



# Liquid ferrate(VI)에 의한 다양한 수중 환경에서의 tetracycline 분해특성 및 중간생성물 연구

## Degradation characteristics and intermediate study of tetracycline in aqueous system by liquid ferrate(VI)

박경덕<sup>1</sup>·강동환<sup>2</sup>·소윤환<sup>2</sup>·조정형<sup>1</sup>·김일규<sup>3\*</sup>

Kyeong-Deok Park<sup>1</sup>·Dong-Hwan Kang<sup>2</sup>·Yoon-Hwan So<sup>2</sup>·Joung-Hyung Cho<sup>1</sup>·Il-Kyu Kim<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>부경대학교 마린융합디자인협동과정, 부산광역시 남구 용소로 45, 48513

<sup>2</sup>부경대학교 환경연구소, 부산광역시 남구 용소로 45, 48513

<sup>3</sup>부경대학교 환경공학과, 부산광역시 남구 용소로 45, 48513

<sup>1</sup>Interdisciplinary Program of Marine Convergence Design, Pukyong National University, 45 Yongsoro, Nam-Gu, Busan 48513, Republic of Korea

<sup>2</sup>Institute of Environmental Research, Pukyong National University, 45 Yongsoro, Nam-Gu, Busan 48513, Republic of Korea

<sup>3</sup>Department of Environmental Engineering, Pukyong National University, 45 Yongsoro, Nam-Gu, Busan 48513, Republic of Korea

pp. 001-008

pp. 009-021

pp. 023-033

pp. 035-043

pp. 045-052

pp. 053-060

pp. 061-073

pp. 075-083

### ABSTRACT

Tetracycline is one of the most commonly used antibiotics in domestic and foreign livestock industries to suppress the growth of pathogens. Tetracycline has been reported as a non-biodegradable compound. Therefore it has been not completely removed in the sewage treatment process. In this study, tetracycline was degraded using liquid ferrate (VI). Based on these experiments, the optimal water condition (pH and water temperature) were selected, appropriate liquid ferrate (VI) dosage was calculated, and finally the degradation pathway was estimated with the intermediate products detected by LC/MS/MS. All degradation experiments were completed within 30 seconds and the optimal condition was obtained in basic condition (pH 10) at room temperature (20°C). And the appropriate molar ratio between tetracycline and liquid ferrate (VI) was 12.5:1. Finally, 12 intermediate products were detected with LC/MS/MS and the degradation pathways and the degradation pathways and proposed the degradation pathways.

**Key words:** Antibiotics, Liquid ferrate (VI), Intermediate study, Optimal aqueous condition, Tetracycline

**주제어:** 항생물질, 페레이트(VI), 중간생성물 연구, 최적 수중 조건, 테트라사이클린

Received 8 December 2019, revised 6 February 2020, accepted 10 February 2020.

\*Corresponding author: Il-Kyu Kim (E-mail : [ikkim@pknu.ac.kr](mailto:ikkim@pknu.ac.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.

## 1. 서 론

항생물질은 미생물에 의해 생성된 물질로 인간과 동물에 질병을 일으키는 병원균의 성장을 억제하는 의약품질을 의미한다. 이 중 tetracycline계 항생물질은 축산업계에서 가장 많이 사용되는 항생물질 중 하나이며, 2013년부터 2017년까지 전체 축·수산물 항생제 판매량의 약 20% 정도에 육박한다 (MAFRA et al., 2018).

그러나 항생물질은 2010년까지 축산업계에서 가축의 질병예방 및 성장촉진의 목적으로 배합사로 내에 남용하여 왔으며, 이로 인해 내성균 출현 등의 문제가 발생하였다. 우리나라에서는 2004년부터는 배합사로 내 항생제 사용을 제한하여 왔다가 2011년부터는 전면 금지하는 정책을 추진하여 특히 tetracycline계 항생물질의 사용량이 크게 감소한 것으로 나타났다 (Kim et al., 2015; Lim et al., 2014). 그러나 대신 자가 치료 및 예방용으로의 항생제 판매량이 증가하여 여전히 무분별한 사용이 우려된다 (Lim et al., 2014).

가축에게 체내로 투여되는 항생물질은 배설물 등의 형태로 배출된다. 이와 관련하여 Elmund et al. (1971)은 항생물질의 75%가 본연의 상태로 배설된다고 보고하였고, Kumar et al. (2005)과 Phillips et al. (2004)는 90%가 본연의 상태로 배설된다고 보고한 바 있다. 이렇게 배출된 항생물질은 토양으로 이동하며, 강우로 인한 지표유출 및 지하로의 침투로 인해 지표수 및 지하수로 이동하게 된다 (Kemper, 2008; Tasho and Cho, 2016).

최근까지 tetracycline계 항생물질에 대한 심각한 위해성은 보고된 바 없으나, Kim et al. (2014)과 Wollenberger et al., (2000)은 물벼룩 (*D. magna*)을 이용하여 각각 독성과 생물농축성을 시험한 바 있다. 또한, 토양 중에 흡착된 tetracycline계 항생물질은 식물 등에 흡수될 수 있는데, Pan and Chu (2016)의 논문에서는 tetracycline계 물질이 다른 항생물질에 비해 양배추나 토마토, 당근, 오이와 같은 농작물에 흡수되어 식물 독성을 일으키는 것으로 조사된 바 있다. Tetracycline은 또한 식물 내에 축적되어 인간에게까지 미칠 수 있을 것으로 우려된다 (Pan et al., 2014).

가축분뇨는 축산분뇨처리장에서 1차 처리한 후 단독공정으로 방류하거나 하수처리장으로 이송하여 2차 처리 후 방류한다. 그러나 대부분의 하수처리공정은

인과 유기물 처리를 위주로 하여 설계되었으므로 현실적으로 유입수 내의 모든 항생물질을 처리하는 데에는 한계가 있다. Prado et al. (2009a)은 활성슬러지법으로 tetracycline을 최대 89%까지 제거하였으나, Prado et al. (2009b)에서는 거의 제거되지 않아 생분해법으로의 처리는 적합하지 않다고 보고하였다. 또한 Auerbach et al. (2007)의 연구에서는 Wisconsin 주에 위치하는 하수처리장 2곳의 활성슬러지를 분석한 결과 총 10종의 tetracycline 내성균이 검출되었다. 그러므로 하수처리장 공정을 거친 후 최종방류 직전에 항생물질에 대한 추가설비를 설치하기보다는 고농도의 유입수 내에 존재하는 항생물질을 어느 정도 처리하는 것이 생물학적 공정의 효율을 높이고 공정 내 내성균 발생을 예방할 수 있을 것으로 판단된다.

