

Characteristic behaviors of ozone decomposition and oxidation of pharmaceuticals during ozonation of surface waters in Ulsan

울산시 상수원수에서의 오존분해 특성 및 의약품 분해 거동 연구

Hye-Jin Lee · Hongshin Lee · Changha Lee*

이혜진 · 이홍신 · 이창하*

울산과학기술대학교(UNIST) 도시환경공학부

Abstract : This study demonstrates the oxidative degradation of pharmaceutical compounds during ozonation of surface waters in Ulsan. Diclofenac, carbamazepine, bezafibrate, and ibuprofen were selected as surrogate pharmaceutical compounds, and ozonation experiments were performed using raw waters collected from the Sayeon Dam and the Hoeya Dam in Ulsan. Diclofenac and carbamazepine which have high reactivity with molecular ozone showed higher removal efficiencies than bezafibrate and ibuprofen during ozonation. The addition of *tert*-butanol, a hydroxyl radical scavenger, increased the removal efficiencies of diclofenac and carbamazepine by increasing the ozone exposure. However, the oxidation of bezafibrate and ibuprofen was inhibited by the presence of *tert*-butanol due to the suppression of the exposure to hydroxyl radical. The elimination of the selected pharmaceuticals could be successfully predicted by the kinetic model base on the R_{ct} concept. Depending on the experimental condition, R_{ct} values were determined to be $(1.54 \sim 3.32) \times 10^{-7}$ and $(1.19 \sim 3.04) \times 10^{-7}$ for the Sayeon Dam and the Hoeya Dam waters, respectively. Relatively high R_{ct} values indicate that the conversion of O_3 into $\cdot OH$ is more pronounced for surface waters in Ulsan compared to other water sources.

Key words : Ozonation, Advanced oxidation process, Hydroxyl radical, Pharmaceutical compound

주제어 : 오존산화, 고도산화공정, 수산화라디칼, 의약품

1. 서론

최근 전 세계적으로 독성 약물, 엔도톡신, 자외선 차단제, 환경호르몬과 같은 내분비계 장애 물질 등의 수계 유출이 문제가 되고 있다(Santos et al., 2010). 이런 신종오염물질 (emerging contaminant)들의 대부분은 극미량으로도 인체에 유해하며 전통적인 수처리 방법들로 효과적인 처리가 어렵다(Ternes et al., 2002). 특히 최근 의약품산업의 발달과 함께 다양한 의약품들이

보편적인 사용되면서 의약품(pharmaceutical compound)의 수계 유출(주로 하수 방류수를 통한 유출)과 이에 따른 생태계 교란 및 상수원 오염 가능성이 새롭게 제시되고 있다(Ternes, 1998). 이러한 가운데 의약품들을 포함한 신종 미량유기오염물질들을 효과적으로 제어하기 위한 수처리 공정에 관한 연구들이 주목을 받고 있다.

고도정수처리공정 중 오존공정이 의약품들의 산화 분해에 매우 효과적임이 다수의 연구들을 통해 보고되어 왔다(Huber et al., 2003; Deborde et al., 2005; Broseus et al., 2009). 이러한 연구들을 살펴보면 오존과의 반응속도가 높은 carbamazepine, ethinylestradiol, diclofenac,

* Received 17 December 2012, revised 1 February 2013, accepted 4 February 2013.

* Corresponding author: Tel: +82-52-217-2812 Fax: +82-52-217-2812 E-mail: cleee@unist.ac.kr(Lee, C.)

sulfamethoxazole, roxithromycin 등과 같은 의약품류는 1 ppm 이상의 오존 처리시 100 %의 제거율을 보였고, 오존과의 반응속도가 느린 ibuprofen, iopromide 등 또한 오존/과산화수소 처리시 안정적인 제거율을 나타내었다. 한편 정수처리에서뿐만 아니라 하수에서도 오존공정을 통해 의약품물질들이 효과적으로 제거될 수 있음이 보고되었다(Huber et al., 2005; Dodd et al., 2006; Lee and von Gunten, 2010). 이러한 오존공정을 활용한 의약품물질 분해에 관한 연구들은 주로 미국이나 스위스와 같은 선진국들을 중심으로 광범위하게 실시되어 왔다.

국내에서도 관련 오존공정에 관한 연구들이 많이 진행되었고(Rhim, 2003; Kang et al., 2005), 의약품물질들의 오존처리 효율을 조사한 연구 결과들도 일부 보고된 바 있다(Son et al., 2009; Kim, 2010). 그러나 상수원수에서의 오존분해특성이 의약품물질의 제거효율에 어떠한 영향을 미치는지에 대한 연구는 부족한 실정이며, 특히 대상 의약품물질들과 오존공정에서 활용되는 산화제들(오존 및 수산화라디칼)과의 반응속도론에 기반하여 대상 오염물질들의 분해를 정량적으로 예측한 연구는 없었다.

