

ORIGINAL ARTICLE

## UV 및 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템을 이용한 수중의 Tetracycline계 항생물질 제거

손희종 · 염훈식 · 장성호<sup>1)\*</sup> · 김한수<sup>2)</sup> · 홍순헌<sup>3)</sup> · 박우식<sup>3)</sup> · 송영채<sup>4)</sup>

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소, <sup>1)</sup>부산대학교 바이오환경에너지학과, <sup>2)</sup>부산대학교 식품공학과,  
<sup>3)</sup>부산대학교 토목공학과, <sup>4)</sup>한국해양대학교 환경공학과

### Removal of Tetracycline Antibiotics Using UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Systems in Water

Hee-Jong Son, Hoon-Sik Yoom, Seong-Ho Jang<sup>1)\*</sup>, Han-Soo Kim<sup>2)</sup>, Soon-Heon Hong<sup>3)</sup>,  
Woo-Sik Park<sup>3)</sup>, Young-Chae Song<sup>4)</sup>

Water Quality Institute, Busan Water Authority, Gimhae 621-813, Korea

<sup>1)</sup>Department of Bioenvironmental Energy, Pusan National University, Miryang 627-706, Korea

<sup>2)</sup>Department of Food Science & Technology, Pusan National University, Miryang 627-706, Korea

<sup>3)</sup>Department of Civil Engineering, Pusan National University, Busan 627-706, Korea 609-735, Korea

<sup>4)</sup>Department of Environmental Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Busan 606-791, Korea

#### Abstract

Seven tetracycline classes of antibiotics were treated using ultraviolet (UV) and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation. Two different UV lamps were used for the UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation. The performance of the UV oxidation was different depending on the lamp type. The medium pressure lamp showed better performance than the low pressure lamp. Combining the low pressure lamp with hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) improved the removal performance substantially. The by-products formation of tetracycline by UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were investigated. The protonated form ([1 + H]<sup>+</sup>) of tetracycline was *m/z* 445, reacted to yield almost exclusively two oxidation by-products by UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation. Their protonated forms of by-products were *m/z* 461 and *m/z* 477. The structures of tetracycline's by-products in UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system were similar.

**Key words** : Antibiotics, Tetracycline, UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, By-product

#### 1. 서 론

인간이 제조하여 사용하는 항생물질들은 수십 년 동안 인간, 가축 및 양식어류 등의 질병 예방과 구제에 이용

되어오고 있다. 하지만 인간의 질병예방과 치료 목적으로 항생물질들의 과다한 남용과 가축, 양식어류의 질병 구제 및 성장촉진 목적으로 사료에 넣어 남용한 결과로 이러한 항생물질들은 가정과 병원을 비롯한 도시하수,

Received 28 May, 2014; Revised 9 June, 2014;

Accepted 14 July, 2014

\*Corresponding author: Seong-Ho Jang, Department of Bioenvironmental Energy, Pusan National University, Miryang 627-706, Korea  
Phone: +82-55-350-5435  
E-mail: jangsh@pusan.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.  
© 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.

축산폐수 및 다양한 경로를 통하여 자연환경으로 유입되어 항생물질들 자체의 독성뿐만 아니라 인간과 환경을 위협하는 항생물질들에 강한 내성을 가진 병원균들의 출현에 기여하였다(Daughton과 Ternes, 1999; Halling-Sorensen 등, 1998; Kümmerer, 2003).