수중 tetracycline을 처리하기 위한 기술로는 크게 흡착공정과 고도산화공정으로 구분된다. 흡착공정에는 석탄계 및 목질계 활성탄을 이용하며, 회분식 또는 칼럼흡착실험으로 tetracycline 흡착에 대한 흡착특성을 규명하는 연구가 대부분이다 (Jing et al., 2014; Liao et al., 2013; Son et al., 2008; Son et al., 2009; Son, et al., 2014a). 고도산화공정은 2000년대부터 항생물질을 대상으로 한 연구가 본격적으로 시도되었으며, UV(Liu et al., 2015; Son et al., 2014b), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(Chen et al., 2017), 오존(Hopkins and Blaney, 2014; Khan et al., 2010), 광촉매(Cao et al., 2016; Yang et al., 2018; Zhu et al., 2013), 초음파(Safari et al., 2015; Wang et al., 2013) 등 다양한 기술을 적용하여 연구를 수행하였다. 그러나 흡착공정은 액상에 존재하는 물질을 고상(흡착제)으로 옮기는 공정으로, 완전한 제거를 위해서는 연소 등의 2차 처리가 필요하며, 고농도의 물질 처리 시 흡착제 교체주기가 빨라져 유지비가 많이 소요되는 문제가 있다 (Ha, 2015; Heo, 2006). 고도산화공정 중 UV 단독 공정은 몇몇 난분해성 물질의 분해에 효율적이지 않으며, 오존의 경우 운전비용이 높고 발암성의 브롬계 물질이 형성되는 문제가 있다 (Peing et al., 2015; Yuan et al., 2011).

Ferrate(VI)는 강염기 조건에서 생성되는 6가철로, 강한 산화력을 가지고 있어 수질정화 및 병원균 제거에 효과적으로 알려져 있다. 또한 반응 후 발암성 물질인 브롬계 물질이 생성되는 오존과는 달리 산화 후 생성되는 3가철은 자연계에 해를 미치지 않고, 응집제로도 작용할 수 있어 “green chemical”로도 불리기도



한다. 이미 phenol(Graham et al., 2004; Huang et al., 2001; Peing et al., 2015), chlorophenols(Graham et al., 2004; Park and Kim, 2016), bromophenols(Laksono and Kim, 2015; Laksono and Kim, 2017) 등의 페놀류, benzothiazoles(Yang et al., 2011), trichloroethylene, bisphenol-A(Han et al., 2015; Zhang et al., 2012)과 tetrabromobosphenol-A(Yang et al., 2014) 등의 난분해성 물질들을 대상으로 한 연구에서 몇 분 내로 분해하여 그 산화력을 입증하였으며, 최근에는 dichlofenac, ibuprofen, fluoroquinolones, sulfonamides 등의 의약품질(Alvarez-Torrellas et al., 2016; Deng et al., 2019; Dong et al., 2017; Drzewicz et al., 2018; Feng et al., 2019; Wang et al., 2015; Wu et al., 2018; Zhou and Jiang, 2015a; Zhou and Jiang, 2015b), 개인 위생물질(PPCPs)과 내분비계 장애물질(EDCs)(Yang et al., 2012)을 처리하기 위한 연구도 활발히 진행 중에 있다.

Ma et al. (2012)는 25°C에서의 염기성 조건(pH 8 이상)에서 연구를 수행한 바 있다. 본 연구에서는 liquid ferrate(VI)를 이용하여 보다 다양한 수중 조건(pH, 수온) 하에서 tetracycline을 분해하고, 이를 기반으로 가장 효율적인 분해를 수행할 수 있는 수중 환경을 선정함과 동시에 tetracycline을 효과적으로 처리할 수 있는 최적의 ferrate(VI) 양을 산정하고자 한다. 추가적으로 ferrate(VI)를 이용하여 tetracycline을 분해할 경우 생성되는 중간생성물들을 검출하고, 오염경로를 추정하고자 한다.

## 2. 연구방법 혹은 재료 및 실험방법

### 2.1 시약

본 실험의 모든 과정에는 1급 이상의 순도를 가진 시약만을 이용하였다. Tetracycline(99%)은 Alfa Aesar(USA)사에서 구입하였고, stock solution을 제조하여 갈색병에 저온 차광상태로 보관하였으며, 제조 후 3일 내로 사용하였다. ferrate(VI)의 제조에 필요한 시약 중 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(98%)와 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(95%)는 Alfa Aesar(USA)사에서, NaOH(97%)와 NaOCl(유효염소 >8%)는 Junsei(Japan)사에서 구입하였다. HPLC의 이동상으로는 NEW HUMAN UP 900(Korea, Human Co.) 초순수 제조기에서 생산되는 초순수와 Burdick & Jackson(USA)사의 HPLC급 acetonitrile(ACN), Junsei(Japan)사의 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(>85%)를 사

용하였다. Tetracycline 수용액의 제조 시 pH 조절을 위해 사용된 phosphate buffer로는 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O(99%, Kanto Chemical Co., Japan), Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O(>99%, Junsei, Japan), Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O(>99%, Junsei, Japan), CH<sub>3</sub>COOH(99.5%, Shinyo Chemicals Co., Japan)을 사용하였다. 실험에 사용되는 tetracycline 반응 시약은 stock solution에 phosphate buffer를 약 15 mM을 첨가하여 총 100 μM으로 하였다.

### 2.2 Ferrate(VI) 제조방법

Ferrate(VI)는 강염기 용액에 철염(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, FeNO<sub>3</sub>, and etc.)을 투여함으로써 생성된다. 본 연구에 사용된 liquid ferrate(VI)는 Sharma (2015)가 제시된 방법을 참고하였다. 먼저 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2.36 g과 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.96 g을 혼합한 후, 550°C 하에서 1시간 동안 가열하여 철 산화물(Na<sub>2</sub>FeO<sub>2</sub> 등)을 제조하였다. 그리고 NaOCl 8.6 mL에 NaOH 0.48 g을 혼합하여 제조한 염기성 용액에 2 g의 철 산화물을 투여하여 liquid ferrate(VI)를 제조하였다. 제조된 liquid ferrate(VI)는 GF/F 유리섬유여과지를 이용하여 여과 후 냉장상태로 보관하였다. 제조된 ferrate(VI)는 pH 9.2의 buffer solution에 희석하여 UV-vis spectrometer로 510 nm에서 흡광도를 측정하였으며, Sigma Aldrich 사에서 판매하는 ferrate(VI) (순도 97.0%)로 미리 작성한 검량선을 이용하여 그 농도를 확인하였다. 이와 같은 방법으로 측정된 ferrate(VI)의 농도는 약 73,000 mg/L로 나타났다.

### 2.3 실험 및 분석 방법

실험에 사용된 반응기는 약 740 mL의 이중자켓 구조로 되어 있으며, 일정한 수온을 유지하기 위해서 냉각 장치로부터 외부관을 통해 냉각수를 주입하였다. 반응기 하단에는 magnetic stirrer를 설치하여 투입된 liquid ferrate(VI)가 즉시 용액과 혼합되도록 하였으며, 상단에는 pH meter와 수온계를 설치하여 주기적으로 pH와 수온을 점검할 수 있도록 하였다. 반응기 상단에는 teflon으로 밀봉함으로써 외부와의 접촉을 차단하였다.

Ferrate(VI) 주입 후 10분까지 일정 시간간격으로 반응기 내부의 반응시약 5 mL를 채취하였으며, 채취한 반응시약에 바로 5 mM Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용액 1 mL를 주입함으로써 반응시약 내에서의 ferrate(VI)로 인한 추가적

pp. 001-008

pp. 009-021

pp. 023-033

pp. 035-043

pp. 045-052

pp. 053-060

pp. 061-073

pp. 075-083

인 반응을 억제하였다. 그리고 0.2  $\mu\text{m}$  nylon syringe filter로 필터링하여 분석시료로 사용하였다.

