

# 망간산화물(birnessite)에 의한 수용액 중 Tetracycline의 산화-변환반응에 대한 연구 Oxidative Transformation of Tetracycline in Aqueous Solution by Birnessite

엄원숙 · 김소희 · 신현상<sup>†</sup>  
Won-Suk Eom · So-Hui Kim · Hyun-Sang Shin<sup>†</sup>

서울과학기술대학교 환경공학과

Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Science and Technology

(Received December 26, 2014; Revised January 27, 2015; Accepted February 5, 2015)

**Abstract :** An investigation on the removals of tetracycline (TTC), which is a family of antibiotics widely founded in the environment, from the aqueous solution by birnessite( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>)-mediated oxidative transformation was described. This study also examined the potential effect of the naturally occurring substances, humic acid (HA) on the oxidative transformation. The experiment was carried out in various conditions (reaction time, Mn oxide loadings, pH) and in the presence of HA as a batch test. The removals of TTC followed pseudo-first order reactions, and rate constants ( $k$ , hr<sup>-1</sup>) for the removals of TTC were constantly increased with decreasing pH from 0.98 (pH 9) to 2.97 (pH 3). The rate constants also increased about 1.3 times when the birnessite loading increased from 1 to 2 g/L. Presence of HA (5 mg-C/L, at pH $\geq$ 6) caused some enhancement in the removals of TTC as compared to the control, and also showed the removal efficiencies of TTC in the birnessite mediated systems (TTC=0.25 mM,  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>=2.0 g/L, pH 6) increased with increasing HA concentrations (1~10 mg-C/L). The results obtained from the oxidative transformation of TTC and the effect of HA were discussed in terms of reaction characteristics and mechanism.

**Key Words :** Tetracycline, Birnessite, Oxidative Transformation, Kinetic Constants, Humic Acids

**요약 :** 본 연구에서는 잔류의약품질로써 환경에서 노출 빈도가 높은 항생물질인 Tetracycline (TTC)을 대상으로 수용액 상에서의 망간산화물(birnessite)을 이용한 산화-변환 반응을 통한 제거와 용존성 자연유기물인 휴믹산(HA) 존재에 따른 영향을 조사하였다. TTC의 산화-변환 제거 특성 실험은 다양한 반응조건(반응시간, 망간산화물 주입량 및 pH 등)에서 회분식으로 조사하였으며, HA의 영향은 pH (3~9)와 HA농도 변화에 따라 조사하였다. 실험결과는 유사-일차 반응속도식을 적용하여 해석하였으며, 본 실험조건(TTC=0.25 mM,  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>=1.0 g/L)에서의 TTC의 산화-변환 제거 반응속도상수( $k$ , hr<sup>-1</sup>)는 pH가 감소함에 따라 0.98 (pH 9)에서 2.97 (pH 3)로 일정하게 증가하였고, 망간산화물 주입량(1~2 g/L)이 2배 증가할 때 반응속도 상수는 약 1.3배 정도 증가하였다. HA (5 mg-C/L) 존재 시 망간산화물에 의한 TTC 변환제거는 pH $\geq$ 6에서 반응효율 상승을 나타냈으며, HA의 주입농도(1~10 mg-C/L, at pH 6)의 증가에 따라 일정하게 증가함을 확인하였다. 이상에서 얻은 연구결과는 기존 문헌에 제시된 TTC 반응기작과 비교 해석하였고, 망간산화물을 매개로 한 TTC의 산화-변환 제거 반응특성과 HA의 존재가 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

**주제어 :** 테트라사이클린, 버네사이트, 산화-변환반응, 속도상수, 휴믹산

## 1. 서론

최근 환경에 노출되는 잔류의약품질(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs) 빈도가 증가함에 따라 이들 물질에 의한 환경오염과 생태영향에 관한 연구가 증가하고 있다.<sup>1-3)</sup> 특히, 항생제(antibacterial agents)는 가축의 질병 예방, 영양보충, 성장 촉진 목적으로 사료에 첨가하여 사용하며, 매년 그 사용량과 사용 범위가 증가되고 있다.<sup>2,3)</sup> 국내에서도 동물용 항생제의 사용량이 다른 잔류의약품질 군들보다 높으며, 특히, Tetracycline 계열의 사용량이 월등히 높은 것으로 보고된다.<sup>4)</sup> 이들 항생제 물질은 대부분 친유성(liphophilic)이며 난분해성으로 오랜 시간 환경 중에 잔류하며, 활성이 아주 느리게 감소한다.<sup>5)</sup> 이러한 환경 중에 잔류하는 항생제는 내성 박테리아의 성장을 촉진하거나, 다양한 경로를 통하여 생물 내 유입되어 내분비계 교란 및 급·만성 독성, 변이성 등을 유발할 수 있어 관심의 대상이 된

다.<sup>3,6)</sup> 환경 중으로 노출된 이러한 항생제 물질은 토양 및 수 환경에 존재하는 금속산화물 및 자연유기물(natural organic matters)과의 상호작용을 매개로 한 광반응(photolysis), 생분해, 산화-환원 반응 등을 거치면서 다양한 변환생성물(transformation products)로 존재하게 된다.<sup>7-9)</sup> 따라서 이들 금속산화물 및 자연유기물과 항생제와의 반응 특성을 이해하는 것은 환경 중으로 노출된 항생제의 거동과 위해성 평가 및 적절한 관리방안 마련에 중요한 의미를 가진다.

망간[Mn(III/IV)]산화물은 환경에 존재하는 대표적인 금속산화물로서 페놀과 아닐린계의 작용기를 가지는 다양한 유기화합물에 대해 높은 산화력( $E^0=1.23$  V)을 가지며 비 생물학적 산화-변환 반응(oxidative-transformation)에 주로 관여하는 것으로 알려진다.<sup>9,10)</sup> 근래에는 PAHs, PCBs 등과 같이 그 자체로는 망간산화물에 대해 비 반응성인 물질도 수산기(-OH)를 지닌 반응 매개체(reactive mediators) 존재 하에서 교차-결합(cross-coupling) 반응을 통해 모 화합물이 지니

<sup>†</sup> Corresponding author E-mail: hyuns@seoultech.ac.kr Tel: 02-970-6625 Fax: 02-971-5776