항생물질들은 전국 도처에서 사용되고 있고, 사용된 양의 상당한 부분이 별도의 처리 없이 배출되고 있으며, 또한, 축산폐수 및 도시하수 처리장에서 완전히 제거되지 않고 자연 수계로 유입된다(Stumpf 등, 1999). Choi 등(2007)은 낙동강 부근에 위치한 하수처리장(activated sludge 공정)과 축산폐수 처리장(A<sub>2</sub>O 공정)의 2차 처리수에서 여러 종류의 항생물질들이 검출되었고 부산시의 상수원인 낙동강 지류 및 본류에서도 검출된다고 보고하고 있다. 현재 상수원으로 유입되는 항생물질과 같은 의약품물질들은 주로 하수처리장이나 축산폐수 처리장에서 완전히 제거되지 않고 수계로 유출되기 때문이며(Rooklidge, 2004), 상수원수에 존재하는 잔류 의약품물질들이 정수장으로 유입될 경우 정수처리 공정에서 완전한 제거는 어려운 실정이다(Westerhoff 등, 2005; Zuccato 등, 2000).

Tetracycline계 항생물질들은 사람 또는 양계나 축산농가에서 가축의 전염성 질병 예방 목적으로 가장 널리 이용되는 항생제의 일종으로 수환경 중에서 수 ng/L ~ 수 µg/L의 농도로 널리 분포하며(Chopra와 Roberts, 2001; Hamscher 등, 2002; Karthikeyan과 Meyer, 2006; Son과 Jang, 2011), 이들은 수환경에 서식하는 다양한 박테리아들이 항생물질에 대한 다중 내성을 유발한다(Diaz-Cruz 등, 2003).

최근에는 수중에 잔존하는 항생물질들과 같은 잔류 의약품물질들의 제거를 위해 다양한 산화공정을 이용한 연구가 활발히 진행중이다(Huber 등, 2005; Li 등, 2008; Pereira 등, 2007). 특히, 자외선(ultraviolet, UV) 공정은 상수 또는 하수 처리공정에서 잔류 의약품의 분해를 증진시키는 역할로 인해 수중의 잔류 의약품 제거를 위한 적절한 공법으로 인식되고 있다(Rizzo 등, 2013; Zuurro 등, 2014).

본 연구에서는 낙동강 원수를 정수처리하는 pilot-plant의 급속 모래여과 공정의 후단에 UV와 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 공정을 설치하여 tetracycline계 항생물질 7종에 대한 제거특성을 평가하였으며, UV와 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리 후의

tetracycline의 산화 부산물도 함께 평가하여 향후 고도산화(advanced oxidation)용으로 UV 또는 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 공정을 정수장에 설치 시에 기초자료로 활용하고자 하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

#### 2.1.1. Tetracycline계 항생물질

본 실험에 사용된 항생물질은 tetracycline계 7종으로 tetracycline (TC), oxytetracycline (OTC), minocycline (MNC), chlortetracycline (CTC), doxycycline (DXC), meclocycline (MCC), demeclocycline (DMC) 7종이며, sigma-aldrich사(USA)에서 제조한 순도 99% 이상의 특급물질을 사용하였다. 실험에 사용된 tetracycline계 항생물질 7종에 대한 물리·화학적인 특성들을 Table 1에 나타내었다.

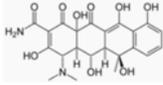
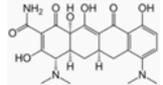
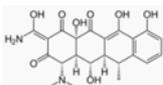
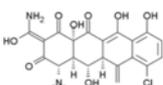
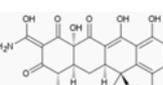
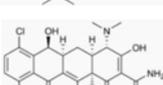
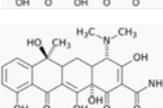
#### 2.1.2. UV 및 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템

