

ORIGINAL ARTICLE

## Tetracycline계 항생물질들의 활성탄 흡착 및 생물여과 공정에 의한 생분해 특성

손희종 · 염훈식 · 류동춘 · 장성호<sup>1)\*</sup> · 손형식<sup>2)</sup>

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소, <sup>1)</sup>부산대학교 지역환경시스템공학과, <sup>2)</sup>울산테크노파크 전략산업기획단

## Characteristics of Adsorption and Biodegradation of Tetracycline Antibiotics by Granular Activated Carbon and Biofiltration Process

Hee-Jong Son, Hoon-Sik Yeom, Dong-Choon Ryu, Seung-Ho Jang<sup>1)\*</sup>, Hyung-Sik Son<sup>2)</sup>

*Water Quality Institute, Busan Water Authority, Busan 609-817, Korea*

<sup>1)</sup>*Department of Environmental System Engineering, Pusan National University, Busan 609-717, Korea*

<sup>2)</sup>*Regional Innovation Agency, Ulsan Technopark, Ulsan 681-802, Korea*

### Abstract

Adsorption and biodegradation performance of tetracycline antibiotic compounds such as tetracycline (TC), oxytetracycline (OTC), minocycline (MNC), chlortetracycline (CTC), doxycycline (DXC), meclocycline (MCC), demeclocycline (DMC) on granular activated carbon (GAC) and anthracite-biofilter were evaluated in this study. Removal efficiency of seven tetracycline antibiotic compounds showed 54%~97% by GAC adsorption process (EBCT: 5~30 min). The orders of removal efficiency by GAC adsorption were tetracycline, demeclocycline, oxytetracycline, chlortetracycline, doxytetracycline, meclocycline and minocycline. Removal efficiencies of seven tetracycline antibiotic compounds showed 1%~61% by anthracite biofiltration process (EBCT: 5~30 min). The highest biodegradable tetracycline antibiotic compound was minocycline, and the worst biodegradable tetracycline antibiotic compounds were oxytetracycline and demeclocycline.

**Key words**: Tetracycline antibiotic compounds, Granular activated carbon process, Biofiltration process, Adsorption, Biodegradation.

### 1. 서론

인간이 제조하여 사용하는 항생물질은 수십 년 동안 인간, 가축 및 양식어류의 질병 예방과 구제에 이용되어오고 있다. 하지만 인간의 질병예방과 치료 목적으로 항생물질의 과다한 남용과 가축, 양식어류의 질병구제 및 성장촉진 목적으로 사료에 넣어 남용한 결과로 이러한 항생물질은 가정과 병원을 비롯한 도시

하수, 축산폐수 및 다양한 경로를 통하여 자연환경으로 유입되어 항생물질 자체의 독성뿐만 아니라 인간과 환경을 위협하는 항생물질에 강한 내성을 가진 병원균들의 출현에 기여하였다(Boxall 등, 2003; Chee-Sanford 등, 2001; Daughton과 Ternes, 1999; Halling-Sorensen 등, 1998; Heberer, 2002; Hileman, 2001; Wollenberger 등, 2000).

항생물질은 전국 도처에서 사용되고 있고, 사용된

Received 4 June, 2013; Revised 10 October, 2013;

Accepted 15 October, 2013

\*Corresponding author: Seung-Ho Jang, Department of Environmental System Engineering, Pusan National University

Phone: +82-350-5435

E-mail: jangsh@pusan.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© 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.

양의 상당한 부분이 축산폐수 및 도시하수 처리장에서 완전히 제거되지 않고 자연 수계로 유입된다(Stumpf 등, 1999) Choi 등의 연구(2007a)에서 낙동강 부근에 위치한 하수처리장(activated sludge 공정)과 축산폐수 처리장(A<sub>2</sub>O 공정)의 유입수와 2차 처리수를 대상으로 tetracycline계 항생물질 7종에 대한 검출여부를 조사한 결과, 유입수에서는 7종 모두 검출되었으며 하수처리장 및 축산폐수 처리장의 2차 처리수에서는 각각 4종과 5종이 검출되었다고 보고하였다. 또한, 도시하수 보다 축산폐수 2차 처리수에서 비교적 높은 농도의 tetracycline계 항생물질이 검출되었고, 검출농도는 chlortetracycline이 90.9 µg/L, oxytetracycline이 6.53 µg/L 및 tetracycline 1.41 µg/L로 보고하였다. 현재 전 세계적으로 다양한 수처리 공정들을 이용하여 수중 잔류 항생물질들에 대한 제거능 및 제거 메커니즘에 대한 많은 연구가 진행중에 있으며, 특히 산화, 흡착 및 생물분해 등의 다양한 처리공정들에서의 tetracycline계 항생물질들의 제거능 평가에 관한 연구결과들이 많이 보고되고 있다(Choi 등, 2007b; Oturan 등, 2013; Son 등, 2008; Son 등, 2009; Wan 등, 2013; Wang 등, 2012; Wang 등, 2011)