고 있는 본래의 독성을 저감시키거나, 자연유기물질에로의 결합을 통해 고정화(immobilization) 제거가 가능함이 확인된 후, PAH 대사산물, 농약, 항생제 등 다양한 종류의 난분해성 유기물의 제거에 넓게 적용되고 있다.<sup>11-14)</sup> 한편, 휴믹산(humic acid, HA)은 토양 및 수 환경에 널리 존재하는 대표적인 고분자성의 자연유기물질로서, 카르복실기(-COOH)와 알콜기(-OH) 등의 산성작용기를 가진 다전해질성(polyelectrolyte)의 물질이다.<sup>15)</sup> HA는 환경 중에 존재하는 농약, 항생제 등 유기오염물질과의 결합 및 유기오염물질에 대한 금속산화물의 산화-환원 반응에 관여하며 매질조건에 따라 반응효율을 증가 또는 감소시키는 역할을 한다.<sup>7,15-17)</sup> Polubesova와 Chefetz<sup>7)</sup>는 금속산화물에 의한 유기오염물질의 산화-변환 반응효율은 금속산화물 표면에서의 용존유기물(dissolved organic matter, DOM)에 의한 경쟁흡착, 금속산화물의 표면 용해 및 전자전달(electro shuttling) 반응 등을 통해 영향을 미침을 보고한 바 있으며, 그 영향은 유기오염물질의 물리화학적 특성 이외에도 용존 유기물의 분자구조 특성(분자량, 작용기 등)과 농도 등에 따라 달라짐을 보고한 바 있다. 또한, Feitosa 등<sup>18)</sup>은 Fe(III)과 Mn(IV) 산화물을 사용한 *macro-lide* 항생제의 변환 반응 시 공존 HA의 분자의 분자량이 클수록, 분자의 소수성(hydrophobicity)이 높을수록 오염물질의 변환 제거율이 증가함을 보고한 바 있으며, Chio 등<sup>13)</sup>은 망간산화물(birnessite)을 이용한 1-Indanone 제거 시 저 농도 HA (<2 mg/L) 존재 하에서는 변환 반응효율이 증가하나, 일정 HA 농도 이상에서는 오히려 반응효율이 감소함을 제시하였다. 따라서 환경 중 금속산화물 및 자연유기물과 항생제와의 반응 특성을 이해하기 위해서는 다양한 항생제 종류별 금속산화물과의 반응특성 및 용존 유기물의 존재가 미치는 영향에 대한 평가 자료의 축적이 요구된다.

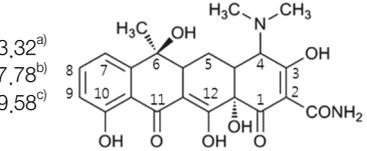
본 연구는 국내 항생물질의 종류별 전체 사용량의 40~50%를 차지하며, 환경 수계에서도 흔히 검출되는 주요 물질인 Tetracyclines (TTC) 항생제를 대상으로 수행하였다. 항생제는 사람, 축산물에 투여되는 용량의 약 30~60%가 노를 통해 활성을 띤 형태로 배출되는데, TTC는 섭취 후 원 물질형태(parent compound)로 배출되는 비율이 70% 이상으로 매우 높아, 환경에 미치는 영향이 큰 특징을 가진다.<sup>1,3)</sup> 본 연구에서는 다양한 매질조건(pH, 망간산화물 주입량, HA 농도 등)에서의 망간산화물에 의한 TTC의 산화-변환 반응특성(변환율, 반응속도)을 조사하였다. 특히, HA 존재 하에서의 pH 변화에 따른 망간산화물에 의한 TTC 변환을 비교를 통해 HA의 존재가 망간산화물을 매개로 한 TTC의 산화-변환 제거반응에 미치는 영향을 평가하였다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1. 실험 재료

본 실험에 사용한 TTC는 4개의 견고한 ring을 기본 구조로 갖는 hydroxynaphthacene로서 tricarbonylamide (C-1, C-2,

Table 1. Physico-chemical properties of tetracycline

Chemical formula/Mw	Log $K_{ow}$	$S_w$	$pK_a$	Chemical structure
$C_{22}H_{24}N_2O_8$ (444.4 g/mol)	-1.19	1.7 g/L	3.32 <sup>a)</sup> 7.78 <sup>b)</sup> 9.58 <sup>c)</sup>	

<sup>a)</sup> $pK_{a1}$ (tricarbonyl amide, C-1~C-3),

<sup>b)</sup> $pK_{a2}$ (phenolic diketone, C-10~C-12),

<sup>c)</sup> $pK_{a3}$ (dimethyl amine, C-4)

C-3), phenolic diketone (C-10, C-11, C-12)와 dimethyl amine (C-4) 그룹을 가지며, 물리화학적 기본특성은 Table 1과 같다. 특히, TTC는 세 개의  $pK_a$ 를 가지며, pH 조건에 따라 산성-양이온, 약산성에서 중성-zwitter이온 및 알칼리성-음이온 등의 상태로 존재한다.<sup>19)</sup> TTC 시약은 Sigma-Aldrich사(순도 99%>)에서 구입한 고순도의 표준물질을 추가적인 정제과정 없이 사용하였다. TTC 모용액은 일정량의 표준물질을 증류수에 넣고  $N_2$  분위기하에서 24시간 동안 교반하며 용해시킨 후 PTFE (0.45  $\mu$ m, PALL. Co. Ltd) 재질의 멤브레인 필터로 여과하고 HPLC로 농도를 결정하여 사용하였다. 휴믹산(HA)시료는 Aldrich 사로부터 구입한  $HA(Na^+)$  (Lot-No. 675-2)를 산·염기 침전법으로 정제(즉,  $HA(H^+)$ )를 사용하였다.<sup>15)</sup> 망간산화물은 McKenzie에 의해 제시된 방법에 준하여 합성하여 사용하였다.<sup>9)</sup> 합성 망간산화물은 XRD 분석 결과 주요 결정상이 birnessite ( $\delta$ - $MnO_2$ )에 해당하였으며, BET- $N_2$  가스 흡착법을 이용하여 측정된 비표면적 값은 44.37  $m^2/g$ 이었다.<sup>13)</sup> 합성 망간산화물 입자는 실험에 앞서 초순수를 사용하여 세척 후 동결 건조하여 고온 분말 상태로 사용하였다.

### 2.2. 회분식 실험 및 분석방법

수용액상에서의 TTC에 대한 망간산화물의 반응실험은 50 mL 용량의 serum bottle을 사용하여 회분식(batch test)으로 수행하였다. 반응용액은 각각의 serum bottle에 TTC 표준용액(0.25 mM) 50 mL을 채운 후, 망간산화물 일정량(0.5~2.0 g/L)을 첨가하여 제조하였다. 이때 반응용액의 pH는 NaOH와 HCl을 이용하여 조절하였다. 반응 용기는 테프론 재질의 격막 및 알루미늄 캡으로 완전히 밀봉한 후, 알루미늄박을 사용하여 빛의 유입을 차단한 뒤 회전식 교반기(FINEPCR®, AG)에서 30 rpm의 속도로 24시간 동안 교반시켰다. 반응을 시작한 후 일정시간대 별로 각 serum bottle로부터 500  $\mu$ L의 분석 시료를 채취하고, 0.5  $\mu$ m syringe filter (PTFE, Toyo Roshi Kaisha, Ltd.)로 여과한 후 여액을 곧바로 HPLC를 사용하여 분석하였다.

