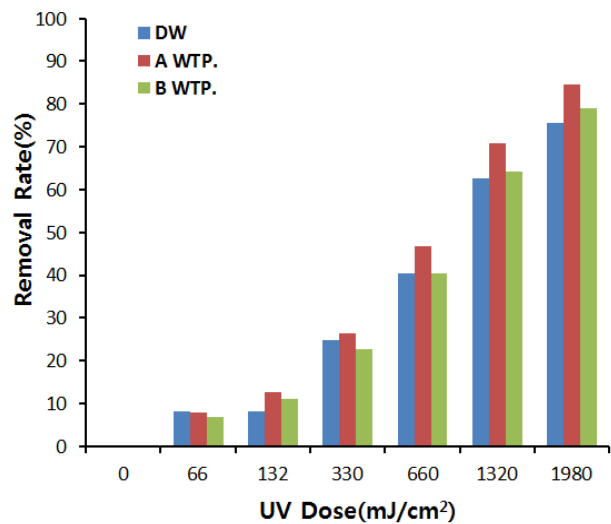


Fig. 5. Removal rate of lincomycin by UV/H₂O₂ (10 mg/L).

수득 값이 높지 않은 것으로 분석되었다. 대상수별 과산화수소 10 mg/L에서의 제거율을 나타낸 Fig. 9에서 보듯이 다른 PPCPs와는 달리 A 정수장 여과수의 제거율이 전반적으로 높은 편이었으며, 증류수와 B 정수장 여과수는 비슷한 제거율을 보였다.

3.1.5 Acetaminophen

Acetaminophen은 우리가 흔히 진통제, 해열제로 사용하는 타이레놀로 잘 알려져 있으며, 많이 사용하는 만큼 시중에서 흔히 발견되는 PPCPs의 한 종류이다. Fig. 10은 UV/H₂O₂ 고도산화기술에 의한 수중의

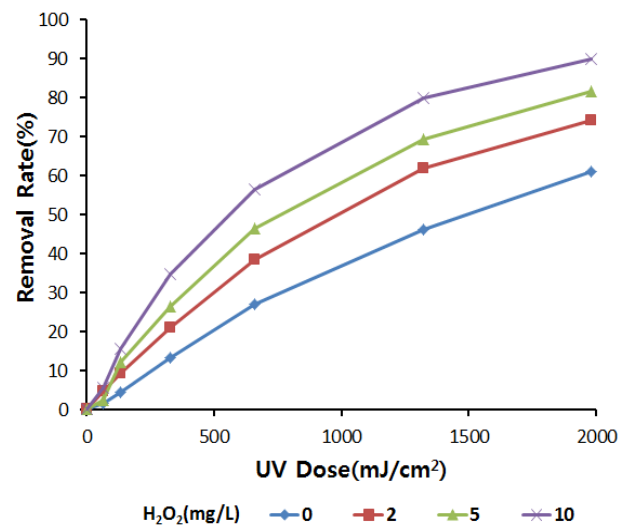


Fig. 10. Removal rate of acetaminophen by UV/H₂O₂ at A WTP.

pp. 413-420

pp. 421-428

pp. 429-436

pp. 437-446

pp. 447-456

pp. 457-467

pp. 469-480

pp. 481-489

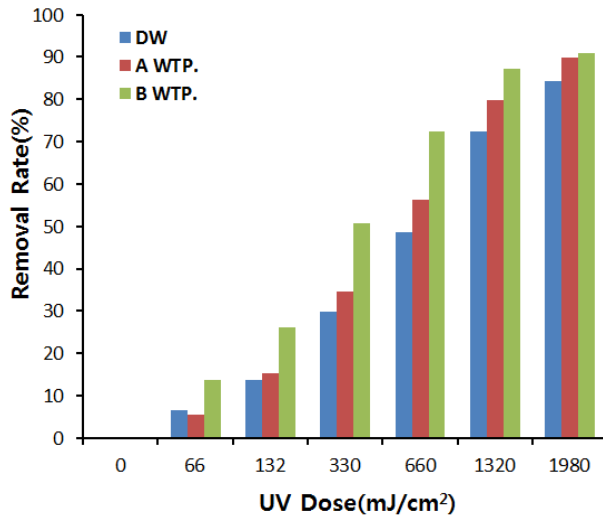


Fig. 11. Removal rate of Acetaminophen by UV/H₂O₂ (10 mg/L).

