

생물활성탄 공정에서 Tetracycline, Oxytetracycline, Trimethoprim 및 Caffeine 제거특성

손희종[†] · 황영도 · 유평중

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소

(2008년 7월 30일 접수, 2009년 3월 16일 채택)

Removal Characteristics of Tetracycline, Oxytetracycline, Trimethoprim and Caffeine in Biological Activated Carbon Process

Hee-Jong Son[†] · Young-Do Hwang · Pyung-Jong Yoo

Water Quality Institute, Busan Water Authority

ABSTRACT : In this study, The effects of three different activated carbon materials (each coal, coconut and wood based activated carbons), empty bed contact time (EBCT) and water temperature on the removal of pharmaceutical 4 species (oxytetracycline, tetracycline, trimethoprim and caffeine) in BAC filters were investigated. Experiments were conducted at three water temperature (5, 15 and 25°C) and four EBCTs (5, 10, 15 and 20 min). The results indicated that coal based BAC retained more attached bacterial biomass on the surface of the activated carbon than the other BAC, increasing EBCT or increasing water temperature increased the pharmaceutical 4 species removal in BAC columns. In the coal-based BAC columns, removal efficiencies of oxytetracycline and tetracycline were 87~100% and removal efficiencies of trimethoprim and caffeine were 72~99% for EBCT 5~20 min at 25°C. The kinetic analysis suggested a first-order reaction model for pharmaceutical 4 species removal at various water temperatures (5~25°C). The pseudo-first-order reaction rate constants and half-lives were also calculated for pharmaceutical 4 species removal at 5~25°C. The reaction rate and half-lives of pharmaceutical 4 species ranging from 0.0360~0.3954 min⁻¹ and 1.75 to 19.25 min various water temperatures and EBCTs, could be used to assist water utilities in designing and operating BAC filters.

Key Words : Biological Activated Carbon, Pharmaceutical Compounds, Biodegradation, Water Temperature, Empty Bed Contact Time

요약 : 활성탄 재질별 유입수의 수온 및 EBCT 변화에 따른 의약품질 4종에 대한 생물분해율을 평가한 결과, 수온 및 EBCT가 증가할수록 의약품질 4종에 대한 생물분해율은 급격히 증가하였으며, 활성탄 재질별로는 석탄계 재질의 활성탄이 가장 우수한 생물분해능을 나타내었고, 다음으로 야자계와 목탄계 활성탄 순이었으며, 의약품질별로는 oxytetracycline이 가장 생물분해능이 큰 것으로 나타났으며, 다음으로 tetracycline, trimethoprim 및 caffeine 순으로 조사되었다. 의약품질 4종에 대해 석탄계 재질의 활성탄에서의 수온별(5~25°C) 생물분해 속도상수 및 반감기를 조사한 결과 oxytetracycline의 경우 생물분해 속도상수가 각각 0.0928 min⁻¹에서 0.3954 min⁻¹으로 증가하였고, 반감기는 7.47분에서 1.75분으로 감소하였다. 또한, caffeine의 경우는 생물분해 속도상수가 각각 0.0360 min⁻¹에서 0.2146 min⁻¹으로 증가하였고, 반감기는 19.25분에서 3.23분으로 감소하였다.

주제어 : 생물활성탄, 의약품질, 생물분해, 수온, 공탑체류시간

1. 서론

항생제를 비롯한 의약품들은 주로 인간의 질병치료 목적으로 복용되거나, 동물들의 질병 치료, 예방, 성장촉진, 면역력 증강 등의 다양한 목적으로 동물 먹이용 사료와 치료제로 광범위하게 사용되고 있다. 특히 항생제의 경우 전 세계적으로 사용량은 2003년도에 100,000~200,000톤 정도로 알려져 있으며,¹⁾ 국내의 경우 수산업 및 축산업에 이용된 항생제 사용량이 2003년 1,460톤으로 보고되고 있다.²⁾ 이러한 항생제의 과다 사용은 항생제 내성균의 발현 등

으로 인해 질병치료를 더욱 어렵게 하며, 더 나아가 내성균이 인체에 전달될 경우 사람의 질병치료도 어렵게 만들 수 있는 등 심각한 피해를 초래할 수 있다.³⁾

인체용 의약품은 주로 복용 후 배설되어 의약품 처리시스템이 구비되지 않은 하수처리장에서 1단계 처리 후 하천이나 강으로 직접 배출되며, 의약품의 제조 및 폐기과정에서도 많은 양이 환경으로 방출되고 있다.⁴⁾ 또한, 수의약품은 동물용 사료나 의약품으로 사용되어 축산폐수로 배출되거나, 수의약품 생산공정 및 저장과정에서 환경 중으로 누출된다.^{5,6)}

Choi 등의 연구⁷⁾에서는 낙동강 부근에 위치한 하수처리장(activated sludge 공정)과 축산폐수 처리장(A₂O 공정)의 2차 처리수와 낙동강 지류 및 본류에서도 여러 종류의 항

[†] Corresponding author

E-mail: menuturk@hanmail.net

Tel: 051-669-4625

Fax: 051-323-4719

생물질이 검출된다고 보고하고 있으며 특히, tetracycline계 항생물질들의 검출빈도와 검출농도가 높다고 보고하였다.