분석시료는 Shimadzu(Japan) HPLC-DAD를 이용하여 분석하였다. HPLC에 장착된 칼럼은 Waters사(USA) C18 SunFire Column(4.6 $\times$ 150 mm, 5.0  $\mu\text{m}$ )이며, 온도는 40 $^{\circ}\text{C}$ 를 유지하였다. 이동상으로는 acetonitrile (solvent A)과 0.05%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 가 포함된 초순수(solvent B)를 사용하였으며, 이동상 유속은 0.1 mL/min으로 설정하였다. 분석시료 중 20  $\mu\text{L}$ 를 HPLC에 주입하여 분석하였으며, tetracycline을 검출하기 위한 DAD의 흡광도는 350 nm로 설정하였다.

중간생성물 분석에 사용된 LS/MS/MS 기기는 UPLC/Xevo TQ - S micro(Waters, USA)이며, 칼럼은 Waters사(USA) ACQUITY BEH C18 Column(2.1 $\times$ 100mm, 1.7  $\mu\text{m}$ )을 사용하여 분해산물을 정성분석하였다. 이동상은 0.1% formic acid가 포함된 초순수(solvent A)와 0.1% formic acid가 포함된 acetonitrile(solvent B)를 Table 1의 운전조건으로 하여 100~600 m/z의 범위에서 중간생성물 분석을 수행하였다.

**Table 1.** Analytical conditions of LC/MS/MS

Description	Analytical condition
Flow rate (mL/min)	0.2
Mobile phase	A: 0.1% formic acid in water B: 0.1% formic acid in ACN
Gradient (A/B)	0 min: 90/10 10-17 min: 10/90 18/20 min: 90/10
Volume ( $\mu\text{L}$ )	5
Mode	ESI, positive

### 3. 결과

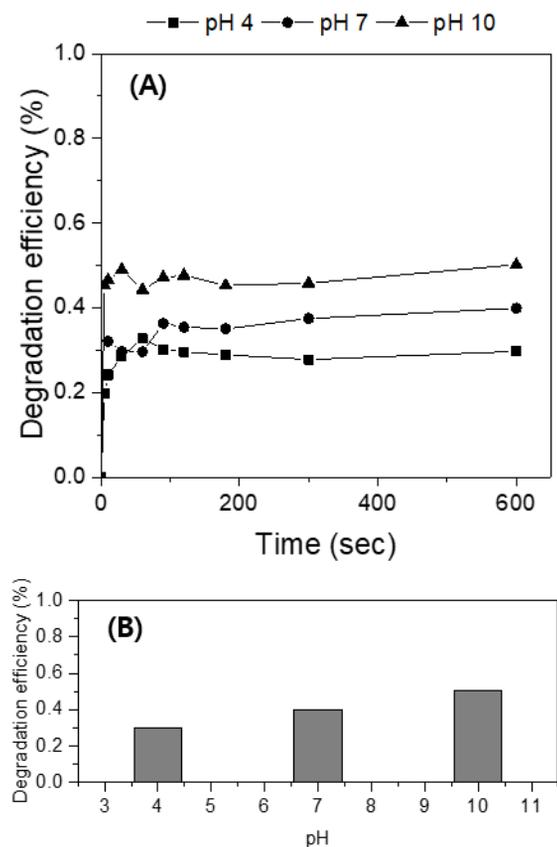
#### 3.1 pH에 따른 tetracycline 분해효율

Liquid ferrate(VI)가 tetracycline을 분해하는 데 수중 pH가 미치는 영향을 알아보기 위하여 ferrate(VI) 주입량을 2  $\mu\text{M}$ 로, 반응용액의 온도를 20 $^{\circ}\text{C}$ 로 고정한 상태에서 pH를 산성 (4.0  $\pm$  0.2), 중성 (7.0  $\pm$  0.2), 염기성 (10.0  $\pm$  0.2)으로 하여 실험을 수행하여 그 결과를 Fig. 1에 제시하였다.

모든 반응은 30초 이내에 완료되었으며, 최종적인

분해효율은 반응용액이 염기성일 때 88%로 가장 높은 분해효율을 보였다. 그리고 중성일 때는 77%, 산성일 때는 58%로 pH가 감소할수록 분해효율이 선형적으로 감소함을 알 수 있다. 이는 Ma et al. (2012)이 실시한 선행연구와 비슷한 결과이며, 본 연구에서는 pH와 분해효율이 서로 비례한 것으로 나타났으나, 선행연구에서는 pH가 11일 때는 오히려 감소하는 경향을 보여 pH 10일 때 가장 처리효율이 높은 것으로 판단된다.

Tetracycline의 분해효율이 pH 7에서 가장 높은 이유는 pH 변화에 따른 ferrate(VI)의 거동 변화로 설명할 수 있다. ferrate(VI)는 pH에 따라 총 4가지 화학종 ( $\text{H}_3\text{FeO}_4^+$ ,  $\text{H}_2\text{FeO}_4$ ,  $\text{HFeO}_4^-$ ,  $\text{FeO}_4^{2-}$ )로 존재한다(Fig. 2). 이 중  $\text{FeO}_4^{2-}$ 는 pH가 6 이상일 때부터 존재하여 pH 10 이상일 때는 가장 우점하는 형태이며, 가장 안정적인 상태로 알려져 있다. 반대로  $\text{H}_3\text{FeO}_4^+$ 는 pH 4 이하일 때



**Fig. 1.** Tetracycline degradation by liquid ferrate(VI) with reaction time at different pH conditions (A) and final degradation efficiency (B) (ferrate(VI) dosage: 2  $\mu\text{M}$ , Temp.: 20 $^{\circ}\text{C}$ ).

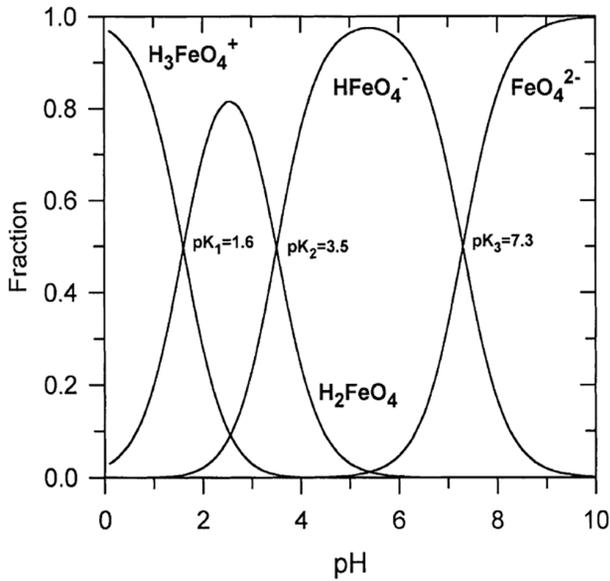


Fig. 2. Species distribution of ferrate(VI) in aqueous solution (Sharma, 2002).