HA 존재 시, pH 변화에 따른 반응성 영향 평가 실험은 일정농도 망간산화물(2 g/L) 및 HA (5 mg-C/L) 존재 하에서 pH (3, 6, 9) 조건에 따라 TTC 제거반응 특성을 조사하였다. 반응용액의 pH는 0.1 M HCl과 NaOH를 사용하여 조절하였다. TTC 반응용액 농도는 0.25 mM(약 110 mg/L)이며, 제조된 HA와 함께 pH 조건 별로 조절 후, 50 mL 용량의 serum

battle을 사용하여 회분식으로 진행하였다. HA 농도에 따른 반응성 평가 실험은 망간산화물(2 g/L)과 TTC 농도(0.25 mM)를 포함하는 반응 용액에 일정농도의 HA (1, 2, 5, 10 mg-C/L)을 첨가하여 조제하였다. pH는 5로 고정하였으며, 대조 시료(control)로는 동일조건에서 HA를 첨가하지 않은 반응 용액을 조제하여 사용하였다. 이 후 일정시간대별로 채취한 시료에 대한 HPLC 분석은 앞선 회분식 실험과 동일한 과정을 통해 실시하였다.

각 반응물질의 잔류 농도를 포함한 반응여액에 대한 분석은 영인과학(ACME 9000)의 HPLC 및 Waters사의 Sunfire® C18 (5 µm particle size) 역상컬럼 4.6 × 150 mm을 사용하여 분석하였다. 이동상(50% acetonitrile)의 유량은 1.0 mL/min으로 하였으며, 20 µL의 시료를 주입하여 254 nm의 UV 검출기를 이용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 망간산화물에 의한 Tetracycline 제거반응 특성

망간산화물에 의한 TTC의 제거 및 반응산물의 생성을 관찰하기 위하여 본 실험조건(TTC=0.25 mM, δ-MnO<sub>2</sub>=1.0 g/L, at pH 5)에서 반응시간에 따라 채취한 반응여액에 대한 HPLC 분석을 수행하였고, 얻어진 결과는 Fig. 1에 제시하였다. 그림에서 보는바와 같이 머무름 시간(retention time, RT) 6.7 min에서의 TTC 피크(Fig. 1(a))가 반응이 진행됨에 따라 일정하게 감소하면서 반응 5시간이 경과하면서 대부분 사라지는 반면, RT 4.2, 10.1 min에서의 산화-변환생성물 피크가 관찰되었다(Fig. 1(b)~(e)). 조사된 다른 pH 조건(pH 2, 4, 9)에서도 pH에 따라 각 반응생성물의 피크세기에 차이는 있었으나, 모두 동일한 위치에서의 반응산물 피크가 관찰되었다. 본 연구에서의 망간산화물에 의한 산화-

변환생성물 피크(RT 4.2, 10.1 min)는 유사한 TTC/MnO<sub>2</sub> 몰비(=0.06, at pH 6)에서 수행된 기존 문헌<sup>19,20)</sup>에서의 반응 생성물 피크위치와 비교한 결과, TTC 이성질체(iso-TTC)와 TTC 중합체 산물 등에 해당하는 것으로 예상된다.

Tetracycline은 다환 고리구조에 다양한 이온화 작용기를 가진 분자로서(Table 1), 일반적으로 금속산화물(metal oxides)과의 반응을 통해 이성질화(isomerization), 탈수(dehydration), 치환(substitution) 등의 산화-변환반응을 쉽게 유발하며, 산성조건에서는 Anhydro-TCs를 주로 생성하고, 알칼리 조건에서는 iso-TCs 등을 주로 생성하는 것으로 보고된다.<sup>14,20)</sup> 특히, Chen과 Huang<sup>20)</sup>은 pH 5조건에서의 망간산화물에 의한 TTC 반응여액에 대한 LC/UV/MS 분석을 통해 망간산화물에 의한 TTC 변환반응 생성물의 동정과 반응기작(pathways)을 밝혔으며, C-6(-OH)와 C-11(-C=O) 탄소 사이의 반응에 따른 이성질체 (iso-TTC) 및 C-11 위치에서의 hydroxylation (M+14)에 이은 quinone (M+16) 생성물 및 이들의 중합체 산물(m/z=850~910)이 생성됨을 밝혔다. 또한, Halling-Sorensen 등의 결과<sup>21)</sup>와 함께 이들 산화-변환 반응은 반응생성물의 항균력(antibacterial activity)을 저하시킴으로써 환경에 미치는 영향을 감소시킨다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서 관찰된 산화-변환생성물 피크는 iso-TTC를 포함한 퀴논계 TTC 및 이들의 중합체 변환생성물에 해당하는 것으로 유추되며, 보다 명확한 동정을 위하여서는 질량분석(mass spectrometry, MS) 등 추가분석이 필요할 것으로 판단된다.

#### 3.2. pH 및 망간산화물의 주입량에 따른 TTC 변환반응의 동역학적 특성

앞선 연구결과를 토대로 pH 및 망간산화물의 주입량에 따른 TTC의 산화-변환 반응의 동역학적 특성을 평가하고자 반응시간에 따른 TTC의 변환율(C/C<sub>0</sub>)을 반응속도 식에 적용하여 해석하였다. Fig. 2는 pH 조건에 따른 반응시간별

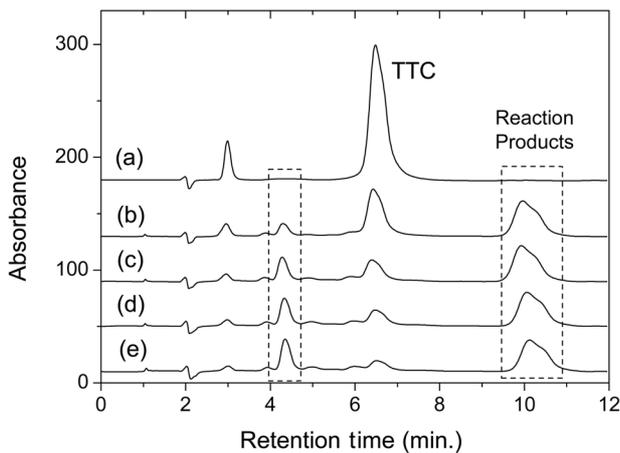


Fig. 1. HPLC chromatograms of TTC and its reaction products by birnessite with reaction times of (a) 0 hr (b) 0.5 hr (c) 1 hr (d) 2 hr (e) 5 hr (experimental condition; 0.25 mM TTC, 1 g/L d-MnO<sub>2</sub> in 50 mL at pH 5 and 20°C, in the dark).