오존공정에서의 유기오염물질 분해는 오존과의 직접반응과 오존의 분해과정에서 발생하는 수산화라디칼과의 간접반응을 통해 이루어진다. 따라서 대상 원수에서의 오존 및 수산화라디칼의 농도변화와 대상 유기오염물질과 오존 및 수산화라디칼의 속도상수를 알면 특정 공정조건에서 대상 유기오염물질의 분해정도를 예측할 수 있다 (Elovitz and von Gunten, 1999). 이 때 오존공정의 효율은 원수에 존재하는 자연유기물질의 농도와 특성 (Elovitz et al., 2000), 제어하고자 하는 대상 유기오염물질들의 오존과의 반응성 등의 영향을 받는다 (von Gunten, 2003).

본 연구에서는 오존과의 반응속도가 서로 다른 의약품물질 4가지(carbamazepine, diclofen-

ac, bezafibrate, ibuprofen)를 선정하여 울산시 상수원수에서의 오존산화에 의한 분해효율을 조사하였다. 또한 오존/수산화라디칼 농도비율(R_{ct} 값) 및 반응속도론에 기반한 정량적 예측모델을 통하여 의약품물질들의 분해효율을 예측하고, 실험을 통해 얻은 결과값들과 비교 분석하였다.

2. 연구방법

2.1. 실험개요 및 원수의 성상

본 연구에서는 울산시 회야댐과 사연댐의 상수도 취수원수를 채수하여 필터링(0.45- μ m Nylon membrane, Whatman, UK) 후 4 $^{\circ}$ C에 보관하였다가 실험에 사용하였다. 각 대상원수의 주요수질특성은 Table 1에 나타내었다.

실험에 사용된 4가지 의약품물질들(carbamazepine, diclofenac, bezafibrate, ibuprofen) 및 실험에 사용된 모든 시약은 reagent grade로 Sigma-Aldrich(USA)사에서 구매하였다. 실험은 실내온도(22 ± 2 $^{\circ}$ C)에서 100 mL Pyrex flask를 사용하여 회분식 반응으로 이루어졌으며, 원수에 대상 의약품물질을 적절한 농도로 주입하여 실험하였다. 실험에 사용된 오존의 농도는 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 ppm으로 조절하였으며, 오존 주입을 통한 반응개시 이후 20, 40, 60, 120, 180, 240, 300, 600초의 시간 간격에 따라 샘플링하고 샘플 안의 오존을 제거하기 위하여 sodium sulfite용액을 사용하였다. 또한, 실험수의 pH 변화를 최소화하기 위해서 10 mM phosphate buffer를 사용하여 반응 용액의 pH를 7로 조절하였다.

Table 1. Water quality parameters of raw waters

Water type	pH	TOC (mgL ⁻¹)	Alkalinity (mgL ⁻¹ CaCO ₃)
Hoeya Dam	7.2	2.58	18
Sayeon Dam	7.4	2.94	31

2.2. 실험장치 및 분석방법

오존은 오존발생기(Ozonetech, Korea)로부터 발생된 오존가스를 초순수에 과포화시켜 오존포화수(~ 30 ppm)를 제조하고 이를 원하는 농도로 희석하여 사용하였다. 오존포화수는 매 실험에 앞서 제조하였으며, 포화수의 오존 농도는 자외선 흡광도($\lambda_{258\text{ nm}} = 3000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Hoignèand Bader, 1994))를 통해 측정하였다. 의약품질의 정량분석을 위해 High Performance Liquid Chromatography (HPLC Agilent 1200, USA)법을 사용하였으며, 상세한 분석조건(column: Inertsil ODS-4, 5- μm C18, Japan 사용 시)은 Table 2에 나타내었다. 의약품질 표준용액은 초순수에 임의의 의약품질(carbamazepine, diclofenac, bezafibrate, ibuprofen)을 용해시켜 1 mM로 제조하여 사용하였다. 의약품질의 농도가 0.05 ~ 1 μM 의 범위가 되도록 표준용액을 희석하여 검정곡선을 작성하였고 낮은 농도임에도 $R^2 > 0.98$ 의 양호한 상관계수를 나타내었다.

대상원수의 오존분해특성을 나타내는 R_{ct} 값은 Elovitz & von Gunten이 제안한 개념으로 오존과 수산화라디칼의 노출 정도의 비로 정의된다(Elovitz and von Gunten, 1999). R_{ct} 값의 결정을 위해 용존 오존농도는 Indigo method(Bader and Hoigne, 1982)를 통해 측정하였으며, 수산화라디칼의 농도는 *para*-chlorobenzoic acid(pCBA)의 분해 속도를 측정하여 계산하였다. pCBA의 초기 주입 농도는

0.5 μM 으로 하였으며 pCBA의 농도는 HPLC로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 울산시 상수원수에서의 R_{ct} 값 결정

대상 의약품질들의 제거효율을 평가하기에 앞서 다양한 오존 주입 농도 조건에서의 R_{ct} 값을 계산함으로써 대상 원수에서의 오존분해특성을 살펴 보았다. R_{ct} 값은 (식 3.1)에 나타난 바와 같이 R_{ct} 값은 오존과 수산화라디칼의 노출 정도(농도의 시간에 대한 적분 값)의 비로 정의된다(Elovitz and von Gunten, 1999).

