

활성탄 재질 및 사용연수에 따른 Tetracycline계 항생물질 흡착특성

손희종[†] · 정종문 · 황영도 · 노재순 · 유평종

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소

(2008년 7월 8일 접수, 2008년 8월 25일 채택)

Effects of Activated Carbon Types and Service Life on Adsorption of Tetracycline Antibiotic Compounds in GAC Process

Hee-Jong Son[†] · Jong-Moon Jung · Young-Do Hwang · Jae-Soon Roh · Pyung-Jong Yu

Water Quality Institute, Busan Water Authority

ABSTRACT : Adsorption performance of tetracycline antibiotic compounds such as tetracycline(TC), oxytetracycline(OTC), chlortetracycline(CTC) and minocycline(MNC) on granular activated carbon(GAC) was evaluated in this study. The coal-based activated carbon was found to be more effective than other carbons in adsorption of tetracycline antibiotic compounds. The wood-based activated carbon was less effective than coconut- and coal-based carbon in adsorption nevertheless having larger pore volume and specific surface area than others carbons. The maximum adsorption capacities(X/M) of coal-based activated carbon for the four tetracycline species was 1.27~1.36 and 1.69~1.84 times larger than coconut- and wood-based activated carbon, respectively. Carbon usage rates(CUR) of coal-, coconut- and wood-based activated carbons for tetracycline(TC) were 2.96 g/day, 3.40 g/day and 4.53 g/day, respectively. Similar results were obtained in the adsorption of the rest three tetracycline species. It is concluded that coal-based activated carbon could removed the tetracycline antibiotic compounds better than other material-based activated carbons.

Key Words : Activated Carbon, Tetracycline Antibiotic Compounds, Adsorption, Continuous Column Adsorption Test

요약 : 입상활성탄 재질별 신탄 및 사용탄에서의 tetracycline계 항생물질 4종에 대한 파괴특성의 경우 석탄계 활성탄이 가장 늦게 파괴에 도달하였으며, 다음으로 야자계, 목탄계 순으로 조사되었다. 또한, 물질별 활성탄에서의 파괴특성을 살펴보면 tetracycline(TC)의 파괴시점이 가장 늦은 것으로 나타났으며, 다음으로 oxytetracycline(OTC), chlortetracycline(CTC), minocycline(MNC)으로 나타났다. 활성탄 g당 tetracycline계 항생물질 4종에 대한 최대 흡착량(X/M)은 석탄계 활성탄이 가장 높은 것으로 나타났으며, 다음으로 야자계와 목탄계 순으로 나타났다. tetracycline계 항생물질 4종에 대한 석탄계 활성탄의 최대 흡착량(X/M)은 야자계와 목탄계 활성탄에 비해 각각 1.27~1.36배 및 1.69~1.84배 정도 높은 것으로 조사되었다. 활성탄 사용율(carbon usage rate, CUR)은 tetracycline의 경우 석탄계 재질의 활성탄이 2.96 g/일, 야자계나 목탄계 활성탄은 각각 3.40 g/day 및 4.53 g/day의 활성탄을 사용하여야만 제어가 가능한 것으로 조사되어 석탄계 활성탄이 다른 재질의 활성탄들에 비해 적은 양으로도 tetracycline계 항생물질을 제어할 수 있는 것으로 나타났으며, 나머지 tetracycline계 항생물질 3종에서도 이와 유사한 결과를 나타내었다. 또한, 석탄계 활성탄 신탄과 사용탄에 대한 CUR을 비교해보면 tetracycline의 경우 신탄을 사용하였을 경우 보다 1.3년 사용탄 및 3.1년 사용탄을 사용하였을 경우가 CUR이 1.96배 및 2.53배 정도 높은 것으로 나타났다.

주제어 : 활성탄, 테트라사이클린계 항생물질, 흡착, 연속 컬럼흡착 실험

1. 서론

인간이 제조하여 사용하는 항생물질은 수십 년 동안 인간, 가축 및 양식어류의 질병 예방과 구제에 이용되어오고 있다. 하지만 인간의 질병예방과 치료 목적으로 항생물질의 과다한 남용과 가축, 양식어류의 질병구제 및 성장촉진 목적으로 사료에 넣어 남용한 결과로 이러한 항생물질은 가정과 병원을 비롯한 도시하수, 축산폐수 및 다양한 경로를 통하여 자연환경으로 유입되어 항생물질 자체의 독성

뿐만 아니라 인간과 환경을 위협하는 항생물질에 강한 내성을 가진 병원균들의 출현에 기여하였다.^{1~7)}

전 세계적으로 항생물질의 사용량은 2003년도에 100,000~200,000톤 정도로 알려져 있으며,⁸⁾ 국내의 경우 수산업 및 축산에 이용된 항생제 사용량이 2003년 1,460톤으로 보고되고 있다.⁹⁾

항생물질은 전국 도처에서 사용되고 있고, 사용된 양의 상당한 부분이 별도의 처리 없이 배출되고 있으며, 또한, 축산폐수 및 도시하수 처리장에서 완전히 제거되지 않고 자연 수계로 유입된다.¹⁰⁾

Choi 등의 연구¹¹⁾에서 낙동강 부근에 위치한 하수처리장(activated sludge 공정)과 축산폐수 처리장(A₂O 공정)의 유

[†] Corresponding author

E-mail: menuturk@hanmail.net

Tel: 055-323-4718

Fax: 055-323-4719

입수와 2차 처리수를 대상으로 tetracycline계 항생물질 7종에 대한 검출여부를 조사한 결과, 유입수에서는 7종 모두 검출되었으며 하수처리장 및 축산폐수 처리장의 2차 처리수에서는 각각 4종과 5종이 검출되었다고 보고하였다. 또한, 도시하수 보다 축산폐수 2차 처리수에서 비교적 높은 농도의 tetracycline계 항생물질이 검출되었으며, 농도는 chlortetracycline이 90.9 µg/L, oxytetracycline이 6.53 µg/L 및 tetracycline 1.41 µg/L로 검출되었다고 보고하였다.