본 실험에 사용된 UV 조사장치는 low pressure 및 medium pressure UV lamp가 장착되어 있는 Berson사(Netherlands)의 제품을 사용하였다. Low pressure 및 medium pressure UV lamp의 주파장은 각각 254 nm와 185~400 nm이며, low pressure 및 medium pressure UV 시스템에서의 체류시간(유량: 100 L/hour)은 각각 3.6 min 및 0.13 min이다. Fig. 1에 파일럿 규모의 UV 조사장치 사진을 나타내었으며, UV 시스템으로 유입되는 유입수는 낙동강 원수를 정수처리하는 pilot-plant의 급속 모래여과 처리수를 사용하였다. 7종의 tetracycline계 항생물질 및 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 투입은 급속 모래여과 처리수가 UV 조사장치로 이송되는 배관의 중간지점에 peristaltic 정량펌프를 설치하여 정량적으로 투입하였으며, 투입지점의 후단에 line-mixer를 설치하여 투입된 tetracycline계 항생물질들과 과산화수소가 급속 모래여과 처리수와 완전히 혼합되도록 하였다. UV 시스템으로 유입되는 7종의 tetracycline계 항생물질들의 각각의 농도는 1 µg/L로 고정하여 실험하였으며, 과산화수소의 농도는 1~4 mg/L의 농도로 투입하였다.

#### 2.1.3. 유입수

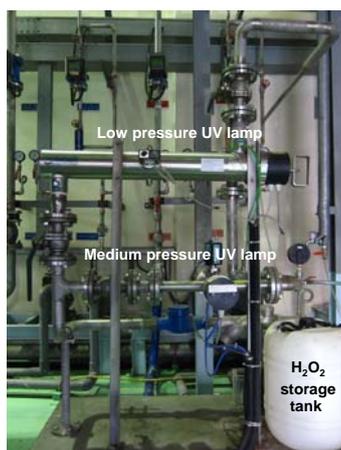
UV 시스템의 유입수로 사용된 정수처리용 pilot-plant

**Table 1.** Physico-chemical properties of the seven tetracyclines

Compounds	Abbreviation	CAS-No.	Structure	Formular	M.W.
Oxytetracycline	OTC	79-57-2		C <sub>22</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	460.4
Minocycline	MNC	10118-90-8		C <sub>23</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	457.5
Doxycycline	DXC	564-25-0		C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	444.4
Meclocycline	MCC	2013-58-3		C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	476.9
Chlortetracycline	CTC	57-62-5		C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	478.9
Demeclocycline	DMC	127-33-3		C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	464.9
Tetracycline	TC	60-54-8		C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	444.4

**Table 2.** Characteristics of rapid sand filtered water

Parameter	Temp. (°C)	pH (-)	Turbidity (NTU)	Alkalinity (mg/L as CaCO <sub>3</sub> )	DOC (mg/L)
Value	17~20	6.8~7.1	0.04~0.06	32~35	1.44~1.53



**Fig. 1.** Pilot scale UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system.

의 급속 모래여과 처리수의 성상을 Table 2에 나타내었다. 응집-침전-모래여과 공정을 거친 급속 모래여과 처리수의 용존 유기탄소(dissolved organic carbon, DOC)의 농도는 1.44~1.53 mg/L였으며, 산화 공정에서 라디칼들의 scavenger로 작용하는 수중의 알칼리도 유발물질(alkalinity)의 농도는 32~35 mg/L 범위였다.

## 2.2. 실험방법

### 2.2.1. 시료수 전처리 및 LC/MSD 분석

시료수는 50 mL를 채수하여 입자성 물질의 제거를 위하여 0.2 µm 멤브레인 필터(Millipore, USA)로 여과한 후 5 % Na<sub>2</sub>EDTA를 0.2 mL 첨가하였다(Yang과 Carlson, 2003). Na<sub>2</sub>EDTA 첨가 후 40% 황산을 사용하

**Table 3.** Analytical conditions of LC/MSD

Description	Analytical condition
Mode	API, positive
Fragment voltage, volts	100
Mobile phase	A : 0.1% formic acid in water B : 0.1% formic acid in acetonitrile
Gradient program	0 min, A/B = 96/4 20 min, A/B = 70/30 21 min, A/B = 96/4
Flow rate, mL/min	0.4