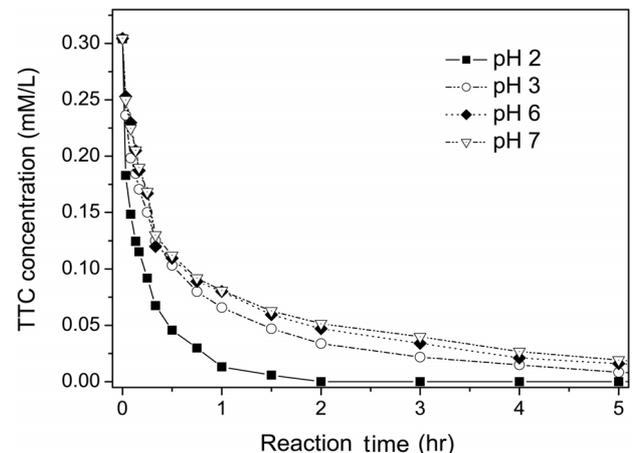


Fig. 2. Disappearance of TTC in aqueous suspension at different pH (experimental conditions: 0.25 mM TTC, 1 g/L δ-MnO<sub>2</sub> at 20°C in the dark).

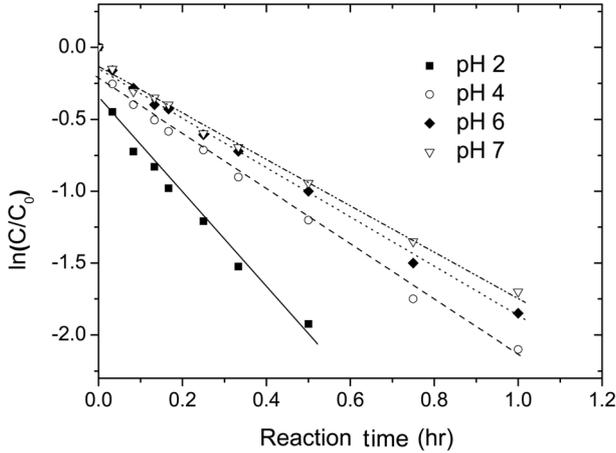


Fig. 3. Pseudo-first order disappearance of TTC by birnessite in aqueous suspension at different pH (same experiment as Fig. 2).

Table 2. Summary of kinetic constants and half-lives for the oxidative transformation of TTC by birnessite

Kinetic parameters	TTC (0.25 mM) <sup>a)</sup>			
	pH = 2	pH = 4	pH = 6	pH = 9
$k$ (hr <sup>-1</sup> )	2.97	1.58	1.04	1.00
$r^2$	0.99	0.96	0.97	0.96
$t_{1/2}$ (hr)	0.23	0.44	0.67	0.69
Kinetic parameters	Birnessite loadings <sup>b)</sup>			
	0.5 g/L	1.0 g/L	1.5 g/L	2.0 g/L
$k$ (hr <sup>-1</sup> )	0.52	1.04	1.16	1.35
$r^2$	0.90	0.97	0.93	0.94
$t_{1/2}$ (hr)	1.33	0.67	0.60	0.51
$K_{surf}$ <sup>c)</sup> (L/m <sup>2</sup> ·hr)	23.4 × 10 <sup>-3</sup> ( $r^2 = 1.0$ ) <sup>d)</sup> / 7.0 × 10 <sup>-3</sup> ( $r^2 = 0.98$ ) <sup>e)</sup>			

<sup>a)</sup>Amounts of birnessite added is 1.0 g/L

<sup>b)</sup>Concentration of TTC is 0.25 mM, at pH 6

<sup>c)</sup>Normalized to birnessite surface area of 44.37 m<sup>2</sup>/g

<sup>d)</sup>From the range of 0.5~1.0 g/L  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> loadings

<sup>e)</sup>From the range of 1.0~2.0 g/L  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> loadings

TTC 농도의 감소를 도시한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 망간산화물에 의한 TTC의 변환제거는 반응초기 빠르게 감소하다가 이후 반응이 진행되면서 서서히 감소하는 특성을 보였다. 이는 망간산화물을 매개로 한 유기오염물질의 제거 반응에서 일반적으로 관찰되는 결과와 일치하는 것으로서, 반응초기는 유사-일차(pseudo-first order) 반응식을 따르나, 이후 망간산화물 표면에서의 반응생성물의 축적(accumulation)과 반응자리의 감소 등으로 인해 표면 반응성이 반응 초기와는 달라짐을 의미한다.<sup>20,22)</sup> 따라서 본 연구에서의 동역학적 해석은 TTC 농도의 85% 이상이 감소되는 시점까지를 기준으로 유사-일차(pseudo-first order) 반응식을 적용하여 해석하였고, 그 결과는 Fig. 3과 Table 2에 제시하였다. 회귀식의 결정계수( $r^2$ ) 값 0.90~0.99로서 양호한 선형 회귀율을 보였으며, 이로부터 유사-일차 반응속도상수,  $k$  값을 결정하였다.

TTC의 산화변환 반응효율은 산성영역(<pH 6)에서는 pH가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으며, 이후 pH (6~9) 영역에서는 상대적으로 감소폭이 적게 나타났다. 즉, 반응상수( $k$ , hr<sup>-1</sup>)는 pH 2에서 2.97 ( $r^2=0.99$ )로 가장 높았으며, pH 4와 6에서 각각 1.58 ( $r^2=0.96$ ), 1.04 ( $r^2=0.97$ )로서 pH가 높아질수록 선형적으로 감소하는 경향을 보였으며, pH 9는 0.98 ( $r^2=0.96$ )로 pH 6과의 유사한 값을 나타냈다. 이는 망간산화물에 의한 TTC의 변환반응이 산성 pH 영역에서 더 효과적임을 나타내는 것으로서, 낮은 PZC 값을 가지는 금속산화물과 약산 유기물과의 표면반응에서 흔히 관찰되는 결과와도 일치한다.<sup>10,15)</sup> 즉, 망간산화물에 의한 TTC의 산화-변환 반응은 일종의 표면흡착 반응으로서 pH 2에서는 버네사이트(PZC=2.4~2.7)와 TTC (3.32(pK<sub>a1</sub>), 7.78 (pK<sub>a2</sub>), 9.58 (pK<sub>a3</sub>))가 중성 상태를 유지하여 표면흡착 반응이 효과적이거나, pH ≥ 4에서는 버네사이트 입자의 표면이 음전하를 띠며, TTC의 탈 양성자화로 인해 방향족 고리가 음전하를 띠게 되면서 상호 정전기적 반발로 인해 표면 흡착이 저해되어 반응속도가 감소한 것으로 판단된다. 유사한 예로서 Chen and Huang<sup>20)</sup>은 TCs계열의 항생제(TTC, oxy-TC, chloro-TC)를 대상으로 pH 변화(5~9)에 따른 망간산화물의 반응성을 비교한 결과, pH가 증가할수록 반응속도가 감소하는 경향을 보이며, 보다 극성의 oxy-TC (3.22(pK<sub>a1</sub>), 7.46 (pK<sub>a2</sub>), 8.04 (pK<sub>a3</sub>))가 TTC에 비해 감소폭이 큼을 보고하였다. 또한, Remucal과 Ginder-Vogal<sup>22)</sup>은 산성영역에서의 이러한 망간산화물을 매개로 한 유기오염물질의 산화-변환 반응효율의 증가는 표면흡착 뿐만 아니라 pH 감소에 따른 망간산화물의 표준 환원전위( $E^0$ ) 값의 증가(즉, 0.99 V (pH 4), 0.76 V (pH 8))와 망간산화물 표면전하 밀도(surface charge density)의 증가에 기인함을 제시한 바 있다.