acetaminophen의 제거율을 보여준다. Acetaminophen의 처리 효율은 이전의 lincomycin과 유사하게 과산화수소의 농도가 증가할수록, UV 조사량이 증가할수록 증가하였다. 이는 이전의 lincomycin의 경우와 유사한 특성을 보였으며, 유사 물질군으로 분류할 수 있다. 모든 시료에서 UV 조사량과 과산화수소 투입량이 증가할수록 제거율도 증가하였으며 과산화수소 10 mg/L에서의 각 수체별 제거율을 나타낸 Fig. 11을 살펴보면 B 정수장 여과수 > A 정수장 여과수 > 증류수의 순서로 제거율이 낮아지는 결과를 보였는데, 다른 PPCPs와 달리 색도, 탁도, TOC 등이 높을수록 acetaminophen의 제거율이 높게 나타나는 현상을 보였다.

3.1.6 Caffeine

Fig. 12은 A정수장 모래여과수의 H₂O₂ 농도별 및 UV 조사량에 따른 제거율로서 caffeine은 H₂O₂를 주입하지 않을 때는 제거율이 낮았으며 농도 증가와 조사량 증가에 따라 제거율도 증가하였다. 이는 caffeine의 경우, 흡광계수는 높으나, 양자수득율의 경우 대상물질 가운데 낮으며, OH 라디칼과의 이차반응속도 상수는 높아 UV 단독처리에서는 처리효율이 낮으나, 과산화수소가 투입된 상대적으로 높은 조사량에서 처리효율은 높게 나타났다. 증류수에서의 caffeine의 제거율을 H₂O₂ 농도 0, 2, 5, 10 mg/L별로 살펴보면 UV 조사량 1,980 mJ/cm²에서 각각 23.4, 9.6, 50.1, 73.0%로 나타났고, A정수장 여과수는 각각 12.9, 21.5, 40.1, 63.7%, B정수장 여과수는

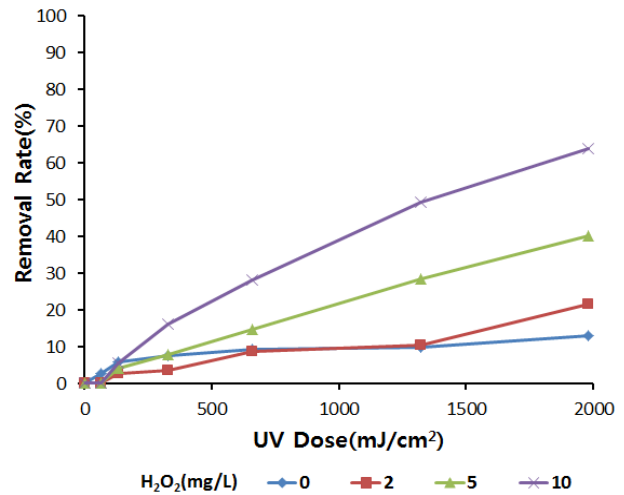


Fig. 12. Removal rate of caffeine by UV/H₂O₂ at A WTP.

