

1. 표지

(옆면)

(앞면)

18CTA
P-C143
448-01

보안 과제(), 일반 과제(○) / 공개(○), 비공개()발간등록번호()
국토교통과학기술진흥사업 제2차 연도 최종 보고서(건고덕 13p)

R&D /
18CTAP-C143448-01

축산폐수처리
장의
최종방류수 내
테트라사이클
린계 항생물질
처리를 위한
PRB-AOP
연계공정 개발

최
종
보
고
서
(건고덕 14p)

2020
(건고덕 13p)

국
토
교
통
과
학
기
술
진
흥
원
(건고덕 17p)

(건고덕31p)

축산폐수처리장의 최종방류수 내 테트라사이클린계 항생물질 처리를 위한 PRB-AOP 연계공정 개발 최종보고서

2020.02.18.

(건고덕 15p)

주관연구기관 / 부경대학교 산학협력단

(건고덕 15.5p)

국 토 교 통 부

국토교통과학기술진흥원

(건고덕 20p)

2. 제출문

제 출 문

국토교통과학기술진흥원장 귀하

'축산폐수처리장의 최종방류수 내 테트라사이클린계 항생물질 처리를 위한 PRB-AOP 연계공정 개발'(연구개발 기간 : 2018. 04. ~ 2019. 12.) 과제의 최종보고서를 제출합니다.

2020. 02. 18.

주관연구기관명 : 부경대학교 산학협력단 (대표자) 서 용 철 (인)



주관연구기관책임자: 강 동 환

국토교통부소관 연구개발사업 운영규정 제29조에 따라 최종보고서 열람에
동의합니다.

3. 보고서 요약서

보고서 요약서

과제 고유 번호	18CTAP-C143 448-01	해당 단계 연구 기간	2019.01.01. - 2019.12.31.	단계구분	2단계/2단계
연구사업명	중사업명	국토교통기술촉진연구사업			
	세부사업명				
연구과제명	대과제명				
	세부과제명	축산폐수처리장의 최종방류수 내 테트라사이클린계 항생물질 처리를 위한 PRB-AOP 연계공정 개발			
연구책임자	강동환	해당단계 참여연구원 수	총: 4명 내부: 2명 외부: 2명	해당단계 연구비	정부: 220,000천원 민간: 천원 정부외: 천원 상대국: 천원 계: 220,000천원
		총 연구기간 참여연구원 수	총: 4명 내부: 2명 외부: 2명	총 연구비	정부: 370,000천원 민간: 천원 정부외: 천원 상대국: 천원 계: 370,000천원
연구기관명 및 소속 부서명	부경대학교 산학협력단			참여기업명	
국제공동연구	상대국명:			상대국 연구기관명:	
위탁연구	연구기관명:			연구책임자:	

※ 국내·외의 기술개발 현황은 연구개발계획서에 기재한 내용으로 같음

연구개발성과의 보안등급 및 사유	일반(기초원천 과제로서 보안 사항은 없음)
-------------------------	-------------------------

9대 성과 등록·기탁번호

구분	논문	특허	보고서 원문	연구시설 · 장비	기술요약 정보	소프트 웨어	화합물	생명자원		신품종	
								생명 정보	생물 자원	정보	실물
등록·기 탁 번호	7	2	1								

국가과학기술종합정보시스템에 등록한 연구시설·장비 현황

구입기관	연구시설 · 장비명	규격 (모델명)	수량	구입연월일	구입가격 (천원)	구입처 (전화)	비고 (설치장소)	NTIS 등록번호

- 낙동강 유역 내에 위치한 축산폐수처리장 및 이와 연계된 하수처리장의 총 12개 지점의 방류수를 채수하여 분석 한 결과, 테트라사이클린계 항생물질은 2지점, 설퍼닐아미드계 항생물질은 12지점에서 검출됨
- 야자계 활성탄, 석탄계 활성탄, 제올라이트 간의 흡착효율을 정량적으로 비교하고, 칼럼 실험으로 흡착제 높이별 흡착효율을 비교함
- 선정된 AOP 기술인 페레이트를 이용하여 테트라사이클린계 항생물질 분해실험을 통해 90% 이상 제거하였음
- PRB 흡착공정과 페레이트를 이용한 AOP 기술을 적용한 연계공정을 설계하고 실험실 단위로 시험 적용하여 효율성을 평가함

보고서 면수
125쪽

4. 국문 요약문

연구의
목적 및 내용

○ 연구 목적

축산폐수처리장의 최종방류수 내 테트라사이클린계 항생물질 처리를 위한 PRB-AOP 연계공정 개발

○ 연구 내용

축산폐수처리장 유입수, 최종방류수 및 하천수 성분 분석하여 항생물질의 농도 현황 조사 및 자료 분석

실제 축산폐수처리장의 처리용량을 고려한 PRB 설계하여 실험 수행 및 분석

PRB 공법 후 흡착된 항생물질을 효율적으로 처리할 수 있는 AOP 기술 선정을 위한 실내실험 수행 및 분석

축산폐수처리장 최종방류수 내 테트라사이클린계 항생물질을 처리를 위한 PRB-AOP 공정 실험 수행 및 결과 분석

연구개발성과

○ 축산폐수처리장 최종방류수 내 테트라사이클린계 항생물질의 흡착율 95% 이상 달성을 위한 PRB 공법 개발 및 특허 출원

○ PRB 교체 필터에 흡착된 테트라사이클린계 항생물질의 분해율 90% 이상달성을 위한 최적의 AOP 기술 개발 및 특허 출원

○ 축산폐수처리장 최종방류수에 적용 가능한 PRB-AOP 연계공정 개발

< 예상되는 연구개발성과 유형 >

구분	논문	특허	보고서 원문	연구 시설·장비	기술요약 정보	소프트 웨어	화합물	생명자원		신품종	
								생명 정보	생물 자원	정보	실물
예상성과 (N/Y)	7	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0

연구개발성과의
활용계획
(기대효과)

○ 기술적 측면

축산폐수처리장 최종방류수에 잔존하는 항생물질 제거를 위하여 기존의 공정 변경 없이 적용 가능한 추가 공정 개발

흡착된 물질은 AOP 공정을 통해 분해하여 환경에 무해한 물질로 전환시키므로 친환경적인 처리가 가능

○ 경제적·산업적 측면

공정 설계 과정에서 AOP 기술 간 전력량 및 화학물질의 양을 산정함으로써 차후 항생물질 처리를 위한 최소한의 비용을 산정하는 데 기초자료로 활용 가능

○ 사회적 측면

현재 사회적으로 이슈가 되고 있는 항생제 내성균 문제에 대한 근본적인 해결에 이바지할 수 있음

수중 미량유해물질을 친환경적으로 제거함으로써 하천의 수자원 보호와 수생태계 보전에 이바지할 수 있음

핵심어
(5개 이내)

테트라사이클린

축산폐수처리장
방류수

고도산화처리

투수성 반응벽

연계공정

< SUMMARY >

Purpose & Contents	○ Purpose • Development of PRB-AOP linkage process technology to treat tetracycline antibiotics in final effluent of livestock wastewater treatment plant ○ Contents • Analyze the concentrations of antibiotics by analyzing the influent, final effluent water, and stream water from the livestock wastewater treatment plant • Design and production of PRB considering the treatment capacity of actual livestock wastewater treatment plant • Selection of AOP technology for efficient treatment of adsorbed antibiotics after PRB process and development of optimum reaction tank • Development of PRB-AOP process for livestock wastewater treatment plant application				
Results	○ Development of PRB method for the adsorption rate of 95% adsorption rate of tetracycline in final effluent of livestock wastewater treatment plant ○ Selection of optimum AOP technology and development of optimum reaction tank for over 90% of decomposition rate of adsorbed tetracycline material ○ Development of PRB-AOP combined process applicable to final effluent of livestock wastewater treatment plant				
Expected Contribution	○ Technical aspects • Development of additional process that can be applied without existing process change to remove antibiotics remaining in final effluent of livestock wastewater treatment plant • Development of process with higher adsorption rate than existing adsorption process by adding PRB process • The adsorbed material is decomposed through the AOP process and converted into environmentally harmful substance, so environmentally friendly treatment is possible ○ Economic and industrial aspects • Calculate the amount of electricity and chemicals between AOP technologies in the process design process, which can be used as a basis for estimating the minimum cost for future antibiotic treatment • It is anticipated that adsorbent regeneration will be possible by removing antibiotics adsorbed on the adsorbent through AOP technology ○ Social aspects • It can contribute to the fundamental solution to the problem of antibiotic-resistant bacteria which is currently a social issue • It can contribute to the conservation of water resources and the conservation of aquatic ecosystem by eco-friendly removal of trace harmful substances in the water				
Keywords	Tetracycline	Livestock wastewater treatment discharge	Advanced oxidation process	Permeable reactive barrier	Linkage Process

< Contents >

1. Overview of research project	1
2. Review of technological status	9
3. Contents and result	15
4. Achievements and contributions to related area	95
5. Applications of research results	100
6. Information collected during research project	101
7. Level of security	101
8. Registered experiment facilities and equipments in NTIS	101
9. Safety training related to research project	102
10. Representative research achievements	104
11. Others	104
12. References	105
13. Supplement	110

〈 목 차 〉

1. 연구개발과제의 개요	1
2. 국내외 기술 개발 현황	9
3. 연구수행내용 및 성과	15
4. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도	95
5. 연구개발성과의 활용 계획	100
6. 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보	101
7. 연구개발성과의 보안등급	101
8. 국가과학기술종합정보시스템에 등록한 연구시설·장비 현황	101
9. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적	102
10. 연구개발과제의 대표적 연구 실적	104
11. 기타 사항	104
12. 참고 문헌	105
13. 부 록	110