본 연구에서는 tetracycline계 항생물질 7종에 대해 석탄계 및 야자계 재질의 활성탄을 이용하여 이들의 흡착 특성을 평가하였으며, 또한, 활성이 있는 박테리아들이 부착된 안트라사이트 biofilter를 이용하여 이들의 생물분해능도 함께 평가하여 이들 물질들이 정수처리 공정으로 유입되었을 경우 입상활성탄(granular activated carbon) 공정과 생물활성탄(biological activated carbon) 공정에서의 이들 물질들의 제거를 위한 기초 운영자료로 활용하고자 하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 실험 재료

#### 2.1.1. 항생물질

본 실험에 사용된 항생물질은 tetracycline계 7종으로 tetracycline (TC), oxytetracycline (OTC), minocycline (MNC), chlortetracycline (CTC), doxycycline (DXC), meclocycline (MCC), demeclocycline (DMC) 7종이며, sigma-aldrich사(USA)에서 제조한 순도 99% 이상의 특급물질을 사용하였다. 실험에 사용된 tetracycline계 항생물질 7종에 대한 물리·화학적인 특성들을

**Table 1.** Physico-chemical properties of the seven tetracyclines

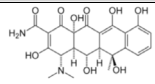
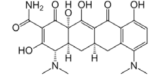
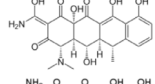
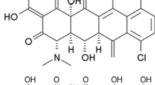
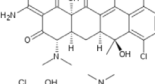
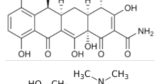
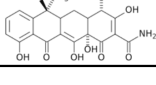
Compounds	Abbreviation	CAS-No.	Structure	Formular	M.W.
Oxytetracycline	OTC	79-57-2		C <sub>22</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	460.4
Minocycline	MNC	10118-90-8		C <sub>23</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	457.5
Doxycycline	DXC	564-25-0		C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	444.4
Meclocycline	MCC	2013-58-3		C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	476.9
Chlortetracycline	CTC	57-62-5		C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	478.9
Demeclocycline	DMC	127-33-3		C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	464.9
Tetracycline	TC	60-54-8		C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	444.4

Table 1에 나타내었다.

### 2.1.2. 입상활성탄 및 안트라사이트 특성

본 실험에서는 입상활성탄은 석탄계 재질의 활성탄(F400, Calgon, USA)과 야자계 재질의 활성탄(1급, Samchully, Korea)으로 신탄을 충전한 후 2주일 정도 사용한 후 실험을 진행하였다. 또한, Biofilter의 여재로 사용된 안트라사이트(한국 안트라사이트)는 biofiltration 공정에서 1년 정도 운전한 것을 초순수로 깨끗이 세척한 후 실험에 사용하였다. 실험에 사용된 입상활성탄의 세공용적, 비표면적, 세공크기 분포 및 평균 세공크기는 활성탄 세공용적 측정기(AUTOSORB-1 MP, Quantachrome, USA)로 측정하였다.

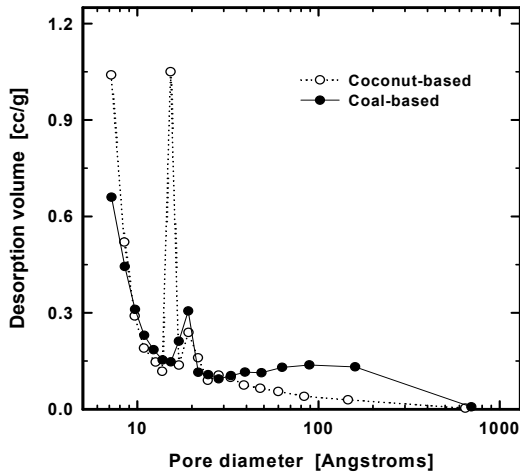


Fig. 1. Pore size distributions of coal- and coconut-based GACs.