현재 여러 종류의 항생물질에 대해 여러 수처리 공정을 이용하여 제거특성을 평가한 연구가 국·내외적으로 활발히 진행되고 있다.^{8~13)} 특히, 최근에는 멤브레인 및 고도산화 공정을 이용한 항생물질 제거에 관한 연구가 활발히 진행 중이다.^{14,15)}

본 연구에서는 생물활성탄(biological activated carbon, BAC) 공정에서의 tetracycline, oxytetracycline, trimethoprim 및 caffeine에 대한 수온 및 공탑체류시간(empty bed contact time, EBCT) 변화에 따른 제거특성을 살펴보기 위하여 300 m³/일 처리용량의 pilot-plant에서 2년간 사용한 석탄계, 야자계 및 목탄계 재질의 생물활성탄을 사용하였으며, 실제 정수장의 생물활성탄 여과지의 운전조건과 동일한 조건으로 실험을 수행하기 위해 정수장의 생물활성탄 여과지로 유입되는 유입수와 거의 유사한 성상을 지닌 시료수를 유입수로 사용하였다. 따라서 정수장에서 tetracycline, oxytetracycline, trimethoprim 및 caffeine의 제거를 위하여 생물활성탄 공정을 운전하는데 기초자료를 제공할 것으로 기대가 되며, 의약품물질 제어를 위한 BAC 공정의 설계 및 운전 자료로 사용하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험 재료

2.1.1. 항생물질

본 실험에 사용된 의약품물질은 tetracycline (TC), oxytetracycline (OTC), trimethoprim (TMP) 및 caffeine (CAF)이며,

Sigma-aldrich사(U.S.A.)에서 제조한 순도 99% 이상의 특급 물질을 사용하였다. 실험에 사용된 의약품물질 4종에 대한 물성치를 Table 1에 나타내었다.

2.1.2. 유입수 성상

활성탄 컬럼으로 유입되는 유입수는 300 m³/일 규모의 고도정수처리용 pilot-plant의 후오존 처리수에 sigma-aldrich사의 순도 99% 이상인 tetracycline, oxytetracycline, trimethoprim 및 caffeine을 투입하여 유입되는 각각의 의약품물질의 농도가 50 µg/L가 되도록 하였다. 후오존 처리수를 유입수로 사용한 이유는 실제 정수장에서의 BAC 여과지의 운전조건과 동일하게 만들기 위해서이며, 실험에 사용된 유입수의 특성을 Table 2에 나타내었다. 유입수의 수온은 수온조절 장치(Buchi, Recirculating chiller B-740, Swiss)를 이용하여 5~25℃로 조절하여 실험하였다.

2.1.3. 생물활성탄

본 실험에 사용된 생물활성탄(BAC)들은 석탄계(coal) 재질(F400, Calgon), 야자계(coconut) 재질(1급, Samchully) 및 목탄계(wood) 재질(pica, Picabiol)로 낙동강 원수를 정수처리하는 1일 300톤 처리규모의 pilot-plant BAC 공정에서 2년간 사용하였던 것이며, 운전한 bed volume은 108,000 정도이다. 실험에 들어가기 전에 BAC 재질별 부착 세균의

Table 2. Characteristics of influent waters

	pH	Turbidity	DOC	Temp
	(-)	(NTU)	(mg/L)	(℃)
Influent water	7.5~7.7	0.04~0.05	1.25~1.31	5~25

Table 1. Characteristics of pharmaceutical 4 species

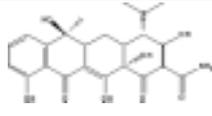
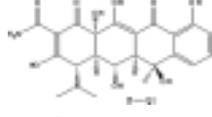
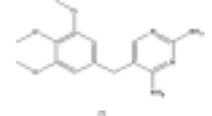
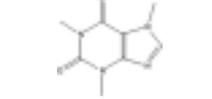
Compound	Abbreviation	CAS-No.	Structure	Formular	M.W.
Tetracycline	TC	60-54-8		C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₂ S	444.4
Oxytetracycline	OTC	2058-46-0		C ₂₂ H ₂₅ ClN ₂ O ₉	460.4
Trimethoprim	TMP	738-70-5		C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃	290.3
Caffeine	CAF	58-08-2		C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	194.2