본 연구에서는 입상활성탄(granular activated carbon, GAC) 흡착공정에서의 tetracycline계 항생물질인 tetracycline(TC), oxytetracycline(OTC) chlortetracycline(CTC) 및 minocycline(MNC) 4종에 대한 활성탄 흡착 특성을 살펴보기 위하여 석탄계, 야자계 및 목탄계 재질의 활성탄 신탄과 석탄계 1.3년 및 3.1년 사용탄을 사용하였으며, 실제 정수장의 활성탄 흡착조의 운전조건과 동일한 조건으로 실험을 수행하기 위해 정수장의 활성탄 흡착조로 유입되는 유입수와 거의 유사한 성상을 지닌 시료수를 유입수로 사용하였다. 따라서 정수장에서 tetracycline계 항생물질 4종의 제어를 위하여 실제 활성탄 필요량을 산정하는데 기초자료를 제공할 것으로 기대가 되며, 항생물질 제어를 위한 GAC 공정의 설계 및 운전 자료로 사용하고자 하였다.

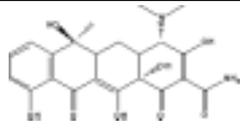
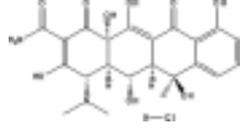
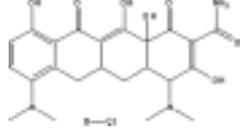
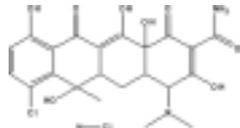
2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험 재료

2.1.1. 항생물질

본 실험에 사용된 항생물질은 tetracycline계 4종으로 tetracycline(TC), oxytetracycline(OTC), minocycline(MNC) 및 chlortetracycline(CTC)이며, sigma-aldrich사(U.S.A.)에서 제조한 순도 99% 이상의 특급물질을 사용하였다. 실험에 사용된 tetracycline계 항생물질 4종에 대한 물성치를 Table 1

Table 1. Characteristics of tetracyclines 4 species

Compound	Abbreviation	CAS-No.	Structure	Formular	M.W.
Tetracycline	TC	60-54-8		C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₂ S	444.4
Oxytetracycline	OTC	2058-46-0		C ₂₂ H ₂₅ ClN ₂ O ₉	460.4
Minocycline	MNC	10118-90-8		C ₂₃ H ₂₈ ClN ₃ O ₇	457.5
Chlortetracycline	CTC	64-72-2		C ₂₂ H ₂₄ Cl ₂ N ₂ O ₈	478.8

에 나타내었다.

2.1.2. 유입수 성상

활성탄 컬럼으로 유입되는 유입수는 전염소 처리 공정이 배제된 300 m³/일 규모의 고도정수처리용 파일롯트 플랜트의 후오존 처리수를 사용하였다. 고도정수처리 공정은 오존/생물활성탄 공정을 갖추고 있다. 최종 처리수에 tetracycline계 항생물질 4종을 각각 투입하여 유입되는 각각의 성분 농도가 20 µg/L가 되도록 하였다. 증류수가 아닌 수중에 용존유기탄소(dissolved organic carbon, DOC)가 잔존하는 물을 유입수로 사용한 이유는 실제로 정수장에서의 활성탄 흡착조의 운전조건과 유사하게 만들기 위해서이며, 실험에 사용된 시료수의 특성을 Table 2에 나타내었다. 최종처리수의 성상은 DOC 농도가 0.9~1.1 mg/L, UV₂₅₄는 0.008~0.012 cm⁻¹로 조사되어 낙동강 원수를 정수처리하는 정수장의 활성탄 접촉조 유입수의 특성과 거의 유사하였다.

2.1.3. 입상활성탄 성상

본 실험에서는 석탄계 재질(coal-based)의 활성탄(F400, Calgon), 야자계 재질(coconut-based)의 활성탄 (1급, Samchully), 목탄계 재질(wood-based)의 활성탄(pica, Picabiol) 신탄 및 석탄계 재질(coal-based)의 활성탄(F400, Calgon)을 사용연수 별로 1.3년 및 3.1년 사용탄으로 선별하여 실험에 사용하였다. 사용탄들은 낙동강 원수를 처리하는 1일 300톤 처리 규모의 pilot-plant에서 사용중인 활성탄을 이용하였다.

Table 2. Characteristics of influent water

Parameters	pH	Turbidity	Alkalinity	DOC	UV ₂₅₄	Temp.
	(-)	(NTU)	(mg/L)	(mg/L)	(cm ⁻¹)	(°C)
Value	7.0~7.3	0.04~0.08	31~47	0.9~1.1	0.008~0.012	4~29

Table 3. The physical characteristics of virgin and used activated carbons

Species	Coal (calgon F-400)			Coconut (samchully)	Wood (pica)	
	Case	virgin	1.3 yr	3.1 yr	virgin	virgin
Bed volume used	(-)	0	37,500	89,600	0	0
Apparent density	(g/L)	400	410	420	360	230
Specific surface area	(m ² /g)	1,100	697	655	1,260	1,610
Total pore volume	(cm ³ /g)	0.639	0.427	0.412	0.527	1.12

활성탄 신탄 및 사용탄들은 실험에 들어가기 전에 증류수로 충분히 세척하여 미탄들과 이물질들을 제거한 후 실온에서 7일간 건조시킨 다음 105℃의 건조기에서 3일간 건조시켜 실험에 사용하였다. 실험에 사용된 활성탄의 세공용적과 비표면적은 활성탄 세공용적 측정기(AUTOSORB-1 MP, Quantachrome, U.S.A.)로 측정하였고, 그 밖의 일반적인 물성치 실험은 KSI 규격¹²⁾과 수처리제 기준¹³⁾에 준하여 분석하였다. Table 3에 각 활성탄들의 물성치를 나타내었다. 신탄들의 비표면적 및 세공용적을 비교해보면 목탄계(pica)가 비표면적 1,610 m²/g으로 가장 높았고, 석탄계(F-400)가 1,100 m²/g으로 가장 낮았으며, 세공용적은 목탄계가 1.12 cm³/g으로 가장 큰 세공용적을 가졌고, 야자계(samchully)가 0.527 cm³/g으로 가장 적었다. 또한, 석탄계 재질의 1.3년 및 3.1년 사용탄의 비표면적 및 세공용적의 경우는 1.3년 사용탄은 697 m²/g, 0.427 cm³/g으로 나타났고, 3.1년 사용탄은 655 m²/g, 0.412 cm³/g으로 나타나 신탄에 비해서는 비표면적이나 세공용적이 많이 감소하였으나 1.3년과 3.1년 사용탄을 비교하였을 경우는 비표면적이나 세공용적이 큰 차이가 없었다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 입상활성탄 연속 흡착