### 2.1.3. 유입수 특성

GAC 및 biofilter 컬럼의 유입수는 300 m<sup>3</sup>/일 규모

의 고도 정수처리용 파일럿 플랜트의 후오존 처리수를 사용하였다. 고도 정수처리 공정의 후오존 처리수에 tetracycline계 항생물질 7종을 각각 투입하여 유입되는 각각의 성분 농도가 5 µg/L가 되도록 하였다. 증류수가 아닌 수중에 용존유기탄소(dissolved organic carbon, DOC)가 잔존하는 물을 유입수로 사용한 이유는 실제로 정수장에서의 활성탄 흡착조의 운전조건과 유사하게 만들기 위해서이며, 실험에 사용된 시료수의 특성을 Table 3에 나타내었다. 후오존 처리수의 성분은 DOC 농도가 1.15~1.27 mg/L로 조사되어 낙동강 원수를 정수처리하는 정수장의 활성탄 접촉조 유입수의 특성과 거의 유사하였다.

Table 3. Characteristics of influent water

Parameters	pH	Turbidity	Alkalinity	DOC	Temp.
	(-)	(NTU)	(mg/L)	(mg/L)	(°C)
Value	7.0	0.04	31	1.15	15~18
	7.3	0.08	47	1.27	

## 2.2. 실험방법

### 2.2.1. 입상활성탄 및 생물여과 컬럼 운전

본 실험에 사용된 입상활성탄 및 생물여과 컬럼은 아크릴 재질로 내경 5 cm, 총 길이 200 cm, 총고 100 cm이며, 각각의 컬럼 세트에 고농도 tetracycline계 7종의 조제수가 유입되어 혼합조에서 300 m<sup>3</sup>/일 처리 규모의 pilot-plant 최종처리수와 혼합된 후 각각의 컬럼으로 유입되도록 설계하였다. 컬럼은 하향류식으로 운전하였으며, 공탑체류시간(empty bed contact time, EBCT)은 각각의 컬럼들의 중층부에서 하층부까지

Table 2. The physical characteristics of coal- and coconut-based GACs and anthracite

Species		GAC		Biofilter
		Coal-based	Coconut-based	Anthracite
Apparent density	(g/cm <sup>3</sup> )	0.40	0.47	1.50
Specific surface area	(m <sup>2</sup> /g)	1100	1230	-
Total pore volume	(cm <sup>3</sup> /g)	0.548	0.495	-
Mean pore radius	(Å)	23	18	-
Effective size	(mm)	0.94	0.95	1.03

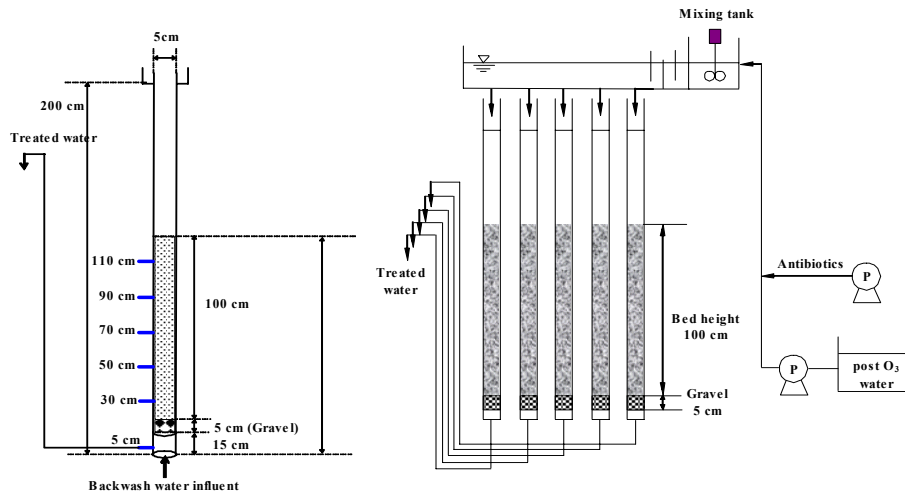


Fig. 2. Schematic diagram of GAC and biofilter column system.

