

# 토양컬럼을 이용한 테트라사이클린계 및 설펜아마이드계 항생물질의 이동특성 평가

## Transport of Selected Veterinary Antibiotics (Tetracyclines and Sulfonamides) in a Sandy Loam Soil: Laboratory-Scale Soil Column Experiments

이현용 · 임정은 · 김성철 · 김권래\* · 권오경\* · 양재의 · 옥용식<sup>†</sup>  
 Hyeon Yong Lee · Jung-Eun Lim · Sung-Chul Kim · Kwon-Rae Kim\*  
 Oh-Kyung Kwon\* · Jae E Yang · Yong Sik Ok<sup>†</sup>

강원대학교 자원생물환경학과 · \*농촌진흥청 국립농업과학원  
 Department of Biological Environment, Kangwon National University, Korea  
 \*National Academy of Agricultural Science, Rural Development Administration

(2009년 8월 21일 접수, 2009년 11월 12일 채택)

**ABSTRACT** : Antibiotics are biologically active substances and commonly used for therapeutic treatment of infectious disease in humans and for treating and protecting the health of animals. In recent years, antibiotics have attracted worldwide attention because of their side effects on the environment. Consequently, efforts have been made to monitor the residual of antibiotics in the environment. This study tested the mobility of tetracyclines and sulfonamides in soil and leachate through column experiments. The three tetracycline antibiotics showed higher mass recovery rates in all kinds of soils(28.00~44.11%) than in leachate(10.54~27.43%). This seems attributable to the high adsorption coefficient values( $K_d$ ) of tetracyclines representing strong and active adsorbability to organic and mineral phases in soil, ending up relatively small amount being detected in surface water. By contrast, the sulfonamides(sulfamethazine and sulfathiazole) showed higher mass recovery rates in leachate(23.19~26.20%) compared to in soil(10.41~14.21%) due to lower adsorption coefficient values and higher mobility of sulfonamides, enabling easier movement to surface water through the runoff in the environment.

**Key words** : Soil, Water, Antibiotics, Tetracycline, Sulfonamide, Transport

**요약** : 항생물질은 기생충의 박멸, 질병의 예방과 치료, 성장촉진 등을 목적으로 이용되는 생리적 활성도가 높은 물질이다. 항생물질은 투여량의 20~30% 만이 사용되며 나머지는 배출되기 때문에 과량 사용시 환경으로 유입되어 내성 박테리아의 출현을 야기할 수 있다. 최근 들어 수질에서 잔류 항생물질에 대한 모니터링 연구가 활발히 진행되고 있으나 국내의 경우 토양에 관한 연구는 전무한 실정이다. 본 연구에서는 국내 사용량이 높은 tetracycline 계열 및 sulfonamide 계열 항생물질을 선정하여 토양 컬럼에서 토양 깊이별 그리고 침출수로의 이동성을 평가하였다. 항생물질 중 tetracycline 계열 3종(tetracycline, chlortetracycline, oxytetracycline)은 토양에서의 질량 회수율이 28.00~44.11%로 나타나 침출수의 질량 회수율(10.54~27.43%) 보다 높게 조사되었다. 이는 tetracycline 계열 항생물질의 높은 흡착계수( $K_d$ )로 인해 점토광물 및 양이온과 강하게 흡착함으로써 침출수에는 소량이 검출된 것으로 판단되었다. 한편 sulfonamide 계열 2종(sulfamethazine와 sulfathiazole)은 침출수에서의 질량 회수율이 23.19~26.20%로 토양의 질량회수율(10.41~14.21%)보다 높게 나타났다. 이는 sulfonamide 계열 항생물질이 상대적으로 낮은 흡착계수 값을 지녀 토양에서의 이동성이 높기 때문으로 판단되었고 환경 중 유거수(runoff)를 통해 쉽게 이동할 수 있음을 알 수 있었다.

**주제어** : 토양, 컬럼, 설펜아마이드, 테트라사이클린, 흡착, 침출수, 이동

## 1. 서론

항생물질은 기생충의 박멸, 질병의 예방과 치료 그리고 가축의 성장촉진 등을 목적으로 사용되는 생리적 활성도가 높은 물질로 정의할 수 있다.<sup>1)</sup> 축산용으로 사용되는 항생물질은 2003년을 기준으로 전 세계적으로 200,000톤 정도인 것으로 알려져 있으며, 국내에서는 2002년부터 2006년까지 축산용 항생물질

사용량이 연간 평균 1,400톤에 달하는 것으로 보고되었다.<sup>2,3)</sup>

국내의 용도별 축산 항생제 사용량은 2006년 기준으로 배합 사료제조용 43%, 자가치료 예방용 51%로 이는 전체의 94%에 달하며 수의사 처방용은 6% 수준에 머물러 진료 또는 처방이 없이 무분별하게 사용되는 양이 매우 많은 것으로 조사되었다.<sup>3)</sup> 국내 항생물질의 종류별 사용량은 2004년 이후에 tetracycline 계열이 연간 600~700톤으로 전체사용량의 40~50% 정도를 차지하고 있으며 sulfonamide 및 penicillins

<sup>†</sup> Corresponding author : E-mail : soilok@kangwon.ac.kr Tel : 033-250-6443 Fax : 033-241-6640

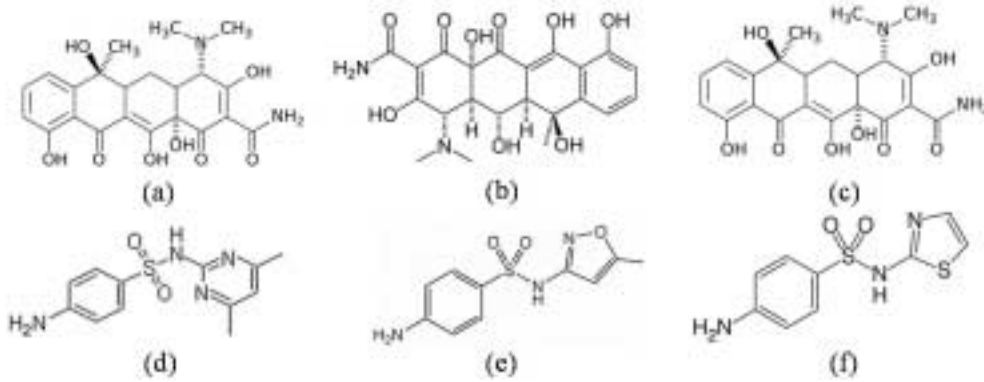


Fig. 1. Structures of the tetracycline and sulfonamide antibiotics.