존재하는 형태이며, 반응성이 매우 크며 불안정한 상태이다. 그러므로 산성 상태에서는 비록 ferrate(VI)의 반응성이 크나 불안정하여 3가 철로 쉽게 환원되기 때문에 tetracycline과 자가분해로 변환된 ferrate(VI)의 양이 많아져 산화반응이 충분히 일어나지 않은 것으로 보인다. 반대로 염기성 상태에서는 비록 ferrate(VI)의 반응성은 비교적 낮으나 tetracycline의 산화반응에 충분한 반응성을 가지고 있으며, 비교적 오랫동안 존재하므로 tetracycline의 산화반응이 원활이 이루어졌을 것으로 보인다.

다른 하나의 이유는 pH에 따른 대상물질 자체의 이온화와 관련이 있을 것으로 추측된다. Graham et al. (2004)은 페놀과 클로로페놀류를 대상으로 pH 변화에 따른 분해 효율을 비교하였는데, 각 물질의 pH에 따른 이온화 정도에 따라 ferrate(VI)에 의한 분해 효율 또한 달라질 수 있다고 보고하였다. 그러므로 ferrate(VI)를 이용한 분해에는 대상물질의 pH 별 거동특성을 고려할 필요가 있을 것으로 판단된다.

### 3.2 Ferrate(VI) 주입량에 따른 tetracycline 분해효율

Tetracycline을 분해하기 위한 최적의 ferrate(VI)의 양을 알아보기 위하여 tetracycline 수용액의 pH는 7, 수온은 20°C로 고정한 상태에서 ferrate(VI) 주입량을 1~10 μM으로 하여 실험을 진행하여 그 결과를 Fig. 3에

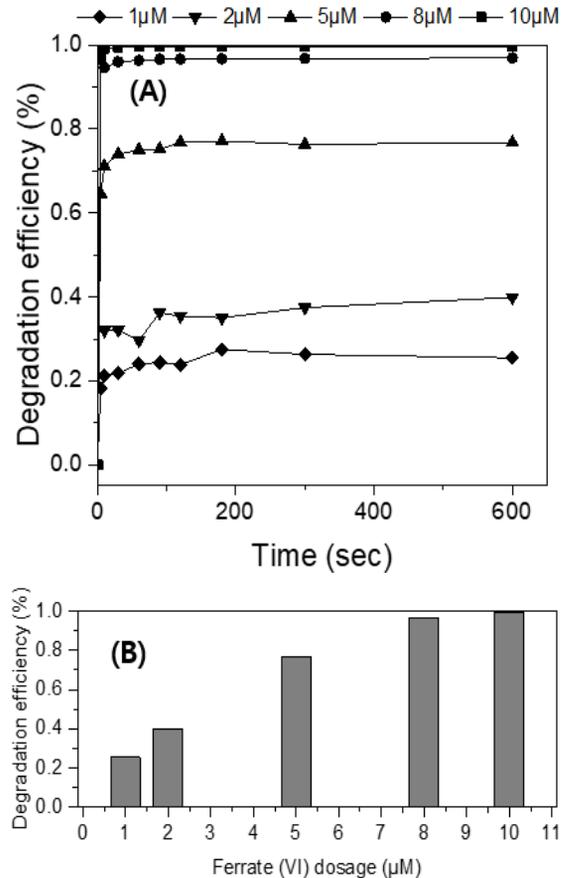


Fig. 3. Tetracycline degradation by liquid ferrate(VI) with reaction time at different ferrate(VI) dosage (A) and final degradation efficiency (B) (pH: 7.0±0.2, Temp.: 20°C).

제시하였다.

실험 결과, 1 μM 주입 시 25%, 2 μM 주입 시 40%, 5 μM 주입 시 77%의 tetracycline가 제거되었으며, 8 μM과 10 μM 주입 시에는 거의 모든 tetracycline이 제거되어 Ma et al. (2012)이 제시한 결과와 유사함을 확인하였다. 또한 ferrate(VI) 주입량과 tetracycline 분해효율이 서로 비례하여 ferrate(VI) 주입량이 많을수록 더 많은 양의 tetracycline을 처리할 수 있는 것으로 나타났으나, 10 μM 주입 시에는 오히려 ferrate(VI)가 과량 주입되어 tetracycline을 분해하기 위한 최적 molar ratio ([tetracycline]:[Fe(VI)])는 12.5:1인 것으로 조사되었다.

### 3.3 수온에 따른 tetracycline 분해효율

수용액의 수온 변화와 ferrate(VI)에 의한 tetracycline 분해효율 간의 관계를 알아보기 위하여 pH는 7로,

pp. 001-008

pp. 009-021

pp. 023-033

pp. 035-043

pp. 045-052

pp. 053-060

pp. 061-073

pp. 075-083

ferrate(VI) 주입량은 2  $\mu$ M로 고정한 상태에서 수온을 10°C, 20°C, 30°C로 변화하여 실험을 진행하였으며, 그 결과는 Fig. 4와 같다.

실험 결과 10°C에서는 36%, 20°C에서는 40%, 30°C에서는 30%로 20°C일 때의 분해율이 높고 30°C에서 가장 낮은 것으로 조사되었다. 기존의 논문에서도 수온에 따라 ferrate(VI)의 안정성이 달라진다는 연구결과가 있으며, 수온이 증가할수록 주위의 열을 흡수하여 더 강력한 산화력을 가진다. 그러나 강력한 산화력으로 ferrate(VI)가 불안정하여 자가분해가 빠르게 일어나 높은 수온은 오히려 분해 효율이 감소하는 결과를 초래하며, 반대로 수온이 감소할수록 ferrate(VI)는 안정하나 반응성이 낮아져 반응이 억제되는 경우를 보이기도 한다 (Wagner et al., 1952; Macova et al., 2009). 그러므로 tetracycline 분해를 가장 효율적으로 수행할 수 있는 수온은 상온 범위(20~30°C)로 판단된다.

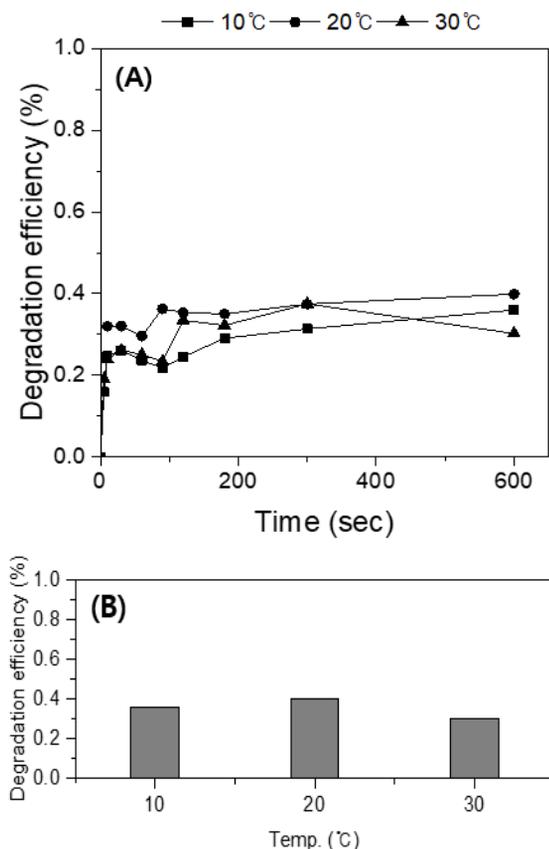


Fig. 4. Tetracycline degradation by liquid ferrate(VI) with reaction time at different water temperature (A) and final degradation efficiency (B) (pH:  $7.0 \pm 0.2$ , ferrate(VI) dosage: 2  $\mu$ M).