$$R_{ct} = \int [\cdot\text{OH}]_t dt / \int [\text{O}_3]_t dt \quad (3.1)$$

오존에 대한 노출 정도($\int [\text{O}_3]_t dt$)는 시간에 따른 오존의 농도를 측정함으로써 계산할 수 있다. 그리고 수산화라디칼에 대한 노출 정도($\int [\cdot\text{OH}]_t dt$)는 pCBA를 probe compound로 사용하여 시간에 따른 pCBA의 분해결과로부터 계산할 수 있다(식 3.2, 3.3). 여기서 $k_{\cdot\text{OH}, \text{pCBA}}$ 는 pCBA와 수산화라디칼과의 이차반응 속도상수로서 $5 \times 10^9\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Buxton et al., 1988)의 값을 가진다.

$$\ln ([\text{pCBA}]/[\text{pCBA}]_0) = -k_{\cdot\text{OH}, \text{pCBA}} \int [\cdot\text{OH}]_t dt \quad (3.2)$$

$$\int [\cdot\text{OH}]_t dt = -\ln ([\text{pCBA}]/[\text{pCBA}]_0) / k_{\cdot\text{OH}, \text{pCBA}} \quad (3.3)$$

Table 2. HPLC analytical conditions for pharmaceutical compounds

	Carbamazepine	Diclofenac	Bezafibrate	Ibuprofen
Flow rate	0.8 mL/min	1.0 mL/min	1 mL/min	1 mL/min
Eluent	10 mM CH ₂ O ₂ : 50 %	10 mM CH ₂ O ₂ : 40 %	10 mM CH ₂ O ₂ : 40 %	10 mM CH ₂ O ₂ : 40 %
	Acetonitrile : 50 %	Acetonitrile : 60 %	Acetonitrile : 60 %	Acetonitrile : 60 %
Run time	10 min	10 min	10 min	10 min
Retention Time	4.623 min	5.569 min	3.601 min	6.354 min
Detection λ	285 nm	277 nm	226 nm	215 nm

(식 3.1)과 (식 3.3)으로부터 R_{ct} 값은 (식 3.4)와 같이 나타낼 수 있다. 결국 시간에 따라 측정된 $\ln([pCBA]/[pCBA]_0)$ 와 $\int [O_3]_t dt$ 값을 도시하여 나타나는 선형의 기울기를 $-k \cdot OH, pCBA$ 값으로 나누어주면 R_{ct} 값을 구할 수 있다.

$$R_{ct} = -\ln([pCBA]/[pCBA]_0) / (k \cdot OH, pCBA \int [O_3]_t dt) \quad (3.4)$$

회야댐과 사연댐에서 취수한 원수를 사용하여 각각 다양한 오존 주입농도 조건에서 $\ln([pCBA]/[pCBA]_0)$ 와 $\int [O_3]_t dt$ 값을 도시하였다 (Fig. 1과 Fig. 2). 오존과 pCBA의 분해는 두 단계로 구분되어 나타난다. 첫 단계에서는 오존이 빠르게 수산화라디칼로 분해되는 데 이 현상은 수중 자연유기물질의 순간오존요구량(Instantaneous Ozone Demand: IOD)에 의한 것으로 보고되고 있으며 따라서 오존과 pCBA의 순간적인 분해가 일어난다(Park et al. 2001). IOD(Instantaneous Ozone Demand)가 모두 소진된 다음 단계에서는 오존과 pCBA의 분해가 서서히 일어난다. 따라서 Fig. 1과 Fig. 2에서 표시한 바와 같이 두 단계에 각각 다른 R_{ct} 값을 구할 수 있다. 단 초기 오존 주입농도 낮은 경우에는 IOD에 의해 오존이 순간적으로 모두 분해되어 2단계에서의 R_{ct} 값을 구할 수 없었다. 예를 들어, 회야댐 원수에서 오존 주입농도 0.5 ppm의 경우와(Fig. 1, (a)) 사연댐 원수에서 오존 주입농도 0.5 ppm과 1 ppm의 경우(Fig. 2, (a, b)) 초기에 오존이 모두 소진되었다. 회야댐의 경우 10분 동안 각 오존 주입농도변화에 따른 오존 노출량은 $8.62 \times 10^{-5} M \cdot s$ (0.5 ppm), $2.88 \times 10^{-4} M \cdot s$ (1 ppm), $8.57 \times 10^{-4} M \cdot s$ (1.5 ppm), $1.54 \times 10^{-3} M \cdot s$ (2 ppm)이며, 사연댐은 $9.70 \times 10^{-5} M \cdot s$ (0.5 ppm), $1.29 \times 10^{-4} M \cdot s$ (1 ppm), $4.29 \times 10^{-4} M \cdot s$ (1.5 ppm), $1.26 \times 10^{-3} M \cdot s$ (2 ppm)으로 대체적으로 오존 노출량이 회야댐보다 낮게 나타났다. 일반적으로 수중에

자연유기물질의 농도가 높을수록 IOD값이 증가하기 때문에(Cho et al., 2003) 원수 내 비교적 용존 유기물 농도가 높은 사연댐 원수에서 오존의 소진이 더욱 두드러진 것으로 보인다.

