

## 계분 퇴비화 시설 인근 농경지 토양, 지표수 및 저질토의 계절별 잔류 항생물질 모니터링

이상수 · 김성철 · 김권래<sup>1</sup> · 권오경<sup>1</sup> · 양재의 · 옥용식\*

강원대학교 바이오자원환경학과, <sup>1</sup>국립농업과학원  
(2010년 8월 22일 접수, 2010년 9월 17일 수리)

### Seasonal Monitoring of Residual Veterinary Antibiotics in Agricultural Soil, Surface Water and Sediment Adjacent to a Poultry Manure Composting Facility

Sang Soo Lee, Sung-Chul Kim, Kwon-Rae Kim<sup>1</sup>, Oh-Kyung Kwon<sup>1</sup>, Jae E. Yang, Yong Sik Ok<sup>\*</sup>(Department of Biological Environment, Kangwon National University, Korea, <sup>1</sup>National Academy of Agricultural Science, Korea)

Concentration of antibiotics including a tetracycline group (TCs) of tetracycline (TC), chlortetracycline (CTC), and oxytetracycline (OTC), a sulfonamide group (SAs) of sulfamethoxazole (SMX), sulfathiazole (STZ), and sulfamethazine (SMT), an ionophore group (IPs) of lasalocid (LSL), monensin (MNS), and salinomycin (SLM), and a macrolide group (MLs) of tylosin (TYL) was determined from samples collected from the agricultural soil, stream water, and sediment. For the agricultural soil samples, the concentration of TCs had the highest value among all tested antibiotic's groups due to its high accumulation rate on the surface soils. The lower concentrations of SAs in the agricultural soils may be resulted from its lower usage and lower distribution coefficient ( $K_d$ ) compared to TCs. The concentration of TCs in stream water was significantly increased through June to September. It would be likely due to soil loss during an intensive rainfall event and a reduction of water level after the monsoon season. A significant amount of TCs in the sediment was also detected due to its accumulation from runoff, which occurred by complexation of divalent cations, ion exchange, and hydrogen bonding among humic acid molecules. To ensure environmental or human safety, continuous monitoring of antibiotics residues in surrounding ecosystems and systematic approach to the occurrence mechanism of antibiotic resistant bacteria are required.

**Key Words:** Ionophores, Macrolides, Sediment, Soil, Sulfonamide, Tetracyclines, Water

### 서론

축산용 항생물질이란 미생물에 의해 생성되는 대사산물 또는 동일한 화학구조를 가진 물질로써 미생물의 발육을 억제하여 가축질병을 예방·치료하는 목적으로 사용되고 있다(Thiele-Bruhn, 2003). 이외에도 축산용 항생물질은 축산 사료의 이용 효율을 증가시켜 성장촉진에 기여하는 등의 경제적 목적으로 널리 사용되어지고 있다(Lee *et al.*, 2009a).

국내에서 소비되는 축산용 항생물질의 사용량은 꾸준히 증가하고 있으며, 2006년 기준 1,595 ton으로 조사되었다

(Korea Food and Drug Administration, 2007). 하지만 국내 항생물질의 연간 총 소비량은 선진국 대비 최대 266배(예, 노르웨이)에 달하는 과도한 양으로 이에 따른 생태계 교란 및 유해성이 우려된다(Korea Food and Drug Administration, 2007; Kim *et al.*, 2010).

주된 축산용 항생물질 계열인 tetracycline(TCs)과 sulfonamide(SAs)은 국내 총 축산용 항생물질 소비량의 60% 이상을 차지하며 macrolide(MLs) 계열은 약 4% 비율을 차지하는 것으로 조사되었다(Korea Food and Drug Administration, 2006; Kim *et al.*, 2010). 축산용 항생물질은 투여 시 사용량의 20-30% 만이 가축 체내에서 활성화되기 때문에 나머지는 가축 배설물을 통해 여과 없이 토양 등 환경으로 유입된다(Pei *et al.*, 2006; Karci and Balcioglu, 2009; Lee *et al.*, 2009a). 특히 환경 내 잔류 항생물질은 내성 병원균을 생성함으로써 가축의 질병치료를 어렵게 할 뿐만 아니라 직·

\*연락처:

Tel: +82-33-250-6443 Fax: +82-33-241-6640  
E-mail: soilok@kangwon.ac.kr

간접적 경로를 통해 인간에게 심각한 피해를 초래할 수 있다 (Tolls, 2001; Ha *et al.*, 2003; Pei *et al.*, 2006; Son *et al.*, 2008). 미국과 몇몇 유럽국가를 중심으로 이미 환경 내 잔류 항생물질의 안전한 관리를 위한 국가적 차원의 항생물질 내성 모니터링 사업이 실시되고 있으며, 과학적이고 체계적인 접근법에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다(Pei *et al.*, 2006; Pailler *et al.*, 2009).

Pei *et al.*(2006)은 미국 콜로라도주(州) Cache La Poudre 강 저질토에 대한 항생물질 분석결과 tetracycline(TC)이 최대 102.7  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , chlortetracycline(CTC)이 최대 22.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , oxytetracycline(OTC)이 최대 56.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , sulfathiazole (STZ)이 최대 4.7  $\mu\text{g}/\text{kg}$  및 sulfamethazine(SMT)이 최대 1.7  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 로 검출되었고 TCs가 SAs에 비해 상대적으로 높은 농도로 잔류하고 있음을 보고하였다. Martinez-Carballo *et al.*(2007) 연구에서 오스트리아 축산분뇨의 항생물질 분석 결과 TC가 최대 23,000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , CTC가 46,000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , OTC가 29,000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 검출됨을 보고 하였다. 또한 축산분뇨의 직접적 영향을 받는 토양시료에서 상대적으로 높은 잔류특성을 지니는 CTC로 인해 환경에 심각한 피해를 끼칠 수 있음을 보고하였다(Martinez-Carballo *et al.*, 2007). Pailler *et al.*(2009)은 룩셈부르크 알제트강(Alzette river) 하류지역의 지표수와 인근 하수처리시설에서 채취한 하수시료를 LC-MS/MS(liquid chromatography-tandem mass spectrometry)를 이용하여 TCs, SAs, analgesic 및 hormone 계열 항생물질 총 11종을 고형상추출(SPE; solid phase extraction)을 통해 비교 분석하였다. 그 결과 채취 지점에 따라 상이하나, 최대 TC, OTC, STZ 및 SMT가 최대 85,000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 7,000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 2,000  $\mu\text{g}/\text{kg}$  및 155,000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 검출되어 환경 내 잔류 항생물질 농도가 심각한 수준임을 나타내었다(Pailler *et al.*, 2009).