8. 본문

제1장. 연구개발과제의 개요

1. 연구개발 목적

구분	내용
최종 목표	○ 축산폐수처리장의 최종방류수 내 테트라사이클린계 항생물질 처리를 위한 PRB-AOP 연계공정 개발
세부 목표	○ 낙동강 유역의 축산폐수처리장 유입수, 2차 처리수, 배출수 및 방류수 성분 분석하여 항생물질의 시·공간적인 농도 현황 분석 ○ 실제 축산폐수처리장의 처리용량을 고려한 지표수흐름형 PRB 설계하여 실내 및 현장 실험 수행 및 분석하여, 축산폐수처리장 최종방류수 내 테트라사이클린계 물질의 흡착율 95% 달성을 위한 PRB 공법 개발 ○ PRB 공법 후 흡착된 항생물질을 효율적으로 처리할 수 있는 AOP 기술 선정을 위한 실내실험 수행 및 분석하여, PRB 교체 필터에 흡착된 테트라사이클린계 물질의 분해율 90% 이상을 위한 최적의 AOP 기술 개발 ○ 낙동강 유역의 축산폐수처리장 최종방류수 내 테트라사이클린계 항생물질 처리를 위한 PRB-AOP 연계공정 실험 수행 및 결과 분석하여, 항생제 처리 연계공정 특허 출원

2. 연구개발의 필요성

2.1. 연구 배경

- 연구대상지역인 낙동강 유역은 유역면적 23,817km², 유로연장 525km에 이르는 우리나라 제2의 하천이다. 낙동강은 강원도와 전북 일부를 포함하고 영남지역의 대부분을 통과하기 때문에 곳곳에서 도시지역 및 산업단지와 농·축산지역을 많이 접하고 있다. 낙동강 유역의 점·비점오염원에 의한 수질, 수질변화양상, 수질변화에 영향을 미치는 요인 등에 관한 많은 연구가 수행된 바 있으며, 점오염원과 비점오염원에 의해 유발된 하천오염을 저감시키기 위해 다양한 방법(농배수 조정지, 인공습지 등)이 적용된 연구 또한 활발히 수행된 바 있다.
- 우리나라의 하천오염 연구는 기후변화로 더욱 가속화되고 있는 녹조현상 해결에 편중되어 있다. 최근 신종 유해물질로 주목받고 있는 의약품물질에 대한 연구는 국내 주요 수계 및 하·폐수처리장의 처리수를 대상으로 모니터링과 의약품물질 저감에 대한 관련 연구가 다소 이루어지고 있다. 잔류의약품물질에 대한 효과적인 저감대책을 마련하기 위해서는 배출원에서 이들 물질의 발생과 거동에 대한 연구와 현재 운영되고 있는 하·폐수처리공정에서의 잔류의약품물질의 제거 정도를 파악하는 연구가 시급히 이루어져야 한다.
- 자연계로 배출되는 항생제는 자연계 내에서 수중 박테리아나 조류 등 미생물의 생장을 저해하거나 제거하여 생태계에 영향을 미칠 수 있으며, 수생 생물 내로 유입되면 만성 독성과 내분비계 교란 물질로 작용할 수 있다. 특정 항생제가 정수처리공정에서도 처리가 되지 않을 경우 음용수의 형태로 인간에게 되돌아 올 가능성이 있어 폐수(최종방류수)에 존재하는 항생제를 효율적으로 처리하는 방법에 대한 연구가 필요하다.
- 우리나라의 경우, 동물용 의약품의 등록은 농림식품축산부에서 담당하고 잔류허용기준은 식품의약품안전처에서 1989년부터 설정하였으며, 현재까지 총 170종에 대한 동물용 의약품 잔류허용기준을 설정하여 엄격하게 관리하고 있다. 국내 동물용 의약품 사용 현황을 보면, 가장 빈번하게 사용되는 동물용 의약품 종류는 항생제 및 합성항균제이며 이중 테트라사이클린계(6161톤), 페니실린계(1948톤), 설폰아마이드계(1789톤), 아미노글리코사이드계(730톤), 마크로라이드계, 퀴놀린계 순으로 조사되고 있다. 용도별 사용비율을 살펴보면 배합사료용(41.6%)과 자가 치료 및 예방용(51.5%)에 비해 수의사 처방에 의한 의약품 사용(6.8%)은 매우 낮은 것으로 조사되어 축산농가의 자의적 판단에 의한 항생제 오·남용의 가능성이 우려되고 있다.
- 농림축산식품부 등(2018)을 참조하면, 2017년 항생물질(항생제 및 항콕시듐제) 판매량은 총 1,027톤으로, 2011년 이후 최대 판매량으로 집계되었다. 이 중에서도 항생물질별 판매량을 보면 테트라사이클린

계와 페니실린계가 많이 판매됨을 알 수 있는데, 지난 10년 간 테트라사이클린계와 설폰아미드계는 지속적으로 감소하여 2017년에는 각각 254,502 kg와 88,679 kg이 판매되었고, 대신 페니실린계는 지속적으로 증가하여 2017년 판매량은 280,896 kg으로 테트라사이클린계의 판매량을 넘어섰다(그림 2). 테트라사이클린계 항생물질(tetracycline, oxytetracycline, chlorotetracycline, doxycycline 및 그 염)에 대해서는 2017년 기준으로 돼지 사육에 66,766kg이 판매되었으며, 소와 닭에 각각 16,259kg와 14,179kg이 판매되었다(그림 1).

- PPCPs 중에서도 특히 항생제(antibiotic)에 대한 연구가 집중되어 있는데 이는 항생제가 내성에 대한 문제가 심각하기 때문이며 국내 축·수산업에 사용되는 항생제량은 연간 약 1500톤으로 축·수산물의 생산량이 우리나라의 2배에 달하는 일본은 국내 사용되는 항생제량의 약 40% 정도만 사용하고 있어 국내 항생제 사용이 심각한 수준임을 알 수 있다.

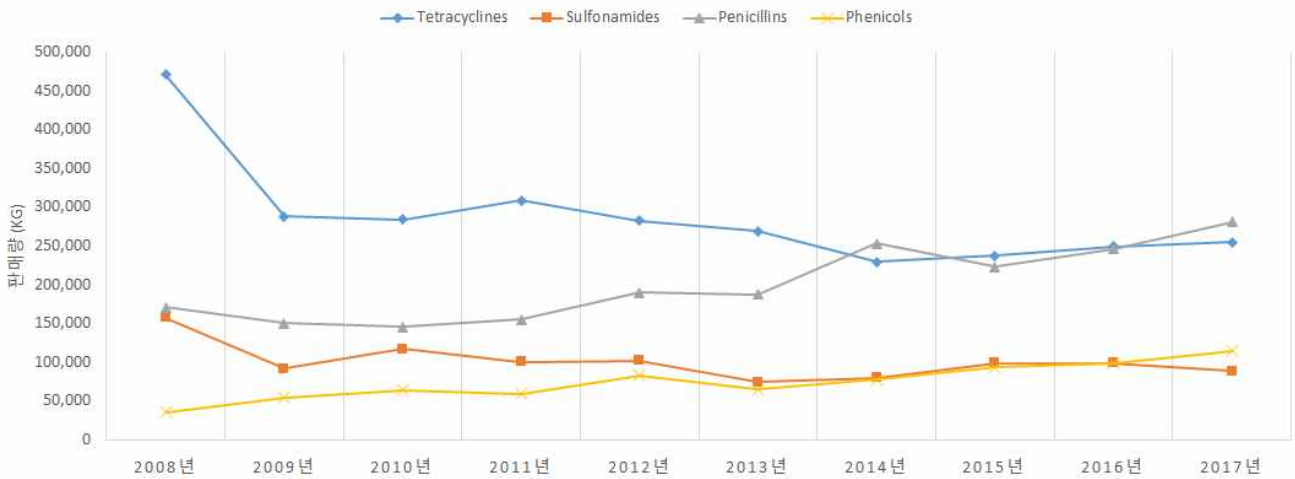


그림 1. 2008~2017년의 대표적인 축산계 항생물질 4종의 판매량(농림축산식품부, 2018)

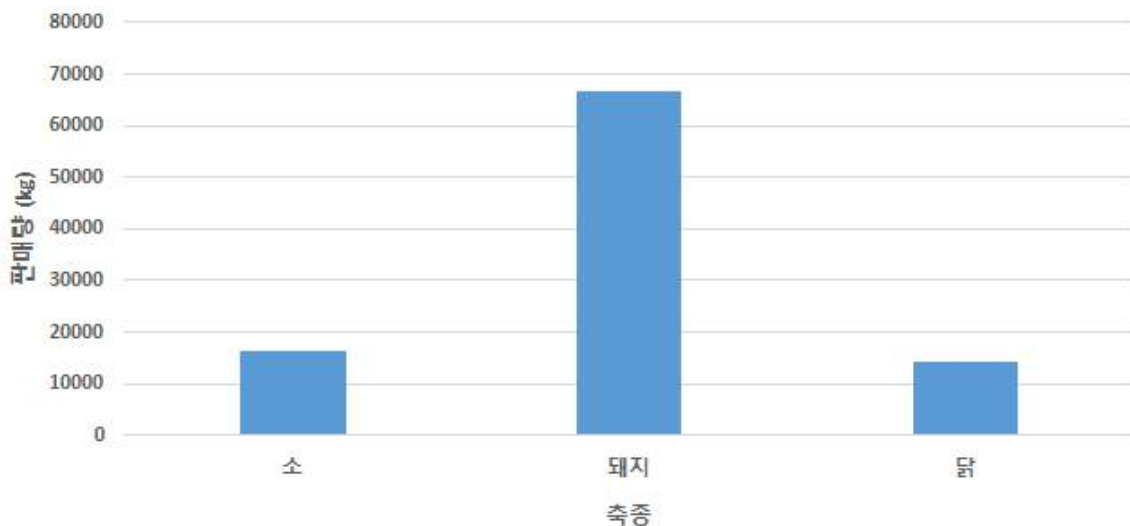


그림 2. 2017년 기준 축종별 항생물질 판매량(농림축산식품부, 2018)

- 오늘날 전 세계적으로 수환경에서의 잔류 의약품물질들의 오염에 대한 연구결과들이 보고되고 있다. 잔류 의약품물질들은 다양한 종류와 그들이 가지는 물리·화학적인 특성들로 인해 수환경에서의 거동, 오염현황, 영향 및 독성 등도 매우 다양하여 수환경 및 수처리 공정에서의 거동을 예측·평가하기가 어렵다.
- 항생제는 종류에 따라 자연계에서의 거동 특성에 차이가 있다. 항생제는 미생물을 제거하기 위한 목적으로 개발된 이유로 대부분의 항생제는 생분해성이 낮아 수중에 쉽게 잔류할 수 있다. 페니실린계 항생제는 수중에서 불안정하여 비교적 쉽게 분해되며, 테트라사이클린계 항생제는 분해되지 않고 토양이나 유기물에 흡착되는 특징이 있다.
- 일반가정, 축산농가, 병원 등에서 사용되는 의약품물질 및 개인관리용품(Pharmaceuticals and Personal

Care Products: PPCPs)이 하수처리장 방류수, 하천, 호소 등에서 검출됨에 따라 이에 대한 관심이 증가하고 있다.