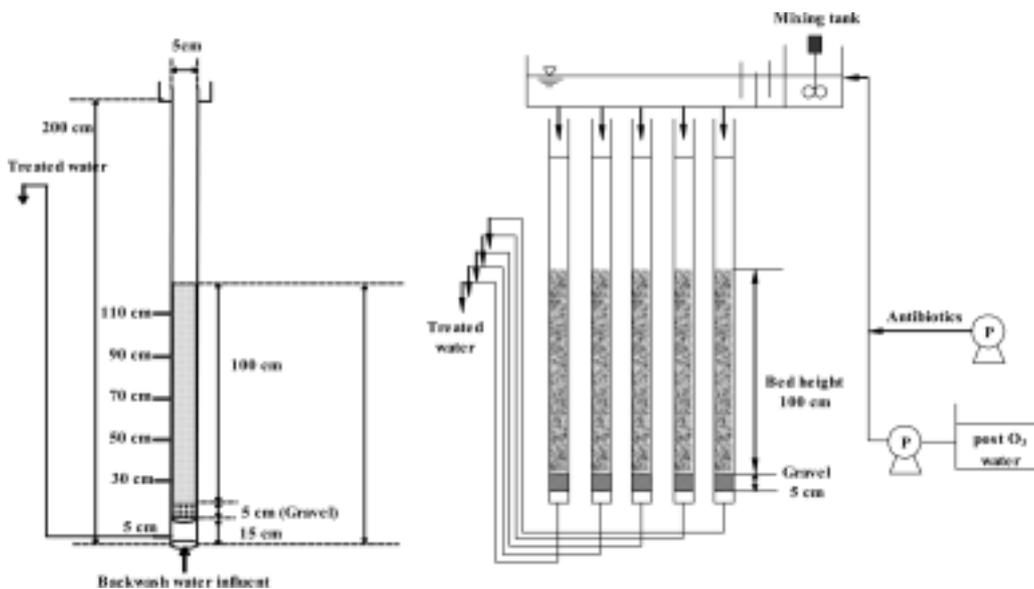


Fig. 1. Schematic diagram of continuous adsorption column.

본 실험에 사용된 pilot-plant 활성탄 접촉조는 아크릴 재질로 내경 5 cm, 총 길이 200 cm, 층고 100 cm이며, 각각의 pilot-plant 컬럼 세트에 고농도 tetracycline계 항생물질 4종의 조제수가 유입되어 혼합조에서 300 m³/일 처리규모의 pilot-plant 후오존 처리수와 혼합된 후 각각의 활성탄 접촉조로 유입되기 전의 각각의 tetracycline계 항생물질 4종의 농도가 20 µg/L가 되도록 설계하였다. 접촉조의 운전은 하향류식으로 공탑체류시간(empty bed contact time, EBCT)는 10분, 선속도(linear velocity, LV) 6.1 m/hr로 고정하여 운전하였고, 역세척은 잔류염소가 존재하지 않는 물로 주 1회 실시하였으며, 활성탄 접촉조의 상세한 설계인자를 Fig. 1에 나타내었다.

2.2.2. 항생물질 고체상 추출 및 LC/MSD 분석

시료수는 1 L를 채수하여 입자성 물질의 제거를 위하여 0.2 µm 멤브레인 필터(Millipore, U.S.A.)로 여과한 후 5% Na₂EDTA를 4 mL 첨가하였다.¹⁴⁾ Na₂EDTA 첨가 후 40% 황산을 사용하여 시료수의 pH를 3 이하로 조절한 후 고체상 추출장치(Autotrace SPE Workstation, Tekmar, U.S.A.)를 사용하여 고체상 추출(solid phase extraction, SPE)을 하였다.¹⁴⁾

고체상 추출은 Oasis HLB extraction 카트리지(Waters, U.S.A.)를 사용하였으며, SPE 카트리지의 conditioning을 위해 메탄올 10 mL와 0.5 N HCl 10 mL를 통과시킨 후 3차 증류수 10 mL로 세척하였다. 시료수의 고체상 추출은 시료수 1 L를 10 mL/min의 유량으로 loading하여 SPE 카트리지에 tetracycline계 항생물질을 흡착시켰으며, 0.1% formic acid/MeOH 혼합액 20 mL로 SPE 카트리지에 흡착된 tetracycline계 항생물질을 용출시켜 질소농축기(Turbo Vap LV, Zyma가, U.S.A.)를 이용하여 1 mL로 농축하여 Liquid chromatography/Mass Selective Detector(LC/MSD)로 분석하였다.

Table 4. 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

LC/MSD는 Agilent 1100 SL(Agilent 1100 SL, Agilent, U.S.A.)로서 diode array detector(DAD)가 장착되어 있으며, DAD의 UV 파장은 260 nm를 사용하였다.¹⁴⁾ 항생물질 분리를 위하여 컬럼 충전물의 pore size 3 μm, 내경 및 길이가 2.1 mm×50 mm인 Atlantis dC18 column(Waters, U.S.A.)을 사용하였다. 그 외의 LC/MSD 분석조건을 Table 4에 나타내었다.

Tetracycline계 항생물질 4종의 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, OTC, CTC, MNC 순으로 445, 461, 479, 458이다.¹¹⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 활성탄 재질별 및 사용연한별 tetracycline계 항생물질 파과특성

입상활성탄 재질별 신탄에서의 tetracycline계 항생물질 4종에 대한 파과곡선을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)에 나타난 tetracycline(TC)의 파과곡선을 살펴보면 목탄계 활성탄이 bed volume(BV) 25427에 파과에 도달하였으며, 야자계 및 석탄계 활성탄의 경우는 파과시점이 BV 33913 및 38946으로 나타나 석탄계 활성탄이 tetracycline에 대해 비교적 높은 흡착능을 가지는 것으로 나타났으며, 다음으로 야자계, 목탄계 활성탄 순으로 조사되었다. Fig. 2(b)~(d)에 나타난 oxytetracycline(OTC), chlortetracycline(CTC) 및 minocycline(MNC)의 파과곡선들에서도 Fig. 2(a)에 나타난 TC의 파과곡선에서와 같이 석탄계 활성탄이 가장 늦게 파과에 도달하였으며, 다음으로 야자계, 목탄계 순으로 조사되었다.