국내의 경우 Ok *et al.*(2010)은 퇴비화 시설 인근의 수질, 토양 및 저질토 시료에서 TCs, SAs 및 MLs 계열 항생물질 총 7종의 잔류농도를 측정된 결과 저질토 시료에서 SAs, 토양시료에서 TCs 및 MLs 계열 항생물질이 높은 농도로 검출됨을 보고하였다. 또한 퇴비화 시설과 가장 근접한 채취 지역에서 가장 높은 농도의 항생물질이 검출되었으며, 수질 시료의 경우 전기전도도, 전질소 및 탁도에 의해 항생물질의 잔류농도가 크게 영향을 받는 것으로 보고하였다(Ok *et al.*, 2010). 하지만 환경 중 잔류 항생물질의 모니터링에 대한 연구는 외국에 비해 국내의 연구 및 자료가 미흡한 실정이며, 특히 우리나라와 같은 강우 변동량이 높은 몬순 지역 특성상 계절별 농도 변화의 지속적인 모니터링이 요구된다 (Lee *et al.*, 2009b; Ok *et al.*, 2010). 본 연구에서는 Lee *et al.*(2010)의 연구에서 보고한 강원도 원주 지역의 계분 퇴비화 시설을 중심으로 인근 환경의 농경지 토양, 지표수 및 저질토에 대한 계절별 항생물질의 잔류특성을 평가하였다.

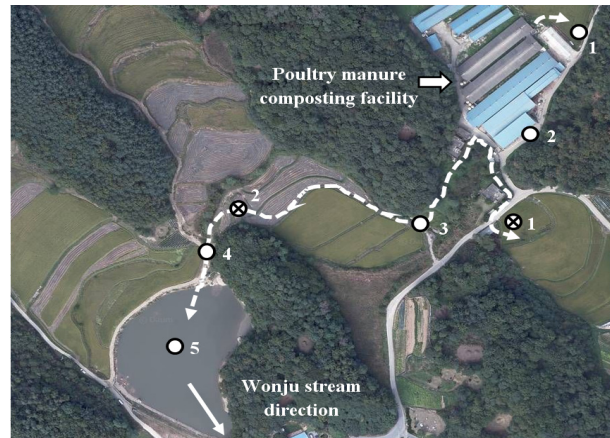


Fig. 1. Location of sampling sites along the Wonju stream, Gangwon Province, Korea (⊗: sites for soil sample, ○: sites for water and sediment samples).

## 재료 및 방법

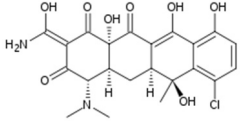
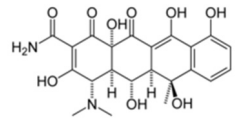
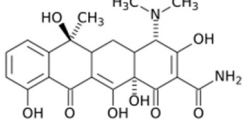
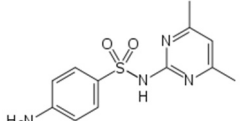
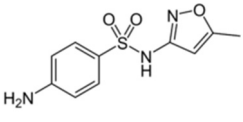
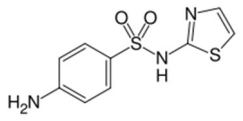
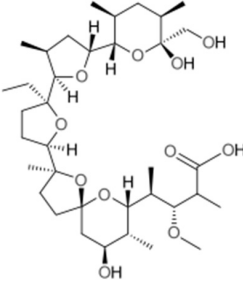
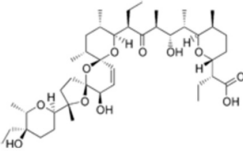
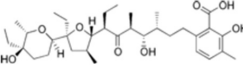
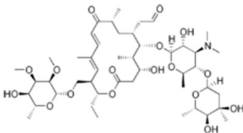
### 시료 채취 지역 선정

본 연구는 강원도 원주시 소재 계분 퇴비화 시설(37°22'03" N lat., 127°58'48" W long.) 인근 농경지 토양, 지표수 및 저질토 시료를 채취하였다(Fig. 1)(modified from Lee *et al.*, 2010). 농경지 토양시료의 경우 2008년 6월과 9월, 2회에 걸쳐 논 2개의 동일한 지점(site 1, 2)에서 피복 제거 후 0~5cm 표토를 채취하였다. 수질 시료는 계분 퇴비화 시설과 가장 근접한 지점(site 1)을 시작으로 하류지점으로 내려오며 퇴비공장 및 농경지에서의 유입에 의해 영향을 받을 수 있을 것으로 판단되는 지점(site 2, 3, 4, 5)들을 선정하여 채수하였다. 또한 저질토 시료는 수질 시료 채취지점과 동일하게 채취되었다. 본 연구에 사용된 농경지 토양, 지표수 및 저질토 시료의 이화학적 특성은 Table 2, 3과 같으며, Lee *et al.*(2010) 연구를 기초로 수행되었다.