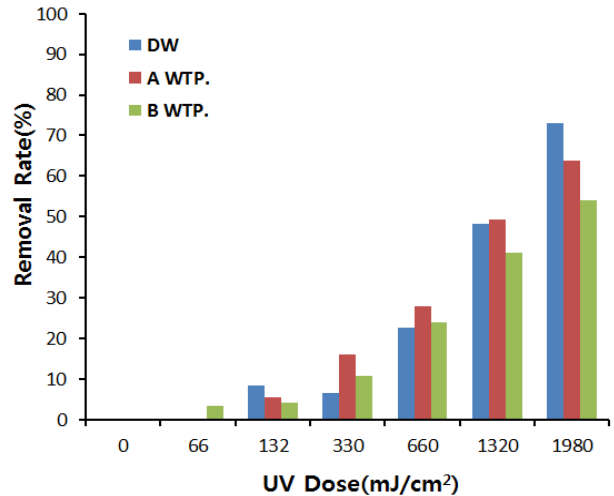


Fig. 13. Removal rate of caffeine by UV/H₂O₂ (10 mg/L).

2.7, 14.5, 35.8, 54.0%로 나타나 증류수 > A 정수장 여과수 > B 정수장 여과수 순으로 제거율이 낮아졌다.

Fig. 13은 과산화수소 농도를 10 mg/L으로 고정하여 자외선 조사량을 증가했을 때 caffeine의 제거율을 대상 원수별로 비교하였다. B 정수장의 시료수의 경우 상대적으로 수중의 유기물 농도와 색도가 높아서 UV 조사거리 짧아져 A 정수장에 비해 상대적으로 처리효율이 낮은 결과를 보인 것으로 판단된다.

3.1.7 Carbamazepine

간질환자의 처방에 사용되는 항경련제의 일종인 carbamazepine의 UV/H₂O₂ 고도산화기술에 의한 제거율을 Fig. 14~15에 나타내었다. Carbamazepine은 H₂O₂가

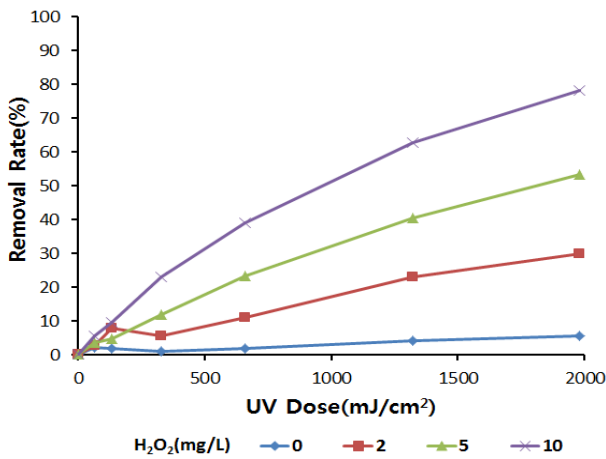


Fig. 14. Removal rate of carbamazepine by UV/H₂O₂ at pilot plant sand filtered water.

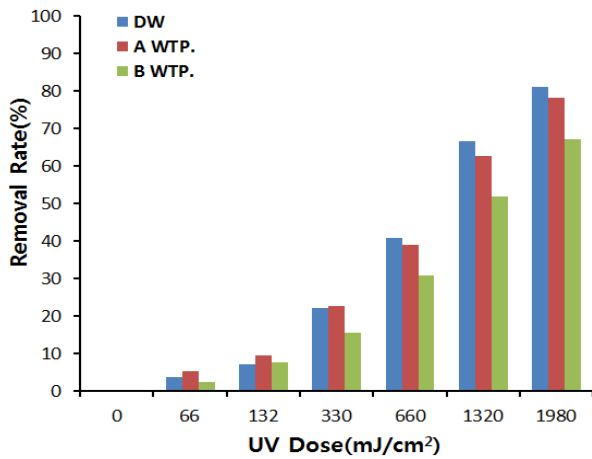


Fig. 15. Removal rate of carbamazepine by UV/H₂O₂ (10 mg/L) to different water type.