설치되어 있는 sampling 지점에 따라 EBCT가 5분에서 30분이 되도록 설정하여 운전하였다. 역세척은 잔류염소가 존재하지 않는 처리수로 주 1회 실시하였으며, 입상활성탄 및 생물여과 컬럼의 상세한 설계인자를 Fig. 2에 나타내었다.

#### 2.2.2. 항생물질 고체상 추출 및 LC/MSD 분석

시료수는 50 mL를 채수하여 입자성 물질의 제거를 위하여 0.2  $\mu\text{m}$  멤브레인 필터(Millipore, USA)로 여과한 후 5%  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ 를 0.2 mL 첨가하였다(Yang과 Carlson, 2003).  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  첨가 후 40% 황산을 사용하여 시료수의 pH를 3 이하로 조절한 후 on-line용 SPE (solid phase extraction)와 LC/MSD 시스템을 이용하여 분석하였다. On-line용 SPE (Spark Holland, Netherlands)와 LC/MSD (Agilent 1100 SL, Agilent, USA)는 on-line으로 연결되어 있어 SPE에서 시료의 농축 및 추출이 끝난 target 물질들은 자동적으로 LC/MSD로 유입되는 시스템이다(Son 등, 2013). On-line용 SPE 카트리지는 Propekt™ oasis HLB 카트리지(10 mm  $\times$  2 mm, Waters, USA)를 이용하였다. 카트리는 메탄올 1 mL, 0.5 N HCl 1 mL 그리고 순수(DI water) 1 mL를 순서대로 사용하여 컨디셔닝한 후, 시료수 10 mL를 2 mL/min의 유속으로 카트리에 통과시켰으며, 추출시에는 0.1% formic acid (in water)와 0.1% formic acid (in acetonitrile)을 0.2 mL/min의 유속으

로 카트리에 흡착되어 있는 target 물질들을 용출시켰으며, 이 때 카트리는 LC/MSD와 on-line으로 연결되어 cartridge 내에 수집된 target 물질 전량을 LC 컬럼으로 보낸다. 분석에 사용된 LC용 컬럼은 충전물의 충전물 내경 및 길이가 2.1 mm $\times$ 50 mm인 Atlantis® dC18 column(Waters, USA)을 사용하였다. 그 외의 LC/MSD 분석조건을 Table 4에 나타내었다.

Tetracycline계 항생물질 7종의 calibration 및 정량은 각각의 물질이 가지는 고유한 protonated molecular ion  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 만을 추출해 내는 EIC (extracted ion chromatogram) 모드로 정량하였으며, 각각의 protonated molecular ion은 TC, DXC, MNC, OTC, DMC, MCC, CTC 순으로 445, 445, 458, 461, 465, 477, 479이다(Choi 등, 2007a).

Table 4. Analytical conditions of LC/MSD

Description	Analytical condition
Mode	API, positive
Fragment voltage, volts	100
Mobile phase	A : 0.1% formic acid in water B : 0.1% formic acid in acetonitrile
Gradient program	0 min, A/B = 96/4 20 min, A/B = 70/30 21 min, A/B = 96/4
Flow rate, mL/min	0.4

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. GAC 공정에서의 tetracycline계 항생물질들의 흡착 특성