Table 3. Biomass and activity of attached bacteria in the coal-, coconut- and wood-based BAC

BAC material	Coal-based		Coconut-based		Wood-based	
	Biomass (CFU/g)	Activity (mgC/m ³ · hr)	Biomass (CFU/g)	Activity (mgC/m ³ · hr)	Biomass (CFU/g)	Activity (mgC/m ³ · hr)
Biological data	2.3×10 ⁷	2.80	2.0×10 ⁷	2.31	2.0×10 ⁷	2.29

생체량(biomass)과 활성도(activity)를 측정된 것을 Table 3에 나타내었다. 측정결과를 보면 석탄계 재질의 BAC에서 생체량과 활성도가 2.3×10^7 CFU/g와 $2.80 \text{ mgC/m}^3 \cdot \text{hr}$ 로 가장 높은 것을 알 수 있으며, 다음으로 야자계와 목탄계 순으로 나타났다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 생물활성탄 공정 운전

생물활성탄 공정의 운전은 의약품질 4종의 희석액 조에서 각각의 농도가 $50 \mu\text{g/L}$ 인 의약품질 4종 희석액을 정량 펌프를 사용하여 36 mL/min 으로 분배조(distributor)로 이송한 후 직경 20 mm인 12개의 투명 아크릴 활성탄 여과조로 3 mL/min 씩 균등하게 분배되도록 하였다. 컬럼 내 활성탄을 각각 15, 30, 45, 60 mL 씩 충전하여 EBCT가 5, 10, 15, 20분이 되도록 조절하였고, 생물활성탄 컬럼은 하향류 방식으로 운전하였으며, Fig. 1에 개략적인 생물활성탄 컬럼의 모식도를 나타내었다. 생물활성탄 컬럼의 역세척은 주 1회 정도 실시하였고, 역세척 방법은 생물활성탄 컬럼 하루로 처리수를 공급하여 활성탄 층이 50% 정도 팽창되도록 하였으며, 공세는 실시하지 않았다.

유입수의 수온은 수온조절 장치(Buchi, Recirculating chiller B-740, Swiss)를 이용하여 BAC 컬럼 상부에 온도계를 설치하여 컬럼으로 유입되는 유입수의 수온을 측정하였으며, 수온은 5°C , 15°C 및 25°C 로 조절하여 실험하였으며, 수온을 조절 후 5일간 각각의 수온에 대한 순응기간을 가진 후 실험을 실시하였다. 순응실험과 병행하여 pilot-plant에서 채집한 2년간 사용한 활성탄들에 대해 tetracycline, oxytetracycline, trimethoprim 및 caffeine에 대한 흡착능 유무를 조사하기 위해 박테리아의 신진대사 방해물질인

NaN_3 (Sigma사, 순도 99% 이상)를 이용하여 3일간 BAC 컬럼에 공급하면서 부착세균을 불활성화¹⁶⁾시킨 후 tetracycline, oxytetracycline, trimethoprim 및 caffeine에 대한 흡착능을 조사한 결과 흡착능이 거의 없는 것으로 나타났다.

2.2.2. 의약품질 4종 고체상 추출 및 LC/MSD 분석

시료수는 1 L를 채수하여 입자성 물질의 제거를 위하여 $0.2 \mu\text{m}$ 멤브레인 필터(Millipore, U.S.A.)로 여과한 후 5% Na_2EDTA 를 4 mL 첨가하였다.¹⁷⁾ Na_2EDTA 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.¹⁷⁾

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/min 의 유량으로 loading하여 SPE 카트리지에 의약품질 4종을 흡착시켰으며, 0.1% formic acid/MeOH 혼합액 20 mL로 SPE 카트리지에 흡착된 의약품질 4종을 용출시켜 질소농축기(Turbo Vap LV, Zyma가, U.S.A.)를 이용하여 1 mL로 농축하여 LC/MSD로 분석하였다.