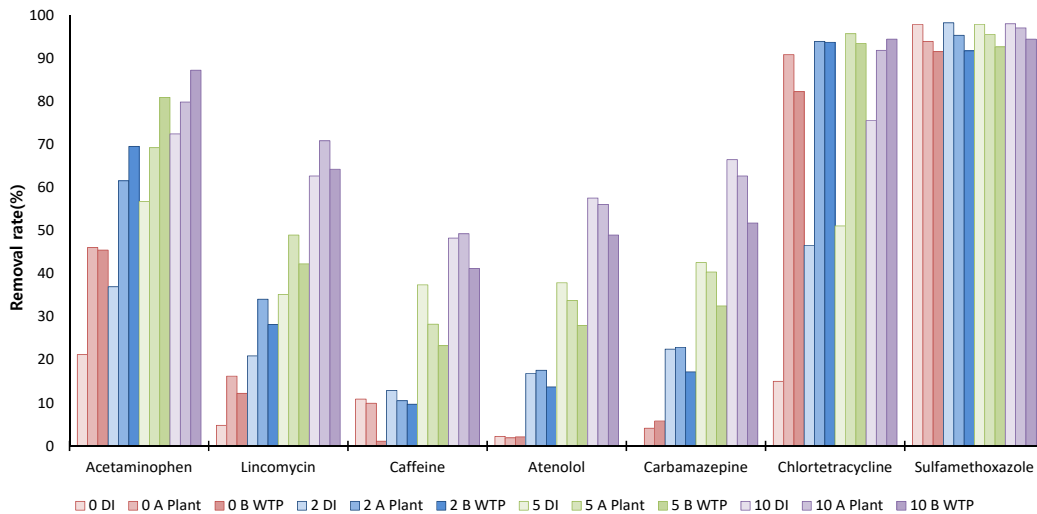


Fig. 16. Removal rate of PPCPs at UV dose 1320 mJ/cm² by each H₂O₂ concentration.

투입되지 않은 상태에서 UV 조사량이 1,980 mJ/cm²일 때, 증류수에서는 0%, 파일럿플랜트 여과수에서는 5.6%, B 정수장 여과수에서는 5.2% 정도 제거될 정도로 UV 만으로는 거의 제거가 되지 않는 물질이다. 이는 caffeine의 경우와 유사한 물리화학적 특성을 보이고 있어서 비슷한 처리특성으로 보이는 물질군으로 분류할 수 있을 것이다. H₂O₂ 10 mg/L 상태에서의 제거율은 증류수 81.0%, A 정수장 모래여과수 78.1%, B 정수장 여과수 67.1%로 나타났고, TOC와 색도가 높은 B 정수장이 자외선 투과율이 A 정수장보다 낮아 처리효율이 낮게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 16은 본 연구 대상물질에 대하여 자외선 조사량을 1320 mJ/cm²로 고정하고, 과산화수소 주입 농도를 최대 10 mg/L까지 투입한 경우에서 얻은 처리효율을 비교하고 있다. A 정수장에서 주어진 조건에서 목표 처리효율 70%를 만족하는 대상물질은 acetaminophen, lincomycin, carbamazepine, chlortetracycline, sulfamethoxazole로 이었고, B 정수장에서는 acetaminophen, chlortetracycline, sulfamethoxazole로 나타났다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 B 정수장의 처리수의 TOC와 색도가 높아 자외선 투과율이 낮은 이유인 것으로 판단되고, A 정수장은 B 정수장보다 질산성 질소 농도가 높아 상대적으로 OH 라디칼 생성을 방해하는 방해인자로 작용하여 A 정수장의 대상물질 처리효율이 B 정수장 보다 큰 차이를 보이지 않는 것으로 분석된다.

pp. 413-420

pp. 421-428

pp. 429-436

pp. 437-446

pp. 447-456

pp. 457-467

pp. 469-480

pp. 481-489

3.2 분해속도상수

대상물질의 농도는 UV의 조사량에 비례하여 점점 낮아지는 경향을 보이고 있다. 따라서 이는 화학반응에서 반응물질이 일정한 속도로 감소하거나 다른 물질로 전환되는 경우에 반응속도가 한가지의 반응물 농도에 비례하는 1차 반응(First order reaction)으로 해석할 수 있으며 반응속도는 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$\frac{d[PPCP]}{dH} = -k[PPCP]$$