석탄계 재질의 GAC에서의 tetracycline계 항생물질 7종에 대한 흡착제거 특성을 평가한 것을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 7종의 tetracycline계 항생물질들은 EBCT가 5분에서 30분으로 증가할수록 제거율은 모두 증가하였으며 특히, Fig. 3(a)에 나타낸 minocycline (MNC)의 경우는 EBCT가 5분에서 30분으로 증가할수록 흡착 제거율은 54%에서 85%로 나타난 반면 Fig. 3(g)에 나타낸 tetracycline (TC)의 경우는 EBCT가 5분에서 30분으로 증가할수록 흡착 제거율도 92%에서 97%로 나타나 실험에 사용된 7종의 tetracycline계 항생물질들 중 가장 높은 흡착 제거율을 보였다. 7종의 tetracycline계 항생물질들의 흡착 제거율은 tetracycline (TC)가 가장 높게 나타났으며, 다음으로 demeclocycline (DMC), oxytetracycline (OCT), chlortetracycline (CTC), doxycycline (DXC), meclo-cycline (MCC), minocycline (MNC) 순으로 나타났다. 일반적으로 활성탄에서의 피흡착 물질의 흡착능은 Log  $K_{ow}$  값과 높은 상관성을 가진다(Westerhoff 등, 2005). 여러 연구결과들에서 보고된 tetracycline계 항생물질들의 Log  $K_{ow}$  값을 비교해보면 tetracycline (TC), oxytetracycline (OTC), chlortetracycline (CTC) 및 minocycline (MNC)의 Log  $K_{ow}$  값은 각각 -1.19 (Xu와 Li, 2010), -1.12 (Loke 등, 2002), -0.62 (Son 등, 2008) 및 0.05 (Son 등, 2008)로 보고되어 MNC의 소

수도(hydrophobicity)가 가장 높은 것으로 나타났고, TC의 소수도가 가장 낮았다. 그러나 본 연구에서 이들의 흡착 제거능의 경우는 가장 큰 소수성을 가지는 MNC가 활성탄에서의 흡착 제거능은 가장 낮았으며, TC가 가장 높은 흡착 제거능을 보여 tetracycline계 항생물질들의 Log  $K_{ow}$  값은 활성탄에서의 흡착 제거능에 영향을 주지 않는 것으로 나타나 tetracycline계 항생물질들이 공통적으로 가지고 있는 작용기외에 개별 고리에 붙은 산소, 질소 혹은 메틸기의 전기 음성도 등의 반응성 차이가 활성탄의 흡착능에 영향을 미친 것으로 판단된다.

석탄계 및 아자계 재질의 GAC에서의 tetracycline계 항생물질 2종에 대한 흡착제거 특성을 비교·평가한 것을 Fig. 4에 나타내었다. Tetracycline계 항생물질 2종은 Fig. 3에서 석탄계 재질의 활성탄 흡착실험에서 흡착 제거율이 가장 낮았던 minocycline (MNC)과 가장 높은 흡착 제거율을 나타낸 tetracycline (TC)이다. MNC와 TC에 대해 아자계와 석탄계 활성탄에서의 흡착 제거능을 비교한 Fig. 4를 보면 MNC의 경우 EBCT가 5분에서 30분으로 증가할수록 석탄계 및 아자계 재질의 활성탄에서의 흡착 제거율은 각각 54% ~ 85% 및 40%~68%로 나타나 석탄계 재질의 활성탄에서 14%~17% 정도 높은 흡착 제거율을 나타내었다. 또한, TC의 경우는 EBCT가 5분에서 30분으로 증가할수록 석탄계 및 아자계 재질의 활성탄에서의 흡착 제거율은 각각 92%~97% 및 90%~94%로 나타나 석탄계 재질의 활성탄에서 2%~3% 정도 높은 흡착 제거율을 나타내어 MNC에 비해 활성탄 재질의

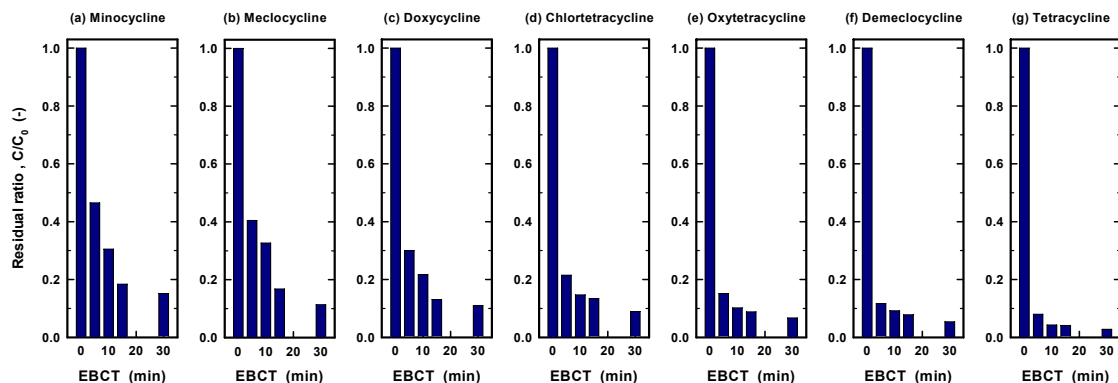


Fig. 3. Effect of EBCT on the tetracycline class of antibiotics adsorption.