### 항생물질 선정

Seo *et al.*(2007)은 축산용 항생물질 소비량에 근거하여 환경으로의 유입가능성에 따라 매우 높음, 높음 및 보통으로 항생물질을 분류하였다. 본 연구에서는 이를 바탕으로 tetracycline계열(TCs)의 tetracycline(TC), chlortetracycline(CTC) 및 oxytetracycline(OTC), sulfonamide계열(SAs)의 sulfamethoxazole(SMX), sulfathiazole(STZ) 및 sulfamethazine(SMT), ionophores계열(IPs)의 lasalocid(LSL), monensin(MNS) 및 salinomycin(SLM), macrolide 계열(MLs)의 tylosin(TYL) 등 총 4개 계열 10종의 항생물질을 선정, 각 시료 별 농도를 측정하였다. 항생물질은 Dr. Ehrenstorfer GmbH(Germany)의 표준물질을 사용하였고 각각의 구조 및 특성은 Table 1과 같다(Tolls, 2001; Thiele-Bruhn, 2003;

Table 1. Properties of common veterinary antibiotics(modified from Lee *et al.*, 2010)

Chemical group	Compound	M.W. (g/mol)	Log $K_{ow}$	Water solubility (g/L)	Conc.( $\mu\text{g/g}$ ) /soil texture /pH/OC%	$K_d$ (L/kg)	Structure
Tetracycline	Chlortetracycline	478.9 <sup>b)</sup>	-0.62 <sup>b)</sup>	0.6 <sup>b)</sup>	-	-	
	Oxytetracycline	460.4 <sup>a)</sup>	-1.22 <sup>a)</sup>	1 <sup>a)</sup>	2.5-50 /sand loam /5.6/1.1 <sup>d)</sup>	1026 <sup>d)</sup>	
	Tetracycline	444.4 <sup>a)</sup>	-1.19 <sup>a)</sup>	1.7	-	-	
Sulfonamide	Sulfamethazine	278.3 <sup>a)</sup>	0.89 <sup>a)</sup>	1.5 <sup>a)</sup>	0.2-25 /sand loam /6.3/1.2 <sup>d)</sup>	2.0 <sup>d)</sup>	
	Sulfamethoxazole	253.3 <sup>c)</sup>	0.48 <sup>c)</sup>	0.4 <sup>c)</sup>	-	-	
	Sulfathiazole	255.3 <sup>a)</sup>	0.05 <sup>a)</sup>	0.6 <sup>a)</sup>	1.25-25 /sand loam /6.2/3.1 <sup>d)</sup>	3 <sup>d)</sup>	
Ionophore Polyethers	Monensin	670.9 <sup>d)</sup>	5.4-8.5 <sup>d)</sup>	$2.2 \times 10^{-9}$ $3.1 \times 10^{-6d)}$	-	-	
	Salinomycin	751.0 <sup>d)</sup>	5.4-8.5 <sup>d)</sup>	$2.2 \times 10^{-9}$ $3.1 \times 10^{-6d)}$	-	-	
	Lasalocid	590.8 <sup>d)</sup>	5.4-8.5 <sup>d)</sup>	$2.2 \times 10^{-9}$ $3.1 \times 10^{-6d)}$	-	-	
Macrolide	Tylosin	917.1 <sup>a)</sup>	3.5 <sup>a)</sup>	5 <sup>a)</sup>	1.25-25 /sand loam /5.6/1.1 <sup>d)</sup>	62.3 <sup>d)</sup>	

<sup>a)</sup>Tolls(2001); <sup>b)</sup>Korea Environment Institute(2006); <sup>c)</sup>Loftsson and Hreinsdottir(2006); <sup>d)</sup>Thiele-Bruhn(2003)

Table 2. Physical and chemical properties of soil and sediment samples(modified from Lee *et al.*, 2010)

Samples	Sampling location	pH (1:5)	EC <sup>a)</sup> (10 <sup>-4</sup> S/m)	OM <sup>b)</sup> (g/kg)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mg/kg)	CEC <sup>c)</sup> (cmol <sub>(+)</sub> /kg)	T-N <sup>d)</sup> (g/kg)	Soil texture
Soil	site 1	6.60±0.08	3.89±1.43	28.31±0.45	124.29±29.08	13.24±1.74	1.97±0.02	Sandy loam
	site 2	6.43±0.08	4.35±0.73	23.83±0.48	92.70±15.30	13.65±1.12	1.75±0.08	Sandy loam
Sediment	site 1	7.44±0.02	2.01±0.04	18.26±0.15	77.46±0.94	11.07±0.34	1.33±0.01	-
	site 2	7.35±0.45	1.87±0.15	25.99±0.13	120.80±5.87	17.03±0.15	2.14±0.05	-
	site 3	7.55±0.23	2.05±0.98	12.31±0.19	17.27±13.16	9.02±0.34	0.80±0.04	-
	site 4	7.48±0.41	0.44±0.02	13.80±0.20	27.33±19.08	8.97±0.14	1.14±0.08	-
	site 5	7.48±0.52	1.16±0.05	12.19±0.10	21.43±1.99	8.38±0.27	0.86±0.01	-

a)Electrical conductivity

b)Organic matter

c)Cation exchange capacity

d)Total nitrogen

Table 3. Physical and chemical properties of water samples(Lee *et al.*, 2010)

Sampling location	pH	EC <sup>a)</sup> (10 <sup>-4</sup> S/m)	T-N <sup>b)</sup> (mg/L)	T-P <sup>c)</sup> (mg/L)	SS <sup>d)</sup> (mg/L)	Turbidity (NTU)
site 1	7.05±0.02	222.00±0.12	0.21±0.17	0.83±0.08	9.50±0.12	5.35±0.03
site 2	7.24±0.01	258.50±0.26	0.53±0.04	7.11±0.02	2.50±0.09	7.58±0.04
site 3	7.62±0.02	279.30±0.09	0.85±0.07	8.60±0.51	6.00±0.05	1.22±0.01
site 4	7.66±0.01	203.90±0.45	1.11±0.09	6.11±0.30	1.50±0.16	1.03±0.01
site 5	7.62±0.03	168.60±0.87	0.14±0.01	3.76±0.09	28.50±0.45	21.10±0.02

a)Electrical conductivity

b)Total nitrogen

c)Total phosphorus

d)Suspended sediment

Korea Food and Drug Administration, 2006; Loftsson and Hreinsdottir, 2006; Lim *et al.*, 2009; Lee *et al.*, 2010). 향생물질 표준용액은 methanol(CH<sub>3</sub>OH)을 이용하여 100 mg/L로 제조하여 4°C에서 냉동 보관하였으며 자체분해의 가능성을 고려하여 30일 주기로 새로 제조하여 분석 시 희석하여 사용하였다(Kim and Carlson, 2007). 향생물질의 추출과 기기분석에서 사용된 시약은 Sigma-Aldrich회사 제품 및 HPLC(high-performance liquid chromatography)-grade 용액을 사용하였다(Lim *et al.*, 2009; Lee *et al.*, 2010).