계열이 2006년도 기준으로 각각 184톤 및 225톤 사용되는 것으로 조사되었다. Tetracycline 계열에서는 chlortetracycline 과 oxytetracycline, sulfonamide 계열에서는 sulfathiazole 과 sulfamethazine이 가장 많이 사용되고 있는 것으로 보고되었다.<sup>3)</sup>

최근 축산용 항생물질의 오남용으로 축산폐수 및 퇴비사용 등의 다양한 경로를 통해 각종 항생물질이 환경으로 유입됨이 보고되었고 이는 항생물질 자체의 독성 뿐만 아니라 인간 건강을 위협하는 항생물질 내성 박테리아의 출현을 야기하고 있다.<sup>2)</sup> 이러한 이유로 항생물질의 환경으로의 유출과 동·식물 및 인간에게 끼치는 영향 등이 세계적 이슈가 되고 있다.<sup>4)</sup>

국내에서는 Seo 등<sup>5)</sup>이 국내의 항생물질 사용량을 바탕으로 환경 위해성을 내포한 항생물질 위해성 우선순위를 연구하였는데 tetracycline 계열의 chlortetracycline 및 oxytetracycline의 배출계수(excretion rate)가 각각 70% 및 80% 이상으로 투여 후 체내에 흡수되지 않고 거의 배출되기 때문에 항생물질의 과도한 사용은 환경으로의 유입을 가속화 한다고 보고하였다.<sup>5)</sup>

국외의 경우 Kolpin 등<sup>6)</sup>에 의해 1999~2000년 미국 전역 수질 중 잔류 항생물질 모니터링을 통해 환경 중 잔류 항생물질 연구가 시작되었다.<sup>6)</sup> 이후 항생물질의 환경 중 잔류농도의 모니터링에 대한 연구가 활발히 수행되어 왔으며 최근에는 항생물질의 저감에 대한 연구 또한 활발히 이루어지고 있는 추세이다.<sup>7)</sup> Haggard 등<sup>8)</sup>은 2004년도 미국 북서부 지역 하수처리장 하류지점 지표수 항생물질 분석결과 sulfonamide 계열 중 sulfomethoxazole 이 0.5~0.196 ng/L 수준으로 검출된다고 보고하였다.<sup>8)</sup> Lin 등<sup>9)</sup>은 태국 내에서 발생하는 축산폐수를 대상으로 항생물질을 분석하였으며 sulfonamide 계열 중 sulfamethoxazole 10 ng/L, sulfathiazole 4,844 ng/L, tetracycline 계열 중 oxytetracycline 8,318 ng/L, chlortetracycline 2,821 ng/L, tetracycline 1,129 ng/L 수준으로 검출되어 축산지역에서 발생하는 폐수 중 항생물질 농도가 높음을 보고하였다.<sup>9)</sup> 국내에서 최근 Choi 등<sup>10)</sup>이 한강 주변의 하수처리수에서 sulfonamide 계열 중 sulfamethoxazole 이 193~523 ng/L 수준으로 검출되며 기존 하수처리 공정은

Table 1. elected properties of veterinary antibiotics used in the column transport experiment<sup>1,15,18,24,33,34)</sup>

Chemical group	Compound	M.W.(g/mol)	Solubility in water (g/L)	Log K <sub>ow</sub>	Concentration (μg/g)	Sample soil texture / pH	K <sub>d</sub> (L/kg)
	Simetona	198.0					
Tetracyclines	Chlortetracycline	478.9 <sup>33)</sup>	0.6 <sup>33)</sup>	-0.6 <sup>33)</sup>			
		460.4 <sup>1)</sup>	1.0 <sup>1)</sup>	-1.2 <sup>1)</sup>	2.5-50	loamy sand / 6.1	680 <sup>18)</sup>
	Oxytetracycline				2.5-50	sand / 5.6	670 <sup>18)</sup>
					2.5-50	sandy loam / 5.6	1026 <sup>18)</sup>
	Tetracycline	444.4 <sup>1)</sup>	1.7 <sup>1)</sup>	-1.2 <sup>1)</sup>	2.5-50	sand / 6.3	417 <sup>18)</sup>
Sulfonamides	Sulfamethazine	278.3 <sup>1)</sup>	1.5 <sup>1)</sup>	0.9 <sup>1)</sup>	0.2-25	sand / 5.2	1.2 <sup>24)</sup>
					0.2-25	loamy sand / 5.6	3.1 <sup>24)</sup>
					0.2-25	sandy loam / 6.3	2.0 <sup>24)</sup>
	Sulfamethoxazole	253.3 <sup>33)</sup>	0.4 <sup>34)</sup>	0.9 <sup>33)</sup>	0.2-25	clay silt / 6.9	6.9 <sup>24)</sup>
Sulfathiazole	255.3 <sup>1)</sup>	0.6 <sup>1)</sup>	0.1 <sup>1)</sup>	1.0-10	clay loam/6.2	3 <sup>24)</sup>	