여 시료수의 pH를 3 이하로 조절한 후 on-line용 SPE (Spark Holland, Netherlands)와 LC/MSD (Agilent 1100 SL, Agilent, USA)를 이용하여 분석하였다(Choi 등, 2005; Son 등, 2013). On-line용 SPE 카트리지는 Prospekt™ oasis HLB (10 mm × 2 mm, Waters, USA)를 이용하였다. 카트리지는 메탄올 1 mL, 0.5 N HCl 1 mL 그리고 순수(DI water) 1 mL를 순서대로 사용하여 컨디셔닝한 후, 시료수 10 mL를 2 mL/min의 유속으로 카트리지에 흡착시켰다. 추출시에는 0.1% formic acid (in water)와 0.1% formic acid (in acetonitrile)을 0.2 mL/min의 유속으로 카트리지에 흡착되어 있는 target 물질들을 용출시켰다. 분석에 사용된 LC용 컬럼은 충전물의 충전물 내경 및 길이가 2.1 mm × 50 mm인 Atlantis® dC18 column(Waters, USA)을 이용하였다. LC/MSD 분석조건을 Table 3에 나타내었다.

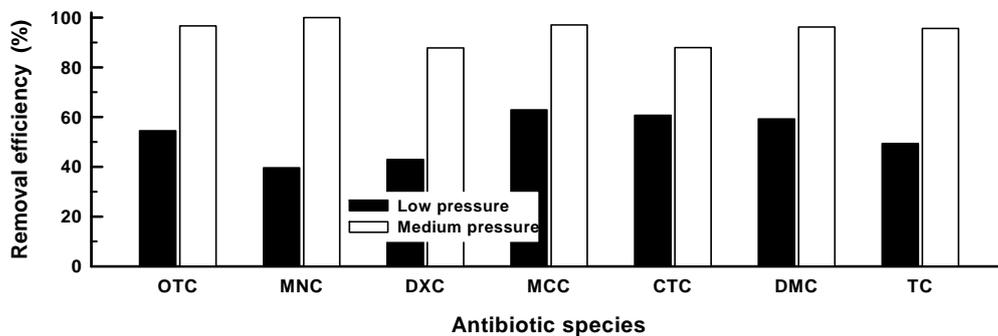
Tetracycline계 항생물질 7종의 calibration 및

정량은 각각의 물질이 가지는 고유한 protonated molecular ion  $[M+H]^+$ 만을 추출해 내는 EIC (extracted ion chromatogram) 모드로 정량하였으며, 각각의 protonated molecular ion은 TC, DXC, MNC, OTC, DMC, MCC, CTC 순으로 445, 445, 458, 461, 465, 477, 479이다(Choi 등, 2007).

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. UV 및 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템을 이용한 tetracycline계 항생물질 제거 특성

UV 조사장치의 유량을 100 L/hour로 고정하여 UV 램프 타입에 따른 tetracycline계 항생물질들의 제거율 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 254 nm의 단파장을 사용하는 low pressure UV lamp (LP-UV lamp) 보다 185~400 nm의 다파장을 사용하는 medium pressure UV 램프를 사용한 경우가 전체적



**Fig. 2.** Removal efficiencies of seven tetracycline antibiotics by LP-UV and MP-UV systems (flow rate: 100 L/hour).

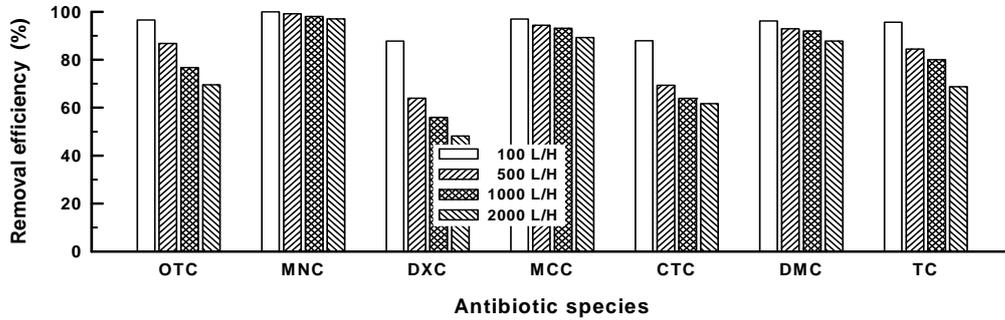


Fig. 3. Removal efficiencies of seven tetracycline antibiotics by MP-UV systems according to various flow rates.