Tetracycline계 항생물질 4종에 대한 물질별 활성탄에서의 파과특성을 살펴보면 TC의 파과시점이 가장 늦은 것으로 나타났으며, 다음으로 OTC, CTC, MNC로 나타났다. 파과가 늦게 진행이 된다는 것은 활성탄에 쉽게 흡착되어 활성탄에서의 흡착용량이 크다는 것을 간접적으로 확인할 수 있는 지표이며, 각각의 물질에 대한 활성탄 재질별로 파과에 도달하는 BV를 Table 5에 나타내었다.

석탄계 재질의 활성탄이 가장 높은 흡착능을 나타내는 것은 석탄계 재질의 활성탄이 가지는 높은 pore volume

과 석탄계 재질의 활성탄의 표면전하가 중성 pH 부근에서 중성인데 그 이유가 있다. 반면 야자계 및 목탄계 재질의 활성탄은 중성 pH 부근에서의 표면전하가 각각 + 및 - 전하를 나타낸다.^{15,16)} Tetracycline계 항생물질은 Qiang 등의 연구결과¹⁷⁾에서 나타난 것처럼 pH 7 부근에서는 음이온 상태 혹은 쌍성이온(zwitterionic) 상태로 존재하고 있다고 보고하였다. 따라서 tetracycline계 항생물질들에 대해 석탄계 활성탄의 높은 흡착능은 석탄계 활성탄의 표면전하가 중성인 것이 가장 큰 이유로 판단된다. 또한, 활성탄 흡착능은 각각의 물질의 K_{ow} 값과 높은 상관성을 가지는데 tetracycline계 항생물질 4종의 경우는 K_{ow} 값과는 무관하게 나타나고 있다. 즉, tetracycline, oxytetracycline, chlortetracycline 및 minocycline의 K_{ow} 값은 각각 -1.30, -3.60, -3.60 및 0.05이다. Robberson 등의 연구¹⁸⁾에서도 물

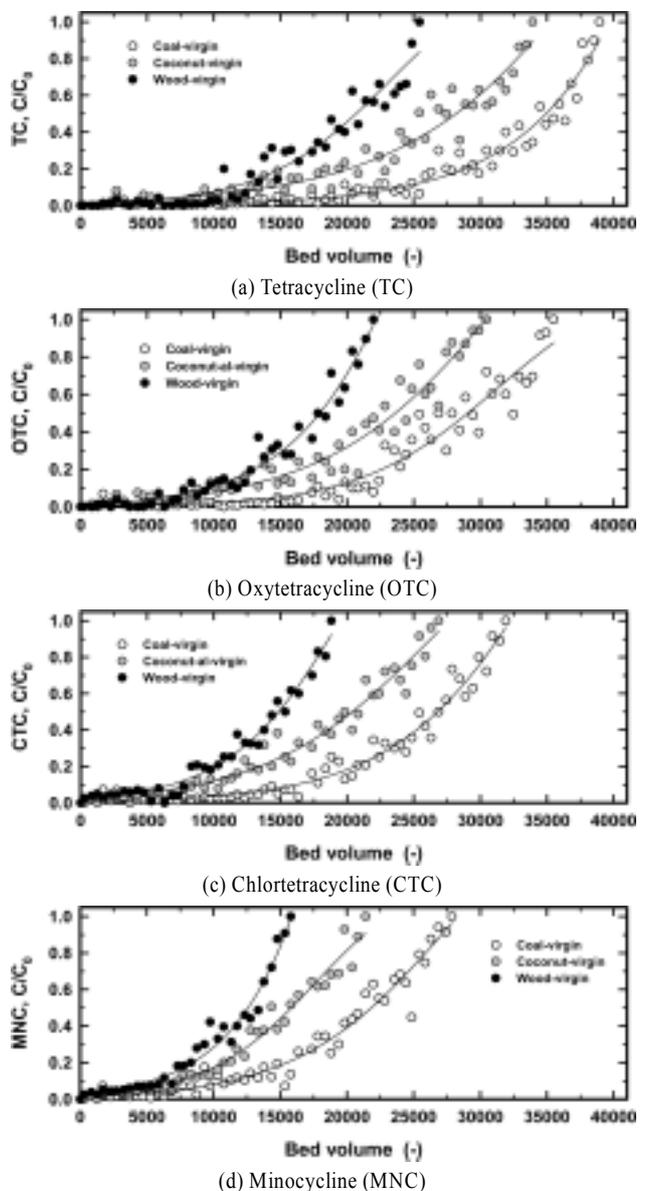


Fig. 2. Tetracycline antibiotic compounds breakthrough curves for various virgin GACs.

질의 소수성 성질이 흡착에 기여한다고 보고하고 있으며, 본 실험 결과에서도 tetracycline계 항생물질의 K_{ow} 값은 활성탄의 흡착능에 영향을 주지 못하였으며, tetracycline계 항생물질 중에서 공통으로 소유한 작용기외에 개별 고리에 붙은 산소, 질소, 혹은 메틸기의 전기 음성도 등의 반응성의 차이가 활성탄의 흡착능에 영향을 미친다고 판단된다.