### 3.4 중간생성물 분석 및 분해경로 제시

Ferrate(VI) 자체는 반응 후 무독성 물질 (Fe (III))로 환원되나, tetracycline이 분해되면서 생성되는 중간생성물 중에서는 독성을 가지는 물질이 생성될 수 있어 ferrate(VI)와 tetracycline 간의 반응을 이해하고, 생성되는 중간생성물의 종류를 확인할 필요가 있다.

Ferrate(VI)에 의한 tetracycline의 분해산물의 목록은 Table 2와 같으며, 기존의 고도산화공정을 이용한 tetracycline의 분해경로와 LC/MS/MS에 의해 검출된 분해산물을 토대로 하여 반응경로를 추정하였다 (Cao et al., 2016; Yang et al., 2018; Zhu et al., 2013). Ferrate(VI)로 인한 반응은 크게 3가지 경로로 나뉜다. Pathway I(Fig. 5)는 tetracycline(TC,  $m/z=445$ )의 2번 고리와 3번 고리 사이에 OH가 결합되어 C=C이 C-C 결합으로 바뀌며 OP1-1( $m/z=461$ )이 생성된다. 여기에 4번 고리와 CONH<sub>2</sub> 사이에 OH가 결합되며 C=C 결합이 C-C결합으로 전환되어 OP1-2( $m/z=477$ )가 생성되거나, amino group과 연결되어 있는 CH<sub>3</sub>이 CH=O로 산화되어 OP1-3( $m/z=475$ )이 생성된다. OP1-2는 이후 dehydration 반응으로 OP1-4( $m/z=459$ )가 생성되고, OP1-3은 amino group에 부착되어 있는 -CH<sub>3</sub>과 C=O가 떨어져나가 OP1-5( $m/z=438$ )가 생성되었다.

Pathway II(Fig. 6)에서는 TC( $m/z=445$ )에서 OH의 부착 없이 amino group의 CH<sub>3</sub>이 떨어져 나가면서 OP2-1( $m/z=431$ )이 생성된다. OP2-1은 4번 고리의 OH와 amino group의 나머지 CH<sub>3</sub>이 제거되면서 OP2-2( $m/z=400$ )가 되거나, 2번 고리의 OH가 dehydration화되면서 OP2-3( $m/z=413$ )이 생성되었다. OP2-3은 이후 4번 고리가 붕괴되면서 OP2-4( $m/z=301$ )가 생성되었다.

Pathway III(Fig. 7)의 분해경로를 보면, deamidation 반응으로 TC( $m/z=445$ )의 4번째 고리에 존재하던 C-CONH<sub>2</sub> 결합이 끊어져 OP3-1( $m/z=405$ )이 생성되며, 이후 4번 고리에 위치하는 amino group이 떨어져 나가면서 OP3-2( $m/z=362$ )가 되었다. 이후 dehydroxylation, deethylation과 benzene ring의 균열, 그리고 deacetylation 반응으로 인해 OP3-3( $m/z=225$ )이 생성되었다.

## 4. 결론

본 연구에서는 축산업계에서 가장 많이 사용되는 항생물질 중 하나인 tetracycline을 효과적으로 처리하기



**Table 2.** Identified of tetracycline and intermediates detected by LC/MS/MS

No.	Ret. Time	Structure	m/z	
1	4.27		445	TC
2	6.0		431	OP2-1
3	6.2		301	OP2-4
4	7.8		400	OP2-2
5	8.3		362	OP3-2
6	8.6		461	OP1-1

pp. 001-008

pp. 009-021

pp. 023-033

pp. 035-043

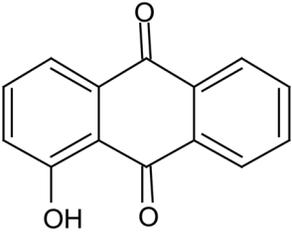
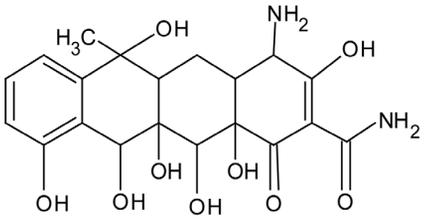
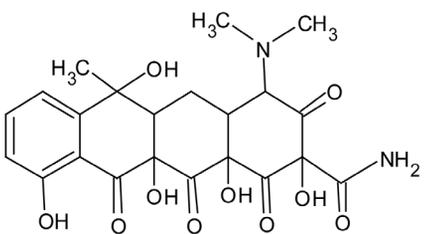
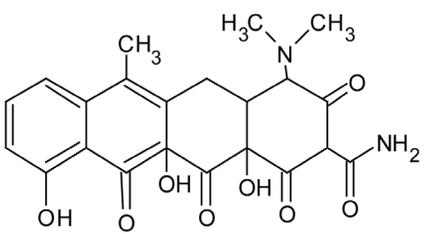
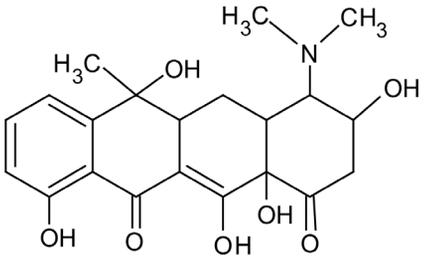
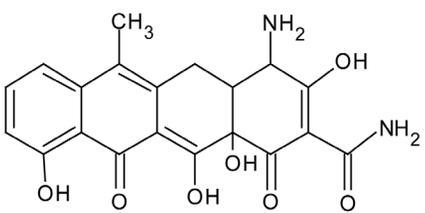
pp. 045-052

pp. 053-060

**pp. 061-073**

pp. 075-083

**Table 2.** Identified of tetracycline and intermediates detected by LC/MS/MS (continued)

No.	Ret. Time	Structure	m/z	
7	11.0		225	OP3-3
8	11.1		438	OP1-5
9	12.2		477	OP1-2
10	12.4		459	OP1-4
11	13.3		405	OP3-1
12	17.8		413	OP2-3