으로 월등히 높은 제거율을 나타내고 있다. LP-UV 시스템에서의 제거율은 MNC가 40%로 가장 낮은 제거율을 나타내었으며, CTC가 61%로 가장 높은 제거율을 나타내었다. 반면 MP-UV 시스템에서는 DXC와 CTC가 88%로 가장 낮은 제거율을 보였고, MNC가 100%로 가장 높은 제거율을 보였다.

Kim 등(2009)은 41종의 하수처리장 방류수에 함유된 잔류 의약품물질에 대해 UV 처리(주파장: 254 nm) 후의 제거율을 조사한 결과 ketoprofen, diclofenac 및 antipyrine 등은 90% 이상의 제거율을 나타내었으나, 나머지 물질들은 24%~34%의 제거율을 나타낸 것으로 보고하고 있다. 또한, De la Cruz 등(2012)의 연구결과에서도 하수처리장의 방류수내에 잔존하는 ibuprofen, diclofenac, carbamazepine 및 sulfamethoxazole에 대해 UV 처리(주파장: 254 nm, 체류시간 10분)를 한 결과, 이들 물질의 제거율이 23%~100%로 나타나 잔류 의약품물질들의 특성에 따라 제거율에 많은 차이를 나타내

는 것으로 보고하고 있다.

MP-UV 시스템에서 유입수의 유량변화(100~2,000 L/hour)에 따른 tetracycline계 항생물질들의 제거율 변화를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 유량이 증가할수록 접촉시간의 감소로 인하여 전체적으로 제거율이 감소하였다. MNC의 경우 접촉시간의 감소에 의해 제거율의 하락폭은 3% 정도로 나타났으나, 가장 큰 폭의 제거율 하락을 보인 DXC의 경우는 유량이 100 L/hour에서 2,000 L/hour로 증가할수록 제거율은 40% 정도 감소하였다.

LP-UV 시스템에서 과산화수소 투입(1 mg/L)에 따른 tetracycline계 항생물질들의 제거율 변화를 Fig. 4에 나타내었다. UV 단독 처리과정에서는 tetracycline계 항생물질들의 제거율이 40%~61% 정도였으나 과산화수소를 1 mg/L의 농도로 투입하여 UV 처리(UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)를 한 경우는 제거율이 99%~100%를 나타내어 매우 큰 폭의 제거율의 상승을 나타내었다. Kim 등(2009)과 De la

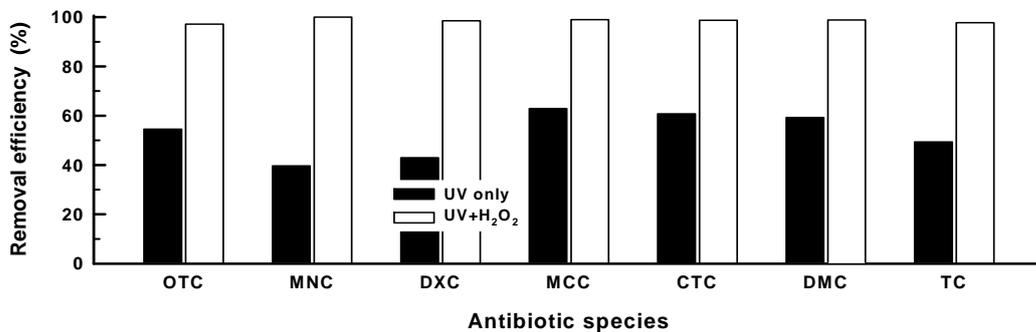


Fig. 4. Removal efficiencies of seven tetracycline antibiotics by LP-UV and LP-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system (flow rate: 100 L/hour).