- H : UV 조사량(mJcm⁻²)
- [PPCP] : PPCP 대상물질 농도(μM)
- k : 분해속도상수(cm²mJ⁻¹)

분해속도상수(Degradation rate constant)는 반응속도 상수(Reaction rate constant)라고도 불리며, 반응에 따라 특정한 값을 갖는 상수로 정의되며 일반적으로 「k」로 나타낸다. 분해속도상수는 반응물질의 농도에 무관하고, 1차 반응에서는 반응물질의 농도는 시간이 지남에 따라(여기에서는 UV의 조사량에 따라) log 함수로 감소하며, 분해속도상수가 큰 반응은 농도가 더 빠르게 감소한다. 따라서 분해속도상수에 의해 반응물질의 농도 변화를 예상할 수 있으므로 반응을 예측하는데 매우 중요한 값이라고 할 수 있다. 각각의 시료에서 과산화수소의 농도별로 PPCPs 제거율을 이용하여 y축에는 ln(C₀/C)를, x축에는 UV 조사량을 대입하여 분해속도상수를 구하고, 이를 Table 5에 정리하였

다. 각 PPCPs별 분해속도상수를 살펴보면 atenolol의 경우, 과산화수소의 농도가 높아질수록 직선의 기울기가 커졌으며 즉 분해속도상수가 높아지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 과산화수소의 농도가 높아질수록 제거율이 커진다는 것을 의미하며 수체별 시료 모두 과산화수소 농도에 대하여 분해속도상수가 직선성을 보였으며, 특히 과산화수소가 없는 상태에서의 분해속도상수가 0에 가까운 값을 보이고 있어, UV 조사만으로는 제거하기 힘들다는 것을 확인할 수 있었다. Chlortetracycline의 경우, UV 조사량이 비교적 적은 1,000 mJ/cm²에서도 90% 이상(과산화수소 10 mg/L 투입 시) 제거되기 때문에 UV 조사량이 많은 후반에서의 ln(C₀/C)가 직선성을 보이지 않아 ln(C₀/C)가 직선성을 보이는 1,000 mJ/cm² 미만을 대상으로 도시하여 분해속도상수를 구하였다. Sulfamethoxazole의 A정수장 여과수에서 분해속도상수는 2.223×10⁻³~2.798×10⁻³ cm²/mJ 로 다른 PPCPs의 분해속도상수와 비교하면 매우 높은 값을 보이고 있었다. 또한 과산화수소를 넣지 않았을 때와 넣었을 때의 분해속도상수가 큰 차이를 보이고 있지 않아, 과산화수소는 제거율에 거의 기여하지 않는 것으로 판단된다. Lincomycin의 경우, 과산화수소가 증가할수록 UV 조사량이 증가할수록 ln(C₀/C)의 값이 커지는 결과를 보이며, 각각의 과산화수소 농도에 따라 파일럿플랜트 여과수는 1.377×10⁻⁴~9.4361×10⁻⁴ cm²/mJ의 기울기를 보였다. Acetaminophen의 과산화수소 농도에 따른 ln(C₀/C)는 0 mg/L에서 4.707×10⁻⁴ cm²/mJ의 기울기를 갖고 있었으며, 2 mg/L에서는 6.986×10⁻⁴, 5 mg/L에서는 8.706×10⁻⁴, 10 mg/L

Table 5. Degradation rate constants of PPCPs (× 10⁻⁴, cm²/m)