Fig. 4는 망간산화물 주입량이 TTC의 산화-변환반응 효율에 미치는 영향을 조사하기 위하여 일정반응 조건(TTC=0.25 mM, pH 6)에서 망간산화물 주입량(0.5~2.0 g/L)에 따른 반

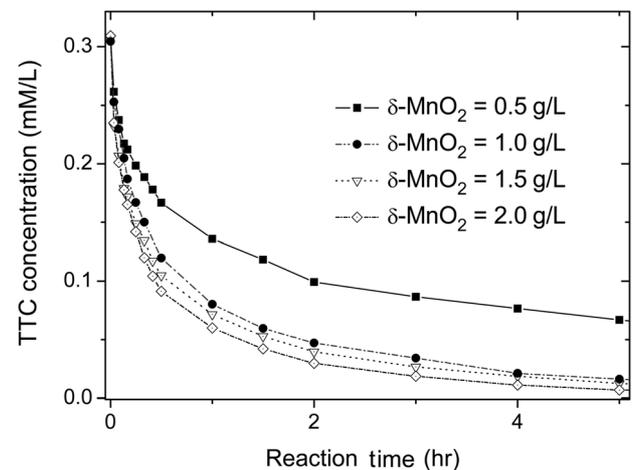


Fig. 4. Disappearance of TTC in aqueous suspension at different birnessite loadings (g/L) (experimental conditions: 0.25 mM TTC, 20°C and pH 6.0 in the dark).

용시간 별 TTC 농도의 감소를 도시한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 TTC의 제거는 망간산화물 주입량(g/L)이 0.5에서 1.0로 증가함에 따라 크게 증가하나, 이후 1.0~2.0 g/L의 주입량에서는 증가폭이 미미하게 나타났다. 정량적인 비교를 위하여 본 실험결과를 유사-일차 반응식에 적용하여 해석하였고, 그 결과는 Table 2에 제시하였다. 망간산화물 주입량(g/L)이 0.5에서 1.0로 증가함에 따라 속도상수( $k$ ,  $\text{hr}^{-1}$ )는 0.52 ( $r^2=0.90$ )에서 1.04 ( $r^2=0.97$ )로 2배 증가하였으나, 1.0 g/L에서 2.0 g/L로 증가하면서는 속도상수의 증가폭 약 1.3배로 적었다. 망간산화물 주입량(g/L) 1.0~2.0에서의 이러한 반응속도 증가의 저하는 TTC 농도에 비교한 망간산화물 주입량이 충분할 경우(즉, >95% TTC 제거 at  $[\text{TTC}]/[\text{MnO}_2] \geq 0.25/10.6$ ) 제공되는 망간산화물 표면반응자리가 더 이상 반응의 제한인자(limiting factor)로 작용하지 않기 때문인 것으로 판단된다.

한편, TTC의 산화-변환반응이 망간산화물 입자에서의 표면반응임을 고려하여 이상의 반응속도 상수( $k$ ,  $\text{hr}^{-1}$ )를 망간산화물 입자의 비표면적으로 표준화(normalized)하여 비표면적 표준화 속도 상수( $K_{\text{surf}}$ ,  $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ )를 구하였다. Fig. 5는 망간산화물 첨가량(g/L)을 표면적 측정값( $44.37 \text{ m}^2/\text{g}$ )으로 환산한 후, 이를 유사-일차 반응속도 상수 값에 대하여 도시한 것이다. 그 결과, Table 2에서 볼 수 있듯이 TTC에 대한 망간산화물 농도 비(즉,  $[\text{TTC}]/[\text{MnO}_2]$ , at pH 6)가 0.019~0.038 (mM/mM) 범위에서의 비표면적 표준화 속도 상수( $K_{\text{surf}}$ ,  $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ )는  $23.4 \times 10^{-3}$ 이었으며, 이후의 농도비 조건에서는  $7.0 \times 10^{-3}$ 이었다. 이는 페놀계 화합물인 1-naphthol 대상으로 동일한 망간산화물을 사용하여 얻은 산화-변환반응에서의 비표면적 표준화 속도상수 값( $57.6 \times 10^{-3} \text{ L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ )<sup>23)</sup> 보다는 2~7배 낮은 값이었다. 이로부터 페놀과 퀴논계의 분자구조 단위를 포함하는 TTC(분자량, 444 g/mol)의 경우, 저분자량인 1-naphthol(분자량 144 g/mol)에 비교해 상대적

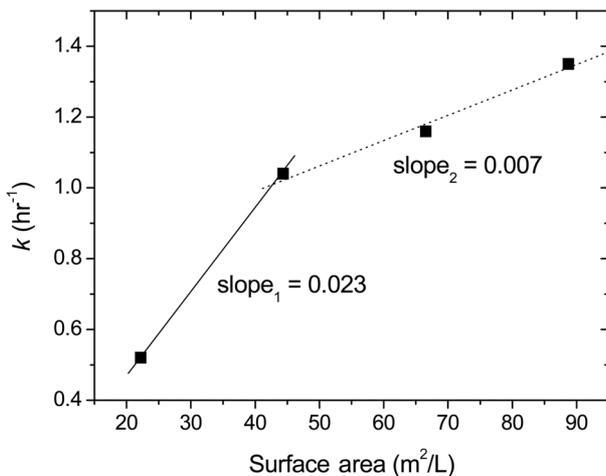


Fig. 5. Effect of birnessite surface area concentration on the pseudo-1st order rate constants for the oxidative transformation of TTC (same experiment as Fig. 4).

으로 망간산화물을 매개로 한 산화-변환 반응 효율이 낮음을 알 수 있다.

### 3.3. 휴믹산(HA)이 망간산화물에 의한 TTC 변환반응에 미치는 영향 평가

환경 중에 널리 존재하는 자연유존 유기물인 휴믹산(HA)은 중금속 및 유기오염물질과의 착화합 반응 뿐 아니라 HA 분자 내에 포함된 퀴논구조단위를 매개로 한 산화-변환 반응에 관여하는 것으로 알려진다.<sup>7,15)</sup> 특히, Remucal 등<sup>22)</sup>은 망간산화물에 의한 유기오염물질의 산화-변환 반응에 HA가 미치는 영향은 대상 유기오염물질의 화학적 특성에 따라 증가(bisphenol-A, 17 $\beta$ -estradiol, nonylphenol 등) 또는 감소(예, macrolide and lincosamide antibacterial agent, triclosan 등)하며, 그 정도는 DOM의 농도와 pH 조건에 영향을 받음을 보고하였다. 이에 본 연구에서는 망간산화물을 매개로 한 TTC의 산화-변환 반응에 있어서 HA의 존재에 따른 영향을 평가하기 위해 pH와 HA 주입농도에 따른 산화-변환 반응특성을 조사하였다.