- 가축에게 사용한 항생물질은 배설물 등의 형태로 배출된다. 이와 관련하여 Elmund et al.(1971)은 항생물질의 75%가 본연의 상태로 배설된다고 보고하였고, Phillips et al.(2004)와 Kumar et al.(2005)는 90%가 본연의 상태로 배설된다고 보고한 바 있다. 또한 Feinman and Matheson(1978)은 경구섭취한 테트라사이클린 및 그 대사체의 25%가 대변으로, 50 ~ 60%가 소변의 형태로 배출된다고 보고하였다. 이렇게 배출된 항생물질은 토양으로 이동하며, 강우로 인한 지표유출 및 지하로의 침투로 인해 지표수 및 지하수로 이동하게 된다(Kemper, 2008; Tasho and Cho, 2016).
- 선진 외국의 경우 환경 중에서의 오염 현황 및 사용량을 정량화하기 위한 조사를 이미 시작하였고, 잔류 의약품물질들의 인체에 대한 잠재적 위험성뿐만 아니라 상수나 하수처리 공정에서의 제거기술에 관한 다양한 연구도 활발히 진행하고 있다. 그러나 국내의 경우 잔류 의약품물질들에 대해 전국 주요하천과 상수원에 대한 모니터링 결과도 매우 부족한 실정이다. 우선 국내의 경우는 상수원으로 이용되는 전국 주요 하천과 호소에 대해 주기적이고 체계적인 오염현황 평가가 선행되어야 하며, 잔류 의약품물질들이 비교적 고농도로 검출되는 상수원에 대해서는 주요오염원에 대한 조사도 병행되어야 한다.
- 항생제 성분을 비롯한 의약품물질은 국내 하천 및 하수처리장에서 방류되는 배출수에서 현재 검출되고 있으며, 검출농도가 비교적 낮게 나타나지만 이는 체계적인 조사에 의한 연구결과가 부족하기 때문이며, 항생제의 검출농도에 대한 정확한 평가를 내릴 수 없는 실정이므로 추가적인 연구가 필요하다.

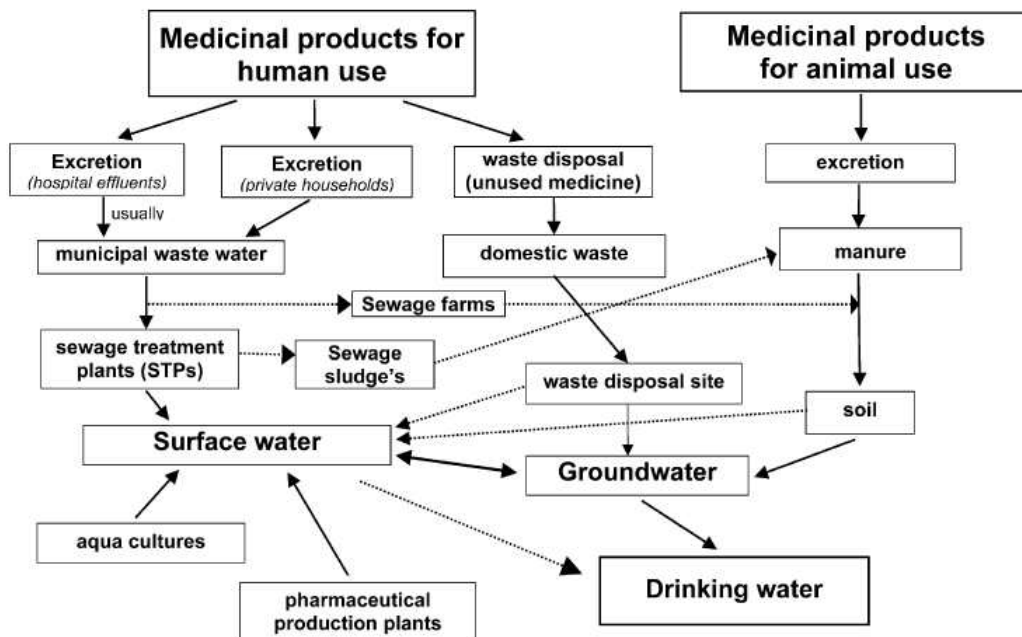
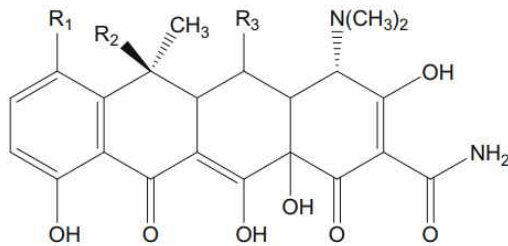


그림 3. 인간과 동물에 의한 항생제 배출경로(Heberer, 2002)

2.2. 테트라사이클린계 항생물질의 특성

- 테트라사이클린계 항생물질(tetracycline, oxytetracycline, chlorotetracycline 등)은 소, 돼지, 닭 등의 세균 감염 예방의 목적으로 사용되며, 인체에도 사용되는 경우가 종종 있다. 그러나 과다 투여 시 급성독성과 체중 감소, 골수세포 위축, 백혈구 감소 등의 만성독성이 있으며, 임신부에게 투여 시 기형아가 태어날 수 있다.
- 테트라사이클린계 항생물질은 주로 가축들에게 많이 사용되므로, 축산물 섭취에 의해 인간에게 도달한다. 테트라사이클린계 항생물질은 주로 소장에서 흡수되는데, 체내에서의 반감기는 6 ~ 8시간이고, 그 동안 혈관을 따라 전신의 체액과 조직에 분포하고, 태반을 통과하여 태아에게도 영향을 미친다. 뼈에는 28주 이상 장기 체류할 수 있다.
- 또한 테트라사이클린계 항생물질의 체내 잔류로 내성균을 유발할 수 있다. 실제 국내에서 돼지의 체내에 테트라사이클린에 내성을 갖는 대장균 90.1%가 검출된 사례가 있다.

- 1일 섭취허용량은 0 ~ 30 $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{일}$ 이다.
- 테트라사이클린계 항생물질은 다른 종류의 항생물질에 비해 비교적 토양에 잘 흡착되는 것으로 나타났다. Figueroa-Diva et al.(2010)의 연구에 따르면, 점토와 같은 토양층에 테트라사이클린계 물질이 설파닐아미드나 퀴놀린계 등 다른 항생물질에 비해 흡착 더 잘 되는 것으로 보고한 바 있으며, 이는 테트라사이클린계 물질이 양이온 교환(cation exchange) 메커니즘으로 점토질에 흡착이 되는 것으로 나타났다(Kulshrestha et al., 2004). Pan and Chu (2016)의 논문에서는 테트라사이클린계 물질이 다른 항생물질에 비해 양배추나 토마토, 당근, 오이와 같은 농작물에 흡수되어 식물 독성을 일으키는 것으로 조사된 바 있다. 한편, 김 등(2016)의 연구에서는 수중에 존재하는 테트라사이클린계 물질들은 하천을 따라 이동하면서 에피머화되어 대사체의 형태로 변하며, 이 중에는 독성이 강한 물질로 변하기도 하는 것으로 보고하였다.



항생물질	R ₁	R ₂	R ₃
Tetracycline	H	OH	H
Oxytetracycline	H	OH	OH
Chlorotetracycline	Cl	OH	H

그림 4. 테트라사이클린계 항생물질의 구조식

표 1. 테트라사이클린계 항생물질의 특성

	Tetracycline	Oxytetracycline	Chlorotetracycline
CAS Number	60-54-8	79-57-2	57-62-5
형태	노란색, 고체	연한 노란색, 고체 (결정 또는 바늘 모양)	고체
화학식	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₉	C ₂₂ H ₂₃ ClN ₂ O ₈
분자량(g/mol)	444.43	460.44	478.89
수용해도(25℃)	231	313	630

- 테트라사이클린계 항생물질은 축산업계에서 가장 많이 사용되는 물질 중 하나이며, 특히 chlorotetracycline과 oxytetracycline이 항생제로서 많이 사용된다. 이들 항생물질은 많은 사용량으로 인해 축산폐수처리장으로 다량 유입되는 것으로 조사된 바 있다(서울시립대학교, 2011). 또한 Choi 등(2007)이 조사한 바에 따르면, 낙동강 유역에 위치한 하수처리장과 축산폐수처리장의 2차 처리수와 낙동강의 본류 및 지류에도 0.03~90.90 μL 의 테트라사이클린계 항생물질이 검출된 바 있으며, 이후에도 국내외 수많은 논문과 보고서에서도 하천수에서 ng/L 단위 수준으로 검출되고 있다. 이러한 현실을 반영하여 본 연구에서는 축산폐수처리시설의 최종방류수에서 유출되는 테트라사이클린계 항생물질을 대상으로 현장 조사 및 실내 분석을 수행하였으며, 또한 수중에서 테트라사이클린의 제거를 위한 실험흡착컬럼실험을 수행하고 페레이트를 이용한 AOP 공정을 통해 컬럼에 흡착된 테트라사이클린을 제거하였다.