차이에 따른 흡착 제거율의 차이가 많이 감소하였다. 활성탄 재질의 차이에 따른 MNC와 TC의 흡착 제거율의 차이는 Fig. 1에 나타난 세공크기 분포도에서 알 수 있듯이 야자계 재질의 활성탄의 경우는 20 Å 이하의 미세세공(micro pore)이 발달한 반면, 석탄계 재질의 활성탄은 50 Å 이상의 중간세공(meso pore)이 발달해 있는 것으로 나타났다. 일반적으로 20 Å 이하의 미세세공은 저분자 물질의 흡착에 관여하며(Son 등, 2005), 중간세공의 경우는 tetracycline계 항생물질들과 같은 중·고분자 물질들의 흡착에 관여한다(Son 등, 2010). 또한, Table 2에 나타난 세공용적(total pore volume) 결과를 보면 석탄계 재질의 활성탄이 0.548 cm<sup>3</sup>/g으로 야자계 재질의 활성탄 0.495 cm<sup>3</sup>/g에 비해 10% 정도 높은 결과를 나타내었다. 세공용적의 경우도 활성탄의 흡착능에 많은 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다(Choi 등, 2005)

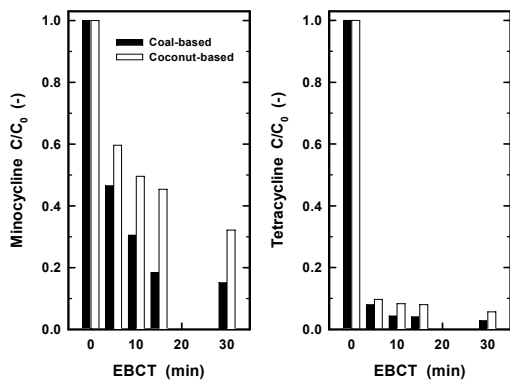


Fig. 4. Effect of material of GAC on the minocycline and tetracycline adsorption.

활성을 가진 박테리아들이 부착된 안트라사이트 biofilter에서의 tetracycline계 항생물질 7종에 대한 생물분해 특성을 평가한 것을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 7종의 tetracycline계 항생물질들은 EBCT가 5분에서 30분으로 증가할수록 생물분해에 의한 제거율은 모두 증가하였다. 가장 높은 생물분해율을 보인 물질은 minocycline으로 EBCT 5분~30분에서의 제거율이 23%~61%로 나타났다. 또한, 가장 낮은 생물분해율을 나타낸 물질은 oxytetracycline과 demeclocycline으로 EBCT 5분~30분에서의 제거율이 약 1%~39% 정도로 나타났다. 일반적으로 친수성이며 저분자 물질들이 생물학적 처리공정에서의 생물분해능이 높은 것으로 알려져 있다(Çeçen과 Aktaş, 2012). 본 연구에 사용된 7종의 tetracycline계 항생물질들의 분자량은 444~479의 범위로 큰 차이를 보이지는 않았고, 앞에서도 언급하였듯이 Log  $K_{ow}$  값은 -1.19~0.05의 범위로 나타나 친수성 특성이 강한 것으로 평가된다. 그러나 이들의 7종의 biofilter 부착 박테리아들에 의한 생물분해능에는 다소 차이가 나타나며, 이러한 이유는 GAC 흡착능 평가에서 언급하였듯이 작용기외에 개별 고리에 붙은 산소, 질소 혹은 메틸기의 전기 음성도 등과 같은 반응성의 차이를 유발하는 인자들의 영향으로 판단된다. 입상활성탄 흡착 공정 및 biofilter 생물분해 공정에서 EBCT 15분에서의 7종의 tetracycline 항생물질들에 대한 제거율을 비교한 것을 Table 3에 나타내었다. 흡착에 의한 제거능이 높은 물질들은 생물분해에 의한 제거능이 비교적 낮게 나타나고 있다.