결정된 2단계 R_{ct} 값들은 회야댐 원수의 경우 $(1.54 \sim 3.32) \times 10^{-7}$ 로 계산되었고 사연댐 원수의 경우에도 $(1.19 \sim 3.04) \times 10^{-7}$ 로 유사하게 나타났다. 본 연구에 사용된 울산시의 대상 원수에서 구해진 2단계 R_{ct} 값과 선행 연구들에 보고된 국내·외 원수에서 결정된 R_{ct} 값을 비교해 보았다(Table 3). 울산시 원수에서의 R_{ct} 값 2 ppm 오존 주입 농도 조건에서 $((1.2 \sim 1.5) \times 10^{-7})$ 로 계산되었는데 이는 유사조건에서의 한강 원수 (4.6×10^{-8}) 보다는 약 2배 높게 나타났고, 국외 원수들에서 결정된 R_{ct} 값 $((1.8 \sim 1.9) \times 10^{-8})$ 보다는 약 10배 큰 값을 보였다. R_{ct} 값이 클수록 오존이 분해되면서 수산화라디칼이 생성되는 반응 경로들이 우세하다는 것을 나타낸다. 보통 오존으로부터 수산화라디칼의 생성을 증대시키기 위해 과산화수소를 함께 넣어주기도 하는데(O_3/H_2O_2), 울산시 원수에서 결정된 R_{ct} 값은 스위스 취리히 호수 원수에서 O_3/H_2O_2 로 실험한 경우에 얻어진 R_{ct} 값과 유사하게 나타날 정도로 높은 값을 보여준다(Table 3).

3.2. 울산시 상수원수 오존처리를 통한 의약품물질 분해

각 대상 원수에서 오존 주입농도 조건에 따라 결정된 R_{ct} 값을 활용하여 오존공정에서의 특정 의약품물질(P)의 분해를 아래와 같이 간단한 수식들로 예측할 수 있다. 대상 의약품물질(P)는 오존과 수산화라디칼과의 반응을 통해 분해되므로 P의 농도변화는 (식 3.5)와 같이 나타낼 수 있고 적분하여 (식 3.6)을 얻을 수 있다. 여기서 R_{ct} 값 적용하면 (식 3.7)과 같이 P의 분해를 오존에 대한 노출정도로 나타낼 수 있다. 결국 시간에 따른 오존의 농도변화를 측정함으로써 P의 분해를 예측할 수 있다. 여기서 k_{O_3} 와 k_{OH} 는 각각

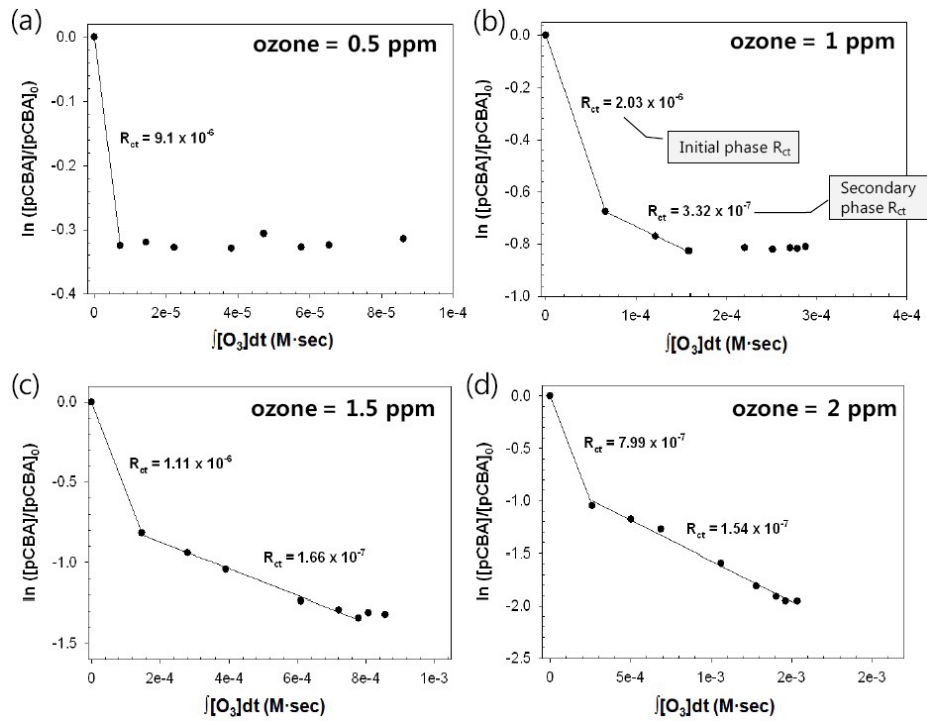


Fig. 1. Plots of $\ln([pCBA]/[pCBA]_0)$ versus the $\int [O_3] dt$ for calculating R_{ct} values in the Hoeya Dam water ($[O_3]_0 = 0.5$ ppm(a), 1 ppm(b), 1.5 ppm(c), 2 ppm(d); pCBA = $0.5 \mu M$)