Cruz 등(2012)의 연구결과에서도 UV 단독처리(주파장 : 254 nm)에 비해 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 공법을 적용한 경우에 수중의 잔류 의약품물질들의 제거율이 47%~66% 정도 상승하였다고 보고하였다.

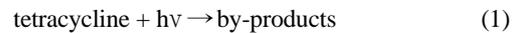
Fig. 4에는 나타내지는 않았으나 MP-UV 시스템에 과산화수소를 투입한 경우에는 2%~3% 정도의 제거효율이 상승되어 LP-UV 시스템에 비해 제거효율의 상승폭이 매우 낮았다. 여기에는 두 가지 추측 가능한 원인을 들 수 있다. 첫째는 LP-UV 시스템에 비해 MP-UV 시스템의 짧은 체류시간이 원인이 될 수 있으며, 둘째는 UV 단독공정에 의한 제거율이 88%~100%로 매우 높게 나타나 과산화수소 투입에 따른 제거효율의 상승이 미미하게 나타난 것으로 판단된다.

### 3.2. UV 및 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 산화처리 부산물 평가

초순수에 실험에 사용한 tetracycline계 항생물질 7종 중 tetracycline (TC)을 10 µg/L의 농도로 투입하여 LP-UV와 LP-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템에서 산화처리 후의 부산물의 mass spectra를 Fig. 5(a~c)에 나타내었다. Fig. 5(a)에는 산화처리 전의 tetracycline (TC)의 mass spectra를 나타낸 것이며, Fig. 5(b)와 (c)에는 LP-UV 및 LP-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리 후에 생성된 산화부산물의 mass

spectra를 나타낸 것이다.

UV 산화공정은 수중으로 조사되는 자외선(hv)에 의해 수중의 유기성 오염물질들의 탄소결합이 끊어져 저분자화가 유발되면서 부산물들(by-products)이 생성된다(식 (1)). 또한 식 (2)와 식 (3)에 나타난 것처럼 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 산화공정의 경우는 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)와 자외선(hv)이 반응하여 OH 라디칼(OH·)이 생성되며, 생성된 OH 라디칼(OH·)과 수중의 유기성 오염물질들이 반응하여 오염물질들의 구조적인 변형(부산물 생성)이 유발된다(Wang과 Xu, 2012).



LP-UV 처리 및 LP-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리 후의 mass spectra 변화를 나타낸 Fig. 5의 (b)와 (c)를 보면 *m/z* 445 ion ([M + H]<sup>+</sup>)의 relative abundance 값이 Fig. 5(a)에 비하여 현저히 감소된 것을 알 수 있으며, 반면 Fig. 5의 (b)에서는 *m/z* 461 ion ([UV-BP + H]<sup>+</sup>)과 Fig. 5(c)의 경우는 *m/z* 477 ion ([UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-BP + H]<sup>+</sup>) 이 명확하게 검출되었다. 이러한 결과는 UV 처리 및