3. 연구개발 범위

3.1. 1차 연도

○ 개발 목표 : 낙동강 유역의 축산폐수처리장 유입수, 2차 처리수, 배출수 및 방류수 성분 분석하여 항생물질의 시·공간적인 농도 현황 조사하고, 축산폐수처리장의 최종 방류수 내 테트라사이클린계 항생물질을 처리하기 위한 PRB (흡착율 95% 이상) 및 AOP (분해율 90% 이상) 실내실험을 통한 PRB-AOP 연계공정 설계

○ 개발 내용 및 범위

내용	범위
낙동강 유역의 축산폐수 현황 조사	- 현재 운영되고 있는 공공축산폐수처리장의 폐수처리 현황 및 처리공법 조사 - 축산폐수처리장의 유입수, 2차 처리수, 방류장 인근 하천수 수질조사(중금속, 유기물 등) 및 항생물질 농도 조사 - 낙동강 유역의 축산폐수처리장의 테트라사이클린계 항생물질 오염분포 조사
PRB 공정 연구	- 테트라사이클린계 항생물질 제거를 위한 PRB 공정의 선행기술 조사 및 분석 - 낙동강 유역의 축산폐수 현황 조사 자료를 고려한 테트라사이클린계 항생물질 제거 PRB 실내실험 수행
AOP 분해 연구	- PRB 필터에 흡착된 테트라사이클린계 항생물질의 제거를 위한 AOP 선행기술 조사 및 분석 - AOP 선행기술을 적용한 테트라사이클린계 항생물질의 제거 효율 실내실험 및 분석

3.2. 2차 연도

○ 개발 목표 : 축산폐수처리장의 최종 방류수 내 테트라사이클린계 항생물질을 처리하기 위한 지표흐름형 PRB (흡착율 95% 이상) 및 AOP (분해율 90% 이상) 실내실험을 통한 PRB-AOP 연계공정 설계 제안

○ 개발 내용 및 범위

내용	범위
PRB 공정 설계 및 제작	- 활성탄, 제올라이트, 바이오 차 등 비용 및 흡착처리효율을 고려한 반응매체의 제거효율 실내실험 - 유량, 수온, 체류시간 등의 변화를 고려한 반응매체별 흡착율 실내실험 - 실내실험 결과를 바탕으로 처리시간과 처리효율을 고려한 최적의 PRB 반응매질 선정 - 실내실험 결과를 분석하여 테트라사이클린계 항생물질 제거(흡착율 95% 이상)를 위한 PRB 공정 개발
AOP 반응조 제작	- 다양한 조건에서 실내실험을 수행하여 흡착제 내 흡착된 테트라사이클린계 물질 제거에 효과적인 최적의 AOP 기술 선정 - PRB 공정의 테트라사이클린계 항생물질의 2차 처리를 위한 AOP 공정(분해율 90% 이상) 개발
축산폐수처리장 적용을 위한 실험 및 매뉴얼 개발	1차년도 실내실험 결과를 바탕으로 실험실 규모의 PRB-AOP 연계공정 수행 - 실내실험에서 도출된 최적의 PRB-AOP 연계공정 수행 - 테트라사이클린계 항생물질의 흡착율 95% 이상 및 분해율 90% 이상의 결과를 도출한 PRB-AOP 공정 개발

3.3. 연구개발성과 목표

성과지표	성과 목표
SCI(E)급 학술지 게재(2점)	2건(4점)
일반학술지게재(1점)	4건(4점)
특허출원(1점)	1건(1점)
특허등록(2점)	
디자인 등록(1점)	
소프트웨어(1점)	
하드웨어(1점)	
기타(1점)	
소계(점수)	7건(9점)

3.4. 핵심 연구성과

연번	핵심성과 (CTE)	핵심성과 설명	성과유형 ¹⁾	연구기관	해당 연차	TRL
1	PRB 공정	축산폐수처리장 최종방류수 내 테트린사이클린계 항생물질의 흡착율 95% 달성을 위한 PRB 공정 개발	공법·기법	부경대학교	1~2년차	4
2	AOP 공정	PRB 필터에 흡착된 테트라사이클린계 항생물질의 분해율 90% 이상을 위한 최적의 AOP 기술 선정 및 공정 개발	공법·기법	부경대학교	1~2년차	4
3	PRB-AOP 연계공정	축산폐수처리장 최종방류수 내 테트라사이클린계 항생물질 처리를 위한 최적의 현장 PRB-AOP 연계공정 개발	공법·기법	부경대학교	2년차	5

[총괄]

구분	핵심성과 (CTE)		단위성과		성과점검기준						양적 성과 건수	
					질적 성과지표	목표 치	달성 치	측정방 법	검증방 법	기준 치		
주관	1	축산폐수처리장 조사	1-1	축산폐수처리장 유입수 및 방류수 수질 분석	①		100%	-	Standard Method	수질분석 데이터	5	논문 : <u>1건</u>
			1-2	축산폐수처리장 유입수 및 방류수의 항생물질 분석	②		100%	-	기존 논문 자료 참고	항생물질 분석 데이터	5	
			1-3	연구대상 축산폐수처리장 선정	③		100%	-	-	선정 자료	5	
	2	항생물질 처리를 위한 PRB 공정 개발	2-1	일 방류량을 반영한 PRB 공정 설계	①	방류수 유량 반영	100%	-		설계 자료	10	논문 : <u>2건</u>
			2-2	PRB 공정의 최적 흡착필터 선정	②	흡착률 95% 이상	100%	-		매질부 선정 자료	10	
			2-3	축산폐수처리장 최종 방류수 적용	③	흡착률 95% 이상	100%	-			10	
	3	흡착된 항생물질 처리를 위한 AOP 공정 개발	3-1	기존의 AOP 기술 조사	①		100%	-			5	논문 : <u>2건</u>
			3-2	AOP 기술별 흡착된 항생물질 분해 비교	②	분해율 90% 이상	100%	-		비교 데이터	10	
			3-3	AOP 기술 적용된 반응조 제작	③	방류수 유량 반영	100%	-			10	
			3-4	제작된 반응조의 분해 효율 평가	④	분해율 90% 이상	100%	-			10	
	4	축산폐수처리장 적용을 위한 연계공정 설계	4-1	연계공정의 처리효율 평가	①	방류수 유량 반영, 흡착률 95% 이상, 분해율 90% 이상	100%	-			15	특허 출원 <u>1건</u> 논문 : <u>2건</u>
			4-2	기타 문제점 점검	②		100%	-			5	
계											100	특허 출원 <u>1건</u> 논문 : <u>7건</u>

[1차년도]

구분	핵심성과 (CTE)		단위성과		성과점검기준						양적 성과 건수
					질적 성과지표	목표 치(%)	달성 치(%)	측정방 법	검증방 법	기준 치	
주관	1	축산폐수처리장 조사	1-1 축산폐수처리장 유입수 및 방류수 수질 분석	①		100	-	Standard Method	수질분석 데이터	10	논문 : <u>1건</u>
			1-2 축산폐수처리장 유입수 및 방류수의 항생물질 분석	②		100	-	기존 논문 자료 참고	항생물질 분석 데이터	10	
			1-3 연구대상 축산폐수처리장 선정	③		100	-	-	선정 자료	10	
	2	항생물질 흡착을 위한 PRB 공정 개발	2-1 일 방류량을 반영한 PRB 공정 설계	①	방류수 유량 반영	100	-		설계 자료	20	논문 : <u>1건</u>
			2-2 PRB 공정 흡착필터 효율 산정	②	흡착률 95% 이상	100	-		매질부 선정 자료	20	
	3	항생물질 처리를 위한 AOP 공정 개발	3-1 기존의 AOP 기술 조사	①		100	-			10	논문 : <u>1건</u>
			3-2 AOP 기술별 흡착필터에 흡착된 항생물질 제거효율 평가	②	분해율 90% 이상	100	-		비교 데이터	20	
	계						100				100

[2차년도]

구분	핵심성과 (CTE)	단위성과		성과점검기준							양적 성과 건수
				질적 성과지표	목표 치(%)	달성 치(%)	측정방 법	검증방 법	기준 치		
주관	2	항생물질 흡착을 위 한 PRB 공 정 개발	2-3 축산폐수처 리장 최종 방류수 적 용	①	흡착률 95% 이상	100	-			20	논문: <u>1건</u>
	3	항생물질 처리를 위 한 AOP 공정 개발	3-3 AOP 기술 적용 된 반응조 제작 3-4 제작된 반응조 의 분해 효율 평가	①	방류수 유 량 반영	100	-		20	논문: <u>1건</u>	
											②
	4	축산폐수처 리장 적용 을 위한 연 계공정 설 계	4-1 연 계 공 정 의 처리효율 평 가	①	방류수 유 량 반영, 흡착률 95% 이상, 분해율 90% 이상	100	-		30	특허 출원 <u>1건</u> 논문: <u>2건</u>	
											4-2 기타 문제점 점검
계				100				100	특허 출원 <u>1건</u> 논문: <u>4건</u>		

제2장. 국내외 기술 개발 현황

1. 항생물질 모니터링

- 항생물질, 항균제, 개인의약품 등을 포함한 의약품 검출, 분포 및 거동에 대한 국내 연구는 2000년 대 중반부터 수행되었다. 양식어류에 대한 항균제 사용 실태에 관한 연구(김풍호 외, 2006), 한강 수계 상수원 취수지역의 동물용 의약품에 의한 오염실태 연구(김주형 외, 2008), 울산 지역 주요 하천의 PPCP (개인용 의약품) 농도와 분포 및 오염원 추적에 대한 연구(권혜옥 외, 2011)가 수행되었으며, 국내·외에서 보고된 잔류 의약품의 총체적 기술 및 향후 연구방향에 대한 연구(손희종과 장성호, 2011), 소규모 하수처리장과 축산폐수처리시설 및 축산단지의 유입수와 유출수 내 잔류의약품질에 대한 연구(국립환경과학원, 2010)와 같이 종합적인 연구도 수행된 바 있다.