### 향생물질 추출 및 분석

향생물질 추출 및 분석은 Kim and Carlson(2007)의 방법에 준하여 수행되었다. 토양 및 저질토는 직사광선 노출이 없는 암실에서 풍건 후 75 µm 체거름된 토양 1 g에 SAs 및 TCs 분석을 위해 McIlvaine 완충용액(pH 4.0) 20 mL, IPs 및 MLs 분석을 위해 ammonium hydroxyl 완충용액(pH 10.0) 20 mL를 가한 후 5% (w/v) Na<sub>2</sub>EDTA(Ethylenediaminetetraacetic acid) 200 µL를 첨가하여 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. 동일하게 1회 추출을 반복하여 초기 추출물과 혼합 후 고히상 추출을 수행하였다(Lim *et al.*, 2009; Lee *et al.*, 2010).

수질 시료는 1.2 µm(pore size) GF/C filter(Whatman®)로 여과한 120 mL의 시료(TCs 와 SAs 분석 시료는 40% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 사용하여 pH 2.5로 조절)에 5% (w/v) Na<sub>2</sub>EDTA 500 µL를 가하고 150 rpm에서 15분간 교반 후 고히상 추출을 하였다. 고히상 추출은 HLB(hydrophilic-lipophilic balance) 카트리지(OASIS®)를 사용하여 methanol로 추출하였다(Kim and Carlson, 2007; Pailler *et al.*, 2009). 추출된 향생물질은 질소농축기(MG-2200, EYELA®, Japan)에서 50°C 농축하였으며 mobile phase A(99.9% D.I. water + 0.1% formic acid)를 가하여 HPLC-MS/MS(TSQ Quantum Ultra, Thermo)를 사용하여 분석하였다. XTerra® MS C<sub>18</sub> 역상컬럼(2.1 mm x 50 mm, 2.5 µm pore size, Waters, USA)을 사용하였고, TCs, SAs, IPs 및 MLs 향생물질은 SIM(selected ion monitoring) 정량분석 모드로 분석하였다. 개별 향생물질의 precursor ion과 fragment ion 및 LC-MS/MS 조건은 본 연구진의 선행 논문과 동일하다(Kim and Carlson, 2007; Lee *et al.*, 2010). 본 연구결과

정도 보증(quality assurance)을 위한 회수율과 정량한계는 선행연구(Kim and Carlson, 2007; Lim *et al.*, 2009; Pailler *et al.*, 2009; Lee *et al.*, 2010)에 근거하였다.

### 결과 및 고찰

#### 농경지 토양 중 잔류 항생물질 농도 변화

농경지 토양 시료의 경우 계절별 항생물질 중 TCs가 6월에 N.D.(not detected)~35.56 µg/kg, 9월에 N.D.~132.19 µg/kg 수준으로 SAs, IPs 및 MLs와 비교하여 가장 높은 농도로 검출되었다(Table 4, 5). TCs 종류별로는 6월에 TC 17.09~35.56 µg/kg, CTC 0.01~0.13 µg/kg 및 OTC N.D.~0.40 µg/kg, 9월에 TC 114.33~132.19 µg/kg, CTC N.D.~0.83 µg/kg 및 OTC N.D.~0.51 µg/kg 범위로 검

출되었다. 모든 토양 시료에서 6월과 비교하여 9월의 TCs 농도가 증가하였으며, 6월에는 계분 퇴비화 시설과 보다 근접한 채취지점(site 1)에서 높은 TCs 농도(35.6 µg/kg)가 검출되었지만 9월에는 상대적으로 먼 채취지점(site 2)에서 보다 높은 TCs 농도(132.19 µg/kg)가 검출되었다. 이는 6월부터 8월까지 이어지는 몬순 집중 강우 시 발생한 유거수에 의해 계분 퇴비화 시설 유래 퇴비 성분이 인근 환경으로 유입되었기 때문으로 판단된다.

Martinez-Carballo *et al.*(2007)은 오스트리아의 농경지에 사용되는 축산분뇨에서 최대 TC, CTC 및 OTC가 각각 23,000 µg/kg, 46,000 µg/kg 및 29,000 µg/kg 수준으로 검출되었으며, 특히 축산분뇨가 처리된 토양에서 CTC의 잔류현상이 높게 나타난다고 보고하였다. Hamscher *et al.*(2002) 연구에서는 독일의 목축장 인근 액체 축산분뇨 사용 농경지

**Table 4. Average concentrations of selected veterinary antibiotics in soils, sediments, and water adjacent to a poultry manure composting facility in Korea on June**