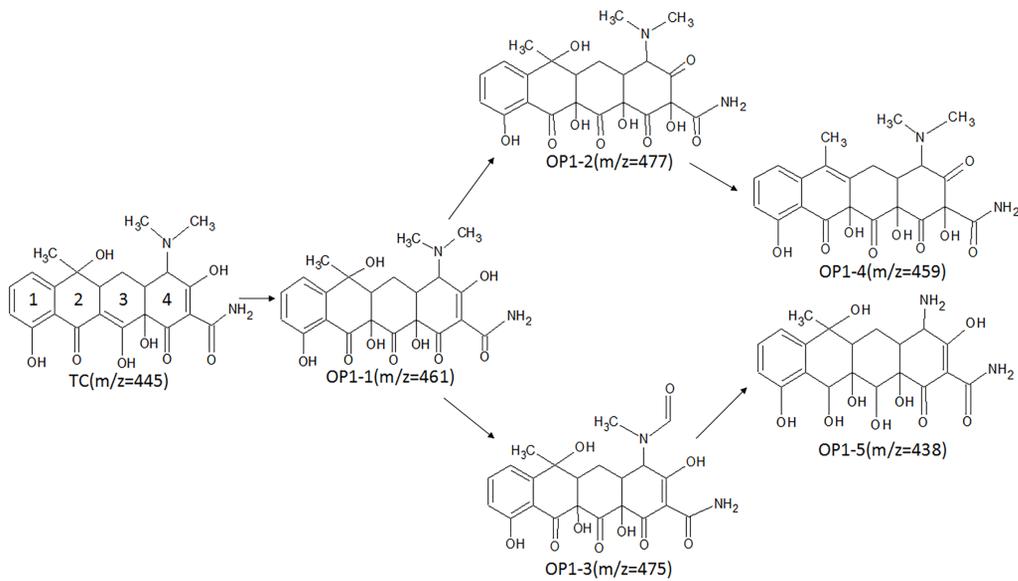


Fig. 5. Proposed pathway (pathway I) of degradation of tetracycline by liquid ferrate(VI).

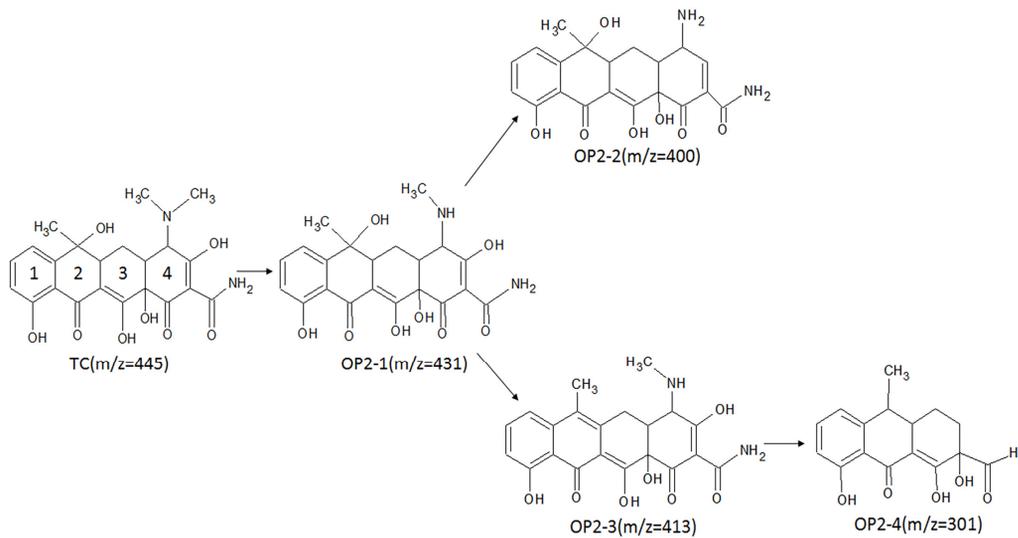


Fig. 6. Proposed pathway (pathway II) of degradation of tetracycline by liquid ferrate(VI).

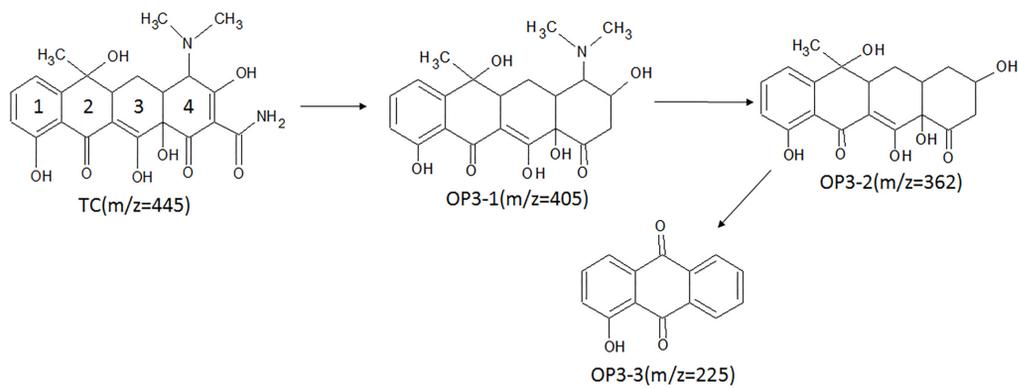


Fig. 7. Proposed pathway (pathway III) of degradation of tetracycline by liquid ferrate(VI).

pp. 001-008

pp. 009-021

pp. 023-033

pp. 035-043

pp. 045-052

pp. 053-060

pp. 061-073

pp. 075-083

위한 목적으로, 직접 제조한 ferrate(VI)를 이용하여 수중에 용해되어 있는 tetracycline을 분해하고 최적의 분해조건과 적정 liquid ferrate(VI)의 양, 그리고 분해시 생성되는 중간생성물 연구를 수행하였다.

수중의 tetracycline은 ferrate(VI) 투여 시 pH와 수온에 관계없이 30초 이내에 대부분의 반응이 완료되었다. pH 변화에 따른 분해효율을 비교한 결과, 염기성(pH 10), 중성(pH 7), 산성(pH 4) 순으로 높은 분해효율을 보였으며, 이는 pH에 따른 liquid ferrate(VI)의 화학종 변화와 tetracycline의 이온화 정도에 따른 복합적인 결과로 판단된다. 수온은 10~30°C 정도의 범위에서 분해실험을 수행하였으며, 그 결과 상온 범위인 20°C에서 분해효율이 가장 높은 것으로 나타났다.

수중 tetracycline의 농도를 100 µM로 고정된 상태에서 liquid ferrate(VI) 투여량을 1~10 µM로 다양하게 하여 실험을 수행한 결과, liquid ferrate(VI)의 투여량이 8 µM 이상인 경우에 수중 tetracycline이 90% 이상 제거되는 것을 확인하였다.

Ferrate(VI)에 의하여 tetracycline이 분해될 때 분해 산물은 총 12가지로 확인되었으며, 크게 3가지 경로를 통해 분해되는 것으로 추정된다. 분해 시 반응은 dehydration, amino group에서의 demethylation, deamidation 등이 대표적으로 일어나며, 최종적으로는 benzene ring이 깨지면서 무기물화 되는 것으로 판단된다. 생성된 중간생성물들은 각각에 대한 독성평가 정보가 아직 발견되지 않았으며, liquid ferrate(VI) 뿐만 아니라 기존의 고도산화공정을 적용한 분해 실험에도 발생되므로, 분해 산물들에 대한 독성평가가 필요할 것으로 판단된다.

## 사 사

본 논문은 국토교통부/국토교통과학기술진흥원(18CTAP-C143448-01)의 지원으로 수행되었습니다.