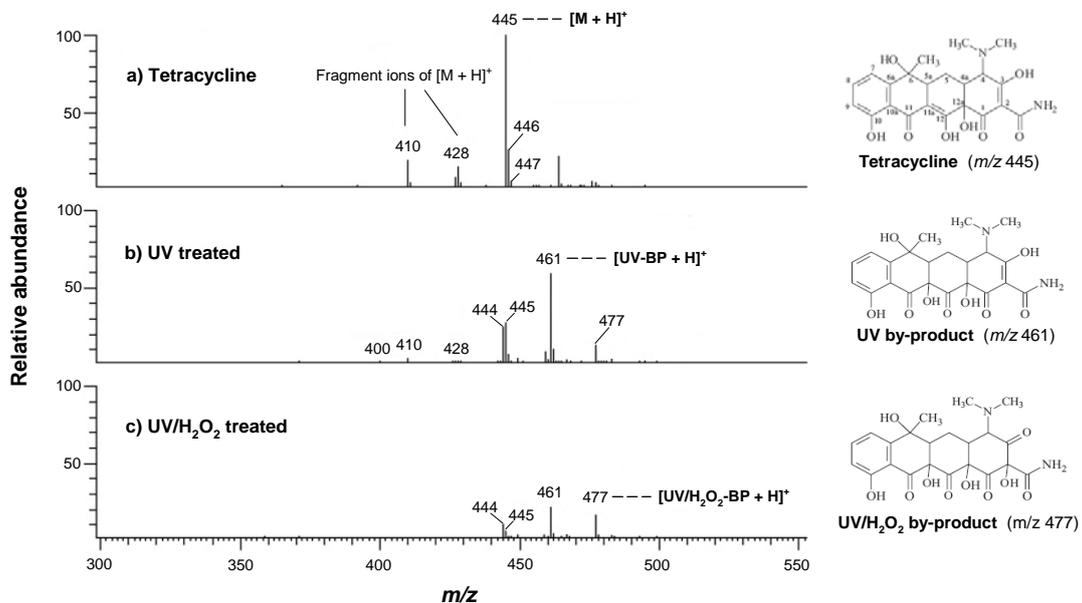


Fig. 5. Mass spectra of tetracycline (a), UV-1byproducts (b) and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-byproducts (c).

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리에 의해 산화반응 부산물이 생성되는 것을 나타내는 것으로 UV와 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의해 tetracycline이 산화분해되어가면서 tetracycline의 농도 감소와 산화 부산물들의 생성 (UV by product =  $m/z$  461 ion인 [UV-BP + H]<sup>+</sup> ion, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by product =  $m/z$  477 ion인 [UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + H]<sup>+</sup> ion)이 동시에 이루어지는 것을 의미하며, Fig. 5에 예상되는 산화부산물의 구조를 나타내었다. 또한, Fig. 5(b)와 (c)에 나타난 UV 처리 및 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리에 의해 부산물들의 mass spectra를 비교해보면  $m/z$  444, 445, 461, 및 477 ion들이 공통적으로 검출되고 있으며, relative abundance값의 경우는 Fig. 5(b)가 Fig. 5(c)에 비해 더 낮은 값을 나타내고 있다. 이는 UV 단독 처리 보다는 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리공정에 의해 생성되는 부산물의 농도가 더 낮은 것을 의미하며, 본 연구에서는 생성된 부산물들의 정량은 실시하지 않았다.

#### 4. 결론

UV와 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 산화공정을 이용하여 tetracycline계 항생물질 7종의 산화 제거 특성을 평가하였으며, UV와 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 산화처리에 의해 생성되는 tetracycline의 부산물을 평가해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. UV 산화공정을 이용한 tetracycline계 항생물질들의 제거에는 low-pressure UV 램프를 장착한 경우보다 medium-pressure UV 램프를 장착한 시스템에서 제거 효율이 월등히 높았다.
2. UV 산화공정에서 UV 접촉조 내에서의 체류시간의 감소에 의해 제거효율이 감소하였다.
3. UV 단독공정에 비해 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 공정을 적용한 경우가 36% ~60% 정도의 제거효율이 상승하였다.
4. UV 및 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 산화에 의해 생성된 부산물들의 mass spectra 분석결과  $m/z$  444, 445, 461, 및 477 ion들이 공통적으로 검출되어 UV 및 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 산화 부산물들의 구조적 특성은 서로 유사한 것으로 나타났다.