표 2. 국내에서 수행된 항생물질 모니터링 연구사례

연구 년도	연구자	키워드	연구내용
2006	김풍호외	Enrofloxacin, Ciprofloxacin, Ofloxacin, Norfloxacin, Pefloxacin, HPLC	남해안 양식어류에 대한 항균제 사용실태와 fluoroquinolone계 항균제의 어체 내 잔류 정도 분석
2008	김주형외	Pharmaceutically active compounds, Municipal sewage, Persistent drug residues, Han River basin, Solid-phase extraction	한국에서 많이 유통되는 동물용 의약품을 LC/MS를 이용 분석방법 정립 및 정립된 방법으로 한강수계 상수원 취수지역에 적용 오염실태 파악
2009	임정은외	테트라사이클린, 설펜아마이드, 저질토, 토양, 지표수	축분 퇴비화 시설 주변의 잔류 항생물질 분포특성 평가
2010	국립환경 과학원	PPCPs, 항생제, 하·폐수, 도축장	의약품질을 배출하는 소규모 하수처리장 및 축산 폐수 처리장, 축산단지와 도축장의 폐수처리장 유입수와 유출수 중 잔류의약품질 수준 및 제거 경향 조사
	이현용외	Tetracyclines, Sulfonamides, Macrolides, Ionophores, Soil, Sediment	계분 처리시설을 중심으로 주변의 농경지 토양, 하천수 및 저질토 내 항생물질의 잔류특성을 평가
2011	권혜옥외	PPCP, Lincomycin, River, Water pollution, Ulsan	울산지역 주요 하천에서 PPCP 농도수준과 지리적 분포 파악, 오염원 추적 및 집중관리 대상물질 선정하여 PPCP 관리방안 마련을 위한 기초자료 제공
	손희종과 장성호	잔류 의약품질, 상수원, 현황, 거동, 독성	국내·외에서 보고된 잔류 의약품질들의 수생태계로의 유입 경로, 종류, 거동, 오염현황, 영향 및 독성 등 총체적으로 기술하여 향후 연구방향 및 연구내용 제시
2016	김찬식	동물용 항생제, 축산폐수, 축산분뇨, 잔류 항생제, HPLC-MS/MS	국내·외에서 검출된 동물용 항생제의 자료분석 및 HPLC-MS/MS를 이용한 잔류 항생제 분석 방법 제시
	이영준외	Agricultural soil, LC-MS/MS, Monitoring, Veterinary antibiotics	국내 농경지 토양에서 가축용 항생제 6종에 대한 모니터링 실시 및 잔류수준 평가결과를 바탕으로 토양의 잔류 항생제를 파악하여 항생제 오염을 줄이기 위한 관리방안 마련에 기초자료를 제시

○ 국외에서는 2000년대 초반부터 복미와 유럽을 중심으로 토양과 수계 내에서 의약품물질의 분포 및 검출에 대한 연구가 수행되었으며, 중국은 2010년 이후 하구역과 연안 등에서 항생제 성분의 분포와 농도, 거동 특성에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 주요 연구로는 동물용 항생제 성분이 토양과 물에서 거동하는 특성과 유기체 및 박테리아 군집에 미치는 영향성에 관한 연구(Sarmah et al., 2006), 전 세계적으로 많이 사용되는 동물용 항생제에 대한 중국 황해 연안 수생환경에서의 거동 연구(Zhang et al., 2013), 인간과 동물에 쓰이는 항생제의 기원 및 농도 분포를 바탕으로 연안환경에 미칠 수 있는 잠재적인 영향 연구(Gaw et al., 2014), 환경 내 존재하는 항생제의 유입, 성상, 이동과정, 생태계에 끼치는 효과 등 현재까지 연구된 자료를 종합적으로 정리한 연구(Kümmerer, 2009) 등이 있다.

표 3. 국외에서 수행된 항생물질 모니터링 연구사례

연구 년도	연구자	키워드	연구내용
2006	Sarmah et al.	Tylosin, Tetracycline, Sulfonamides, Partitioning coefficient, Biodegradation, Ecotoxicity	동물용 항생제 사용패턴, 유출경로 및 환경에서 검출에 대한 문헌자료조사, 토양과 물에서의 이화학적 특성과 지배요인, 동물항생제가 물과 토양에서 유기체와 박테리아 군집에 미치는 영향 및 지속적인 동물 항생제 사용에 의한 내성 증가 등에 대한 결론 도출 및 향후 연구에 대한 권고사항 제시
2009	Kümmerer	Antibiotic, Water, Environment, Fate, Effect	환경 내 존재하는 항생제의 유입, 성상, 이동과정, 생태계에 끼치는 효과 등 현재까지 연구된 자료를 종합한 연구수준 리뷰
2013	Zhang et al.	Antibiotics, Seawater, Jiaozhou Bay, Source apportionment, Risk assessment	유럽, 미국, 중국에서 인간 및 동물 치료에 많이 사용되는 macrolides, sulfonamides, diaminopyrimidines의 3개 군에 속하는 항생제 11종에 대한 중국 황해 연안 수생환경에서의 이화학적 특성, 성상 및 위험도 평가
2014	Shi et al.	Antibiotics TOC Sediments Distribution	양쯔강 하구 표층 퇴적물에서 5개 항생제 그룹에 대한 계절별 성상과 분포에 대한 조사 연구
	Gaw et al.	pharmaceuticals, ecotoxicology, risk assessment, water quality, marine, coastal	인간과 동물에 쓰이는 항생제의 기원 및 농도 분포를 바탕으로 연안환경에 미칠 수 있는 잠재적인 영향 연구
2015	Moreno-González et al.	Pharmaceuticals, Distribution, Seasonality, Coastal lagoon, Seawater, Sediment, Environmental risk	스페인 남동부 MarMenor lagoon의 해수와 퇴적물에서 의약품물질 분석을 통해 계절적인 분포특성 파악 및 분배계수를 결정하여 의약품물질의 주요 유출경로 파악 연구
2016	DeVries and Zhang	Antibiotics Soil, Sediment, Nitrification, Denitrification, Nitrogen pollutants	2009년 이후 환경에서 항생제의 발생과 성상에 대한 간단한 요약 및 토양, 침전물, 폐수 슬러지에서 미생물의 질소 순환에 미치는 항생제의 영향과 미생물의 질소순환에 항생제가 미치는 영향에 대한 방법론적 접근 연구

2. 항생물질 흡착실험

- 국내에서 항생물질을 대상으로 한 흡착실험 관련 연구는 2000년대 중반부터 시작되었으며, 주로 활성탄을 이용한 연구가 대부분이다. 주로 석탄계나 야자계 활성탄을 이용하여 연구를 수행하였으며, 정수처리공정에 적용하기 위한 연구를 주로 수행하였다. 최근에는 다양한 재질을 이용하여 활성탄을 제조하는 등의 연구가 나타나고 있으나, 여전히 야자계나 석탄계, 목탄계 활성탄을 사용하는 경우가 대부분이다. 최근에는 흡착효율 뿐만 아니라 국외에서 시도되고 있는 동력학적 특성이나 열역학적 특성을 규명하기 위한 연구도 진행 중에 있다.

표 4. 국내에서 수행된 항생물질 흡착실험 연구사례

연구년도	연구자	키워드	연구내용
2008	손희종 외	활성탄, 테트라사이클린계 항생물질, 흡착, 연속 컬럼흡착 실험	정수장에서 tetracycline계 항생물질 4종의 제어를 위하여 실제 활성탄 필요량을 산정
2009	손희종 외	생물활성탄, 술폰아미드계 항생물질, 생물분해, 수온, 공탐체류시간	입상활성탄 흡착공정에서의 sulfonamide계 항생물질 5종에 대한 활성탄 흡착 특성 파악
	손희종 외	생물활성탄, 의약품질, 생물분해, 수온, 공탐체류시간	생물활성탄을 이용한 tetracycline, oxytetracycline, trimethoprim, caffeine 제거
	이현용 외	토양, 컬럼, 설펜아미드, 테트라사이클린, 흡착, 침출수, 이동	토양컬럼을 이용하여 설펜아미드 계열의 항생물질의 토양 내 거동 특성 연구
2013	조준호 외	활성탄, 설펜아미드계 항생물질, 흡착, 의약품질	설펜아미드계 항생물질을 대상으로 한 density functional theory(DFT)법을 이용한 활성탄 흡착특성 규명
2014	손희종 외	테트라사이클린계 항생물질, 입상활성탄, 생물여과 공정, 흡착, 생분해	테트라사이클린계 항생물질 7종에 대해 석탄계 및 야자계 재질의 활성탄을 이용하여 이들의 흡착 특성 평가
2016	서희정 외	의약품질, 항생물질, 흡착, 응집	9개 항생물질을 대상으로 각 정수처리공정에서의 처리효율 평가 및 최적의 처리를 위한 응집제 및 흡착제 투여량 산정
2018	김상규와 이민규	활성탄, 페감귤박, 흡착, 항생물질, amoxicillin	페감귤박을 이용한 활성탄 제조 및 amoxicillin을 대상으로 한 회분식 실험

- 국외의 경우 국내에 비해 다양한 연구방법이 시도되고 있다. 국외에서도 주로 석탄계를 사용하나, 화학적 처리로 흡착능력을 향상시키거나, 다른 재질의 활성탄을 제조하여 항생물질 흡착실험에 이용하였다. 또한 항생물질에 대한 흡착특성을 규명하기 위하여 동력학적 특성이나 열역학적 특성 이외에도 새로운 기법을 도입하거나 Marzbali and Esmaili(2017)의 연구에서처럼 기계학습으로 흡착특성을 규명하는 등 다양한 방식이 시도되고 있다.

표 5. 국외에서 수행된 항생물질 흡착실험 연구사례

연구년도	연구자	키워드	연구내용
2013	Liao et al.	Bamboo charcoal, Antibiotics, Adsorption, Column, Modeling, Mechanism	제조된 대나무 활성탄을 이용하여 수중 tetracycline 및 chloramphenicol을 대상으로 한 회분식 및 칼럼흡착실험 및 흡착특성 규명
2014	Jing et al.	Biochar, Tetracycline, Organic modification, Adsorption mechanism, Fixed bed	메탄올로 개질화한 바이오차 활성탄을 이용한 수중 tetracycline의 회분식 및 칼럼흡착실험 및 제조법에 따른 흡착효율 비교
2016	Alvarez-Torrellas et al.	Adsorption, Carbonaceous adsorbents, Desorption tests, Emerging contaminants, Fixed-bed adsorption	석탄계 활성탄을 이용한 tetracycline과 ibuprofen의 회분식과 칼럼 흡착실험 수행 및 탈착 연구
	Guzel and Saygih	Grape industrial processing wastes, Activated carbon, Tetracycline removal, Water treatment	ZnCl ₂ 로 활성화한 활성탄을 이용하여 테트라사이클린을 대상으로 한 회분식 흡착과 재생공정 연구
2017	Marzbali and Esmaili	Apicot shell, Tetracycline, Column adsorption, Machine learning, Neuro-fuzzy	임상활성탄을 이용한 수중 테트라사이클린 칼럼흡착실험 연구와 Neuro-fuzzy 기법을 활용한 흡착특성 규명
	de Franco et al.	Adsorption, Fixed-bed column, Amoxicillin, Breakthrough curve, Experimental design	임상활성탄을 이용한 수중 amoxicillin에 대한 회분식 및 칼럼흡착실험 연구 및 흡착특성 규명

3. 항생물질 분해실험

○ 국내에서 AOP 기술을 적용한 수중 유해물질 제거는 광범위하게 이루어졌으나, 항생물질의 제거 연구는 2000년대 후반부터 본격적으로 시도되었다. 초반에는 오존이나 UV와 같은 기술을 위주로 연구되었으나, 점차 다양한 공정이 추가되는 등 관련 연구가 꾸준히 진행되고 있다. 그러나 대부분의 연구는 수중에 존재하는 항생물질이나 내성균을 제거하는 연구로 국한되어 있으며, 토양 등 고상에 흡착된 항생물질 처리를 위한 연구는 진행된 사례는 거의 없다.