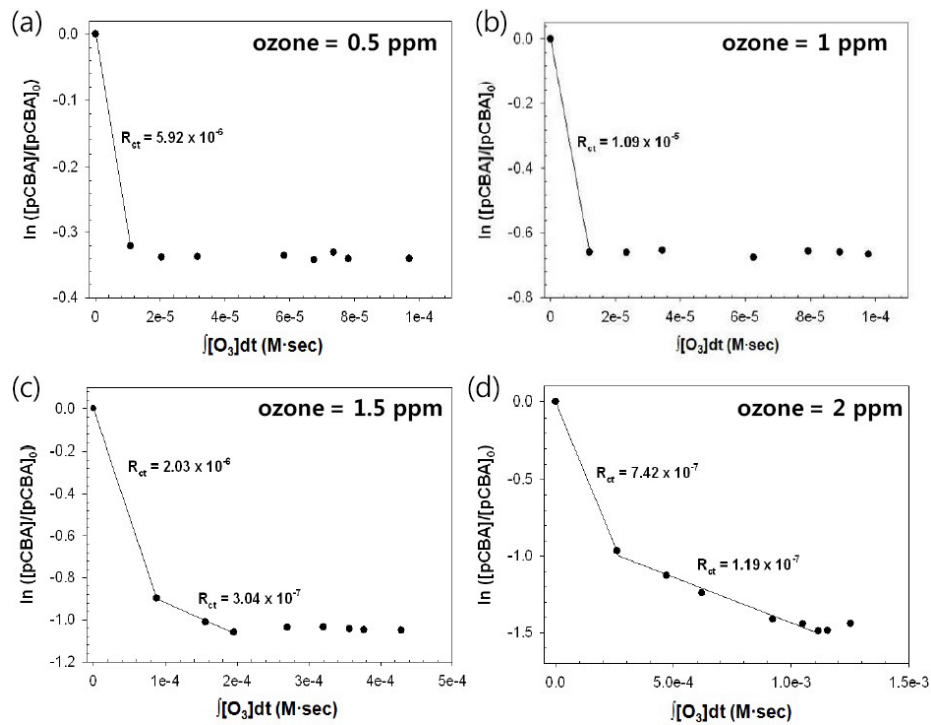


Fig. 2. Plots of $\ln([pCBA]/[pCBA]_0)$ versus the $\int [O_3] dt$ for calculating R_{ct} values in the Sayeon Dam water ($[O_3]_0 = 0.5$ ppm(a), 1 ppm(b), 1.5 ppm(c), 2 ppm(d); pCBA = $0.5 \mu M$)

Table 3. Comparison of R_{ct} values determined during ozonation of natural waters

No.		Conditions	R_{ct}	Reference
1	Surface waters of Ulsan, Korea	ozone, $[O_3]_0 = 2$ ppm	$(1.2 \sim 1.5) \times 10^{-7}$	This study
2	Han River of Seoul, Korea	ozone, $[O_3]_0 = 1.56$ ppm	4.6×10^{-8}	Cho et al., 2003
3	North Saskatchewan River water, Canada	ozone, $[O_3]_0 = 5$ ppm	1.8×10^{-8}	Chelme-Ayala et al., 2011
4	Lake Zurich water, Switzerland	ozone, $[O_3]_0 = 2$ ppm	1.9×10^{-8}	Lee et al., 2007
5	Lake Zurich water, Switzerland	O_3/H_2O_2 , $[O_3]_0 = 2$ ppm	7.8×10^{-7}	Lee et al., 2007

Table 4. Second-order rate constants for the reactions of selected pharmaceuticals with molecular ozone and hydroxyl radical (Huber et al., 2003)

Compound	k_{O_3} ($M^{-1} s^{-1}$)	$k_{\cdot OH}$ ($M^{-1} s^{-1}$)
Ibuprofen	9.6	7.4×10^9
Bezafibrate	5.9×10^2	7.4×10^9
Carbamazepine	3×10^5	8.8×10^9
Diclofenac	10^6	7.5×10^9

P와 오존, P와 수산화라디칼과의 이차반응 속도 상수이며, 본 연구에서 대상 의약품물질로 선정한 화합물들에 대한 문헌 값들을 Table 4에 정리하였다.