Samples	Location	TC	CTC	OTC	SMX	STZ	SMT	LSL	MNS	SLM	TYL
(µg/kg or µg/L)											
Soil	site1	35.56	0.13	N.D. <sup>†</sup>	N.D.	0.03	0.08	0.06	6.90	0.03	0.07
	site2	17.09	0.01	0.40	0.62	0.03	0.04	0.39	0.14	0.15	1.31
Sediment	site1	N.D.	0.12	N.D.	0.31	0.05	N.D.	0.40	1.51	0.73	114.31
	site2	N.D.	0.24	0.24	0.58	0.01	0.11	0.34	1.40	0.30	43.43
	site3	N.D.	0.06	0.36	0.78	0.03	0.31	0.04	0.14	0.15	0.41
	site4	9.48	N.D.	0.81	0.49	N.D.	0.10	0.15	0.05	0.10	0.37
	site5	N.D.	N.D.	1.14	1.22	0.01	N.D.	0.01	0.02	0.02	4.36
Water	site1	10.99	N.D.	N.D.	0.24	0.01	0.04	0.01	N.D.	0.09	0.01
	site2	19.16	0.09	0.08	0.14	0.01	0.05	0.01	N.D.	0.08	0.11
	site3	18.47	N.D.	N.D.	0.53	0.01	0.03	N.D.	N.D.	0.05	0.02
	site4	17.36	N.D.	0.26	0.05	0.01	0.02	0.03	N.D.	0.20	0.04
	site5	15.09	N.D.	N.D.	0.17	0.01	0.05	0.08	N.D.	0.23	0.01

<sup>†</sup>Not detected

**Table 5. Average concentrations of selected veterinary antibiotics in soils, sediments, and water adjacent to a poultry manure composting facility in Korea on September**

Samples	Location	TC	CTC	OTC	SMX	STZ	SMT	LSL	MNS	SLM	TYL
(µg/kg or µg/L)											
Soil	site1	114.33	N.D. <sup>†</sup>	N.D.	2.62	0.24	0.97	0.05	0.42	0.01	1.78
	site2	132.19	0.83	0.51	1.21	0.16	1.61	0.60	1.46	0.14	40.57
Sediment	site1	28.39	0.33	0.45	0.50	0.10	0.69	N.D.	1.18	0.89	272.38
	site2	48.52	0.16	0.52	0.39	0.21	0.58	N.D.	0.70	1.24	386.05
	site3	29.66	0.23	0.14	0.16	0.28	0.24	N.D.	0.06	0.26	9.51
	site4	26.96	0.21	0.12	0.36	0.22	0.73	0.08	0.12	0.26	12.20
	site5	16.38	0.08	1.10	0.46	0.18	0.72	N.D.	0.13	0.23	23.75
Water	site1	80.50	0.17	0.20	N.D.	0.14	0.11	N.D.	N.D.	N.D.	0.08
	site2	19.42	0.17	0.09	0.14	0.18	0.15	N.D.	N.D.	N.D.	0.08
	site3	49.78	0.30	0.15	0.07	0.11	0.25	0.01	N.D.	N.D.	0.13
	site4	59.59	0.38	0.15	0.23	0.10	0.45	0.01	N.D.	N.D.	0.10
	site5	49.21	0.45	0.13	0.16	0.02	0.42	N.D.	N.D.	N.D.	0.09

<sup>†</sup>Not detected

에서 TC가 43.4~198.8 µg/kg 범위의 농도로 검출됨을 보고한 바 있다. 또한 Migliore *et al.*(2003)은 토양 내 존재하는 항생물질 enrofloxacin이 식물체로 흡수됨을 보고하였다. 이에 따라 표토에서 항생물질의 농도가 높아지면 작물로의 흡수를 통해 생육에 영향을 줄 가능성이 높아지며 인간에게 직·간접적으로 축적되어 내성 박테리아 생성을 유발할 수 있으므로 각별한 주의가 요구된다(Lee *et al.*, 2009a).

SAs계 항생물질은 6월에 SMX N.D.~0.62 µg/kg, STZ 0.03 µg/kg 및 SMT 0.04~0.08 µg/kg, 9월에 SMX 1.21~2.62 µg/kg, STZ 0.16~0.24 µg/kg 및 SMT 0.97~1.61 µg/kg 수준으로 TCs와 비교하여 낮은 농도로 검출되었다(Table 4, 5). Karci and Balcioglu(2009)은 SAs 항생물질이 환경 중 유기수를 통해 지표수로 쉽게 이동하여 토양 내 검출 농도가 지표수와 비교하여 낮다고 보고한 바 있다. 본 연구에서는 시료채취 인근 지역의 SAs 사용량 자체가 낮은 것으로 예상되며 TCs와 비교해 상대적으로 흡착계수(distribution coefficient;  $K_d$ )가 낮아 잔류 SAs 농도가 낮은 것으로 판단되었다(Boxall *et al.*, 2002; Lee *et al.*, 2009a). 6월에 비해 9월에 SAs 농도가 소폭 상승하였으며 이는 계분 퇴비화 시설 혹은 인근 농경지에서 퇴비가 토양으로 유입되어 항생물질의 농도가 높아졌을 것으로 판단된다.

토양 내 IPs는 6월에 LSL 0.06~0.39 µg/kg, MNS 0.14~6.90 µg/kg 및 SLM 0.03~0.15 µg/kg, 9월에 LSL 0.05~0.60 µg/kg, MNS 0.42~1.46 µg/kg 및 SLM 0.01~0.14 µg/kg 농도범위로 검출되었다(Table 4, 5). IPs 중 MNS의 검출농도가 최대 6.90 µg/kg로 조사되었으며, 이는 가금류의 사료효율 증진과 콕시듐병(coccidiosis)의 예방을 위해 투입된 것으로 예상된다. 미국 FDA(Food and Drug Administration) 보고에 따르면 같은 목적으로 MNS는 전세계적으로 사료 1 ton 당 90~110 g이 배합되어 매년 사용되어, 이에 본 연구 채취시료에서도 사용된 퇴비에 의해 MNS 함량이 높게 나타난 것으로 판단된다.

토양시료 중 MLs의 TYL는 6월에 0.07~1.31 µg/kg, 9월에 1.78~40.57 µg/kg의 농도범위로 검출되었다(Table 4, 5). Hu and Coats(2009)은 컬럼 실험을 통해 토양 내 TYL과 점토, 유기물 및 양이온과의 강한 흡착성을 보고한 바 있으며, TYL은 빛이 없는 조건에서 높은 안정성을 나타내는 난분해성으로 토양 표면 아래 오랜 기간 잔류한다고 보고하였다(Hu and Coats, 2007). 또한 Seo *et al.*(2007)은 국내 축산용 항생물질의 환경 유출 연구를 통해 사용량 측면에서 연간 31.4 ton에 달하는 TYL을 TCs와 SAs계열 항생물질과 동일하게 유출 가능성을 '높음' 항목으로 분류한 바 있어 향후 지속적인 모니터링 및 대책이 요구될 것으로 판단된다.