Liquid chromatography/Mass Selective Detector (LC/MSD)는 Agilent 1100 SL (Agilent 1100 SL, Agilent, U.S.A.)로서 diode array detector (DAD)가 장착되어 있으며, DAD의 UV 파장은 260 nm 를 사용하였다.¹⁷⁾ 항생물질 분리를 위하여 컬럼 충전물의 pore size $3 \mu\text{m}$, 내경 및 길이가 $2.1 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 인 Atlantis dC18 column (Waters, U.S.A.)을 사용하였다. 그 외의 LC/MSD 분석조건을 Table 4에 나타

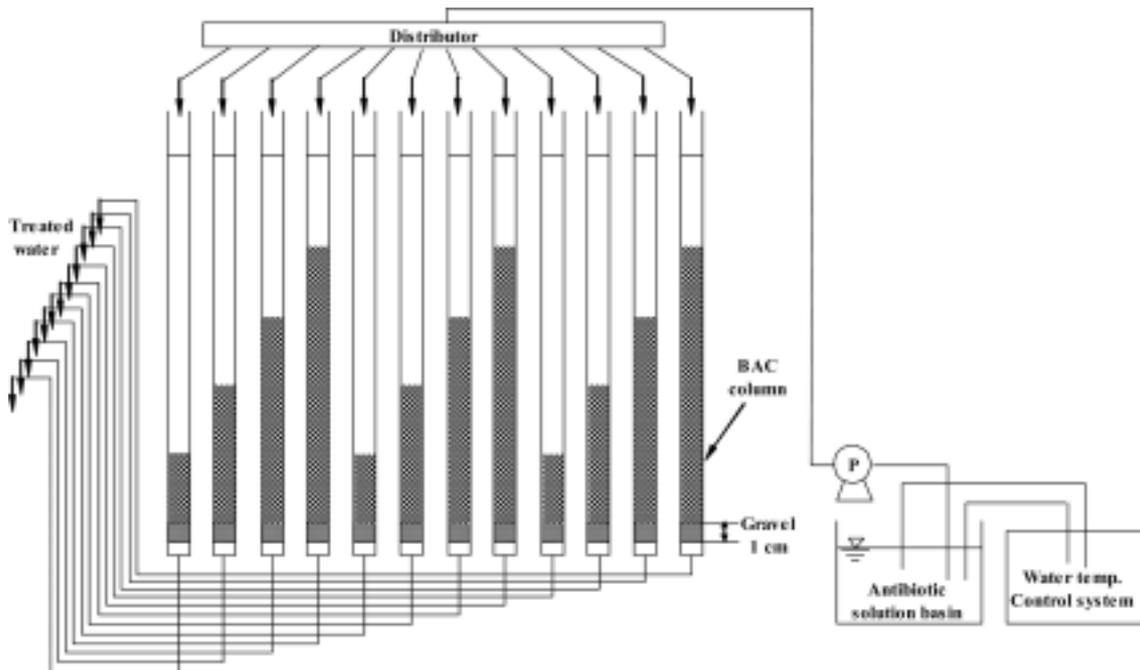


Fig. 1. Schematic diagram of BAC column.

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 10 min, A/B = 75/25 20 mins, A/B = 70/30 21 min, A/B = 96/4
Flow, mL/minute	0.4

내었다. 의약품질 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 OTC, TC, TMP, CAF 순으로 461, 445, 291, 195이다.⁷⁾

2.2.3. 생물활성탄 부착세균 생체량 및 활성도 측정

생물활성탄에 부착된 증속영양 세균의 생체량(biomass)은 생물활성탄 습중량 1 g을 건조시킨 후 37 kHz, 190 W로 3분 동안 초음파 처리(DHA1000, Branson, U.S.A.)하여 세균을 탈리시킨 후 R₂A agar (Difco) 평판배지에 시료 1 mL를 단계적으로 희석 도말한 후 25°C 배양기에서 2주간 배양하여 습중량 1 g당 colony 형성 세균수로 표시하였다.^{18,19)} 세균의 활성도(activity)는 ³H-thymidine이 DNA에 흡수되는 정도로 구하였다.²⁰⁾ 먼저 생물활성탄 습중량 1 g을 초음파 처리하여 세균을 탈리시킨 시료 2 mL에 200 nM [methyl-³H] thymidine 용액(specific activity: 40~50 Ci/mmol) 1 mL와 200 nM cold thymidine 용액 1 mL를 첨가한 후 교반 배양기에서 in situ 조건으로 4시간 배양하였다. ATP 용액(25 g/L) 100 µL와 1 N NaOH 2 mL를 첨가하여 100°C에서 1시간 동안 가열하여 DNA를 추출한 후 잠시 냉각시키고 3,000 rpm에서 10분간 원심분리하였다. 상등액 1 mL에 ice-cold 10% trichloroacetic acid 5 mL를 첨가하여 반응을 종료시키고 15분 정도 냉각시킨 후 0.2 µm 멤브레인 필터로 여과하였다. 이 여지를 vial에 넣고 건조시킨 후 ethyl acetate 1 mL와 10 mL의 scintillation cocktail