$$-d[P]/dt = k_{O_3}[P][O_3] + k_{\cdot OH}[P][\cdot OH] \quad (3.5)$$

$$\ln ([P]/[P]_0) = -(k_{O_3} \int [O_3]dt + k_{\cdot OH} \int [\cdot OH]dt) \quad (3.6)$$

$$\ln ([P]/[P]_0) = -(k_{O_3} + R_{ct} k_{\cdot OH}) \int [O_3]dt \quad (3.7)$$

0.5 ppm의 초기 오존 주입농도 조건에서 의약품물질들(diclofenac, carbamazepine, bezafibrate, ibuprofen)의 분해실험을 실시하였다 (Fig. 3). 또한 (식 3.7)을 활용하여 대상 의약품물질들의 분해를 예측하고(solid lines) 이를 실험에서의 측정값들(symbols)과 비교하여 보았다. 두 원수 조건 모두에서 오존과의 직접반응 속

도가 빠른 diclofenac과 carbamazepine의 경우 오존과 반응성이 낮은 ibuprofen과 bezafibrate에 비해 높은 제거율을 보였다. 이러한 경향은 (식 3.7)을 통한 예측 모델링 결과에서도 잘 나타난다. 보다 자세히 살펴보면 회야담 원수 (Fig. 4, (a))에서는 모델링 값과 측정값이 모두 대체로 일치하는 반면, 사연담 원수의 결과(Fig. 4, (b))에서는 모델링 값과 측정값의 차이가 일부 나타났다. 이러한 오차는 사연담 원수 실험에서의 빠른 오존 분해로 인한 낮은 잔류 오존 농도 때문인 것으로 사료된다. 잔존 오존농도를 측정하기 위해 사용되는 Indigo method의 측정한계 0.01 ppm를 고려할 때, 잔류 오존 농도가 낮은 경우 (식 3.7)을 적용하기 위한 오존 노출($\int [O_3] dt$)의 측정치에 오차를 발생시킬 수 있다.

3.3. 수산화라디칼 scavenger의 영향

대상 의약품물질들의 분해에 수산화라디칼이 미치는 영향을 알아보기 위해 수산화라디칼의 scavenger로 알려져 있는 tert-butanol을 과량(20 mM)으로 주입한 이후 오존 및 의약품물질들의 분해를 관찰하였다. 우선 Fig. 4를 살펴보면 tert-butanol을 주입하였을 경우 IOD가 일부 줄어드는 현상이 관찰되었으며, 이로 인해 1 ppm의 오존 주입시 10분 동안의 오존노출량이 $2.42 \times 10^{-4}(M \cdot s)$ 에서 $8.92 \times 10^{-4}(M \cdot s)$ 으로 증가되었다. 이러한 결과는 한강 원수를 사용하

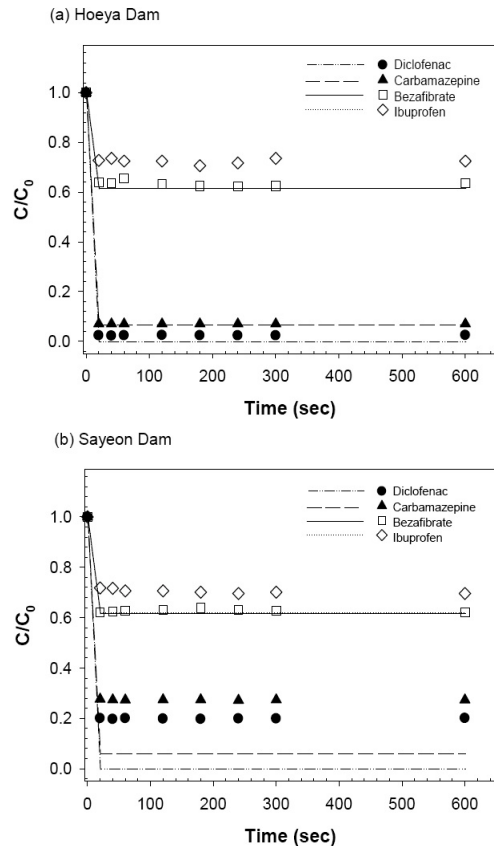


Fig. 3. Oxidation of pharmaceutical compounds in the Hoeya Dam water (a) and the Sayeon Dam water (b) (Symbols and solid lines indicate measured data and model predictions, respectively; $[O_3]_0 = 0.5$ ppm; $[Carbamazepine, Bezafibrate, Ibuprofen]_0 = 1 \mu M$; $[Diclofenac]_0 = 0.5 \mu M$)