## References

- Alvarez-Torrellas, S., Rodriguez, A., Ovejero, G., and Garcia, J. (2016). Comparative adsorption performance of ibuprofen and tetracycline from aqueous solution by carbonaceous materials, *Chem. Eng. J.*, 283, 936-947.
- Auerbach, E.A., Seyfried, E.E., and McMahon, K.D. (2007). Tetracycline resistance genes in activated sludge wastewater treatment plants, *Water Res.*, 41(5), 1143-1151.
- Cao, M., Wang, P., Ao, Y., Wang, C., Hou, J., and Qian, J. (2016). Visible light activated photocatalytic degradation of tetracycline by a magnetically separable composite photocatalyst graphene oxidemagnetitecerium-doped titania, *J. Colloid Interf. Sci.*, 467, 129-139.
- Chen, Y.Y., Ma, Y.L., Yang, J., Wang, L.Q., Lv, J.M., and Ren, C.J. (2017). Aqueous tetracycline degradation by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> alone: Removal and transformation pathway, *Chem. Eng. J.*, 307, 15-23.
- Deng, J., Wu, H., Wang, S., Liu, Y., and Wang, H. (2019). Removal of sulfapyridine by ferrate(VI): efficiency, influencing factors and oxidation pathway, *Environ. Technol.*, 40(12), 1585-1591.
- Dong, H., Qiang, Z., Lian, J., and Qu, J. (2017). Promoted oxidation of diclofenac with ferrate (Fe(VI)): Role of ABTS as the electron shuttle, *J. Hazard. Mater.*, 336, 65-70.
- Drzewicz, P., Drobniewska, A., Sikorska, K., and Nałęcz-Jawecki, G. (2018). Analytical and ecotoxicological studies on degradation of fluoxetine and fluvoxamine by potassium ferrate, *Environ. Technol.*, 40(25), 3265-3275.
- Elmund, G.K., Morrison, S.M., Grant, D.W., and Nevins, M.P. (1971). Role of excreted chlortetracycline in modifying the decomposition process in feedlot waste, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 6(2), 129-132.
- Feng, M., Baum, J.C., Nesnas, N., Lee, Y., Huang, C.H., and Sharma, V.K. (2019). Oxidation of sulfonamide antibiotics of six-membered heterocyclic moiety by ferrate(VI): Kinetics and mechanistic insight into SO<sub>2</sub> extrusion, *Environ. Sci. Technol.*, 53(5), 2695-2704.
- Graham, N., Jiang, C.C., Li, X.Z., Jiang, J.Q., and Ma, J. (2004). The influence of pH on the degradation of phenol and chlorophenols by potassium ferrate, *Chemosphere*, 56, 949-956.
- Ha, H.J. (2005). A study on the photodegradation of 4-chlorophenol by photocatalysts with various transition metals, Pukyong National University, Busan, Korea, 1-2.
- Han, Q., Wang, H., Dong, W., Liu, T., Yin, Y., and Fan, H. (2015). Degradation of bisphenol-A by ferrate(VI)



- oxidation: Kinetics, products and toxicity assessment, *Chem. Eng. J.*, 262, 34-40.
- Heo, Y.S. (2006). Removal characteristics of toluene by the combined plasma photocatalyst system, Pukyong National University, Busan, Korea, 1-2.
- Hopkins, Z.R. and Blaney, L. (2014). A novel approach to modeling the reaction kinetics of tetracycline antibiotics with aqueous ozone, *Sci. Total Environ.*, 468-469, 337-344.
- Huang, H., Sommerfeld, D., Dunn, B.C., Eyring, E.M., and Lloyd, C.R. (2001). Ferrate(VI) oxidation of aqueous phenol: Kinetics and mechanism, *J. Phys. Chem. A*, 105(14), 3536-3541.
- Jing, X.R., Wang, Y.Y., Liu, W.J., Wang, Y.K., and Jiang, H. (2014). Enhanced adsorption performance of tetracycline in aqueous solutions by methanol-modified biochar, *Chem. Eng. J.*, 248, 168-174.
- Kemper, N. (2008). Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment, *Ecological Indicators* 8(1), 1-13.
- Khan, M.H., Bae, H., and Jung, J.Y. (2010). Tetracycline degradation by ozonation in the aqueous phase; Proposed degradation intermediates and pathway, *J. Hazard. Mater.*, 181(1-3), 659-665.
- Kim, H.Y., Jeon, J., Hollender, J., Yu, S., and Kim, S.D. (2014). Aqueous and dietary bioaccumulation of antibiotic tetracycline in *D. magna* and its multigenerational transfer, *J. Hazard. Mater.*, 279, 428-435.
- Kim, K.H., Cho, E.S., Kim, K.S., Kim, J.E., Seol, K.H., Park, J.C., and Kim, Y.H. (2015). Investigation on changes in pig farm productivity after ban of antibiotics growth promoter in commercial mixed feed, *Korean J. Agric. Sci.*, 42(3), 223-229.
- Kumar, K., Gupta, S.C., Baidoo, S.K., Chander, Y., and Rosen, C.J. (2005). Antibiotic uptake by plants from soil fertilized with animal manure, *J. Environ. Qual.*, 34, 2082-2085.
- Laksono, F.B. and Kim, I.K. (2015). Application of in situ liquid ferrate(VI) for 2-bromophenol removal, *J. Korean Soc. Water Wastewater*, 29(6), 685-692.
- Laksono, F.B. and Kim, I.K. (2017). Study on 4-bromophenol degradation using wet oxidation in-situ liquid ferrate(VI) in the aqueous phase, *Desalination, Water Treat.*, 58, 391-398.
- Liao, P., Zhan, z., Dai, J., Wu, X., Zhang, W., Wang, K., and Yuan, S. (2013). Adsorption of tetracycline and chloramphenicol in aqueous solutions by bamboo charcoal: A batch and fixed-bed column study, *Chem. Eng. J.*, 228, 496-505.
- Lim, S.K., Lee, J.E., Lee, H.S., Nam, H.M., Moon, D.C., Jang, G.C., Park, M.J., Jung, Y.G., Jung, S.C., and Wee, S.H. (2014). Trends in antimicrobial sales for livestock and fisheries in Korea during 2003-2012, *Korean J. Vet. Res.*, 54(2), 81-86.
- Liu, Y., He, X., Duan, X., Fu, Y., and Dionysiou, D.D. (2015). Photochemical degradation of oxytetracycline: Influence of pH and role of carbonate radical, *Chem. Eng. J.*, 276, 113-121.
- Ma, Y., Gao, N., and Li, C. (2012). Degradation and pathway of tetracycline hydrochloride in aqueous solution by potassium ferrate, *Environ. Eng. Sci.*, 29(5), 357-362.
- Macova, Z., Bouzek, K., Hives, J., Sharma V.K., Terryn, R.J. and Baum, J.C. (2009). Research progress in the electrochemical synthesis of ferrate(VI), *Electrochimica Acta*, 54(10), 2673-2683.
- MAFRA (Ministry of Agriculture, Food, and Rural Affairs), APQA (Animal and Plant Quarantine Agency), and MFDS (Ministry of Food and Drug Safety). (2018). National monitoring of antibiotic usage and resistance in 2017: Livestock and food of animal origin, 11-1543061-000088-10, Ministry of Agriculture, Food, Rural Affairs, 9.
- Pan, M., Wong, C.K.C., and Chu, L.M. (2014). Distribution of antibiotics in wastewater-irrigated soils and their accumulation in vegetable crops in the Pearl River Delta, Southern China, *J. Agric. Food Chem.*, 62(46), 11062-11069.
- Pan, M. and Chu, L.M. (2016). Phytotoxicity of veterinary antibiotics to seed germination and root elongation of crops, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 126, 228-237.
- Park, K.D. and Kim, I.K. (2016). Development of on-site process for refractory 2,4-dichlorophenol treatment, *J. Korean Soc. Pow. Sys. Eng.*, 20(1), 42-49.
- Peings, V., Frayret, J., and Pigot, T. (2015). Mechanism for the oxidation of phenol by sulfatoferrate(VI): Comparison with various oxidants, *J. Environ. Manage.*, 157, 287-296.
- Phillips, I., Casewell, M., Cox, T., De Groot, B., Friis, C., Jones, R., Nightingale, C., Preston, R., and Waddell,