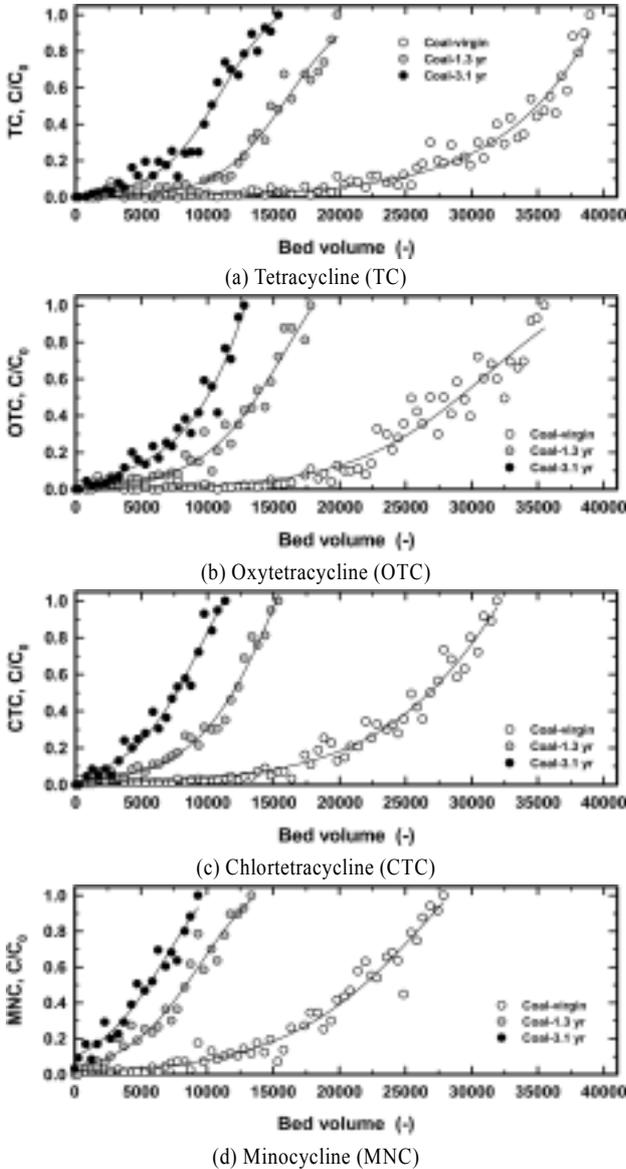


Fig. 3. Tetracycline antibiotic compounds breakthrough curves for coal-based virgin and used GACs.

석탄계 재질의 입상활성탄 사용연한별로 tetracycline계 항생물질 4종에 대한 파과특성을 조사한 것을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)에 나타낸 tetracycline(TC)의 파과곡선을 살펴보면 석탄계 재질의 3.1년 사용탄이 BV 15360에 파과에 도달하였으며, 1.3년 사용탄과 신탄의 경우는 각각 BV 19818과 BV 38946에 파과에 도달하여 사용연한별로 많은 차이를 보였고, 이러한 경향은 나머지 3종의 tetracycline계 항생물질에서도 유사하게 나타나고 있다. 또한, 1.3년과 3.1년 사용탄들이 BV 10000 이상까지 tetracycline에 대해 흡착능을 유지하는 것은 사용탄들이 300 m³/일 규모의 낙동강 원수를 처리하는 고도정수 처리용 파울릿트 플랜트에서 사용되어지는 동안 이러한 항생물질에 대해 비교적 적게 노출되어 나타난 결과로 판단된다.

Tetracycline계 항생물질 4종에 대한 흡착능을 평가하기 위하여 각각의 활성탄 재질별 신탄들의 파과시점(BV)까지의 유입농도와 유출농도를 가지고, 식 (1)에 나타낸 Freundlich 등온흡착식을 이용하여 X/M과 C_e 를 구하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었고, 이를 회귀분석하여 k와 1/n을 구하였다.

$$X/M = k \cdot C_e^{1/n} \tag{1}$$

- X = the amount of solute adsorbed(μ g)
- M = the weight of adsorbent(g)
- C_e = the solute equilibrium concentration(μ g/L)
- k, 1/n = constants characteristic of the system

3.2. 입상활성탄 수명과 활성탄 사용율

Tetracycline계 항생물질 4종에 대하여 실험에 사용된 활성탄 신탄들의 흡착용량(adsorption capacity)을 평가하기 위하여 Snoeyink의 연구¹⁹⁾에서 사용한 활성탄 사용율(carbon usage rate: CUR)과 활성탄 수명(bed life: Y)에 관한 식 (2), (3)을 사용하였다.

$$CUR(g/day) = \frac{(C_0 - C_1)F}{(q_e)_0} \tag{2}$$

- C_e = equilibrium concentration(μ g/L)
- C_0 = influent concentration(μ g/L)
- C_1 = desired effluent concentration(μ g/L)
- F = volumetric flowrate of contaminated liquid treated(L/day)
- $(q_e)_0$ = amount adsorbed per unit mass of carbon at C_0

Table 5. $BV_{breakthrough}$ of tetracycline antibiotic compounds in continuous column adsorption test

Item	Unit	TC					OTC				
		coal-vir.	coconut-vir.	wood-vir.	coal-1.3 yr	coal-3.1 yr	coal-vir.	coconut-vir.	wood	coal-1.3 yr	coal-3.1 yr
$BV_{breakthrough}$	(-)	38946	33913	25427	19818	15360	35494	30461	21976	17805	12771

Item	Unit	CTC					MNC				
		coal-vir.	coconut-vir.	wood-vir.	coal-1.3 yr	coal-3.1 yr	coal-vir.	coconut-vir.	wood	coal-1.3 yr	coal-3.1 yr
$BV_{breakthrough}$	(-)	31899	26865	18812	15360	11333	27872	21400	15791	13347	9320