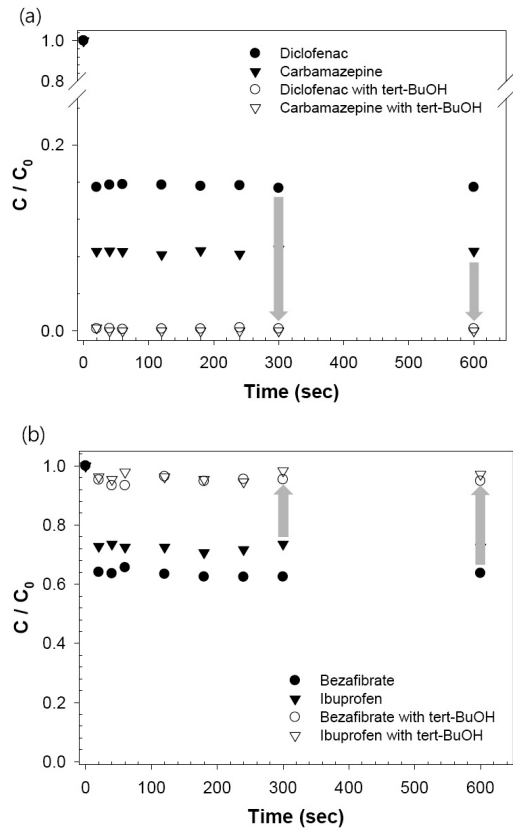


Fig. 5. Effect of tert-butanol on oxidation of pharmaceutical compounds in the Hoeya Dam water ($[O_3]_0 = 0.5$ ppm; $[Carbamazepine, Diclofenac]_0 = 1 \mu M$ (a); $[Bezafibrate, Ibuprofen]_0 = 1 \mu M$ (b))

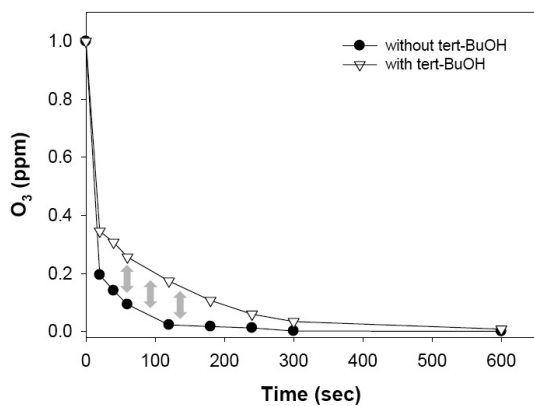


Fig. 4. Effect of tert-butanol on decomposition of ozone in the Hoeya Dam water ($[O_3]_0 = 1$ ppm; $pCBA = 0.5 \mu M$; $tert-BuOH = 20$ mM)

여 실험한 선행 연구 결과(Cho et al., 2003)와는 상반된다. 한강 원수에서는 *tert*-butanol의 유무와 관계없이 IOD의 변화가 없었다. *tert*-butanol이 존재할 경우 IOD가 줄어드는 현상은 자연유기물질에 의해 초기에 빠르게 오존이 분해되는 동안 수산화라디칼이 발생하며 수산화라디칼과 오존의 반응이 오존의 분해를 촉진시키는데 일부 기여를 한다는 것을 나타낸다.

한편 Fig. 5는 *tert*-butanol이 의약품 분해에 미치는 영향을 보여준다. Diclofenac과 carbamazepine의 경우 *tert*-butanol이 존재할 때 그 분해효율이 증가하는 반면(Fig. 5, (a)), bezafibrate와 ibuprofen의 분해효율은 오히려 줄어들었다(Fig. 5, (b)). Diclofenac

과 carbamazepine과 같이 오존과의 직접 반응 속도가 빠른 경우 *tert*-butanol이 존재할 때 Fig. 4에서와 같이 오존에 대한 노출이 증가하여 그 분해가 가속화 된다. 그러나 bezafibrate와 ibuprofen와 같이 오존과의 반응성이 약한 화합물들은 주로 수산화라디칼에 의한 간접분해에 의존하게 되므로 *tert*-butanol에 의해 그 분해속도가 저해된다. 이러한 결과로부터 물속에 수산화라디칼의 scavenger로 작용하는 물질들이 많이 존재하는 경우 오존과 반응성이 높은 의약품질들의 분해는 유리한 반면 오존과의 반응성이 낮은 물질들의 분해는 불리할 수 있음을 알 수 있다.

4. 결론

울산시 상수원수에서의 오존분해 특성 및 의약품질 분해 거동 연구를 통해 얻은 주요 결론은 다음과 같다.

1. R_{ct} 개념을 활용한 간단한 모델링을 통해 울산시 상수원수에서의 의약품질들의 오존 분해 경향을 비교적 정확하게 예측할 수 있다.
2. 울산시의 상수원에서의 오존 분해는 수산화라디칼을 비교적 많이 생성시키는 것으로 관찰되었다. 이러한 현상은 타지역의 원수에서 보고된 R_{ct} 값에 비해 상대적으로 높은 R_{ct} 값과 수산화라디칼 scavenger의 큰 영향을 통해 확인되었다.
3. 울산시 상수원수에서는 오존의 수산화라디칼로의 전환이 빠르기 때문에 오존과의 직접 반응성이 낮은 유기오염물질들의 분해에 유리할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2011년도 울산녹색환경지원센터 연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다. 본 연구는 환경부 “차세대 에코이노베이션 기술개발사업 (GT-11-G-02-001-1)”으로 지원 받은 과제입니다. 본 연구는 또한 환경부 “토양지

하수 오염방지기술개발사업(2012000550021, 2012000550008)”의 지원을 받아 수행되었습니다.”