Fig. 6은 pH 3, 6, 9 (at TTC=0.25 mM,  $\delta\text{-MnO}_2=2 \text{ g/L}$ )에서의 HA (5 mg-C/L) 존재유무에 따른 반응시간 별 TTC 농도의 감소를 도시한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 산성 조건인 pH 3에서는 HA의 존재가 TTC의 산화-변환 제거에 미치는 영향이 미미하였으나, 중성(pH 6)과 약알칼리(pH 9) 조건에서는 HA의 존재가 망간산화물의 매개로 한 TTC의 변환 효율을 증가시킬 수 있다. 보다 정량적인 해석을 위해 실험결과를 유사-일차 반응식에 적용하여 해석하였고, 그 결과는 Table 3과 Fig. 7에 제시하였다. pH 3의 경우에는 HA 존재 유무에 따른 반응속도상수( $k$ ,  $\text{h}^{-1}$ )가 오차범위 내에서 유사하였으나, pH 6에서는 1.35 ( $r^2=0.94$ )에서 1.92 ( $r^2=0.97$ )로 약 1.4배 증가하였으며, pH 9에서도 1.18 ( $r^2=0.97$ )에서 1.79 ( $r^2=0.97$ )로 약 1.5배 증가하였다.

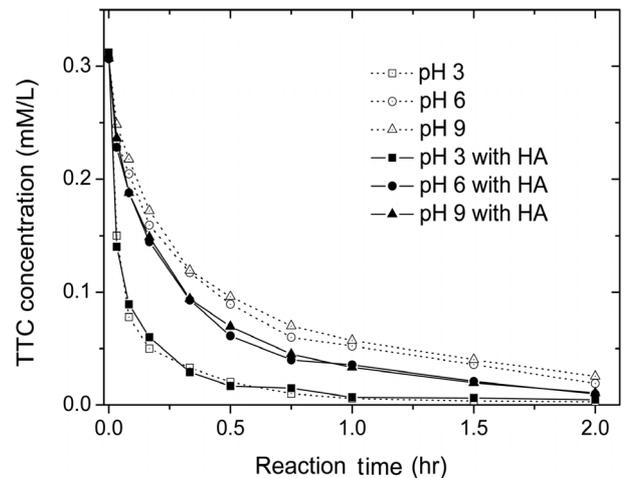
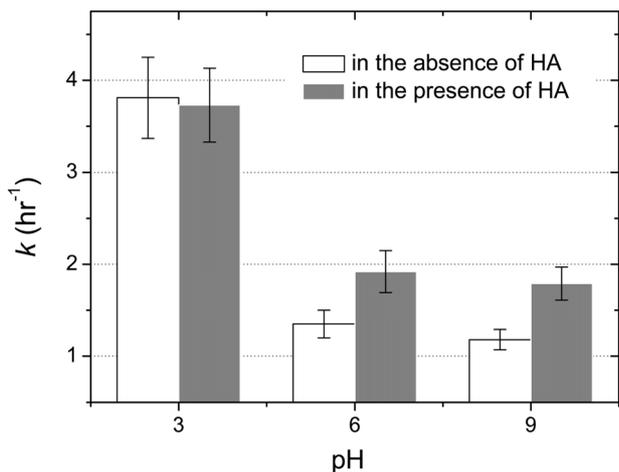


Fig. 6. Disappearance of TTC by birnessite in the presence and absence of HA at different pH (experimental conditions: 0.25 mM TTC, 2 g/L  $\delta\text{-MnO}_2$ , HA = 5 mg-C/L at 20°C and pH 6.0 in the dark).

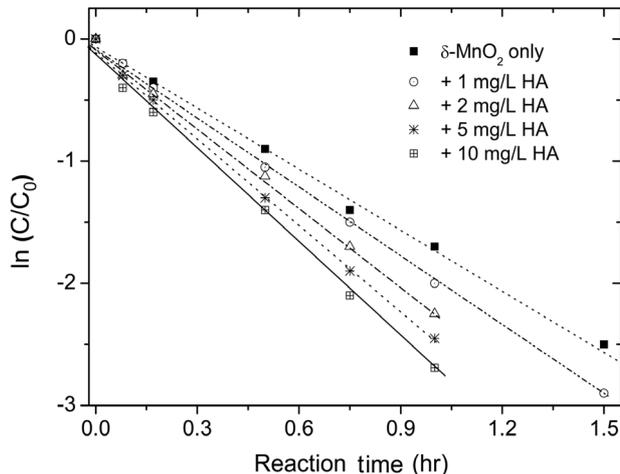
**Table 3.** Comparison of kinetic constants and half-lives for the oxidative transformation of TTC by birnessite in presence and absence of HA (5.0 mg-C/L)

Birnessite (2.0 g/L)	TTC (0.25 mM)					
	In the absence of HA			In the presence of HA		
	$k$ (hr <sup>-1</sup> )	$r^2$	$t_{1/2}$ (hr)	$k$ (hr <sup>-1</sup> )	$r^2$	$t_{1/2}$ (hr)
pH 3	3.81	0.95	0.18	3.73	0.92	0.19
pH 6	1.35	0.94	0.51	1.92	0.97	0.36
pH 9	1.18	0.97	0.59	1.79	0.97	0.39



**Fig. 7.** Comparison of pseudo-first order kinetic constants for the transformation of TTC by birnessite in the presence and absence of HA (same experiment as Fig. 6).