(Aquasol-2, Packard Co.)을 주입하여 liquid scintillation analyzer (HP, 2500 TR/AB, U.S.A.)로 방사선량을 측정하였다. 얻어진 DPM (disintergrate per minute) 값으로부터 Parsons 등²¹⁾에 의한 식을 이용하여 세균에 결합된 thymidine의 양을 계산하였다.²²⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 생물활성탄 재질별 의약품질 4종 생분해 특성

유입수의 수온이 25°C일 때 생물활성탄 재질별 tetracycline (TC), oxytetracycline (OTC), trimethoprim (TMP) 및 caffeine (CAF) 의약품질 4종에 대한 생분해 특성을 Fig. 2에 나타내었다. 생물활성탄 재질별 의약품질 4종에 대한 생분해 특성을 살펴보면 4종 모두 전체적인 경향이 EBCT가 증가할수록 생분해능이 커지는 것으로 나타나고 있으며, 생물활성탄 종류별로는 석탄계 재질의 활성탄에서의 제거율이 가장 높게 나타나고 있다.

석탄계 활성탄에서 EBCT 변화에 따른 의약품질 4종의 생분해율을 조사한 결과 EBCT가 5분~20분으로 증가할수록 생분해율의 변화는 oxytetracycline과 tetracycline의 경우 87~100%, trimethoprim과 caffeine의 경우는 72~99%로 나타나 4종이 큰 차이를 보이지는 않았으며, oxytetracycline과 tetracycline이 trimethoprim과 caffeine 보다 비교적 높은 생분해율을 나타내었다.

생물활성탄 재질별로 EBCT 변화에 따른 생분해율을 평가하기 위하여 의약품질 4종 중 trimethoprim에 대한 제거율을 살펴보았다. 석탄계 재질의 생물활성탄의 경우는 EBCT 5~20분에서 제거율이 72~99%로 나타나고 있으나 야자계나 목탄계의 경우는 65~96% 및 50~92%로 나타나 석탄계 재질의 생물활성탄 보다는 낮은 제거율을 보였다. 생물활성탄에서 유기성 오염물질에 대한 주요 제거 메커니즘은 부착세균에 의한 생물분해이며, 이것은 부착세균의 생체량(biomass)이나 활성도(activity)에 의해 좌우된다. 앞의 Table 3에서 나타내었던 부착세균에 대한 생체량이나 활성도는 석탄계 재질의 생물활성탄이 가장 높은 것으로 나타났다.

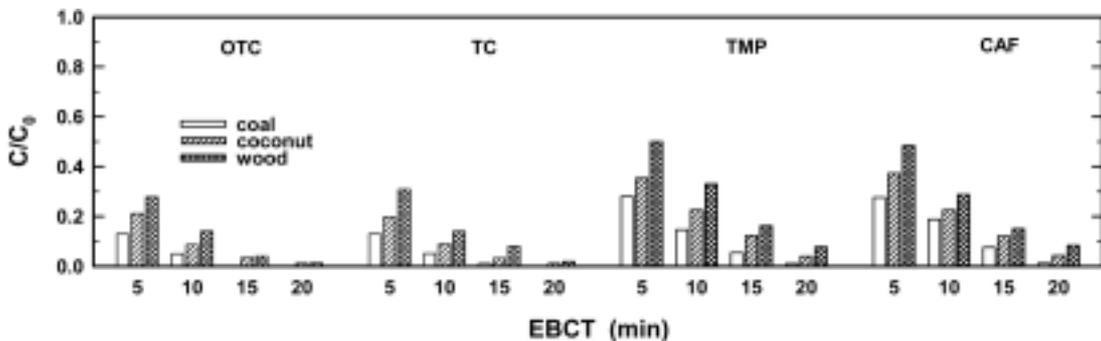


Fig. 2. Pharmaceutical 4 species removals according to various EBCTs and BAC materials at 25°C.

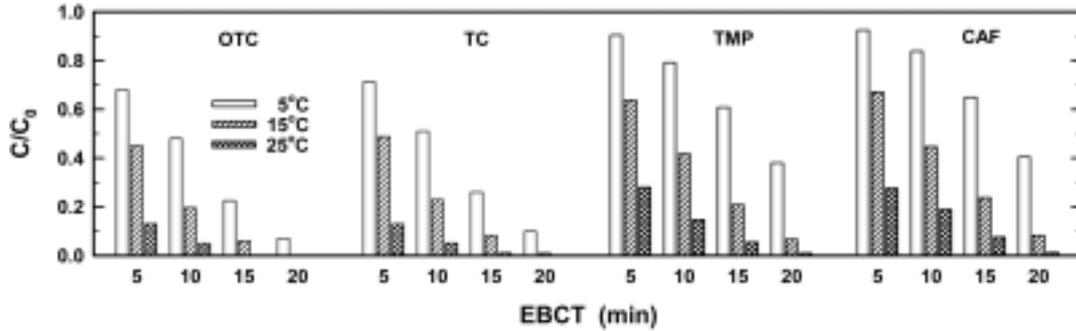


Fig. 3. Pharmaceutical 4 species removals according to various water temperatures and EBCTs in the coal-based BAC filter.