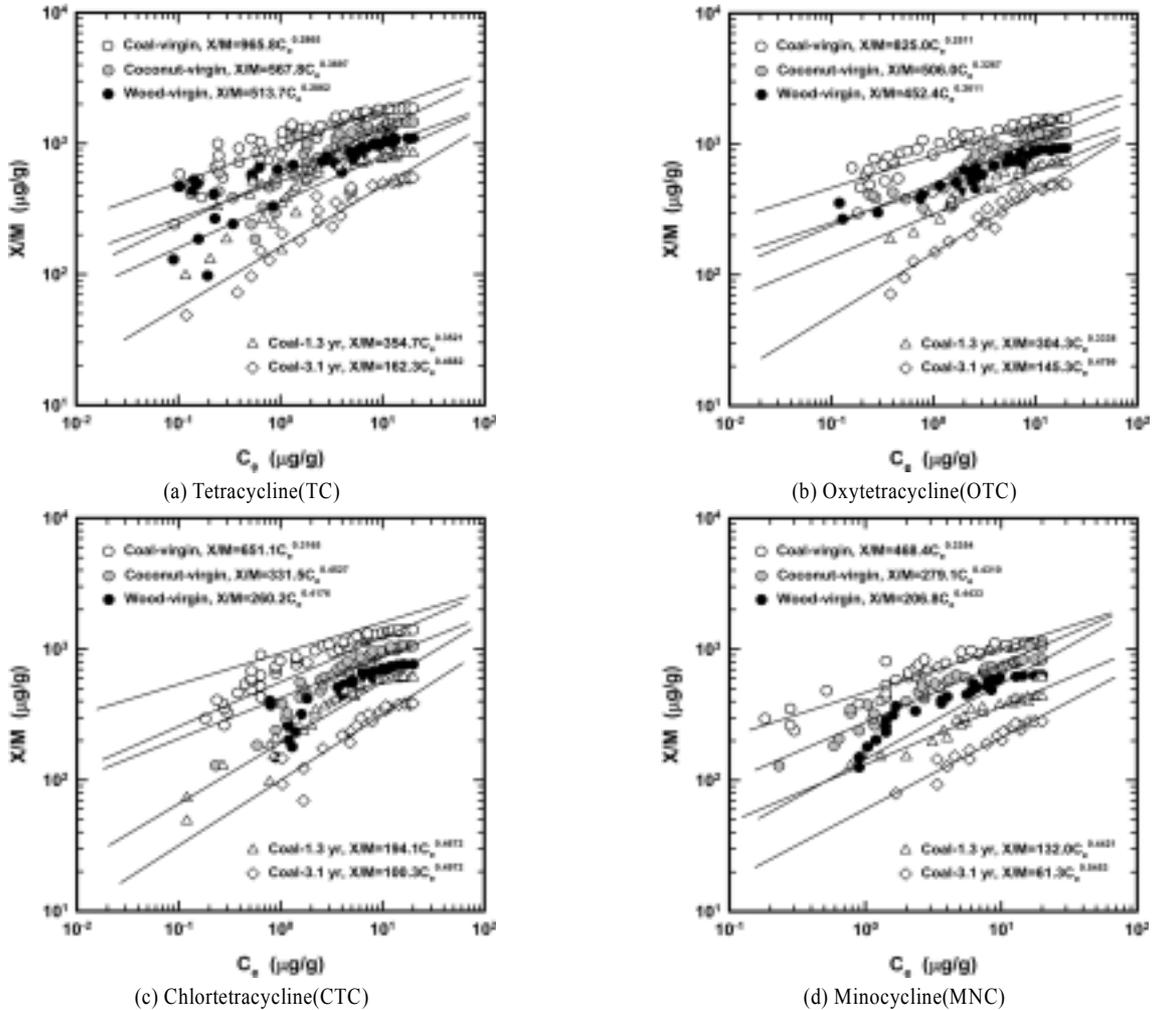


Fig. 4. Adsorption isotherm of tetracycline antibiotic compounds for various virgin GACs.

$$Y(dx) = (V) \cdot \rho_{GAC} \frac{(q_e)_0}{(C_0 - C_1)F} = \frac{(V) \cdot \rho_{GAC}}{CUR} \quad (3)$$

V : volume of adsorber(L)
 ρ_{GAC} : apparent density(g/L)

식 (3)은 C_e = C₀를 가정할 때 구해지며, (q_e)₀를 구하기 위해서 식 (1)에서 구한 tetracycline계 항생물질 4종 각각에 대한 활성탄 종류별 k와 1/n을 적용하였다. 일반적으로 평형 흡착실험은 분말활성탄(powder activated carbon, PAC)을 이용하여 batch식으로 수행하는 것이지만 이러한 조건은 실제 정수장의 활성탄 흡착조에서 활성탄과 물과의 접촉면적과 흡착시간과 같은 흡착조건이 크게 바뀐 상태이고, 또한 모든 활성탄이 평형상태를 이루지 않는 실제 정수장에서 그 값의 적용은 큰 차이가 있을 수 있다. 따라서 본 연구에서는 식 (2)를 연속칼럼에서의 파라미터를 적용하기 위하여 식 (4)로 변형하였다.²⁰⁾

$$CUR(g/day) = \frac{\rho_{GAC} \cdot F}{BV_{breakthrough}} \quad (4)$$

F = volumetric flowrate of contaminated liquid treated (L/day)

BV_{breakthrough} : bed volumes to breakthrough [-]

CUR의 계산은 식 (2), (4) 모두 사용이 가능하며, (q_e)₀ 또는 BV_{breakthrough} 값은 연속칼럼 흡착실험에서 파과 직전까지의 결과를 사용하여 k와 1/n을 도출하였고, CUR과 bed life는 파과시점의 bed volume을 이용하여 식 (4)에서 도출하였다. 이렇게 도출된 k, 1/n, CUR 및 bed life와 같은 흡착특성을 파악할 수 있는 지표들을 Table 6에 나타내었다.

활성탄 g당 tetracycline계 항생물질 4종에 대한 최대 흡착량(X/M)은 석탄계 활성탄이 가장 높은 것으로 나타났으며, 다음으로 야자계와 목탄계 순으로 나타났다. 야자계와 목탄계 활성탄의 최대 흡착량(X/M)에 대한 석탄계 활성탄의 최대 흡착량(X/M)은 tetracycline의 경우 석탄계 활성탄이 야자계와 목탄계 활성탄에 비해 1.27배 및 1.69배 정도 높은 것으로 나타났으며, oxytetracycline의 경우는 1.28배 및 1.69배, chlortetracycline의 경우는 1.33배 및 1.84배, minocycline의 경우는 1.36배 및 1.79배 정도 높은 것으로 나타났다. 또한, 석탄계 활성탄 신탄, 1.3년 사용탄 및 3.1년 사

Table 6. Adsorption capacity data of tetracycline antibiotic compounds in continuous column adsorption test