일반적으로 망간산화물을 매개로 한 유기오염물질의 산화-변환 반응의 속도결정단계(rate-limiting step)는 망간산화물 입자 표면에서의 유기오염물질의 흡착(precursor complex formation)에 이은 전자전달(electron transfer) 반응으로 알려져 며,<sup>8-10)</sup> DOM은 주로 망간산화물 입자 표면에서의 경쟁흡착 또는 망간(IV)산화물 환원종(Mn<sup>2+</sup>)과의 착물화(HA-Mn(II)) 등을 통해 영향을 미치는 것으로 알려진다. 따라서 pH 조건에 따른 HA의 영향은 이들 중 어떠한 반응이 우세한가에 따르며, HA-망간산화물-TTC의 삼성분계 흡착반응의 변화 특성을 통해 해석할 수 있다. 즉, 본 연구에서 관찰된 중성과 약알칼리 조건에서의 HA 존재에 따른 TTC 변화효율 상승은 반응과정에서 생성되는 환원 망간이온(Mn<sup>2+</sup>)과의 착물화를 통해 이들이 망간산화물 입자 표면활성자리를 차단(blocking)하는 효과를 억제하였기 때문으로 유추된다.<sup>7,22)</sup> 이러한 근거로 Leenheer 등<sup>15)</sup>은 pH ≥ 6에서 HA 분자 내 카르복실기(COO<sup>-</sup>) 작용기가 해리되며, 높은 산화상태의 금속 이온(Z ≥ 2<sup>+</sup>)과 강한 착화합반응을 형성함을 보고하였으며, Gu 등<sup>19)</sup>은 이 pH 조건에서는 TTC와 망간산화물 입자표면이 (-) 하전을 띠어 HA 흡착이 감소함을 밝혔다. 한편, 산성 조건(pH 3)에서의 HA 존재에 따른 영향이 미미한 것은 중성상태의 망간산화물 표면자리에의 HA의 흡착(blocking) 증가에 의한 TTC의 표면흡착 방해 작용과 기 흡착된 HA-TTC 착물내에서의 HA의 전자전달(electron shuttling) 반응



**Fig. 8.** Pseudo-first order plot for the transformation of TTC at different HA concentrations (experimental conditions.: 0.25 mM TTC, 2.0 g/L  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, 20°C and pH 6.0, in the dark).

**Table 4.** Kinetic constants and half-lives for the oxidative transformation of TTC by birnessite in the presence of different HA concentrations

TTC (0.25 mM)	HA added (mg-C/L) <sup>a)</sup>				
	0	1	2	5	10
$k$ (hr <sup>-1</sup> )	1.35	1.55	1.65	1.92	2.17
$r^2$	0.94	0.96	0.98	0.97	0.98
$t_{1/2}$ (hr)	0.51	0.45	0.42	0.36	0.32

<sup>a)</sup>Amount of birnessite added is 2.0 g/L at pH 6

에 의한 반응 상승효과가 동시에 일어나면서 서로 상쇄된 것으로 해석할 수 있다.<sup>22)</sup>

HA 농도에 따른 망간산화물-TTC 변환 제거 반응 특성을 평가하기 위해 HA의 주입농도 1, 2, 5, 10 ppm (at TTC=0.25 mM,  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>=2 g/L, pH 6)에서의 변환효율을 조사하였다. Fig. 8은 이상의 실험에서 얻은 반응시간에 따른 TTC 농도의 감소를 유사-일차 선형 회귀식(ln(C/C<sub>0</sub>) vs t)에 적용하여 도시한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 망간산화물 단독( $\delta$ -MnO<sub>2</sub> only)에 비교해 HA가 존재하는 경우 TTC의 변환반응 속도가 빠르게 진행되었으며, 이러한 경향은 HA의 주입농도가 증가할수록 일정하게 증가하는 경향성을 보였다. 반응 1시간 경과 후 TTC의 변환율(%)을 보았을 때, HA 농도가 증가함에 따라 85.1% → 93.2% (control 83.0%)으로 증가하였다. Table 4는 TTC 변환반응효율에 대한 보다 정량적인 해석을 위해 산출된 반응속도 상수( $k$ , hr<sup>-1</sup>)와 반감기 ( $t_{1/2}$ )를 나타낸 것이다. TTC의 변환반응속도 상수( $k$ , hr<sup>-1</sup>) 값은 망간산화물 단독 존재 시에서의 1.35 ( $r^2=0.94$ )로부터 HA 농도가 증가함에 따라(1 → 10 mg-C/L) 1.55 ( $r^2=0.96$ )에서 2.17 ( $r^2=0.98$ )까지 일정하게 증가하였다. 이러한 결과는 HA 농도가 증가할수록 망간(IV)산화물 환원종(Mn<sup>2+</sup>)과의 착물화 효과 상승 및 HA를 매개로 한 망간산화물 표면에서의 TTC의 추가 흡착과 전자전달 반응 촉진 등을 통해 TTC의 산화-변환 반응효율이 상승하였기 때문으로 판단된다. 유사

한 예로서, Kulshrestham 등<sup>24)</sup>에 따르면 TTC는 수산기(-OH)를 가진 점토광물(clay) 및 금속산화물표면과 상호작용을 통해 흡착·제거되며, 양이온( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  등)과 HA의 농도가 증가할수록 증가함을 보고한 바 있으며, Xu 등<sup>25)</sup>은 HA 존재 시 망간산화물에 의한 17 $\beta$ -estradiol의 산화변환 반응 효율이 2배 이상 상승함을 보고한 바 있다. 이상의 결과로부터 TTC는 HA의 존재로 인해 망간산화물을 매개로 한 산화-변환 반응 효율이 상승되는 효과가 있음을 알 수 있다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 국내에서 가축용 항생제로 널리 쓰이는 Tetracycline (TTC)을 대상으로 망간 산화물(birnessite)에 의한 반응 특성 및 용존성 자연유기물인 휴믹산(HA) 존재에 따른 영향을 조사하였다. 본 연구를 통해 얻은 주요 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) HPLC 분석결과, 본 실험조건(TTC=0.25 mM,  $\delta$ - $\text{MnO}_2$ =1.0 g/L, at pH 6)에서 TTC는 반응 2시간 경과 후 90% 이상 제거되며, 기존 문헌의 결과를 토대로 TTC 반응산물을 해석한 결과, 주요 반응 생성물은 iso-TTC를 포함한 퀴논계 TTC의 중합체 등에 해당함을 알 수 있다.

2) pH (2~9)에 따른 TTC의 산화-변환 반응을 유사-일차 반응식(pseudo-first order)에 적용하여 해석한 결과, 반응 속도상수( $k$ ,  $\text{hr}^{-1}$ )는 pH가 감소할수록 증가하는 경향성을 보였다. 특히, pH 6이하의 산성영역에서 증가폭이 크게 나타났다. 이러한 pH 영향은 낮은 영전하점(PZC=2.4~2.7)의 망간산화물과 다양성자 약산인 TTC (3.32( $\text{pK}_{a1}$ ), 7.78 ( $\text{pK}_{a2}$ ), 9.58 ( $\text{pK}_{a3}$ )) 사이의 표면흡착 반응을 통해 해석 가능하였다.

3) 망간산화물 주입량(0.5~2.0 g/L at TTC=0.25 mM, pH 6) 증가에 따른 영향을 조사한 결과, 속도상수( $k$ ,  $\text{hr}^{-1}$ )는 전체적으로 망간산화물 주입량에 따라 증가하는 경향을 보였으나, 일정 주입량(>1.0 g/L) 이상에서는 속도 상수의 증가폭이 둔화된 망간 산화물 표면반응자리가 더 이상 반응의 제한인자(limiting factor)로 작용하지 않음을 알 수 있다. 망간산화물 첨가량(0.5~1.0 g/L)을 표면적 측정값( $\text{m}^2/\text{g}$ )으로 환산하여 도출한 TTC의 비표면적 표준화 속도 상수( $K_{\text{surf}}$ ,  $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ )는  $23.4 \times 10^{-3}$ 이었으며, 이는 기존 문헌에 보고된 저분자량의 페놀계 화합물(1-naphthol, 분자량=144 g/mol)보다는 약 2배 이상 낮아 분자량이 클수록 산화-변환 반응속도가 감소하는 경향이 있음을 알 수 있다.