참고문헌

- Bader, H., Hoigné, J. (1982) Determination of ozone in water by the indigo method. - A submitted standard method, *Ozone: Science and Engineering*, 4(4), pp.169-176.
- Broseus, R., Vincent, S., Aboufadi, K., Daneshvar, A., Sauve, S., Barbeau, B., Prevost, M. (2009) Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment, *Water Research*, 43(18), pp.4707-4717.
- Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., Ross, A. B. (1988) Critical-review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen-atoms and hydroxyl radicals ($\cdot OH/\cdot O$) in aqueous-solution, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17(2), pp.513-886.
- Chelme-Ayala, P., El-Din, M. G., Smith, D. W., Adams, C. D. (2011) Oxidation kinetics of two pesticides in natural waters by ozonation and ozone combined with hydrogen peroxide, *Water Research*, 45(8), pp.2517-2526.
- Cho, M., Kim, H., Cho, S. H., Yoon, J. (2003) Investigation of ozone reaction in river waters causing instantaneous ozone demand, *Ozone: Science and Engineering*, 25(4), pp.251-259.
- Deborde, M., Rabouan, S., Duguet, J. P., Legube, B. (2005) Kinetics of aqueous ozone-induced oxidation of some endocrine disruptors, *Environmental Science and Technology*, 39(16), pp.6086-6092.
- Dodd, M. C., Buffle, M. O., von Gunten, U. (2006) Oxidation of antibacterial molecules by aqueous ozone: Moiety-specific reaction kinetics and application to ozone-based wastewater treatment, *Environmental Science and Technology*, 40(6), pp.1969-1977.
- Elovitz, M. S., von Gunten, U. (1999) Hydroxyl

- radical ozone ratios during ozonation processes. I-The R-ct concept, *Ozone: Science and Engineering*, **21**(3), pp.239-260.
- Elovitz, M. S., von Gunten, U., Kaiser, H. P. (2000) Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. II. The effect of temperature, pH, alkalinity, and DOM properties, *Ozone: Science and Engineering*, **22**(2), pp.123-150.
- Hoigné, J., Bader, H. (1994) Characterization of water quality criteria for ozonation processes. Part2: lifetime of added ozone. *Ozone: Science and Engineering*, **16**(2), pp.121-134.
- Huber, M. M., Canonica, S., Park, G. Y., von Gunten, U. (2003) Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes, *Environmental Science and Technology*, **37**(5), pp.1016-1024.
- Huber, M. M., Gobel, A., Joss, A., Hermann, N., Löffler, D., McArdell, C. S., Ried, A., Siegrist, H., Ternes, T. A., von Gunten, U. (2005) Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: A pilot study, *Environmental Science and Technology*, **39**(11), pp.4290-4299.
- Kang, T. H., Oh, B. S., Kwon, S. B., Sohn, B. Y., Kang, J. (2005) A study on the ozone consumption rate for drinking water treatment process with ozone application, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **27**(6), pp.663-669.
- Kim, I. (2010) Study on the removal of pharmaceuticals and personal care products and microorganism inactivation by ozonation, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **32**(12), pp.1134-1140.
- Lee, C., Yoon, J., von Gunten, U. (2007) Oxidative degradation of N-nitrosodimethylamine by conventional ozonation and the advanced oxidation process ozone/hydrogen peroxide, *Water Research*, **41**(3), pp.581-590.
- Lee, Y., von Gunten, U. (2010) Oxidative transformation of micropollutants during municipal wastewater treatment: Comparison of kinetic aspects of selective (chlorine, chlorine dioxide, ferrate(VI), and ozone) and non-selective oxidants (hydroxyl radical), *Water Research*, **44**(2), pp.555-566.
- Park, H.S., Hwang, T.M., Kang, J.W., Choi, H. and Oh, H.J. (2001) Characterization of raw water for the ozone application measuring ozone consumption rate, *Water Research*, **35**(11), pp.2607-2614.
- Rhim, J. (2003) Decomposition characteristic and overall decomposition rate constant of dissolved ozone, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **25**(11), pp.1394-1399.
- Santos, L.H.M.L.M., Araujo, A.N., Fachini, A., Pena, A., Delerue-Matos, C., Montenegro, M.C.B.S.M. (2010) Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment, *Journal of Hazardous Materials*, **175**(1-3), pp.45-95.
- Son, H., Yoo, S., Hwang, Y., Roh, J., Yoo, P. (2009) Removal of Diclofenac, Ibuprofen and Naproxen using oxidation processes, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **31**(10), pp.831-838.
- Ternes, T.A. (1998) Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers, *Water Research*, **32**(11), pp.3245-3260.
- Ternes, T.A., Meisenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H.J., Gulde, B.H., Preuss, G., Wilme, U., Seibert, N.Z. (2002) Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment, *Environmental Science and Technology*, **36**(17), pp.3855-3863.
- von Gunten, U. (2003) Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation, *Water Research*, **37**(7), pp.1443-1467.