### 저질토의 잔류 항생물질 농도 변화

저질토 시료의 TCs 농도는 6월에 TC N.D.~9.48 µg/kg, CTC N.D.~0.24 µg/kg 및 OTC N.D.~1.14 µg/kg, 9월

에 TC 16.38~48.52 µg/kg, CTC 0.08~0.33 µg/kg 및 OTC 0.12~1.10 µg/kg로 검출되었다(Table 4, 5). 6월부터 약 90일 후인 9월 저질토의 TC 농도가 증가한 이유는 지표수로부터 수계로 유입된 TC가 저질토로 흡착, 축적되었기 때문으로 판단된다(Lim *et al.*, 2009). 이와 유사하게 Diaz-Cruz and Barcelo(2006)는 TCs의 강한 흡착을 보고하였다. 주요 메커니즘으로는 TCs 내 케톤기와 토양 내 2가 양이온의 결합 및 복합체 형성, 이온교환 및 부식산 내 수소결합을 제안하였다(Rabølle and Spliid, 2000; Kay *et al.*, 2005; Lim *et al.*, 2009; Lee *et al.*, 2010).

저질토의 SAs 잔류농도는 6월과 9월에 SMX 0.31~1.22 µg/kg, STZ N.D.~0.28 µg/kg 및 SMT N.D.~0.73 µg/kg 농도범위로 다른 계열 항생물질과 비교하여 농도가 낮았으며 6월과 9월 검출농도는 큰 차이가 없는 것으로 조사되었다(Table 4, 5). IPs는 6월에 LSL 0.01~0.40 µg/kg, MNS 0.02~1.51 µg/kg 및 SLM 0.02~0.73 µg/kg, 9월에 LSL N.D.~0.08 µg/kg, MNS 0.06~1.18 µg/kg 및 SLM 0.23~1.24 µg/kg 범위로 검출되었다. 농경지 토양과 마찬가지로 IPs 중 MNS의 검출 농도가 다소 높았으며, 이는 계분의 퇴비화 과정 후 항생물질 잔류 함량과 관계 있을 것으로 판단된다. MLs 중 TYL는 6월에 0.37~114.31 µg/kg, 9월에 9.51~386.05 µg/kg으로 시료채취지점에 따라 매우 높은 농도가 검출되었다. 이는 TYL의 강한 토양 흡착성과 높은 탁도 조건에서 높은 안정성을 갖는 특성으로 수계 저질토 내에서 분해되지 않고 장기간 축적되었기 때문으로 판단된다(Hu and Coats, 2007; 2009). 유사한 결과로 Pei(2006)의 연구에서 콜로라도주(州)의 Cache La Poudre 강 유역 지표수 내 저질토에서 높은 TYL 농도를 보고하였다.

### 지표수 중 잔류 항생물질 농도 변화

수질시료 중 TCs 농도는 6월에 TC 10.99~19.16 µg/L, CTC N.D.~0.09 µg/L 및 OTC N.D.~0.26 µg/L, 9월에 TC 19.42~80.50 µg/L, CTC 0.17~0.45 µg/L 및 OTC 0.09~0.20 µg/L 이 검출되었다(Table 4, 5). 6월과 비교하여 9월에 TC의 농도가 평균 31.4% 증가하였는데 이는 6월부터 8월까지 이어지는 문순 집중 강우가 끝난 후 9월에 상대적으로 하천의 유량이 감소하였기 때문인 것으로 판단된다. 또한 집중 강우 시 유실된 토양의 수계 유입으로 인해 항생물질의 농도가 증가한 것으로 판단된다. 이와 유사하게 Choi *et al.*(2008)은 국내 한강 유역 지표수 중 4월과 6월 항생물질 검출 농도 비교를 통해 상대적으로 유량이 많은 6월에 항생물질이 낮은 농도로 검출된다고 보고한 바 있다. Pei(2006)은 미국 콜로라도주(州)의 Cache La Poudre 강 유역 지표수 항생물질 모니터링 결과 전체 시료 중 TCs가 최대 399.1 µg/L으로 SAs에 비해 월등히 높은 농도로 검출됨을 보고하였다. 항생물질 중 TC 농도가 토양 시료와 유사한 높은 농도로 검출된 것은 강우에 의한 주변 농경지 토양의 유출에 의

해 지표수가 영향을 받았기 때문이며 이는 수계환경의 직접적인 항생물질 유입원으로 심각한 악영향 가능성을 보고하였다(Jorgensen and Halling-Sorensen, 2000; Blackwell *et al.*, 2009).

수질시료의 SAs 농도는 6월에 SMX 0.05~0.53 µg/L, STZ 0.01 µg/L 및 SMT 0.02~0.05 µg/L, 9월에 SMX N.D.~0.23 µg/L, STZ 0.02~0.18 µg/L 및 SMT 0.11~0.45 µg/L 범위로 검출되었다(Table 4, 5). SAs는 일반적으로 이동성이 높아 강우 등에 의해 수계로 유입될 가능성이 크다고 보고된 바 있으나 본 연구의 수질시료에서는 TCs에 비해 현저히 낮은 농도로 검출되었다. 이는 본 연구 조사 지역에 사용된 퇴비 중 SAs 투입량이 TCs에 비해 상대적으로 낮았기 때문으로 판단된다(Lee *et al.*, 2010). Christian *et al.*(2003)은 독일 노르트라인-베스트팔리아주(州) 남부지역 지표수 중 SMX이 최대 0.098 µg/L까지 검출됨을 보고한 바 있으며, 국내에서는 Choi *et al.*(2008) 연구에서 폐수처리시설에서 수계로 방류되는 폐수 중 SMX이 4월에 최대 0.381 µg/L, 8월에 최대 0.984 µg/L, STZ가 4월에 최대 0.531 µg/L 수준으로 검출된다고 보고된 바 있다.