Simeton<sup>a</sup> : internal standard

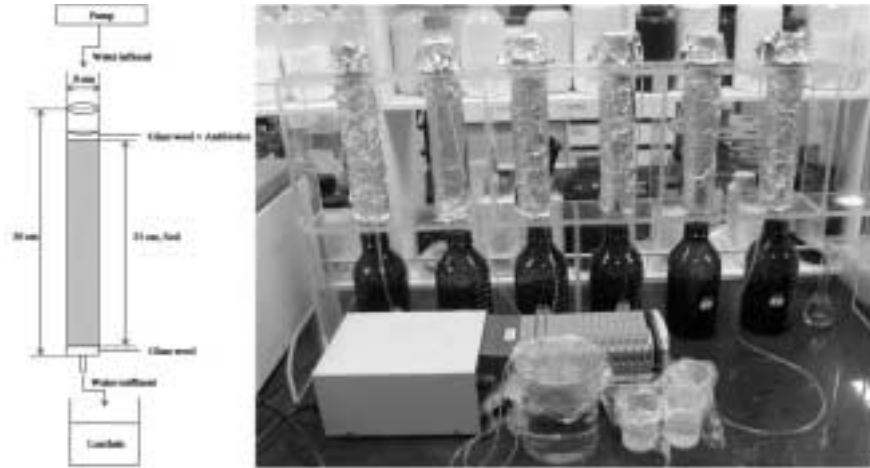


Fig. 2. Schematic diagram and picture of the column transport experiment.

항생물질의 처리 효율이 낮아 환경유입 가능성이 높음을 보고 하였다.<sup>10)</sup> 또한 Kim 등<sup>11)</sup>은 국내 하수 처리장으로 유입되는 유입수 중의 항생물질의 하수처리시설 저감효율을 평가하였는데 기존의 활성 슬러지법, 응집침전법 등의 공정이 항생물질 저감 효율이 낮은 반면 역삼투법(reverse osmosis), 나노 여과막(nanofiltration) 등의 새로운 공정 처리는 항생물질이 검출한계 수준으로 저감된다고 보고하였다.<sup>11)</sup>

기존 국내 문헌을 조사한 결과 우리나라의 항생물질 관련 모니터링 및 저감 연구는 수질에 국한되어 이루어졌으며 토양에 관한 연구는 전무한 실정이다. 그러나 최근 옥 등<sup>12)</sup>, 김 등<sup>13,14)</sup> 그리고 임 등<sup>15)</sup>에 의해 국내 토양 및 퇴비 중 잔류 항생물질 모니터링에 관한 연구가 시작되었다. 이에 본 연구에서는 앞선 연구에서 항생물질이 검출된 국내 돈분 퇴비화 시설 주변 지역의 대표적인 토양을 이용하여 컬럼 실험을 통해 국내 사용량이 높은 tetracycline 계열 3종(chlortetracycline, oxytetracycline, tetracycline)과 sulfonamide계열 3종(sulfamethazine, sulfamethoxazole, sulfathiazole) 항생물질의 이동 및 잔류 특성을 평가함으로써 국내 환경 중 항생물질 모니터링 및 저감연구를 위한 기초자료로 활용하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 항생물질 및 시약

본 실험에는 Seo 등<sup>5)</sup>의 연구를 통해 선정된 tetracycline 계열 (TCs) 항생물질 chlortetracycline (CTC), oxytetracycline(OTC), tetracycline(TC)와 sulfonamide 계열 (SAs) 항생물질 sulfamethazine (SMZ), sulfamethoxazole (SMX), sulfathiazole (STZ)을 사용하였다. 항생물질은 Dr. Ehrenstorfer GmbH (Germany)의 표준물질을 사용하였고 각각의 특성과 구조식은 Table 1 및 Fig. 1에 나타내었다. 항생물질 표준용액은 methanol을 이용하여 100 mg/L로 제조하여 4°C에서 냉장보관하고 1개월마다 새로 제조하여 분석할 때마다 희석하여 사용하였다.<sup>16)</sup> 항생물질의 추출과 기기분석에서 사용된 시약은 Sigma-Aldrich회사 제품 및 HPLC-grade 용액을 사용하였다.

### 2.2. 컬럼실험

컬럼은 직경 5 cm, 길이 30 cm의 원통형 유리 재질을 사용하였다(Fig. 2). 컬럼에 충전한 토양은 2008년 8월 중 강원도 홍천군 소재에서 채취한 무항생물질 밭토양으로 토성은 사양토로 조사되었다(Table 2). 홍천군은 89% 이상이 사양토로 이루어져 있어(한국토양정보시스템) 대표성을 고려하여 채취한 밭토양을 실험에 그대로 사용하였다. 토양은 무처리구를 포함하여 4개의 컬럼에 25 cm 높이까지 594~633g을 충전하였다. 컬럼 아래와 윗부분에 유리 솜을 사용하여 충전 토양의 유실을 방지하였다(Fig. 2). 컬럼에서의 Hydraulic Retention Time(HRT)을 계산하기 위해 수산화나트륨을 이용하여 전기전도도를 계산하였으며 그 결과 컬럼의 공극율은

Table 2. Characteristics of packed soil

pH (1:5)	EC ( $\mu$ S/cm)	Organic matter (g/kg)	CEC (cmol(+)/kg)	Sand (%)	Silt (%)	Clay (%)	Soil texture
6.8	108.6	28.9	10.5	67.5	19.5	13.0	Sandy Loam

약 0.6, HRT는 54-56시간인 것으로 조사되었다. 항생물질은 Dr. Ehrenstorfer 사의 AR급 시약으로 TCs의 TC, OTC, CTC과 SAs의 SMT, SMX, STZ를 사용하여 6종 포함 1 mg/L 혼합용액을 제조하여 컬럼 마다 각각 5 ml 씩 컬럼 가장 윗부분의 솜에 분사하였다(Fig. 2). 인공 강우 재연을 위해 정량펌프를 사용하여 0.03 mL/min의 유속으로 증류수를 컬럼 상부의 솜으로 흘려주었다. 컬럼 하부로 유출되는 액상 시료는 갈색병에 3일 간격으로 5회 채수하여 항생물질 분석 및 pH 분석에 사용하였다. 실험기간 동안 항생물질의 광분해를 방지하기 위해 알루미늄 호일로 컬럼을 덮어 빛을 차단하였고, 총 15일간 실험을 진행한 후 토양은 5 cm 깊이 별로 채취하여 항생물질 분석 및 pH 분석에 사용하였다.