pp. 001-008

pp. 009-021

pp. 023-033

pp. 035-043

pp. 045-052

pp. 053-060

pp. 061-073

pp. 075-083

- J. (2004). Does the use of antibiotics in food animals pose a risk to human health? A critical review of published data, *J. Antimicrob. Chemother.*, 53, 28-52.
- Prado, N., Ochoa, J., and Amrane, A. (2009a). Biodegradation by activated sludge and toxicity of tetracycline into a semi-industrial membrane bioreactor, *Bioresour. Technol.*, 100(15), 3769-3774.
- Prado, N., Ochoa, J., and Amrane, A. (2009b). Biodegradation and biosorption of tetracycline and tylosin antibiotics in activated sludge system, *Process Biochem.*, 44(11), 1302-1306.
- Safari, G.H., Nasser, S., Mahvi, A.H., Yaghmaeian, K., Nabizadeh R., and Alimohammadi, M. (2015). Optimization of sonochemical degradation of tetracycline in aqueous solution using sono-activated persulfate process, *J. Environ. Health Sci.*, 13(76).
- Sharma, V.K. (2002). Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly oxidant, *Adv. Environ. Res.*, 6, 143-156.
- Sharma, V.K. (2015). Apparatus and method for producing liquid ferrate, US 8,961,921 B2.
- Son, H.J., Jung, J.M., Hwang, Y.D., Roh, J.S., and Yu, P.J. (2008). Effects of activated carbon types and service life on adsorption of tetracycline antibiotic compounds in GAC process, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 30(9), 925-932.
- Son, H.J., Hwang, Y.D., and Yoo, P.J. (2009). Removal characteristics of tetracycline, oxytetracycline, trimethoprim and caffeine in biological activated carbon process, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 31(3), 186-192.
- Son, H.J., Yeom, H.S., Ryu, D.C., Jang, S.H., and Son, H.S. (2014a). Characteristics of adsorption and biodegradation of tetracycline antibiotics by granular activated carbon and biofiltration process, *J. Environ. Sci. Int.*, 23(3), 379-386.
- Son, H.J., Yoom, H.S., Jang, S.H., Kim, H.S., Hong, S.H., Park, W.S., and Song, Y.C. (2014b). Removal of tetracycline antibiotics using UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems in water, *J. Environ. Sci. Int.*, 23(7), 1359-1366.
- Tasho, R.P. and Cho, J.Y. (2016). Veterinary antibiotics in animal waste, its distribution in soil and uptake by plants: A review, *Sci. Total Environ.*, 563-564, 366-376.
- Wagner, W.F., Gurip, J.R., and Hart, E.N. (1952). Factors affecting stability of aqueous potassium ferrate(VI) solutions, *Anal. Chem.*, 24(9), 1497-1498.
- Wang, X., Wang, Y., and Li, D. (2013). Degradation of tetracycline in water by ultrasonic irradiation, *Water Sci. Technol.*, 67(4), 715-721.
- Wang, Y., Liu, H., Liu, G., Xie, Y., and Gao, S. (2015). Oxidation of diclofenac by potassium ferrate(VI): Reaction kinetics and toxicity evaluation, *Sci. Total Environ.*, 506-507, 252-258.
- Wollenberger, L., Halling-Sørensen, B., and Kusk, K.O. (2000). Acute and chronic toxicity of veterinary antibiotics to *Daphnia magna*, *Chemosphere*, 40(7), 723-730.
- Wu, K., Wang, H., Zhou, C., Amina, Y., and Si, Y. (2018). Efficient oxidative removal of sulfonamide antibiotics from the wastewater by potassium ferrate, *J. Adv. Oxid. Technol.*, 21(1).
- Yang, B., Ying, G.G., Zhang, L.J., Zhou, L.J., Liu, S., and Fang, Y.X. (2011). Kinetics modeling and reaction mechanism of ferrate(VI) oxidation of benzotriazoles, *Water Res.*, 45(6), 2261-2269.
- Yang, B., Ying, G.G., Zhao, J.L., Liu, S., Zhou, L.J., and Chen, F. (2012). Removal of selected endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) during ferrate(VI) treatment of secondary wastewater effluents, *Water Res.*, 46(7), 2194-2204.
- Yang, B., Ying, G.G., Chen, Z.F., Zhao, J.L., Peng, F.Q., and Chen, X.W. (2014). Ferrate(VI) oxidation of tetrabromobisphenol A in comparison with bisphenol A, *Water Res.*, 62(1), 211-219.
- Yang, Y., Zeng, Z., Zhang, C., Huang, D., Zeng, G., Xiao, R., Lai, C., Zhou, C., Guo, H., Xue, W., Cheng, M., Wang, W., and Wang, J. (2018). Construction of iodine vacancy-rich BiOI@AgI Z-scheme heterojunction photocatalysts for visible-light-driven tetracycline degradation Transformation pathways and mechanism insight, *Chem. Eng. J.*, 349, 808-821.
- Yuan, F., Hu, C., Hu, X., Wei, D., Chen, Y., and Qu, J. (2011). Photodegradation and toxicity changes of antibiotics in UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, *J. Hazard. Mater.*, 185, 1256-1263.
- Zhang, P., Zhang, G., Dong, J., Fan, M., and Zeng, G. (2012). Bisphenol A oxidative removal by ferrate (Fe(VI)) under a weak acidic condition, *Sep. Purif. Technol.*, 84(9), 46-51.
- Zhou, Z. and Jiang, J. (2015a). Treatment of selected



pharmaceuticals by ferrate(VI): Performance, kinetic studies and identification of oxidation products, J. Pharmaceut. Biomed., 106(15), 37-45.

Zhou, Z. and Jiang, J.Q. (2015b). Reaction kinetics and oxidation products formation in the degradation of ciprofloxacin and ibuprofen by ferrate(VI),

Chemosphere, 119, S95-S100.

Zhu, X.D., Wang, Y.J., Sun, R.J., and Zhou, D.M. (2013). Photocatalytic degradation of tetracycline in aqueous solution by nanosized TiO<sub>2</sub>, Chemosphere, 92(8), 925-932.

pp. 001-008	+
pp. 009-021	+
pp. 023-033	+
pp. 035-043	+
pp. 045-052	+
pp. 053-060	+
<b>pp. 061-073</b>	●
pp. 075-083	+