3.2. 수온변화에 따른 의약품질 4종 생분해 특성

석탄계 재질 생물활성탄 컬럼을 이용하여 유입수의 수온 및 EBCT 변화에 따른 의약품질 4종에 대한 생분해능 실험결과를 Fig. 3에 나타내었다. 실험에 사용된 의약품질 4종 모두 유입수의 수온 상승에 따라 각각의 EBCT에서의 생분해율이 급격히 증가하는 것으로 나타나고 있다. Oxytetracycline과 tetracycline의 경우 수온이 5°C일 때 EBCT 5~20분에서의 생분해율이 각각 32~93% 및 29~90%로 나타났으며, trimethoprim과 caffeine의 경우는 10~62% 및 7.5~60%로 나타났고, EBCT 20분에서 oxytetracycline과 tetracycline은 90% 이상의 제거율을 보인 반면 trimethoprim과 caffeine은 60% 정도의 제거율을 나타내어 수온이 저하되는 동절기에 20분 정도로 EBCT를 길게 운전하여도 높은 제거율을 기대하기가 어려운 것으로 조사되었다.

또한, 수온이 15°C일 때 oxytetracycline과 tetracycline은 EBCT 5~20분에서 생분해율이 55~100% 및 51~99%로 나타났으며, trimethoprim과 caffeine의 경우는 36~93% 및 33~92%로 나타났었다. 수온이 25°C일 경우에는 oxytetracycline과 tetracycline의 경우 87~100% 및 87~100%, trimethoprim과 caffeine의 경우는 72~99% 및 72~99%로 나타나 유입수의 수온이 본 실험에 사용된 의약품질 4종의 생분해에 매우 큰 영향을 미치는 것으로 나타나고 있다. 또한, 하절기 수온의 상승에 따른 BAC 운전시 oxytetracycline, tetracycline, trimethoprim 및 caffeine 물질이 유입될 경우, EBCT 20분 이상에서는 100%에 가까운 제거율을 기대할 수 있을 것으로 조사되었다.

3.3. 의약품질 4종의 생분해 동력학 평가

손 등의 연구²³⁾에 의하면 Fig. 4와 같이 속도 모델식에서 $\ln(C/C_0)$ vs. time이 직선식으로 나타날 경우 pseudo-first order rate로 표현 가능하다고 보고하였다. 따라서 Fig. 4에서 도출된 석탄계 재질의 BAC 컬럼의 각각의 EBCT에서 유입수 수온변화에 따른 의약품질 4종의 생분해율을 이용하여 각각의 조건에서의 생분해 속도상수(reaction rate constant, k)를 식 (1)로 구하였다.

$$C/C_0 = \exp(-k \cdot t) \tag{1}$$

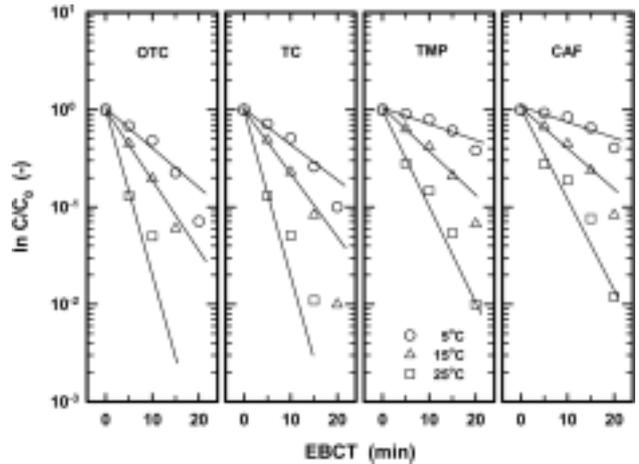


Fig. 4. Pseudo-first-order reaction plot of pharmaceutical 4 species for various water temperature at 5, 15, 25°C in the coal-based BAC filter.