### 2.3. 항생물질 추출 및 분석

본 연구에서 수행한 항생물질 추출 및 분석은 Kim 등<sup>16)</sup>의 방법에 준하여 수행되었다. 수질 시료는 1.2 μm(pore size) GF/C filter(Whatman®)로 여과한 120 mL의 시료에(40% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 사용하여 pH 2.5조절) 5% (w/v) Na<sub>2</sub>EDTA 500 μL를 가하고 150 rpm에서 15분간 교반 후 고형상추출(SPE, solid phase extraction)을 하였다.<sup>15)</sup> 토양은 75 μm로 체거름된 토양 1 g에 Mellvaine 완충용액(pH 4.0) 20 mL를 가하고 5% (w/v) Na<sub>2</sub>EDTA 200 μL를 가한 후 400 rpm에서 15분간 교반하였다. 이후 5000 rpm에서 15분간 원심분리를 실시하고 0.2 μm(pore size) membrane filter(Sartorius stedim biotech, Germany)를 이용하여 감압여과 하였다. 상기 언급한 방법과 마찬가지로 추출을 1회 더 실시하였으며 앞서 추출된 시료와 혼합한 뒤 고형상 추출을 실시하였다.<sup>15)</sup> 고형상 추출은 임 등<sup>15)</sup>에 의해 제시된 바와 동일하게 HLB(hydrophilic-lipophilic balance) 고형상 추출 카트리지(OASIS®)를 사용하여 methanol로 추출하였다. 이후 항

생물질은 질소농축기(MG-2200, EYELA®, JAPAN)로 50 °C에서 농축하였으며 mobile phase A(99.9% D.I. water + 0.1% formic acid)를 가하여 HPLC/MS로 분석하였다. 분석에 사용된 컬럼은 pore size가 2.5 μm이며 내경이 2.1 mm × 50 mm인 XTerra® MS C<sub>18</sub> 역상컬럼(Waters, USA)을 사용하였으며, TCs와 SAs 항생물질은 SIM(selected ion monitoring) 정량분석 모드로 분석하였다. 개별 항생물질의 precursor ion과 fragment ion은 CTC가 479 m/z, 462 m/z, OTC가 461 m/z, 443 m/z, TC가 445 m/z, 427 m/z, SMT가 279 m/z, 204 m/z, SMX가 254 m/z, 188 m/z, STZ가 256 m/z 156 m/z 이며<sup>16)</sup>, 기타 HPLC/MS 조건은 Table 3에 나타내었다. 본 연구결과의 정도 보증(quality assurance)을 위한 회수율과 정량한계는 본 연구진의 선행 연구논문<sup>16)</sup>에 근거하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 토양 중 항생물질 이동

컬럼실험을 종료한 후 컬럼에 충전된 토양을 5 cm 깊이 별로 채취하여 항생물질을 분석한 결과는 Fig. 3~4와 같다. SAs 항생물질의 질량 회수율(% M/M<sub>0</sub>)은 SMX는 토양 깊이 별로 뚜렷한 차이는 없었으나 STZ는 10~25 cm 깊이에서 높았으며 SMT의 경우에는 20~25 cm의 심토층에서 높은 질량 회수율을 나타내었다(Fig. 3). 일반적으로 SAs 항생물질은 TCs에 비해 흡착계수(K<sub>d</sub>)값이 상대적으로 낮은 것으로 알려져 있어 상당량이 표층 토양에 흡착되지 않고 심토까지 이동할 수 있는 것으로 판단되었다.<sup>17)</sup>

TCs 항생물질의 질량 회수율은 TC, CTC, OTC 3종 모두 표토(0~5 cm)에서 가장 높은 값을 나타내었다(Fig. 4). 특히 TC와

Table 3. LC-MS setup<sup>16)</sup>

Equipment	Agilent 1100 High Performance Liquid Chromatograph-Mass Spectrometer	
LC condition	Column temperature	25 °C
	Flow rate	0.32 mL/min
	Mobile phase	A - 99.9% D.I. water + 0.1% formic acid B - 99.9% ACN + 0.1% formic acid
	Gradient	0 min - A:96% + B:4% 29 min - A:70% + B:30% 30 min - A:96% + B:4%
	Mode	API-ESI
MS condition	Drying gas and Nebulizer gas	Nitrogen gas
	Drying gas flow	10.0 L/min
	Drying gas temperature	350 °C
	Nebulizer pressure	25 psig
	Capillary voltage	3500V

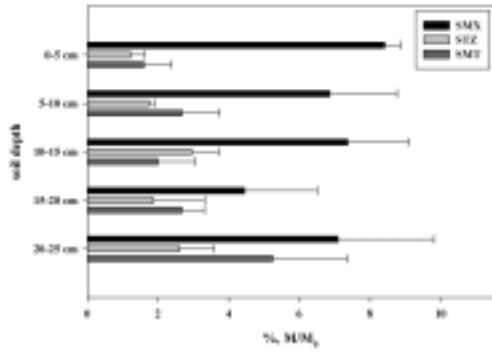


Fig. 3. Percentage of sulfonamides mass recovery in soil column(% , M/M<sub>0</sub>).

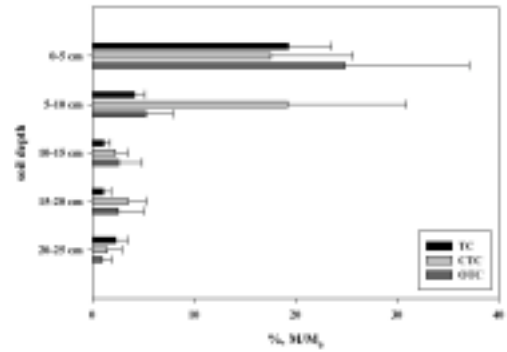


Fig. 4. Percentage of tetracyclines mass recovery in soil column(% , M/M<sub>0</sub>).