표 6. 국내에서 수행된 AOPs를 이용한 항생물질 분해실험 연구사례

연구년도	연구자	키워드	연구내용
2008	김태훈 외	UV, 오존, 감마선, 항생물질	UV, 오존, 감마선을 이용한 Sulfamethoxazole과 Chlotetracycline 의 분해 효율 비교
	정연정 외	Ozone, pH, Quantum yield, Rate constant, Sulfamethoxazole, UV	오존 및 UV를 이용한 Sulfamethoxazole 처리 시 분해 속도 산정 및 pH 영향
2009	손희종 외	의약품, 산화공정, 디클로페낙, 이부프로펜, 나프록센, 산화분해 속도상수	Diclofenac, Ibuprofen 및 Naproxen 제거를 위한 염소, 오존 및 오존/과산화수소의 산화 효율 비교
2011	김성표 외	염소살균, Escherichia coil, DH5 alpha(E.coil DH5a), OH 라디칼, pB10	항생제 내성 미생균과 유전물질을 제어하기 위한 염소 소독과 오존 소독의 효율 비교
	장은희 외	양식장 배출수, 항생제, 다제내성, 전자빔, 살균	전자빔을 이용한 양식장 배출수에 포함된 항생제 내성균의 살균
2012	천석영과 장순웅	항생제, 흡착, 광촉매반응, 입자내 확산 모델, 반응표면법	UV/TiO ₂ /HAP 공정을 이용한 Sulfamethoxazole 반응의 동역학적 및 통계적 해석
	김일호	Pharmaceutical, Antibiotics, UV, Advanced Oxidation Process	하수처리장 2차처리수의 모래여과수에 포함된 의약품 종류 분석 및 UV/H ₂ O ₂ 를 이용한 분해 연구
2013	Kim et al.	Veterinary antibiotics, Dielectric barrier discharge, Degradation, Wastewater	유전체장벽 플라즈마를 이용한 축산 폐수 중에 포함된 항생물질 제거
2014	김동우와 장순웅	이산화티탄, 하이드록시아파타이트, 게르마늄, 항생제, 혼합물 분석	TiO ₂ /HAP/Ge 촉매를 이용한 Lincomycin 제거 특성 연구
	원정식 외	밀도법함수이론, 오존산화, 오존오비탈, 항생제, 분광학적 분석방법	설폰아미드계 항생물질 오존산화분해를 해석하기 위한 범밀도함수이론 적용
2015	Kim et al.	Plasma, Sulfonamide antibiotics, Degradation Pathways	유전체장벽 플라즈마를 이용한 수중 설파닐아마이드계 항생물질 분해 연구

○ 국외에서 AOP 기술을 적용한 항생물질 제거 연구는 국외에서도 지속적으로 연구되었다. 국외서의 AOP 연구는 이미 오존이나 UV뿐만 아니라 플라즈마나 페레이트를 적용한 사례도 연구되고 있다. 그러나 AOP 기술로 항생물질을 제거한 사례는 주로 수중에 국한되어 있으며, 고상에 흡착된 항생물질을 대상으로 연구된 사례는 국외에서도 많지 않았다.

표 7. 국외에서 수행된 AOPs를 이용한 항생물질 분해실험 연구사례

연구 년도	연구자	키워드	연구내용
2009	Uslu and Balcioglu	Fenton oxidation, Manure, Oxytetracycline, Ozonation, Veterinary antibiotic	축산폐수 중 Oxytetracycline 분해에 있어서 Fenton과 오존의 처리효율 비교
2010	Khan et al.	Ozonation, Tetracycline, Degradation products, Degradation pathway, Toxicity assay, Vibrio fischeri	오존을 이용한 수중 테트라사이클린 분해 효율 평가 및 중간생성물 연구
2012	Yang et al.	Endocrine disrupting chemicals, Pharmaceuticals and personal care, products, Ferrate(VI), Micropollutants, Effluent	Ferrate(VI)를 이용하여 하수처리장 2차처리수 내에 포함된 미량 EDCs와 PPCPs 제거 연구
2013	Wang et al.	Degradation, PPCPs, Tetracycline, Ultrasonic irradiation, Wastewater treatment	다양한 환경 조건에서의 초음파를 이용한 수중 테트라사이클린 분해
2014	He et al.	Corona discharge plasma, Catalyst, Nano-TiO ₂ , Tetracycline, Degradation pathway, Intermediates	저온 플라즈마와 광촉매를 이용한 수중 테트라사이클린 분해 연구
	Hopkins and Blaney	Antibiotics, Chlortetracycline, Oxytetracycline, Ozone, Reaction kinetics, Tetracycline	수중 오존과 테트라사이클린의 반응 모델링
2015	Safari et al.	Tetracycline degradation, Persulfate, Response surface methodology, Central composite design, Optimization	persulfate를 투여한 초음파 공정을 이용한 수중 테트라사이클린 제거
2017	Chen et al.	Degradation removal, H ₂ O ₂ , Tetracycline, Transformation pathway	H ₂ O ₂ 를 이용한 수중 테트라사이클린 분해 및 분해 경로 조사

제3장. 연구수행내용 및 성과

1. 축산폐수처리장 방류수 현장조사

1.1. 1차년도 현장조사

- 본 과제에서 1차년도에 수행된 현장조사는 2018년 7월 17~19일 동안 수행되었으며, 축산폐수/축산분뇨 공공처리시설(김해, 합천, 산청, 성주, 안동, 군위)에서 물 시료(각 지점별 항생제 분석용 4개, 중금속 등 2개)와 퇴적물 시료(각 지점별 3개)를 채취하고 지류(내성천, 위천, 금호강, 남강, 밀양강)에서는 물 시료(각 지점별 항생제 분석용 4개, 중금속 등 2개)를 채수하였다.
- 밀양강(T-MR), 남강(T-N), 금호강(T-KH), 위천(T-W), 내성천(T-NS)의 지류 5개 지점과 김해(F-GH), 합천(F-HC), 성주(F-SJ), 군위(F-GW), 안동(F-AD), 산청(F-SC)의 축산폐수처리장 6개 지점에서 채수하였으며, 현장수질(pH, DO, 수온)은 현장간이수질측정기(YSI Pro1020)를 이용하여 측정하였다. 축산폐수처리장 지점 중 합천과 군위 지점은 배출구에서 나오는 배출수를 채수하였으나, 나머지 지점은 접근이 불가하여 부득이하게 배출수가 배출되는 지류의 농도를 측정하였다. 채수한 시료는 차광 및 저온 상태로 보관하였으며, 실험실 도착 후 즉시 분석하였다.

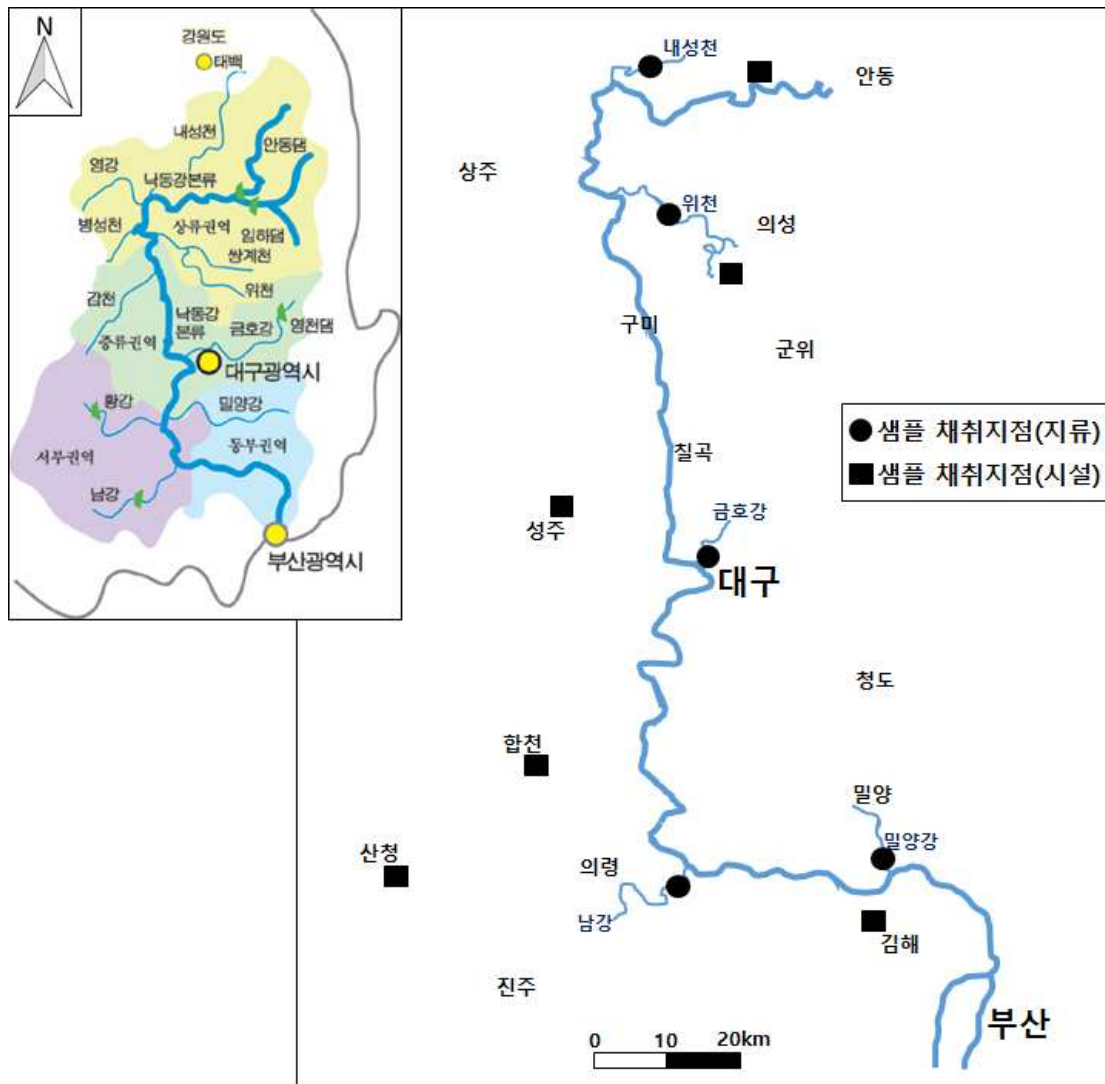


그림 5. 현장조사 지점 위치도(1차년도)