Item	Unit	TC					OTC				
		coal-vir.	coconut-vir.	wood-vir.	coal-1.3 yr	coal-3.1 yr	coal-vir.	coconut-vir.	wood-vir.	coal-1.3 yr	coal-3.1 yr
X/M	($\mu\text{g/g}$)	1849	1458	1094	843	547	1567	1220	929	721	493
Bed life	(day)	272	236	177	138	107	247	212	153	124	89
CUR	(g/day)	2.96	3.40	4.53	5.81	7.50	3.25	3.78	5.24	6.47	9.02
k	$[(\text{ng/g})(\text{L/ng})^{1/n}]$	965.8	567.8	513.7	354.7	162.3	825.0	506.0	452.4	304.3	145.3
1/n	(-)	0.2865	0.3697	0.2862	0.3521	0.4682	0.2511	0.3267	0.2611	0.3338	0.4799

Item	Unit	CTC					MNC				
		coal-vir.	coconut-vir.	wood-vir.	coal-1.3 yr	coal-3.1 yr	coal-vir.	coconut-vir.	wood-vir.	coal-1.3 yr	coal-3.1 yr
X/M	($\mu\text{g/g}$)	1403	1056	763	610	385	1135	835	633	435	282
Bed life	(day)	222	187	131	107	79	194	149	110	93	65
CUR	(g/day)	3.61	4.29	6.12	7.50	10.17	4.13	5.38	7.30	8.63	12.36
k	$[(\text{ng/g})(\text{L/ng})^{1/n}]$	651.1	331.5	260.2	194.1	100.3	468.4	279.1	206.8	132.0	61.3
1/n	(-)	0.3165	0.4527	0.4176	0.4672	0.4972	0.3354	0.4310	0.4433	0.4421	0.5453

용탄에 대한 최대 흡착량(X/M)을 비교해보면 tetracycline의 경우 신탄이 1849, 1.3년 및 3.1년 사용탄은 843 및 547로 나타나 신탄이 1.3년 및 3.1년 사용탄에 비해 2.19배 및 3.38배 정도 높은 것으로 나타났고 나머지 3종의 tetracycline 계 항생물질에서도 이와 유사한 경향을 나타내었다.

활성탄 사용율(CUR)은 정수장의 활성탄 흡착조 운전조건이 본 연구에서의 조건과 같고, 유입수에 함유되어 있는 tetracycline계 항생물질의 농도가 20 $\mu\text{g/L}$ 일 경우, tetracycline에 대한 석탄계 재질의 활성탄 신탄의 CUR은 2.96 g/일로 나타나 하루에 2.96 g의 활성탄을 사용하여 tetracycline의 제거가 가능한 것으로 조사되었으며, tetracycline에 대한 야자계 및 목탄계 활성탄의 CUR은 3.40 g/일 및 4.53 g/일로 나타나 석탄계 활성탄을 사용하였을 경우 보다 1.15배 및 1.53배 정도 활성탄의 소모율이 높은 것으로 나타났다. 이러한 경향은 나머지 tetracycline계 항생물질 3종에서도 유사한 결과를 보여주고 있어 석탄계 활성탄이 다른 재질의 활성탄들에 비해 적은 양으로도 tetracycline계 항생물질을 제어할 수 있는 것으로 나타났다. 또한, 석탄계 활성탄 신탄, 1.3년 사용탄 및 3.1년 사용탄에 대한 CUR을 비교해보면 tetracycline의 경우 신탄이 2.96 g/일, 1.3년 및 3.1년 사용탄은 5.81 g/일 및 7.50 g/일로 나타나 신탄을 사용하였을 경우 보다 1.3년 사용탄 및 3.1년 사용탄을 사용하였을 경우가 CUR이 1.96배 및 2.53배 정도 높은 것으로 나타났고 나머지 3종의 tetracycline계 항생물질에서도 이와 유사한 경향을 나타내었다.

활성탄에서의 흡착용량을 나타내는 k값의 경우 활성탄 재질별로는 석탄계 활성탄이 가장 크게 나타나고 있으며, 다음으로 야자계, 목탄계 활성탄 순으로 조사되어 석탄계 활성탄이 각각의 tetracycline계 항생물질들에 대해 가장 큰 흡착용량을 가지는 것으로 조사되었다. 또한, 실험에 사용한 4종의 tetracycline계 항생물질별로는 tetracycline이 전반적으로 다른 tetracycline계 항생물질 3종에 비해 활성탄

재질별로 가장 큰 k값을 나타내었으며, 다음으로 oxytetracycline, chlortetracycline, minocycline 순의 경향을 나타내었다.

목탄계 활성탄의 경우는 실험에 사용된 활성탄들 중에서 세공용적과 비표면적이 가장 높게 나타났으나 tetracycline계 항생물질 4종에 대한 흡착능은 다른 재질의 활성탄에 비해 낮게 나타났다. 이는 수중의 유기물질이 가지는 전하(charge)와 활성탄 세공의 표면전하와 밀접한 관련이 있는 것으로 Bjelopavlic 등¹⁶⁾은 목탄계 활성탄은 수중의 pH가 7 부근에서는 음전하를 가지는 것으로 보고하고 있으며, 야자계나 석탄계 활성탄의 경우는 pH 7 부근에서는 표면전하가 중성인 것으로 보고하고 있다. 또한, Qiang 등의 연구¹⁷⁾에서는 tetracycline계 항생물질의 경우 pH 7 부근에서 음이온 상태 혹은 쌍성이온(zwitterionic) 상태로 존재하고 있다고 보고하고 있다. 따라서 pH 7 부근에서 음이온 상태인 tetracycline계 항생물질들은 pH 7 부근에서 표면전하가 음전하를 가지는 목탄계 활성탄에서 활성탄 표면과 tetracycline계 항생물질과의 반발력으로 인하여 흡착능이 매우 낮게 나타나는 것으로 판단되었다.

4. 결론

활성탄 재질별 신탄 및 사용탄에서의 tetracycline계 항생물질 4종에 대한 흡착 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 입상활성탄 재질별 신탄에서의 tetracycline계 항생물질 4종에 대한 파과특성의 경우 석탄계 활성탄이 가장 늦게 파과에 도달하였으며, 다음으로 야자계, 목탄계 순으로 조사되었다. 또한, 물질별 활성탄에서의 파과특성을 살펴보면 tetracycline의 파과시점이 가장 늦은 것으로 나타났으며, 다음으로 oxytetracycline, chlortetracycline, minocycline

순으로 나타났다.