OTC의 경우에는 0~5 cm 표층에서의 질량 회수율이 각각 최대 19.3% 및 24.9%로 높았으며 CTC는 0~5 cm와 5~10 cm의 표토층에서 각각 최대 17.6% 및 19.2%로 높았다. 이와 유사하게 Rabølle 등<sup>18)</sup>은 TCs 항생물질 중 OTC는 토양에 매우 강하게 흡착하는 특성이 있어 표토에서 대부분 흡착되어 심토까지 이동하지 않음을 보고한 바 있어 본 컬럼실험 결과와 일치하는 경향을 나타내었다. 저자는 이러한 특성을 TCs 항생물질이 토양에 존재하는 칼슘 등의 2가 양이온과 복합체를 형성함으로써 토양에 강하게 흡착되기 때문으로 보고하였다.<sup>18)</sup> 이외에도 Diaz-Cruz 등<sup>19)</sup>은 TCs 항생물질의 케톤기(ketone group)가 토양 중 2가 및 3가 이온과 결합하려는 경향이 강함을 보고하였으며, TCs 항생물질의 흡착의 주요 매커니즘으로 여러 양이온간의 복합체 형성 (complexation by divalent cations), 이온교환 및 부식산 (humic acid)의 acidic groups에서 생기는 수소결합을 보고하였다.<sup>19-21)</sup> 본 컬럼실험에 사용된 농경지 토양의 경우 표토는 작물의 근권에 해당되므로 TCs 항생물질과 같이 표토에 대부분이 잔존하는 경우에는 장기적으로 작물의 생육에 영향을 줄 수 있다.<sup>22,23)</sup> 또한 항생물질이 작물로 전이될 수 있으며 이를 섭취하는 동물에 의한 생물농축 가능성이 있을 것으로 판단된다.<sup>24)</sup>

토양 깊이별 pH는 6.4~6.9 범위로 깊이에 따른 차이는 없었으며 항생물질 처리구(column 1, 2, 3)와 무처리구(column 4) 간에도 큰 차이는 없었다(Fig. 5). 일반적으로 항생물질의 토양에 대한 흡착은 pH에 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있는데 본 실험에서는 항생물질의 토양에 대한 흡착이 완료된 시점이므로 토양이 안정화 되었고 따라서 pH에는 큰 변화가 없었던 것으로 판단되었다.<sup>25)</sup> Boxall 등<sup>26)</sup>은 항생물질이 포함된 슬러리를 이용한 컬럼에서의 흡착 및 이동성 연구를 통해 pH 값이 낮아질수록 흡착계수(K<sub>d</sub>)값은 높아진다고 보고하였다.<sup>26)</sup> 따라서 본 실험결과 토양의 pH 값이 무처리구와 비교하여 소폭 감소된 것은 항생물질의 흡착에 의한 영향이라 판단된다.

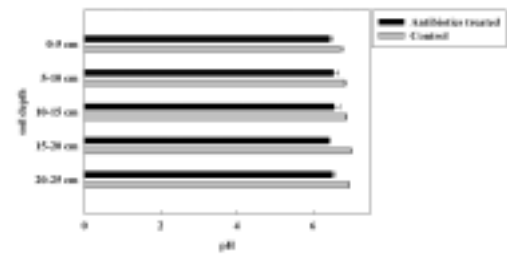


Fig. 5. The pH of soil used in column experiment.

### 3.2. 침출수의 항생물질 분포특성

침출수의 SAs 항생물질의 질량 회수율은 Fig. 6와 같다. SMX, STZ, SMT 3종 모두 초기(3일차)에 14.5~15.4%의 높은 질량 회수율을 나타내었고, 시간이 경과함에 따라 점차 감소하여 질량 회수율은 0%에 가까워지는 경향을 나타내었다. 이는 상대적으로 이동성이 높은 SAs 항생물질이 초기에 침출수로 대부분 배출되었고 시간이 지남에 따라 안정화되었기 때문인 것으로 판단된다. Kim 등<sup>17)</sup>의 컬럼 연구에 의하면 침출수에서 항생물질 검출농도가 초기에 가장 높았으며 시간이 흐름에 따라 검출농도가 감소하는 경향을 보여 본 실험결과와 잘 부합되었다.<sup>17)</sup> 침출수의 회수율은 토양 회수율(Fig. 3)과 비교해 볼 때 침출 초기의 질량 회수율이 상당히 높아 SAs 항생물질이 토양보다는 침출수에서 더 많이 회수되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 SAs 항생물질의 낮은 K<sub>d</sub> 값(1.2~3.1)에 기인한 것으로 판단되며 장기적으로 SAs 항생물질이 침출수로 유출되어 지하수 및 수계를 오염시킬 가능성이 큰 것을 의미한다.<sup>1,27)</sup>

침출수의 TCs 항생물질의 질량 회수율은 침출 초기(3일차)에 10.9~15.4%로 높은 질량 회수율을 나타냈고, 시간이 경과함에 따라 질량 회수율이 0%에 가까워져 SAs와 경향이 같았다(Fig. 7). 이 또한 시간이 지남에 따른 토양 흡착 안정화에 기인한 결과라 판단되며 토양 회수율과 비교해 침출수에서의 질량 회수율은 낮은 것을 확인할 수 있었다(Fig. 4, 7). TCs 항생물질은 K<sub>d</sub>값이 417~1026 범위(OTC)로 SAs와 비교하여 매우 높으며 이는 이

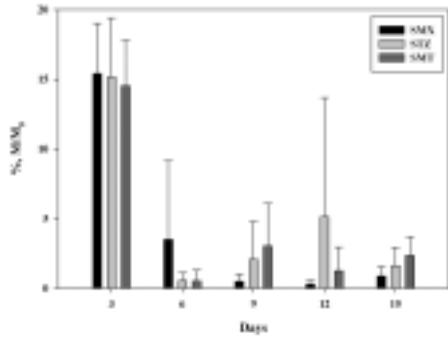


Fig. 6. Percentage of sulfonamides mass recovery in dissolved phase of leachate(% M/M<sub>0</sub>).