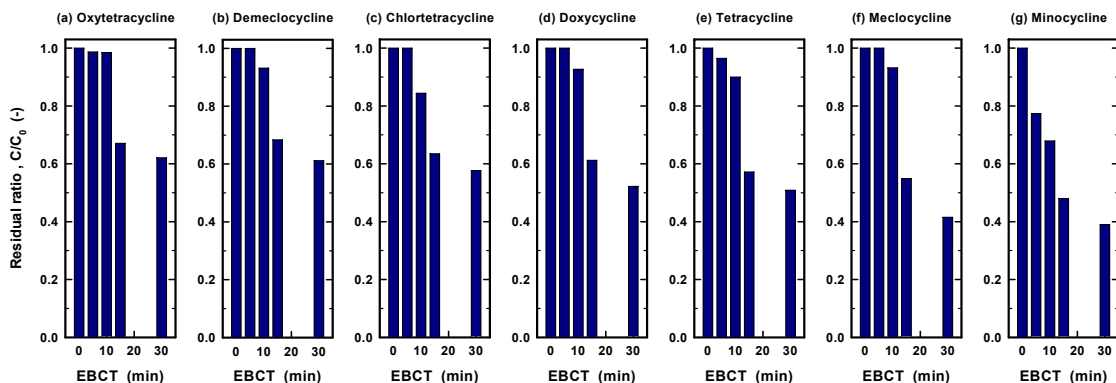


Fig. 5. Effect of EBCT on the tetracycline class of antibiotics biodegradation.

**Table 3.** Removal efficiencies of the seven tetracycline antibiotics by adsorption and biodegradation at an EBCT of 15 minutes in the GAC and biofilter

Tetracycline class	Adsorption		Biodegradation
	Coal-based GAC	Coconut-based GAC	Anthracite-Biofilter
Minocycline	81.6%	54.6%	52.0%
Meclocycline	83.2%	66.0%	45.1%
Doxycycline	86.9%	76.2%	38.8%
Chlortetracycline	86.6%	79.3%	36.5%
Oxytetracycline	91.2%	85.5%	32.9%
Demeclocycline	92.2%	86.3%	31.6%
Tetracycline	95.9%	92.0%	42.8%

#### 4. 결론

입상활성탄 흡착 및 biofilter 생분해 공정에서 tetracycline계 항생물질 7종에 대한 흡착 및 생분해 능력을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 입상활성탄 흡착 공정에서 tetracycline계 항생물질들은 EBCT 5분~30분에서 54%~97%의 제거율을 나타내었으며, tetracycline이 가장 제거율이 높았으며, 다음으로 demeclocycline, oxytetracycline, chlortetracycline, doxycycline, meclocycline, minocycline 순으로 나타났다.

2. 활성탄 재질에 따른 흡착능 평가에서 50 Å 이상의 중간세공률이 발달한 석탄계 재질의 활성탄이 tetracycline계 항생물질들의 흡착 제거에 유리하였다.

3. 안트라사이트 biofilter를 이용한 생분해 공정에서 tetracycline계 항생물질들은 EBCT 5분~30분에서 1%~61% 제거율을 나타내었으며, minocycline이 가장 높은 생분해율을 나타낸 반면 oxytetracycline과 demeclocycline이 가장 생분해율이 낮았다.

4. Tetracycline계 항생물질들의 효과적인 제거를 위해서는 흡착 공정과 생분해 공정을 병행하여 운전하는 것이 효과적인 것으로 나타났다.

#### 참고 문헌

Boxall, A. B. A., Kolpin, D., Halling-Sorensen, B., Tolls, J., 2003, Are veterinary medicines causing environmental risks, *Environ. Sci. Technol.*, 36,

286-294.

Çeçen, F., Aktaş, Ö., 2012, *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 237-264.

Chee-Sanford, J. C., Aminov, R. I., Krapac, I. J., Garrigues-Jeanjean, N., Mackie, R. I., 2001, Occurrence and diversity of tetracycline resistance genes in lagoons and groundwater underlying two swine production facilities, *Appl. Environ. Microbiol.*, 67, 1494-1502.

Choi, K. J., Kim, S. G., Kim, C. W., Kim, S. H., 2005, Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: amitrol, nonylphenol, and bisphenol-A, *Chemosphere*, 58(11), 1535-1545.