#### 참 고 문 헌

- Choi, K. J., Kim, S. G., Kim, C. W., Kim, S. H., 2007, Determination of antibiotic compounds in water by on-line, Chemosphere, 66, 977-984.
- Chopra, I., Roberts, M., 2001, Tetracycline antibiotics: mode of action, applications, molecular biology and epidemiology of bacterial resistance, Microbiol. Mol. Biol. Rev., 65, 232-233.
- Daughton, C. G., Ternes, T. A., 1999, Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?, Environ. Health Perspect., 107, 907-942.
- De la Cruz, N., Giménez, J., Esplugas, S., Grandjean, D., de Alencastro, L. F., Pulgarin, C., 2012, Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge, Water Res., 46, 1947-1957.
- Diaz-Cruz, M. S., de Alda, M. J. L., Barcelo, D., 2003, Environmental behavior and analysis of veterinary and human drug in soils, sediments and sludge, Trends Anal. Chem., 22, 340-351.
- Hamscher, G., Sczesny, S., Hoper, H., Nau, H., 2002, Determination of persistent tetracycline residues in soil fertilized with liquid manure by high-performance liquid chromatography with electrospray ionization tandem mass spectrometry, Anal. Chem., 74, 1509-1518.
- Halling-Sorensen, B., Nielson, S. N., Lanzky, P. E., Ingerslev, L. F., 1998, Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment – a review, Chemosphere, 36(2), 357-393.
- Huber, M. M., Korhonen, S., Ternes, T. A., von Gunten, U., 2005, Oxidation of pharmaceuticals during water treatment with chlorine dioxide, Water Res., 39(15), 3607-3617.
- Karthikeyan, K. G., Meyer, M. T., 2006, Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, U.S.A., Sci. Total Environ., 361, 196-207.
- Kim, I., Yamashita, N., Tanaka, H., 2009, Performance of UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan, J. Hazard. Mater., 166, 1134-1140.
- Kümmerer, K., 2003, Significance of antibiotics in the environment, J. Antimicrobial Chemotherapy, 52, 5-7.

- Li, K., Yediler, A., Yang, M., Schulte-Hostede, S., Wong, M. H., 2008, Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products, *Chemosphere*, 72, 473-478.
- Pereira, V. J., Linden, K. G., Weinberg, H. S., 2007, Evaluation of UV irradiation for photolytic and oxidative degradation of pharmaceutical compounds in water, *Water Res.*, 41, 4413-4423.
- Rizzo, L., Fiorentino, A., Anselmo, A., 2013, Advanced treatment of urban wastewater by UV radiation: effect on antibiotics and antibiotic-resistant *E. coli* strains, *Chemosphere*, 92, 171-176.
- Rooklidge, S. J., 2004, Environmental antimicrobial contamination from terraccumulation and diffuse pollution pathways, *Sci. Total Environ.*, 325, 1-13.
- Son, H. J., Jang, S. H., 2011, Occurrence and residual pharmaceuticals and fate, residue and toxic effect in drinking water resources, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, 33(6), 453-479.
- Son, H. J., Yeom, H. S., Jung, J. M., Jang, S. H., 2013, Application of on-line SPE-LC/MSD to measure perfluorinated compounds (PFCs) in water, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, 35(2), 75-83.
- Stumpf, M., Ternes, T. A., Wilken, R. D., Rodrigues, S. V., Baumann, W., 1999, Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil, *Sci. Total Environ.*, 225, 135-141.
- Wang, J. L., Xu, L. J., 2012, Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 42, 251-325.
- Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S., Wert, E., 2005, Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 6649-6663.
- Yang, S. H., Carlson, K., 2003, Evaluation of antibiotic occurrence in a river through pristine, urban and agricultural landscapes, *Water Res.*, 37, 4645-4646.
- Zuccato, E., Calamari, D., Natangelo, M., Fanelli, R., 2000, Presence of therapeutic drugs in the environment, *Lancet*, 355, 1789-1790.
- Zuorro, A., Fidaleo, M., Fidaleo, M., Lavecchia, R., 2014, Degradation and antibiotic activity reduction of chloramphenicol in aqueous solution by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, *J. Environ. Manage.*, 133, 302-308.