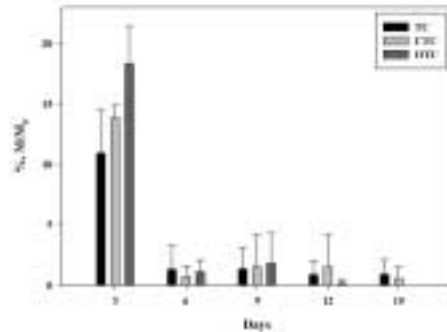


Fig. 7. Percentage of tetracyclines mass recovery in dissolved phase of leachate(% M/M<sub>0</sub>).

동성이 낮고 토양에 흡착이 잘 되는 것을 의미한다(Table 1). 이러한 특성으로 인해 TCs 는 SAs 항생물질과는 다르게 토양 중에 흡착되어 작물에 영향을 줄 수 있을 것으로 판단되며 강우에 의한 수계 유입 시 저질토(sediment)로 흡착되어 수생태 환경에 영향을 줄 수 있는 가능성도 있다고 판단된다. 임 등<sup>15)</sup>은 2008년도 국내 우분 퇴비 공장 주변 환경 중 항생물질 모니터링을 통해 동일 지점에서 채수된 수질시료보다 저질토가 TCs 항생물질의 농도가 높음을 보고하였다.<sup>15)</sup> 항생물질이 포함된 퇴비의 토양 처리시 SAs는 강우에 의해 초기에 다량 침출되어 지하수를 오염시킬 수 있으며, 주변 하천으로 유입될 시 수계 환경에 영향을 줄 수 있고 TCs 의 경우 토양입자에 흡착된 상태로 강우시 수계에 토사형태로 유입되어 저질토에 흡착되어 수생식물 등에 영향을 줄 수 있을 것으로 판단된다.<sup>12,28)</sup>

3일 간격으로 5회에 걸쳐 침출수를 수집한 결과 pH는 항생물질 무처리 컬럼(column 4)을 제외한 모든 컬럼(column 1, 2, 3)에서 침출수의 pH가 7.85~7.88 범위로 상대적으로 높게 나타났다(Fig. 8). 그러나 시간이 경과함에 따라 침출수의 pH 값은 감소하여 실험 경과 9일차부터는 pH 7.4~7.5 범위로 안정화 됨을 확인할 수 있었다(Fig. 8). Kay 등<sup>29)</sup>은 컬럼 연구를 통해 pH 값이 증가할수록 산성이나 염기성 화합물의 이동성이 증가하게 된다고 보고한바 있으며 이는 본 연구에서 침출수 pH 증감에 따른 항생물질 질량회수율 증감 경향과 잘 부합되었다(Fig 6-8).<sup>29)</sup>

### 3.3 항생물질 이동성

컬럼 처리구에 따른 침출수 및 토양에서의 모든 종류 항생물질 질량 회수율은 Table 5와 같다. 항생물질 중 TCs 3종(TC, CTC, OTC)은 모두 토양에서의 질량 회수율이 침출수 보다 높았

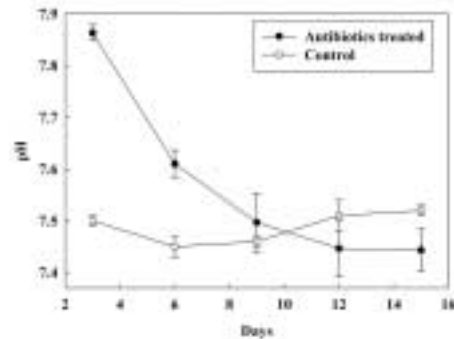


Fig. 8. Variation of leachate pH during experiment period.

다. Christian 등<sup>30)</sup>은 TCs 항생물질이 토양 중에서 광물 입자와 강하게 흡착하는 성향을 지니 지표수 중에서 상대적으로 소량 검출된다고 보고하였다.<sup>30)</sup> SAs 중 STZ와 SMT는 TCs와 반대로 침출수에서의 질량 회수율이 토양보다 높게 나타났다. Karci 등<sup>27)</sup>은 SAs 항생물질이 환경 중 유거수(runoff)를 통해 지표수로 쉽게 이동하며 토양 내 용탈을 통해 지하수로의 유입가능성이 높다고 보고하였다.<sup>27)</sup> 일반적으로 TCs 항생물질은 높은 K<sub>d</sub>값을 가지고 있어 높은 흡착능을 지녔고, SAs 항생물질은 낮은 K<sub>d</sub>값을 가지고 있어 흡착능이 TCs 항생물질과 비교하여 낮다고 보고되었다.<sup>17)</sup> 따라서 SAs 항생물질의 이동성이 높아 토양과 비교하여 침출수에서의 질량회수율이 높게 나타난 것으로 판단된다. 하지만 SMX의 경우 다른 SAs 항생물질과는 다른 경향으로 질량 회수율이 침출수보다 토양에서 높았다. 이는 SMX가 SAs 항생물질 중 용해도가 낮으며 미생물에 의한 분해를 적게 받았기 때문에 나타난 결과로 판단된다. 토양과 침출수를 합한 전체 회수율에선 CTC, OTC, SMX가 55~64%로 높았고 TC, STZ, SMT의 경우 37~39%로 낮았다. 본 연구는 인공강우로 증류수를 사

Table 5. Summary of mass recovery in various matrix(%)

column	matrix	TC	CTC	OTC	SMX	STZ	SMT
column	water	10.5±5.0	18.2±3.1	27.4±8.8	20.7±8.7	26.2±3.3	23.2±2.5
1, 2, 3	soil	28.0±6.8	44.1±5.2	36.3±6.2	34.2±6.8	10.4±3.4	14.2±3.5
average	sum	38.5±8.2	62.3±14.2	63.7±13.1	55.0±3.1	36.6±5.0	37.4±8.5