표 8. 낙동강 유역 내 축산폐수처리장(단독처리공정) 위치 및 정보

시설명	주소	선정 이유	방류지역	처리공법	시설용량
김해 가축분뇨공공처리 시설	경상남도 김해시 한림면 안하리 232-1	대도시와 인접, 인접지역에 축산농가 많음, 단독처리 후 방류	화포천 (낙동강 합류)	BCS/SBR+ AOF/BBF (활성탄 여과기)	330 m ³ /일
합천 축산폐수처리시설	경상남도 합천군 대양면 합천대로 2586-35	인접지역에 축산농가 많음, 단독처리 후 방류	황강 (낙동강 합류)	KHTS	150 m ³ /일
성주 분뇨 및 가축분뇨공공처리 시설	경상북도 성주군 성주읍 삼산리 504	인접지역에 축산농가 많음, 단독처리 후 방류	이천 (낙동강 합류)	HANT	80 m ³ /일
군위 가축분뇨공공처리 시설	경상북도 군위군 군위읍 삽령리 309번지 일원	인접지역에 축산농가 많음, 단독처리 후 방류	위천 (낙동강 합류)	액상부식	70 m ³ /일
상주 축산폐수처리시설	경상북도 상주시 낙동면 분황리 464-8	인접지역에 축산농가 많음, 단독처리 후 방류	장천 (낙동강 합류)	액상부식	80m ³ /일
산청 축산폐수공공처리 장	경상남도 산청군 산청읍 웅석봉로 133번길 54	인접지역에 축산농가 많음, 단독처리 후 방류	남강	액상부식	80 m ³ /일

표 9. 지류 조사지점 위치 및 선정근거

지천	샘플 위치	선정 이유	축산폐수처리시설(상류에 위치)
밀양강	밀양강 하류 구 삼상교	청도, 밀양 등 축산농가 다수 분포지역을 통과, 낙동강의 주요 지류이며 대도시(부산광역시)의 상류에 위치	밀양(하수연계처리) 축산폐수처리시설
남강	남강 하류 구 송도교	산청, 진주, 의령, 함안 등 축산농가 다수 분포지역을 통과, 낙동강의 주요 지류이며 대도시(부산광역시)의 상류에 위치	산청(단독처리), 진주(하수연계처리), 의령(하수연계처리), 함안(하수연계처리) 축산폐수처리시설
금호강	금호강 하류 강창교	영천, 경산 등 축산농가 다수 분포지역과 대도시인 대구광역시를 통과, 낙동강의 주요 지류	영천(하수연계처리) 및 경산(하수연계처리) 축산폐수처리시설
위천	위천 하류 팔등교	군위, 의성, 상주 등 축산농가 다수 분포지역을 통과, 낙동강의 주요 지류	군위(단독처리) 및 의성(단독처리) 축산폐수처리시설
내성천	내성천 하류 회룡교	봉화, 영주, 예천 등 축산농가 다수 분포지역을 통과, 낙동강의 주요 지류	영주(하수연계처리) 축산폐수처리시설

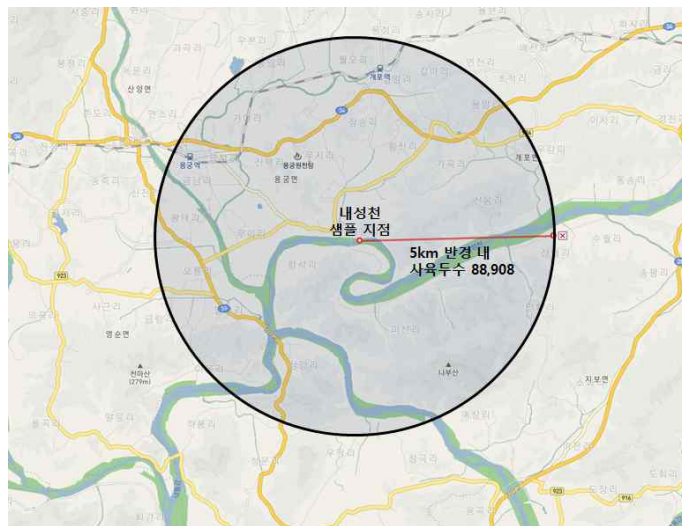
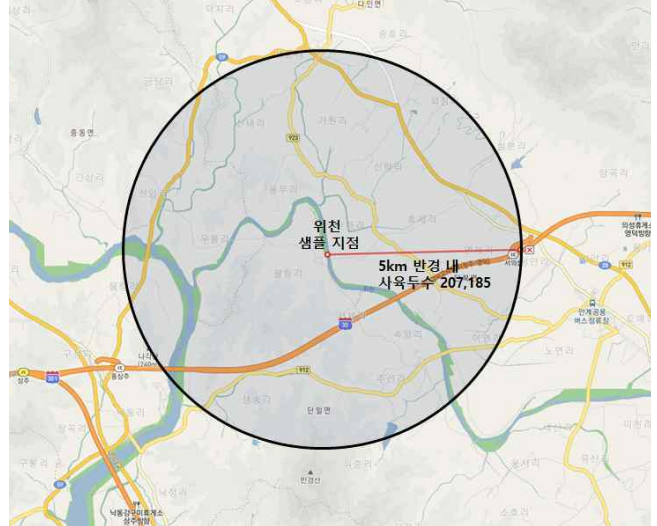
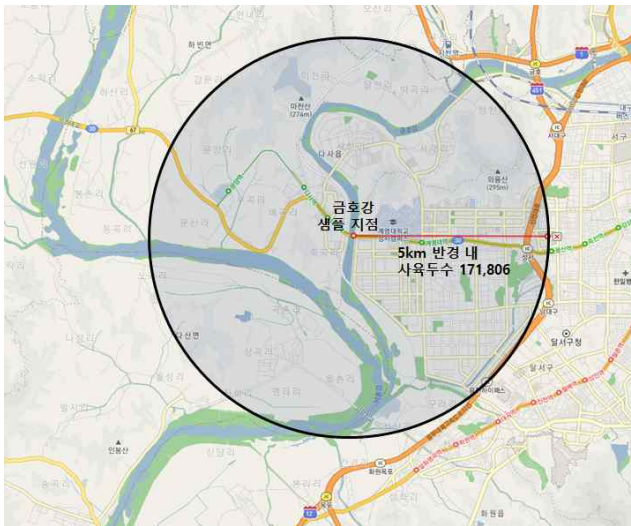
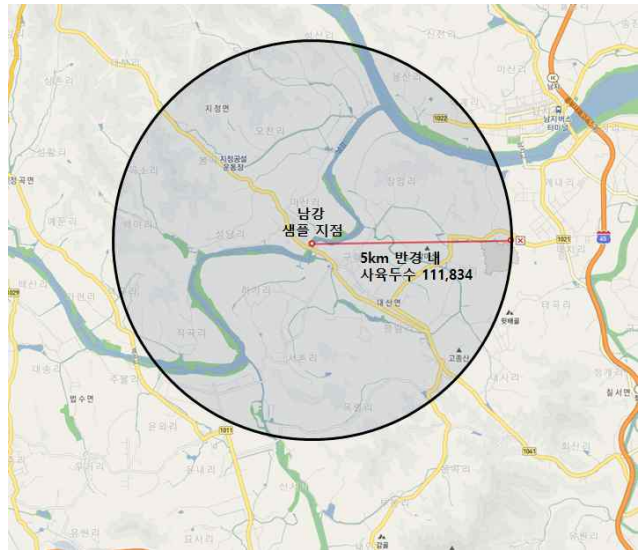
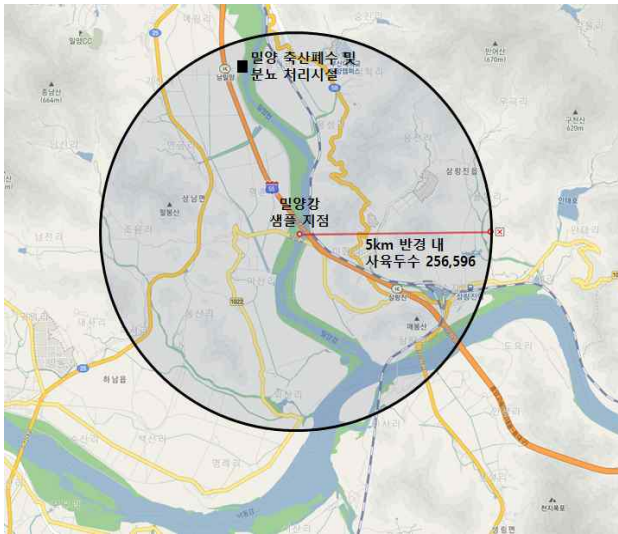


그림 6. 지류별 조사 지점 및 반경 5 km 이내 축산사육두수 현황

- 현장수질조사 결과 : 전체 11개 지점에 대한 수질 조사는 낮 시간동안 진행되었으며, 수온은 27.1~34.0 ℃로 조사되었다. pH의 경우 지류 지점에서는 8.19~9.42이며, 폐수처리장 지점에서는 7.41~9.43으로, 폐수처리장 지점에서 대체로 낮은 pH를 보였다. DO의 경우 지류 지점에서 6.20~10.70 mg/L이며, 폐수처리장 지점에서는 4.64~7.90 mg/L의 범위로, 폐수처리장 배출수에서 낮은 DO를 보였다.