수질시료 중 IPs의 MNS는 6월과 9월에 모두 검출되지 않았으며 LSL과 SLM은 6월에 각각 N.D.~0.08 µg/L 및 0.05~0.23 µg/L 범위로 검출되었고, 9월에는 LSL과 SLM 모두 0.01 µg/L이하 범위로 농도가 감소한 것으로 조사되었다. MLs의 TYL는 6월과 9월에 모두 0.13 µg/L이하 농도로 조사되었다(Table 4, 5). 토양시료와 비교하여 수질시료의 TYL과 MNS의 농도가 낮은 이유는 이들 항생물질이 수계환경 내 저질토로 흡착되었기 때문으로 판단되었다.

본 연구결과 환경 내 항생물질의 농도는 항생물질의 계열 및 종류별로 검출농도가 상이함을 확인할 수 있었으며, TC, TYL, MNS은 다른 항생물질과 비교하여 상대적으로 높은 농도로 검출되었다. 또한 퇴비가 사용된 경작지의 경우 강우 시 유거수 및 토양유실로 인해 퇴비 내 잔류 항생물질이 주변 환경으로 유입되어 생태계 교란 및 위해성이 높을 것으로 예상된다. Lee *et al.*(2009)의 연구에 따르면 미생물의 활성 및 개체수가 높은 퇴비나 슬러지를 사용할 경우 토양 내 항생물질의 분해를 가속화시킬 수 있다고 보고하였다. 또한 계열이 상이한 항생물질 3종(CTC, SMT 및 TYL)에 대하여 퇴비화에 의한 분해 정도를 조사한 결과 부숙 과정에서 상당량의 항생물질 농도를 저감할 수 있음을 보고하였다(Kim *et al.*, 2010). 항생물질의 주 배출원인 축산분뇨를 최적 퇴비화 공정에서 부숙시킨 후 활성이 높은 미생물을 이용하여 잔류 항생물질의 분해를 촉진한다면 환경 내 잔류 항생물질의 농도를 상당량 낮출 수 있을 것으로 판단된다.

## 요약

본 연구는 강원도 원주 지역의 계분 퇴비화 시설 인근의

농경지 토양, 지표수 및 저질토에 대한 TCs계열 3종(TC, CTC 및 OTC), SAs 계열 3종(SMX, STZ 및 SMT), IPs 계열 3종(LSL, MNS 및 SLM) 및 MLs 계열 1종(TYL) 등 총 4개 계열 10종의 항생물질을 선정하여 영농시기 별 잔류특성을 조사하였다. 토양 시료의 경우 TCs가 다른 계열 항생물질과 비교하여 가장 높은 농도로 검출되었으며 이는 TCs 내 케톤기와 토양 내 2가 양이온이 복합체를 형성, 표토에 강하게 흡착되어 심토까지 이동하지 않고 축적된 것으로 추측된다. 반면 TCs와 비교해 토양 내 SAs 잔류량이 낮은 이유는 적은 사용량과 낮은 흡착계수에서 기인된 것으로 판단되었다. 수질시료의 TCs는 집중강우로 인한 토양유실 및 이후 유량감소로 인해 6월보다 9월에 높은 농도를 보였다. 저질토 내 TCs 농도 증가 이유가 양이온간의 복합체 형성, 이온교환 및 부식산의 수소결합으로 인해 지표수로 유입된 TCs가 저질토로 흡착, 축적되었기 때문으로 판단된다. 본 연구를 통해 계분퇴비 사용시 주변환경으로 높은 농도의 항생물질이 유입될 가능성이 있으며, 이로 인해 토양 내 내성 박테리아 생성 및 생태계 교란뿐만 아니라 직·간접적으로 인간에게 피해가 우려되는 바 지속적인 모니터링을 통한 관리방안 마련이 필요할 것으로 판단된다.

## 감사의 글

본 연구는 2010년 농업과학기술개발 공동연구사업 “작물 재배환경에서 중금속 및 항생물질의 안전성 평가”의 지원으로 수행되었습니다. 일부 시료의 기기분석은 강원대학교 농업생명과학연구원 및 공동실험실습관의 지원으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

- Blackwell, P.A., Kay, P., Ashauer, R., Boxall, A.B.A., 2009. Effects of agricultural conditions on the leaching behaviour of veterinary antibiotics in soils, *Chemosphere* 75, 13-19.
- Boxall, A.B.A., Blackwell, P., Cavallo, R., Kay, P., Tolls, J., 2002. The sorption and transport of a sulphonamide antibiotic in soil systems, *Toxicol. Lett.* 131, 19-28.
- Choi, K., Kim, Y., Park, J., Park, C.K., Kim, M., Kim, H.S., Kim, P., 2008. Seasonal variations of several pharmaceutical residues in surface water and sewage treatment plants of Han River, Korea, *Sci. Total Environ.* 405, 120-128.
- Christian, T., Schneider, R.J., Färber, H.A., Skutlarek, D., Meyer, M.T., Goldbach, H.E., 2003. Determination of antibiotic residues in manure, soil, and