용하였으나 Kim은 실제 강우와 화학적 조성을 비슷하게 하기 위해 0.1 M CaCl<sub>2</sub>를 인공강우로 사용하였으며 결과적으로 TCs 항생물질의 전체 회수율이 본 연구보다 낮게 보고되었으며 이는 Ca<sup>2+</sup>이온과 TCs의 흡착에 의한 것으로 판단된다.<sup>17)</sup> 항생물질의 회수율이 낮아지는 것은 실험기간 중 항생물질 분해에 의한 것이라 판단된다. 많은 종류의 항생물질(SAs 및 TCs 포함)은 광분해성이 크다는 보고가 있었으나 본 연구에서는 빛을 차단한 조건에서 실험을 진행하여 광분해의 영향이 없었을 것으로 판단된다.<sup>31)</sup> 보통 항생물질은 퇴비나 토양 환경 중에서 잘 분해되는 것으로 보고되고 있다.<sup>24)</sup> 이는 퇴비나 토양 내에서의 미생물 분해에 의한 것으로 미생물 개체수가 많은 퇴비나 슬러지를 토양에 첨가하면 항생물질의 분해가 가속화 된다고 보고되었다.<sup>32)</sup> 따라서 본 연구 기간 중 킬렘 충전 토양 중 미생물에 의한 분해가 항생물질 회수율에 영향을 주었을 것이라 판단된다.

#### 4. 결론

항생물질은 가축질병 예방 및 치료, 성장촉진 등을 목적으로 사용되고 있으나 과도한 양이 투입될 경우 환경 중으로 유입될 수 있고 자체 독성 및 내성 병원균을 생성하여 심각한 문제를 초래할 수 있다. 환경 중 항생물질 잔류에 관한 연구가 전 세계적으로 큰 관심사가 되었으며 항생물질의 환경 중 이동성에 관한 고찰이 필요한 시점이다. 따라서 본 연구에서는 킬렘실험을 통해 우리나라 사용량이 많은 TCs와 SAs 항생물질 이동성을 평가하였다. 연구결과 TCs는 토양에 존재하는 칼슘 등의 2가 양이온과 복합체를 형성하는 등 높은 흡착계수(K<sub>d</sub>) 값을 지니 심토까지 이동하지 않고 표토에 대부분 흡착되는 결과를 나타냈다. 그러나 SAs의 경우 심토층으로 갈수록 질량회수율이 높아졌는데 이는 TCs 과 비교하여 낮은 흡착계수 값을 가져 토양 중 이동성이 높은 것이기 때문으로 판단된다. 토양과 침출수에서의 항생물질 질량회수율을 비교한 결과 TCs 3종(TC, CTC, OTC)은 모든 토양(28.0~44.1%)에서의 질량 회수율이 침출수(10.5~27.4%) 보다 높게 나타났다. 이는 TCs 항생물질이 높은 흡착계수(K<sub>d</sub>) 값을 가지고 있어 토양에 흡착이 잘되고 토양 중 양이온과 강하게 흡착하는 성향을 지니 지표수 중에서 상대적으로 소량 검출되는 것으로 판단된다. SAs 중 SMZ와 STZ는 TCs와 반대로 침출수(23.2~26.2%)에서의 질량 회수율이 토양(10.4~14.2%)보다 높게 나타났다. SAs 항생물질은 낮은 흡착계수 값을 가지고 있고 이동성이 크기 때문에 환경 중 유거수(runoff)를 통해 지표수로 쉽게 이동할 수 있음을 알 수 있었다.

**KSEE**

#### 참고문헌

1. Tolls, J., "Sorptions of veterinary pharmaceuticals in soils: A review," *Environ. Sci. Technol.*, **35**(17), 3397~3406(2001).
2. 손희중, 정종문, 황영도, 노재순, 유평중, "활성탄 재질 및 사용 연수에 따른 Tetracycline계 항생물질 흡착특성," *대한환경공학회지*, **30**(9), 925~932(2008).
3. 식품의약품안전청, 축산 항생제내성 및 항생제 사용실태 조사, 국립수의과학검역원 연구결과보고서(2007).
4. Jorgensen, S. E., and Halling-Sorensen, B., "Drugs in the environment," *Chemosphere*, **40**(7), 691~699(2000).
5. Seo, Y. H., Choi, J. K., Kim, S. K., Min, H. K., and Jung, Y. S., "Prioritizing environmental risks of veterinary antibiotics based on the use and the potential to reach environment," *Korean Journal of Soil Science Fertilizer*, **40**(1), 43~50(2007).
6. Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Thurman, E. M., Zaugg, S. D., Barber, L. B., and Buxton, H. T., "Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance," *Environ. Sci. Technol.*, **36**(6), 1202~1211(2002).
7. 이현용, 임정은, 권오경, 김성철, 양재의, 옥용식, "토양 및 수질 중 항생물질 처리기술에 대한 최근 연구동향," *농생명과학연구*, **20**, 45~54(2009).
8. Haggard, B. E., Galloway, J. M., Green, W. R., and Meyer, M. T., "Pharmaceuticals and other organic chemicals in selected north-central and northwestern Arkansas streams," *J. Environ. Qual.*, **35**(4), 1078~1087(2006).
9. Lin, A. Y. C., Yu, T. H., and Lin, C. F., "Pharmaceutical contamination in residential, industrial, and agricultural waste streams: Risk to aqueous environments in Taiwan," *Chemosphere*, **74**(1), 131~141(2008).
10. Choi, K., Kim, Y., Park, J., Park, C. K., Kim, M., Kim, H. S., and Kim, P., "Seasonal variations of several pharmaceutical residues in surface water and sewage treatment plants of Han River, Korea," *Sci. Total Environ.*, **405**(1~3), 120~128(2008).
11. Kim, S. D., Cho, J., Kim, I. S., Vanderford, B. J., and Snyder, S. A., "Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters," *Water Res.*, **41**(5), 1013~1021(2007).
12. 옥용식, 작물재배환경에서 중금속 및 항생물질의 안정성 평가, 농업과학기술개발공동연구사업 연차보고서, 농촌진흥청(2008).
13. 김성철, "환경에 잔류하는 항생제의 모니터링 및 이동, 그리고