H ₂ O ₂ (mg/L)	0			2			5			10		
	DW	A WTP	B WTP	DW	A WTP	B WTP	DW	A WTP	B WTP	DW	A WTP	B WTP
Atenolol	0.05	0.09	0.24	1.43	1.52	1.14	3.73	3.18	2.53	6.58	6.27	5.03
Chlortetracycline	-	26.97	20.69	-	33.04	29.73	-	36.33	32.03	-	38.21	37.38
Sulfamethoxazole	59.71	22.23	19.31	58.33	24.02	19.50	55.94	24.22	20.31	56.77	27.98	22.66
Lincomycin	0.13	1.38	0.90	1.59	3.23	2.56	3.50	5.13	4.19	7.28	9.44	7.85
Acetaminophen	1.75	4.71	5.10	3.56	6.99	9.61	6.13	8.71	13.17	9.54	11.78	16.70
Caffeine	1.45	0.82	0.12	1.44	0.89	0.72	3.27	2.55	2.16	5.89	5.11	3.95
Carbamazepine	0.00	0.30	0.35	1.86	1.84	1.44	4.13	3.87	2.91	8.30	7.60	5.58
Mean	10.52	8.07	6.67	11.37	10.22	9.24	12.78	12.00	11.04	15.73	15.20	14.16
Index	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55



에서는 $1.178 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{mJ}$ 의 기울기를 나타내었다. Caffeine의 분해속도상수는 과산화수소를 넣지 않은 경우, A정수장 여과수에서는 $8.185 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{mJ}$ 로 나타났다. Carbamazepine의 분해속도상수는 다른 PPCPs와는 다른 경향을 보이고 있다. 증류수와 파일럿플랜트 여과수, 백령정수장 여과수 모두 과산화수소를 넣지 않은 상태에서의 분해속도상수가 매우 낮아 UV단독에 의한 제거는 거의 없을 것으로 판단되며, 또한 각 시료별로 결과가 평행하지 않고 기울기가 점점 작아지고 있어 과산화수소에 의한 제거효율도 낮게 나타났다. Table 5에서 제시된 바와 같이 각 셀의 색을 분해속도상수 값에 맞추어 0에 가까울수록 붉은색으로, 값이 높을수록 파란색으로 나타나게 하여 시각화하였다. Chlortetracycline과 sulfamethoxazole의 분해속도상수 평균은 각각 $31.80 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{mJ}$, $34.25 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{mJ}$ 로 다른 PPCPs에 비하여 매우 높은 값을 보였으며, 특히 과산화수소를 넣지 않은 상태에서도 $20 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{mJ}$ 이상의 분해속도상수를 나타내고 있어 UV 조사만으로도 충분히 제거될 수 있다고 판단된다. 반면에 atenolol과 carbamazepine의 경우에는 과산화수소를 투입하지 않으면 분해속도상수가 0에 가까워 거의 제거가 되지 않는 것으로 나타났으며, 과산화수소의 농도가 높아질수록 분해속도상수가 높아져 잘 제거 될 것으로 추측된다. 나머지 다른 물질들, acetaminophen, lincomycin, caffeine 등은 UV 조사보다는 과산화수소를 투입해야 하는 것으로 분석되었다.

4. 결론

한강에서 발견되는 PPCPs를 대상으로 고도산화의 한 공정인 UV/H₂O₂ AOP를 적용하기 위하여 CBD 테스트를 적용하여 실험한 결과, 자외선의 조사량 및 과산화수소의 농도에 따른 각 PPCPs의 제거율을 확인할 수 있었다. 각 물질의 제거율을 이용하여 각 분해과정을 UV 조사량에 대한 일차반응으로 보고 각 조건별로 분해속도상수를 구할 수 있었으며, 분해속도상수가 클수록 농도가 빠르게 감소하는 것을 이용하여 반응물질의 농도변화를 예상할 수 있다. Chlortetracycline과 sulfamethoxazole은 H₂O₂의 투입 없이 UV 조사만으로도 충분히 제거 가능할 것으로 판단되고, carbamazepine의 경우에는 H₂O₂가 없는 경우, 높은 UV

조사량이 필요하였으며, 다른 PPCPs의 경우에도 시료의 종류에 따라, 과산화수소의 농도에 따라 필요한 UV 조사량을 계산할 수 있었다. 특히, 대상 원수의 수질 차이, 즉 UV 투과율, NO₃-N 농도, OH radical scavenger가 되는 탄산염의 농도, 유기물질의 양 등은 대상물질의 처리효율을 영향을 직접적인 영향을 주기 때문에 이를 고려하여 운영해야 한다. 따라서, 상기 연구와 같이 지속적으로 대상물질의 종류와 성질 및 물의 특성을 데이터 베이스화 한다면 최적으로 필요한 UV 조사량과 과산화수소 농도를 찾는 데 필요한 자료가 될 수 있을 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 환경부 재원으로 한국환경산업기술원의 “환경정책기반공공기술개발사업(2018000700002)”의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