여기서 절편값은 C(반응시간 후 농도)와 C_0 (초기농도)가 같을 때($C=C_0$)의 값이므로 1이며, k 는 생분해 속도상수, t 는 반응시간(EBCT)이다. 식 (1)을 이용하여 여러 실험 조건에서 도출된 결과를 회귀분석하여 생분해 속도상수 k 를 구하였다. 또한, 의약품질 4종의 50% 제거시점인 반감기(half-life, $t_{1/2}$)를 식 (2)로 구하였으며, Table 5에 BAC 컬럼의 운전 조건별 반응속도 상수(k)와 반감기($t_{1/2}$)를 나타내었다.

$$t_{1/2} = 0.693 / k \tag{2}$$

석탄계 재질의 BAC 컬럼 유입수의 수온변화에 따른 의약품질 4종에 대한 생분해 속도상수와 반감기를 나타낸 Table 5(a)~(c)를 보면 유입수의 수온이 5°C일 경우 의약품질 4종에 대한 생분해 속도상수는 0.0360~0.0928 min^{-1} , 반감기는 7.47~19.25분으로 나타났으며, 유입수의 수온이 15°C 및 25°C일 경우는 생분해 속도상수가 0.0938~0.1679 min^{-1} 및 0.2146~0.3954 min^{-1} 로 나타났으며, 반감기는 4.13~7.39분 및 1.75~3.23분으로 나타났고, 의약품질 4종중 oxytetracycline의 생분해 속도상수가 가장 크게 나타났고, 반면 caffeine의 경우가 가장 작게 나타났었다. 또한, 유입수의 수온이 5°C에서 15°C로 상승할 경우 의약품

Table 5. Pseudo-first-order reaction rate constants, half-lives for pharmaceutical 4 species degradation at various water temperature

(a) Influent water temperature : 5°C			
Pharmaceutical 4 species	Reaction rate constant, <i>k</i> (min ⁻¹)	Half-life, <i>t</i> _{1/2} (min)	Reaction order, <i>n</i> (-)
OTC	0.0928	7.47	1.02
TC	0.0854	8.11	1.03
TMP	0.0394	17.59	1.05
CAF	0.0360	19.25	1.06

(b) Influent water temperature : 15°C			
Pharmaceutical 4 species	Reaction rate constant, <i>k</i> (min ⁻¹)	Half-life, <i>t</i> _{1/2} (min)	Reaction order, <i>n</i> (-)
OTC	0.1679	4.13	1.01
TC	0.1526	4.54	1.01
TMP	0.1009	6.87	1.02
CAF	0.0938	7.39	1.02

(c) Influent water temperature : 25°C			
Pharmaceutical 4 species	Reaction rate constant, <i>k</i> (min ⁻¹)	Half-life, <i>t</i> _{1/2} (min)	Reaction order, <i>n</i> (-)
OTC	0.3954	1.75	1.00
TC	0.3941	1.76	1.00
TMP	0.2291	3.02	1.00
CAF	0.2146	3.23	0.99

물질 4종에 대한 생물분해 속도상수는 1.8~2.6배 정도 증가하였으며, 수온이 15°C에서 25°C로 상승할 경우는 2.3~2.6배 정도 증가하는 것으로 나타났고, 5°C와 25°C를 비교하여 보면 4.3~6.0배 정도 증가하였고, 반감기도 비슷한 비율로 감소하는 것으로 나타났다.

4. 결론

생물활성탄(BAC) 공정에서 활성탄 재질별로 EBCT 및 수온변화에 따른 oxytetracycline, tetracycline, trimethoprim 및 caffeine의 생물분해 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 생물활성탄 재질별 유입수의 수온 및 EBCT 변화에 따른 의약품질 4종에 대한 생물분해율을 평가한 결과, 수온 및 EBCT가 증가할수록 의약품질 4종에 대한 생물분해율은 급격히 증가하였으며, 활성탄 재질별로는 석탄계 재질의 활성탄이 가장 우수한 생물분해능을 나타내었고, 다음으로 야자계와 목탄계 활성탄 순이었으며, 의약품질별로는 oxytetracycline이 가장 생물분해능이 큰 것으로 나타났으며, 다음으로 tetracycline, trimethoprim 및 caffeine 순으로 조사되었다.

2) 의약품질 4종에 대해 석탄계 재질의 활성탄에서의 수온별(5~25°C) 생물분해 속도상수 및 반감기를 조사한 결과 oxytetracycline의 경우 생물분해 속도상수 및 반감기가

각각 0.0928 min⁻¹에서 0.3954 min⁻¹으로 증가하였고, 반감기는 7.47분에서 1.75분으로 감소하였다. 또한, caffeine의 경우는 생물분해 속도상수 및 반감기가 각각 0.0360 min⁻¹에서 0.2146 min⁻¹으로 증가하였고, 반감기는 19.25분에서 3.23분으로 감소하였다.