- 거동에 대한 연구,” 2008 한국환경농학회 학술논문 발표대회 초록집, 한국환경농학회, 무주, pp. 91~92(2008).
14. 김성철, 이현용, 임정은, 김종진, 김동국, 용석호, 권오경, 양재의, 옥용식, “돈분 퇴비의 부숙화 정도에 따른 잔류항생제의 저감효율 평가,” 2008 대한환경공학회 추계학술연구발표회 논문요약집, 대한환경공학회, 서울, pp. 169(2008).
  15. 임정은, 김성철, 이현용, 권오경, 양재의, 옥용식, “국내 우분 퇴비화 시설 인근 농경지 및 수계 중 Tetracycline 및 Sulfonamide 계열 항생물질의 분포특성,” 대한환경공학회지, **31**(10), 845~854.
  16. Kim, S. C., and Carlson, K., “Quantification of human and veterinary antibiotics in water and sediment using SPE/LC/MS/MS,” *Anal. Bio. Chem.*, **387**(4), 1301~1315(2007).
  17. Kim, S. C., “Occurrence, fate, and transport of human and veterinary antibiotics in the watershed,” Ph.D thesis, Colorado State University, Fort Collins, Colorado, USA(2006).
  18. Rabølle, M., and Spliid, N. H., “Sorption and mobility of metronidazole, olaquinox, oxytetracycline and tylosin in soil,” *Chemosphere*, **40**(7), 715~722(2000).
  19. Diaz-Cruz, M. S., and Barcelo, D., “Determination of antimicrobial residues and metabolites in the aquatic environment by liquid chromatography tandem mass spectrometry,” *Anal. Bio. Chem.*, **386**(4), 973~985(2006).
  20. Sithole, B. B., and Guy, R. D., “Models for oxytetracycline in aquatic environments. I. Interaction with bentonite clay systems,” *Water, Air, and Soil Pollut.*, **32**(3~4), 303~314(1987).
  21. Sithole, B. B., and Guy, R. D., “Models for oxytetracycline in aquatic environments. II. Interactions with humic substances,” *Water, Air, and Soil Pollution*, **32**(3~4), 315~321(1987).
  22. Maia, P. P., da Silva, E. C., Rath, S., and Reyes, F. G. R., “Residue content of oxytetracycline applied on tomatoes grown in open field and greenhouse,” *Food Control*, **20**(1), 11~16(2009).
  23. Migliore, L., Cozzolino, S., and Fiori, M., “Phytotoxicity to and uptake of enrofloxacin in crop plants,” *Chemosphere*, **52**(7), 1233~1244(2003).
  24. Thiele-Bruhn, S., “Pharmaceutical antibiotic compounds in soils - a review,” *J. Plant Nutrition and Soil Science*, **166**(2), 145~167(2003).
  25. Holten Lützhøft, H. C., Vaes, W. H., Freidig, A. P., Halling-Sørensen, B., and Hermens, J. L., “1-Octanol/water distribution coefficient of oxolinic acid influence of pH and its relation to the interaction with dissolved organic carbon,” *Chemosphere*, **40**(7), 711~714(2000).
  26. Boxall, A. B. A., Blackwell, P., Cavallo, R., Kay, P., and Tolls, J., “The sorption and transport of a sulphonamide antibiotic in soil systems,” *Toxicol. Lett.*, **131**(1~2), 19~28(2002).
  27. Karci, A., and Balcioglu, I. A., “Investigation of the tetracycline, sulfonamide, and fluoroquinolone antimicrobial compounds in animal manure and agricultural soils in Turkey,” *Sci. Total Environ.*, **407**(16), 4652~4664(2009).
  28. Kim, Y., Jung, J., Kim, M., Park, J., Boxall, A. B. A., and Choi, K., “Prioritizing veterinary pharmaceuticals for aquatic environment in Korea,” *Environ. Toxicol. Pharm.*, **26**(2), 167~176(2008).
  29. Kay, P., Blackwell, P. A., and Boxall, A. B. A., “Column studies to investigate the fate of veterinary antibiotics in clay soils following slurry application to agricultural land,” *Chemosphere*, **60**(4), 497~507(2005).
  30. Christian, T., Schneider, R. J., Färber, H. A., Skutlarek, D., Meyer, M. T., and Goldbach, H. E., “Determination of antibiotic residues in manure, soil, and surface waters,” *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, **31**(1), 36~44(2003).
  31. Halling-Sørensen, B., Sengeløv, G., Ingerslev, F., and Jensen, L. B., “Reduced antimicrobial potencies of oxytetracycline, tylosin, sulfadiazin, streptomycin, ciprofloxacin, and olaquinox due to environmental processes,” *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **44**(1), 7~16(2003).
  32. Ingerslev, F., and Halling-Sørensen, B., “Biodegradability properties of sulfonamides in activated sludge,” *Environ. Toxicol. Chem.*, **19**(10), 2467~2473(2000).
  33. 한국환경정책평가연구원(KEI), 의약품의 환경위해성 평가체계 구축 방안, 연구보고서(2006).
  34. Loftsson, T., and Hreinsdottir, D. “Determination of aqueous solubility by heating and equilibration: a technical note,” *AAPS PharmSciTech*, **7**(1), E1-E4(2006).
  35. Kim, S. C., and Carlson, K., “Temporal and spatial trends in the occurrence of human and veterinary antibiotics in aqueous and river sediment matrices,” *Environ. Sci. Technol.*, **41**(1), 50~57(2007).