4) pH 3, 6, 9에서의 HA (5 mg-C/L) 존재유무에 따른 TTC의 산화-변환 제거 영향을 조사한 결과, pH 3에서는 HA로 인한 영향이 미미하였으나, pH 6 이상에서는 TTC의 산화변환 반응속도 상수( $k$ ,  $\text{hr}^{-1}$ )가 HA 존재 시 약 1.4배 증가하였다. 이러한 HA의 영향은 pH 조건에 따른 HA-망간산화물-TTC의 삼성분계 흡착반응의 변화특성을 통해 해석하였다.

5) HA의 주입농도(1, 2, 5, 10 mg-C/L)에 따른 영향을 조사한 결과, TTC의 변환반응속도 상수( $k$ ,  $\text{hr}^{-1}$ )는 HA 농도

(mg-C/L)가 1에서 10으로 증가하면서 약 1.2에서 1.6배까지 일정하게 증가하였다. 이로부터 HA는 망간산화물을 매개로 한 TTC의 산화-변환 제거반응을 촉진하는 효과가 있음을 알 수 있다.

#### Acknowledgement

이 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

KSEE

#### References

1. National Institute of Environmental Research, Rep. of Korea, "Study on the emission sources and behavior of pharmaceuticals in environment(III)," final Report(2010).
2. Camona, E., Andrew, V. and Pico, Y., "Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin: From waste to drinking water," *Sci. Total Environ.*, **484**(15), 53~63(2014).
3. Maria, G., Kateřina, D., Jens, A., Spiros, A. and Fabio, F., "Emerging pollutants in the environment: Present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation," *New Biotechnol.*, **32**(1), 147~156(2014).
4. 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).
5. Cincinelli, A., Martellini, T., Coppini, E., Fibbi, D. and Katsoyiannis, A., "Nanotechnologies for Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products from Water and Wastewater. A Review," *J. Nanosci. Nanotech.*, **15**(5), 3333~3347(2015).
6. Ferrari, B., Paxéus, N., Giudice, R. L. and Pollio, A., "Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters; study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **55**(3), 359~370(2003).
7. Polubesova, T. and Chefetz, B., "DOM-Affected Transformation of Contaminants on Mineral Surfaces: A Review," *Critic. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **44**(3), 223~254(2014).
8. Zhang, H., "Metal oxide-facilitated oxidation of antibacterial agent," Ph. D. thesis, Georgia Institute of Technol., USA (2004).
9. Bollag J. M., Myers C., Pal S. and Huang P. M., "The role of abiotic and biotic catalysts in the transformation of phenol compounds," In *Environmental Impact of Soil Components Interactions: Natural and Anthropogenic Organics* (Haung, P. M., Berthelin, J., Boallg, J. M., McGill, W. B., Pake, A. L. eds.), CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 299~310(1995).
10. Shindo, H. and Huang, P. M., "Role of Mn(IV) oxide in abiotic formation of humic substances in the environment," *Nature (London)*, **298**, 363~365(1982).
11. Blalk, H. M., Simpson, A. J. and Pedersen, J. A., "Cross-

- coupling of sulfamide antimicrobial agents with model humic constituents," *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 4463~4473(2005).
12. Kang, K. H., Dec, J., park, H. and Bollag, J. M., "Effect of phenolic mediators and humic acid on cyprodinil transformation in the presence of birnessite," *Water Res.*, **38**(11), 2737~2745(2004).
  13. Choi, C. K., Eom, W. S. and Shin, H. S. "Effect of Phenolic Mediators and Humic acid on the Removal of 1-Indanone Using Manganese Oxide," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **34**, (7), 445~453(2012).
  14. Zhang, H., Chen, W. R. and Huang, C. H., "Kinetic Modeling of Oxidation of Antibacterial Agents by Manganese Oxide," *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 5548~5554(2008).
  15. Leenheer, J. A., McKnight, D. M., Thurman, E. M. and MacCarthy, P., Humic Substances in the Suwannee River, Georgia: Interaction, Properties and Proposed Structure, US Geology Survey, Open-File Report 85-557, Denver, Colorado (1989).
  16. Gu, C., Karthikeyan, K. G., Sibley, S. D. and Pedersen, J. A., "Complexation of the antibiotic tetracycline with humic acid," *Chemosphere*, **66**(8), 1494~1501(2007).
  17. Piepenbrock, A., Schröder, C. and Kappler, A., "Electron Transfer from Humic Substances to Biogenic and Abiogenic Fe(III) Oxyhydroxide Minerals," *Environ. Sci. Technol.*, **48** (3), 1656~1664(2014).
  18. Feitosa, F. J., Hanna, K. and Chiron, S., "Adsorption and transformation of selected human-used macrolide antibacterial agents with iron(III) and manganese (IV) oxides," *Environ. Pollut.*, **157**(4), 1317~1322(2009).
  19. Chen, W. R., "Interactions of tetracycline antibiotics with dissolved metal ions and metal oxide," Ph.D thesis, Georgia Institute of Technology, Atlanta(2008).
  20. Chen, W. R. and Huang, C. H., "Transformation kinetics and pathways of tetracycline antibiotics with manganese oxide," *Environ. Pollut.*, **159**(5), 1092~1100(2011).
  21. Halling-Sørensen, B., Sengeløv, G. and Tjørnelund, J., "Toxicity of Tetracyclines and Tetracycline Degradation Products to Environmentally Relevant Bacteria, Including Selected Tetracycline-Resistant Bacteria," *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **42**(3), 263~271(2002)
  22. Remucal, C. K. and Ginder-Vogal, M., "A critical review of the reactivity of manganese oxides with organic contaminants," *Environ. Sci.: Pro. Impacts*, **16**, 1247~1266(2014).
  23. Shin, H. S., Lim, D. M. and Kang, K. H., "Reaction kinetics and transformation products of 1-naphthol by Mn oxide-mediated oxidative reaction," *J. Hazard. Mater.*, **165**(1-3), 540~547 (2009).
  24. Kulshrestham, P., Giese, R. F. and Aga, D. S., "Investigating the molecular interactions of oxytetracycline in clay and organic matter: Insights on factors affecting its mobility in soil," *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 4097~4105(2004).
  25. Xu, L., Xu, C., Zhao, M., Qiu, Y. and Sheng, G. D., "Oxidative removal of aqueous steroid estrogen by manganese oxides," *Water Res.*, **42**(20), 5039~5044(2008).