References

- Adams, C., ASCE, M., Wang, Y., Loftine, K. and Meyer, M., (2002). Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes, *J. Environ. Eng.*, 128, 253-260.
- Ahn, J.C. (2016). Development of analysis and DB on concern of emerging contaminants in the waterworks, Korea Environmental Industry & Technology Institute, The ministry of Environment.
- Ahn, J.C., Jeng, K.J., Kwon, H.S., An, C.H., Kim, J.I., Youn, U.H., Lee, I.J., Son, B.Y., Moon, B.R. and Lee, S.W. (2016). Pharmaceuticals in drinking-water, Seoul Water Institute, 9.
- Bendz, D., Paxdus, N.A., Ginn. T.R. and Loge, F.J. (2005). Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Hoje River in Sweden, *J. Hazard. Mater.*, 122, 195-204.
- Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P. and Ross, A.B. (1988). Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem.*, 17(2), 513-886.
- Hofman-Caris C.H.M., Harmsen D.J.H., Wols B.A., Beerendonk E.F. and Keltjens L.L.M. (2015a). Determination of reaction rate constants in a collimated beam setup: the effect of water quality and water depth, *Ozone : Sci. Eng.*, 37(2), 134-142.

pp. 413-420

pp. 421-428

pp. 429-436

pp. 437-446

pp. 447-456

pp. 457-467

pp. 469-480

pp. 481-489

- Huber, M.M., Canonica, S., Park, G.Y. and Gunten, U.V. (2003). Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 1016-1024.
- Huber, M.M., Korhonen, S., Ternes, T.A. and Gunten U. (2005). Oxidation of pharmaceuticals during water treatment with chlorine dioxide, *Water Res.*, 39, 3607-3617.
- Khiari, D. (2007). Endocrine disruptors, pharmaceuticals, and personal care products in drinking water: an overview of AwwaRF research to date, Denver, CO, Awwa Research Foundation.
- Kim, S.D., Cho, J., Kim, I.S., Vanderford, B.J. and Snyder, S.A. (2007). Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking and waste waters, *Water Res.*, 41, 1013-1021.
- Moldovan, Z. (2006). Occurrences of pharmaceutical and personal care products as micropollutants in rivers from Romania, *Chemosphere*, 64, 1808-1817.
- Pereira, V.J., Linden, K.G. and Weinberg, H.S. (2007). Evaluation of UV irradiation for photolytic and oxidative degradation of pharmaceutical compounds in water, *Water Res.*, 41(19), 4413-4423.
- Seo, H.J., Park, Y.H., Kang, I.S., Myong, H.B., Song, Y.S. and Kang, Y.J. (2016). Evaluation on the removal efficiency of pharmaceutical compounds in conventional drinking water treatment processes, *Anal. Sci. Technol.*, 29, 126-135.
- Shin, H.S. (2011). The study of investigation and analysis of residual pharmaceuticals, National institute of Environmental Research.
- Snyder, S.A., Westerhoff, P., Yoon Y. and Sedlak, D.L. (2003). Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disruptors in water: implications for the water industry, *Environ. Eng. Sci.*, 20, 449-469.
- Ternes TA, Stuber J, Hermann N, Ried A, Kampmann M, and Teiser B. (2003). Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater?, *Water Res.*, 37, 1976-1982.
- US EPA. (2006). Ultraviolet disinfection guidance manual for the final long term 2 enhanced suraced water treatment rule, C-1.
- Zwiener C. and Frimmel F.H. (2000). Oxidative treatment of pharmaceuticals in water, *Water Res.*, 34(6). 1881-1885.