참고 문헌

1. Kümmerer, K., "Significance of antibiotics in the environment," *J. Antimicrobial Chemotherapy*, **52**, 5~7 (2003).
2. 정석찬, 축산용 항생제 관리시스템 구축, 국가 항생제 내성안전관리 사업연구보고서, 식약청(2003).
3. 강제현, 메디칼 에세이 : 항생제 남용과 건강, 한국논단, **173**, 150~151(2004).
4. Golet, E. M., Alder, A. C., and Giger, W., "Environmental exposure and risk assessment of fluoroquinolone antibacterial agents in wastewater and river water of the Glatt Valley Watershed, Switzerland," *Environ. Sci. Technol.*, **36**(17), 3645~3651(2002).
5. Petrovic, M., Dolores, M., Hernando, M. D., Silvia Diaz-Cruz, M., and Barcelo, D., "Liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: a review," *J. Chromatography A*, **1067**(1-2), 1~14(2005).
6. Van De Steene, J. C., Mortier, K. A., and Lambert, W. E., "Tackling matrix effects during development of a liquid chromatographic-electrospray ionisation tandem mass spectrometric analysis of nine basic pharmaceuticals in aqueous environmental samples," *J. Chromatography A*, **1123**(1), 71~81(2006).
7. Choi, K. J., Kim, S. G., Kim, C. W., and Kim, S. H., "Determination of antibiotic compounds in water by on-line," *Chemosphere*, **66**, 977~984(2007).
8. Rooklidge, S., Miner, R., Kassim, T., and Nelson, P., "Antimicrobial contaminant removal by multistage slow sand filtration," *J. AWWA*, **97**(12), 92~100(2005).
9. Choi, K. J., Kim, S. G., and Kim, S. H., "Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration," *J. Hazard. Mater.*, **151**(1), 38~43(2007).
10. 손희중, 정종문, 노재순, 유평중, "GAC 공정에서의 sulfonamide계 항생물질 흡착특성," *대한환경공학회지*, **30**(4), 401~408(2008).
11. Kim, S. D., Cho, J., Kim, I. S., Vanderford, B., and Snyder, S., "Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters," *Water Res.*, **41**, 1013~1021 (2007).
12. Androozzi, R., Canterino, M., Marotta, R., and Paxeus, N., "Antibiotic removal from wastewater: the ozonation

- of amoxicillin," *J. Hazard. Mater.*, **122**, 243~250(2005).
13. Huber, M. M., Korhonen, S., Ternes, T. A., and von Gunten, U., "Oxidation of pharmaceuticals during water treatment with chlorine dioxide," *Water Res.*, **39**, 3607~3617(2005).
 14. Snyder, S., Adham, S., Redding, A., Cannon, F., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E., and Yoon, Y., "Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals," *Desalination*, **202**, 156~181(2007).
 15. Choi, K. J., Kim, S. G., Son, H. J., Roh, J. S., Yoo, P. J., and Kim, S. H., "Comparison of oxidation methods and GAC adsorption in antibiotics removal," Proceedings of 4th IWA Conference on Oxidation Technologies for Water & Wastewater Treatment, Goslar, Germany(2006).
 16. Elhadi, S. L. N., Huck, P. M., and Slawson, R. M., "Impact of biomass concentrations on the removal of earthy/musty odors from drinking water by biological filters," *Proceedings of 2004 AWWA Annual Conference*, June 13~17, Orlando, Florida(2004).
 17. 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).
 18. 長澤, "粒狀活性炭表層における微生物の動向," 第41回 日本水道研究発表會 発表論文集, 1~3(1990).
 19. APHA, AWWA, WEF, "Heterotrophic plate count," Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Eaton, A. D., Clesceri, L. S. and Greenberg, A. E.(Eds), APHA, AWWA, WEF, Washington DC, 19th ED, pp. 9-31~9-35(1995).
 20. Fuhrman, J. A. and Azam, F., "Thymidine incorporation as a measure of heterotrophic bacterio-plankton production in marine surface waters: evaluation and field results," *Mar. Biol.*, **66**, 109~120(1982).
 21. Parsons, T. R., Maita, Y., and Lalli, C. M., A Manual of Chemical and Biological Methods for Seawater Analysis, Pergamon, New York(1984).
 22. Bell, R. T., Ahlgren, G. M., and Ahlgren, I., "Estimating bacterioplankton production by the [³H]thymidine incorporation in a eutrophic Swedish Lake," *Appl. Environ. Microbiol.*, **45**, 1709~1721(1983).
 23. 손희중, 류동춘, 김영웅, "회전 드럼형 광촉매 산화장치를 이용한 비스페놀-A 제거," *화학공학*, **39**(4), 493~500(2001).