- surface waters, *Acta hydrochim. Hydrobiol.* 31, 36-44.
- Diaz-Cruz, M.S., Barcelo, D., 2006. Determination of antimicrobial residues and metabolites in the aquatic environment by liquid chromatography tandem mass spectrometry, *Anal. Biochem.* 386, 973-985.
- Ha, J.L., Hong, K.S., Song, S.U., Jung, S.C., Min, Y.S., Sin, H.C., Lee, K.O., Lim, K.J., Park, J.M., 2003. Survey of Antimicrobial Agents Used in Livestock and Fishes, *Korean Soc. Vet. Public Health* 27, 205-217.
- Hamscher, G., Sczesny, S., Höper, H. Nau, H., 2002. Determination of persistent tetracycline residues in soil fertilized with liquid manure by high-performance liquid chromatography with electrospray ionization tandem mass spectrometry, *Anal. Chem.* 74, 1509-1518.
- Hu, D., Coats, J.R., 2007. Aerobic degradation and photolysis of tylosin in water and soil, *Environ. Toxicol. Chem.* 26, 884-889.
- Hu, D., Coats, J.R., 2009. Laboratory evaluation of mobility and sorption for the veterinary antibiotic, tylosin, in agricultural soils, *J. Environ. Monit.* 11, 1634-1638.
- Jorgensen, S.E., Halling-Sorensen, B., 2000. Drugs in the environment, *Chemosphere* 40, 691-699.
- Karci, A., Balcioglu, I.A., 2009. Investigation of the tetracycline, sulfonamide and fluoroquinolone antimicrobial compounds in animal manure and agricultural soils in Turkey, *Sci. Total Environ.* 407, 4652-4664.
- Kay, P., Blackwell, P.A. Boxall, A.B., 2005. Column studies to investigate the fate of veterinary antibiotics in clay soils following slurry application to agricultural land, *Chemosphere* 60, 497-507.
- Kim, K.R., Owens, G., Kwon, S.I., So, K.H., Lee, D.B., Ok, Y.S., 2010. Occurrence and environmental fate of veterinary antibiotics in the terrestrial environment, *Water Air Soil Pollut.* Published online: DOI: 10.1007/s11270-010-0412-2.
- Kim, S.C., Carlson, K., 2007. Quantification of human and veterinary antibiotics in water and sediment using SPE/LC/MS/MS, *Anal. Bioanal. Chem.* 387, 1301-1315.
- Kim, S.C., Yang, J.E., Ok, Y.S., Skousen, J., Kim, D.G., Joo, J.H., 2010. Accelerated metolachlor degradation in soil by zerovalent iron and compost amendments, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 84, 459-464.
- Lee, H.Y., Lim, J.E., Kim, S.C., Kim, K.R., Kwon O.K., Yang, J.E., Ok, Y.S., 2009a. Transport of selected veterinary antibiotics (tetracyclines and sulfonamides) in a sandy loam soil: laboratory-scale soil column experiments, *J. Korean Soc. Environ. Eng.* 31, 941-948.
- Lee, H.Y., Lim, J.E., Kwon, O.K., Kim, S.C., Seo, Y.H., Yang, J.E., Ok, Y.S., 2009b. Removal of antibiotics in soil and water: a literature review, *J. Agric. Life Sci.* 20, 45-54.
- Lee, H.Y., Lim, J.E., Kim, S.C., Kim, K.R., Lee, S.S., Kwon, O.K., Yang, J.E., Ok, Y.S., 2010. Environmental monitoring of selected veterinary antibiotics in soils, sediments and water adjacent to a poultry manure composting facility in Gangwon Province, Korea, *J. Korean Soc. Environ. Eng.* 32, 278-286.
- Lim, J.E., Kim, S.C., Lee, H.Y., Kwon, O.K., Yang, J.E., Ok, Y.S., 2009. Occurrence and distribution of selected veterinary antibiotics in soils, sediments and water adjacent to a cattle manure composting facility in Korea, *J. Korean Soc. Environ. Eng.* 31, 681-688.
- Loftsson, T., Hreinsdottir, D., 2006. Determination of aqueous solubility by heating and equilibration: a technical note, *AAPS Pharm. Sci. Tech.* 7, E1-E4.
- Martinez-Carballo, E., Gonzalez-Barreiro, C., Scharf, S., Gans, O., 2007. Environmental monitoring study of selected veterinary antibiotics in animal manure and soils in Austria, *Environ. Pollut.* 148, 570-579.
- Migliore, L., Cozzolino, S., Fiori, M., 2003. Phytotoxicity to and uptake of enrofloxacin in crop plants, *Chemosphere* 52, 1233-1244.
- Ok, Y.S., Kim, S.C., Kim, K.R., Lee, S.S., Moon, D.H., Lim, K.J., Sung, J.K., Hur, S.O., Yang, J.E., 2010. Monitoring of selected veterinary antibiotics in environmental compartments near a composting facility in Gangwon Province, Korea, *Environ. Monit. Assess.* Published online: DOI 10.1007/s10661-010-1625-y.
- Pailler, J.Y., Krein, A., Pfister, L., Hoffmann, L., Guignard, C., 2009. Solid phase extraction coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of sulfonamides, tetracyclines, analgesics and hormones in surface water and wastewater in Luxembourg, *Sci. Total Environ.* 407, 4736-4743.
- Pei, R., Kim, S.C., Carlson, K.H., Pruden, A., 2006.



- Effects of river landscape on the sediment concentrations of antibiotics and corresponding antibiotic resistance genes (ARG), *Water Res.* 40, 2427-2435.
- Rabølle, M., Spliid, N.H., 2000. Sorption and mobility of metronidazole, olaquinox, oxytetracycline and tylosin in soil, *Chemosphere* 40, 715-722.
- Seo, Y.H., Choi, J.K., Kim, S.K., Min, H.K., Jung, Y.S., 2007. Prioritizing environmental risks of veterinary antibiotics based on the use and the potential to reach environment, *Korean J. Soil Sci. Fertilizer* 40, 43-50.
- Son, H.J., Jung J.M., Hwang, Y.D., Roh, J.S., Yu, J.P., 2008. Effects of activated carbon types and service life on adsorption of tetracycline antibiotic compounds in GAC process, *J. Korean Soc. Environ. Eng.* 20, 925-932.
- Thiele-Bruhn, S., 2003. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils: a review, *J. Plant Nutr.* 166, 145-167.
- Tolls, J., 2001. Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: a review, *Environ. Sci. Technol.* 35, 3397-3406.
-