2) 활성탄 g당 tetracycline계 항생물질 4종에 대한 최대 흡착량(X/M)은 석탄계 활성탄이 가장 높은 것으로 나타났으며, 다음으로 아자계와 목탄계 순으로 나타났다. Tetracycline계 항생물질 4종에 대한 석탄계 활성탄의 최대 흡착량(X/M)은 아자계와 목탄계 활성탄에 비해 각각 1.27~1.36배 및 1.69~1.84배 정도 높은 것으로 조사되었다. 또한, 석탄계 재질의 신탄 및 1.3년과 3.1년 사용탄의 경우는 신탄이 1.3년과 3.1년 사용탄에 비해 2.17~2.61배 및 3.18~4.02배 정도 높은 것으로 조사되었다.

3) 활성탄에서의 흡착용량을 나타내는 k값의 경우 활성탄 재질별로는 석탄계 활성탄이 가장 크게 나타났으며, 다음으로 아자계, 목탄계 활성탄 순으로 조사되어 석탄계 활성탄이 각각의 tetracycline계 항생물질들에 대해 가장 큰 흡착용량을 가지는 것으로 조사되었다. 또한, 4종의 tetracycline계 항생물질별로는 tetracycline이 전반적으로 다른 tetracycline계 항생물질 3종에 비해 활성탄 재질별로 가장 큰 k값을 나타내었으며, 다음으로 oxytetracycline, chlortetracycline, minocycline 순의 경향을 나타내었다.

4) 활성탄 사용율(CUR)은 tetracycline의 경우 석탄계 재질의 활성탄이 2.96 g/일, 아자계나 목탄계 활성탄은 각각 3.40 g/day 및 4.53 g/day의 활성탄을 사용하여야만 제거가 가능한 것으로 조사되어 석탄계 활성탄이 다른 재질의 활성탄들에 비해 적은 양으로도 tetracycline계 항생물질을 제어할 수 있는 것으로 나타났으며, 나머지 tetracycline계 항생물질 3종에서도 이와 유사한 결과를 나타내었다. 또한, 석탄계 활성탄 신탄과 사용탄에 대한 CUR을 비교해보면 tetracycline의 경우 신탄을 사용하였을 경우 보다 1.3년 사용탄 및 3.1년 사용탄을 사용하였을 경우가 CUR이 1.96배 및 2.53배 정도 높은 것으로 나타났다.

참고문헌

- Daughton, C. G., and Ternes, T. A., "Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?," *Environ. Health Perspect.*, **107**, 907~942(1999).
- Halling-Sorensen, B., Nielson, S. N., Lanzky, P. E., and Ingerslev, L. F., "Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-a review," *Chemosphere*, **36**(2), 357~393(1998).
- Hileman, B., "Troubled waters: EPA, USGS try to quantify prevalence, risks of compounds from drugs, personal care products," *Chem. Eng. News*, **79**, 31~33(2001).
- Heberer, T., "Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data," *Toxicol. Lett.*, **131**, 5~17(2002).
- Boxall, A. B. A., Kolpin, D., Halling-Sorensen, B., and Tolls, J., "Are veterinary medicines causing environmental risks," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 286~294(2003).
- Wollenberger, L., Halling-Sorensen, B., and Kusk, K. O., "Acute and chronic toxicity of veterinary antibiotics to *Daphnia magna*," *Chemosphere*, **40**(7), 723~730(2000).
- Chee-Sanford, J. C., Aminov, R. I., Krapac, I. J., Garrigues-Jeanjean, N., and Mackie, R. I., "Occurrence and diversity of tetracycline resistance genes in lagoons and groundwater underlying two swine production facilities," *Appl. Environ. Microbiol.*, **67**, 1494~1502(2001).
- Kümmerer, K., "Significance of antibiotics in the environment," *J. Antimicrob. Chemother.*, **52**, 5~7(2003).
- 정석찬, 축산용 항생제 관리시스템 구축, 국가 항생제 내성안전관리 사업연구보고서, 식약청(2003).
- Stumpf, M., Ternes, T. A., Wilken, R. D., Rodrigues, S. V., and Baumann, W., "Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil," *Sci. Total Environ.*, **225**, 135~141(1999).
- Choi, K. J., Kim, S. G., Kim, C. W., and Kim, S. H., "Determination of antibiotic compounds in water by on-line SPE-LC/MSD," *Chemosphere*, **66**, 977~984(2007).
- 한국표준협회, KS 활성탄 시험방법, KS M 1802(1998).
- 환경부, 수처리제의 기준과 규격 및 표시기준, 환경부 고시 제1999-173호(1999).
- Yang, S. H. and Carlson, K., "Evolution of antibiotic occurrence in a river through pristine, urban and agricultural landscapes," *Water Res.*, **37**, 4645~4656(2003).
- Mick, B., Gayle, N., and Rob, H., "Adsorption of NOM onto activated carbon: effect of surface charge, ionic strength, and pore volume distribution," *J. Colloid and Interface Science*, **210**, 271~280(1999).
- Bjelopavlic, M., Newcombe, G., and Hayes, R., "Adsorption of NOM onto activated carbon: effect of surface charge, ion strength and pore volume distribution," *J. Colloid and Interface Science*, **210**, 271~280(1999).
- Qiang, Z. H. and Adams, C., "Potentiometric determination of acid dissociation constant(pKa) for human and veterinary antibiotics," *Water Res.*, **38**, 2874~2890(2004).
- Robberson, K. A., Waghe, A. B., Sabatini, D. A., and Butler, E. C., "Adsorption of the quinolone antibiotic nalidixic acid onto anion-exchange and neutral polymers," *Chemosphere*, **63**(6), 934~941(2006).
- Snoeyink, V. L., Adsorption of organic compounds, In Water Quality and Treatment: a Handbook of Community Water Supplies, 4th Ed., Edited by Pontius, F. W., McGraw-Hill Inc., New York, pp. 781~855(1990).
- Choi, K. J., Kim, S. G., Kim, C. W., and Kim, S. H., "Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: amitrol, nonylphenol, and bisphenol-A," *Chemosphere*, **58**(11), 1535~1545(2005).