Choi, K. J., Kim, S. G., Kim, C. W., Kim, S. H., 2007a, Determination of antibiotic compounds in water by on-line SPE-LC/MSD, *Chemosphere*, 66, 977-984.

Choi, K. J., Son, H. J., Kim, S. H., 2007b, Ionic treatment for removal of sulfonamide and tetracycline classes of antibiotic, *Sci. Total Environ.*, 387, 247-256.

Daughton, C. G., Ternes, T. A., 1999, Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?, *Environ. Health Perspect.*, 107, 907-942.

Halling-Sorensen, B., Nielson, S. N., Lanzky, P. E., Ingerslev, L. F., 1998, Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment—a review, *Chemosphere*, 36(2), 357-393.

Heberer, T., 2012, Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment:

- a review of recent research data, *Toxicol. Lett.*, 131, 5-17.
- Hileman, B., 2001, Troubled waters: EPA, USGS try to quantify prevalence, risks of compounds from drugs, personal care products, *Chem. Eng. News*, 79, 31-33.
- Loke, M., Tjørnelund, J., Halling-sørensen, B., 2002, Determination of the distribution coefficient ( $\log K_d$ ) of oxytetracycline, tylosin A, olaquinox and metronidazole in manure, *Chemosphere*, 48(3), 351-361.
- Oturan, N., Wu, J., Zhang, H., Sharma, V. K., Oturan, M. A., 2013, Electrocatalytic destruction of the antibiotic tetracycline in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes: effect of electrode materials, *Applied Catalysis B: Environmental*, 140-141, 92-97.
- Son, H. J., Hwang, Y. D., Yoo, P. J., 2009, Removal characteristics of tetracycline, oxytetracycline, trimethoprim and caffeine in biological activated carbon process, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, 31(3), 186-192.
- Son, H. J., Jung, J. M., Hwang, Y. D., Roh, J. S., Yoo, P. J., 2008, Effects of activated carbon types and service life on adsorption of tetracycline antibiotic compounds in GAC process, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, 30(9), 925-932.
- Son, H. J., Roh, J. S., Kim, S. G., Bae, S. M., Kang, L. S., 2005, Removal characteristics of chlorination disinfection by-products by activated carbons, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, 27(7), 762-770.
- Son, H. J., Ryu, D. C., Jang, S. H., 2010, Effect of pore structure change on the adsorption of NOM and THMs in water due to the increase of reactivation number of coal-based activated carbon, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, 32(10), 965-972.
- Son, H. J., Yeom, H. S., Jung, J. M., Jang, S. H., 2013, Application of on-line SPE-LC/MSD to measure perfluorinated compounds (PFCs) in water, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, 35(2), 75-83.
- Stumpf, M., Ternes, T. A., Wilken, R. D., Rodrigues, S. V., Baumann, W., 1999, Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil, *Sci. Total Environ.*, 225, 135-141.
- Wan, Y., Jia, A., Zhu, Z., Hu, J., 2013, Transformation of tetracycline during chloramination: kinetics, products and pathways, *Chemosphere*, 90, 1427-1434.
- Wang, Y., Zhang, H., Chen, L., Wang, S., Zhang, D., 2012, Ozonation combined with ultrasound for the degradation of tetracycline in a rectangular air-lift reactor, *Sep. Purif. Technol.*, 84, 138-146.
- Wang, Y., Zhang, H., Zhang, J., Lu, C., Huang, Q., Wu, J., Liu, F., 2011, Degradation of tetracycline in aqueous media by ozonation in an internal loop-lift reactor, *J. Hazard. Mater.*, 192, 35-43.
- Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S., Wert, E., 2005, Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 6649-6663.
- Wollenberger, L., Halling-Sorensen, B., Kusk, K. O., 2000, Acute and chronic toxicity of veterinary antibiotics to *Daphnia magna*, *Chemosphere*, 40(7), 723-730.
- Xu, X. R., Li, X. Y., 2010, Sorption and desorption of antibiotic tetracycline on marine sediments, *Chemosphere*, 78, 430-436.
- Yang, S. H., Carlson, K., 2003, Evolution of antibiotic occurrence in a river through pristine, urban and agricultural landscapes, *Water Research*, 37, 4645-4656.