표 10. 조사지점 및 현장측정항목 결과

지점	일시	수온(°C)	pH	DO(mg/L)	DO(%)
AN-F-GH 김해	2018.07.17. 11:37	27.1	7.41	7.90	99.2
AN-T-MR 밀양강(삼상교)	2018.07.17. 12:40	31.4	9.42	10.70	146.0
AN-T-N 남강(송도교)	2018.07.17. 14:13	31.9	9.39	6.55	89.4
AN-F-HC 합천	2018.07.17. 16:28	28.7	7.87	4.64	60.0
AN-F-SJ 성주(동암교)	2018.07.17. 18:22	32.5	8.65	5.07	70.0
AN-T-KH 금호강(강창교)	2018.07.18. 9:30	30.9	8.67	7.28	96.0
AN-F-GW 군위	2018.07.18. 11:10	29.8	7.83	4.68	61.0
AN-T-W 위천(팔등교)	2018.07.18. 13:01	33.2	8.67	6.20	86.7
AN-T-NS 내성천	2018.07.18.14:5 0	32.6	8.19	6.90	95.6
AN-F-AD 안동	2018.07.18. 15:43	32.9	8.18	6.85	95.0
AN-F-SC 산청	2018.07.19. 13:28	34.0	9.43	7.57	104.2

○ 수질 분석 : 실내분석용 시료 채수 시 중금속 (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn), 유기물 (COD_{mn}, TOC), TSS, 영양염류(T-N, T-P, NH₃-N) 분석용 시료는 폴리에틸렌 병에, 항생물질 분석용 시료는 갈색 유리병에 각각 채수하여 차광 상태로 운반하였다. 유기물, TSS, 영양염류는 수질공정시험법에 제시한 방법에 따라 분석하였으며, 중금속 분석은 질산을 이용한 산분해법으로 수중 유기물질을 분해하는 전처리 과정을 수행한 후 ICP-OES를 이용하여 중금속 성분의 농도를 분석하였다. 항생물질 분석은 고체상 추출방법(solid phase extraction; SPE)을 적용하여 전처리를 수행한 후 LC-MS/MS를 이용하여 분석하였다.

표 11. 축산폐수처리장 방류수 분석항목 별 분석법

	Method	Instrument
DO	–	YSI Pro 1020 (USA)
pH	–	
Water Temperature	–	
TSS	Total solid dried at 105℃	–
COD _{mn}	Acidic Manganese method	–
TOC	High-temperature combustion method	Shimadzu TOC-L (Japan)
T-N	Oxidation method	HACH DR5000 (USA)
T-P	Ascorbic acid method	
NH ₃ -N	Phenate method	
NO ₂ -N	Colorimetric method	
PO ₄ -P	Ascorbic acid method	
Heavy metals	Nitric acid digestion ICP analysis	Perkin Elmer Optima 7300DV (USA)
Antibiotics	SPE method LC/MS analysis	Shimadzu LCMS 8050 (Japan)

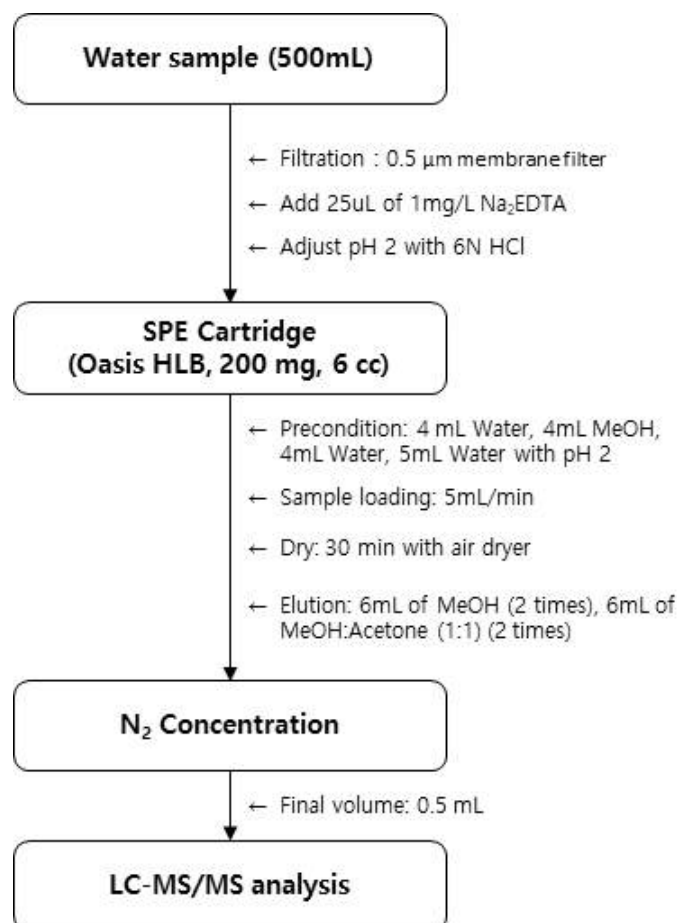
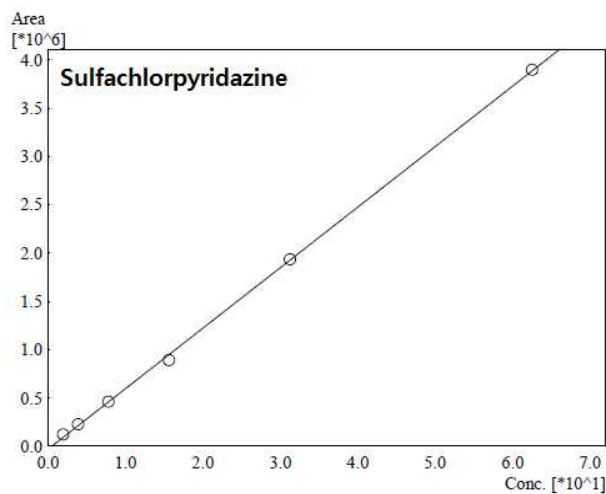
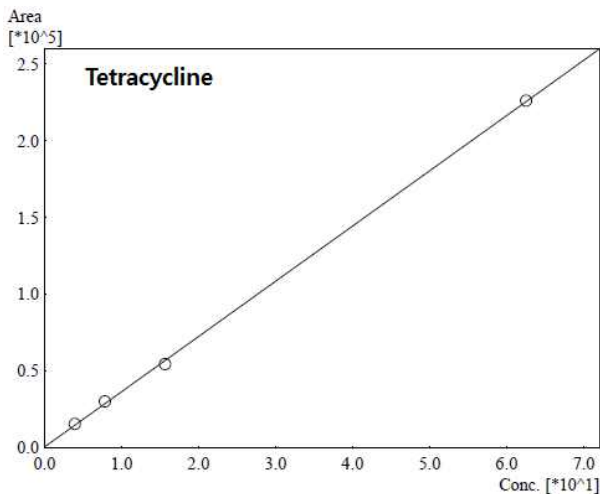
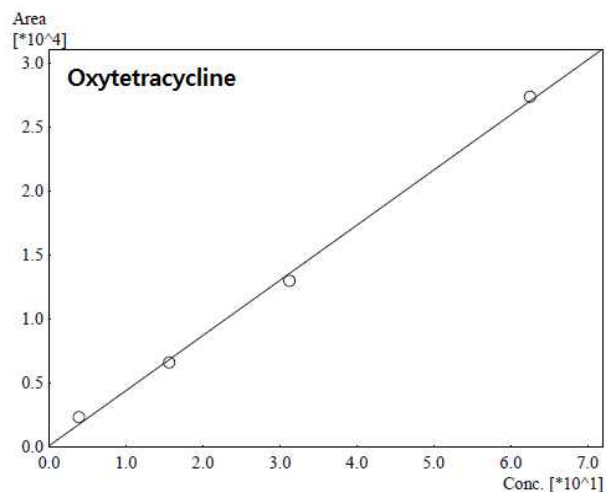
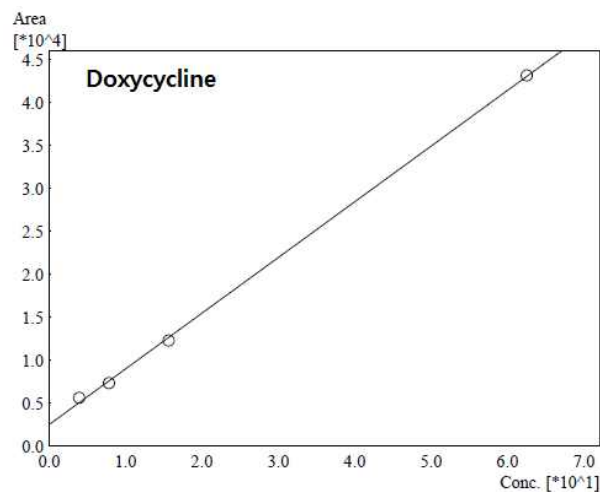


그림 7. 항생물질 분석을 위한 수질시료 전처리법

표 12. 최종방류수에 포함된 항생물질 분석을 위한 LC-MS/MS 분석조건

LC-MS/MS	Shimadzu LCMS 8050		
Column	SHIMA-PACK C18 (2.0 mm x 75 mm)		
Column Temperature	35℃		
Injection volume	5 μL		
Flow	0.3 mL/min		
Mobile Phase	A : 0.1% acetic acid in water		
	B : Acetonitrile		
	Time	A (%)	B (%)
	0	95	5
	2	95	5
	6	65	35
	9	10	90
	12	10	90
	12.5	95	5
16	95	5	
Ionization	Electrospray Ionization (ESI, Positive)		
MS Condition	Interface Temperature : 150℃		
	DL Temperature : 250℃		
	Heat Block Temperature : 400℃		
	Interface Voltage : 4.0 kV		
	CID gas : 270 kPa		



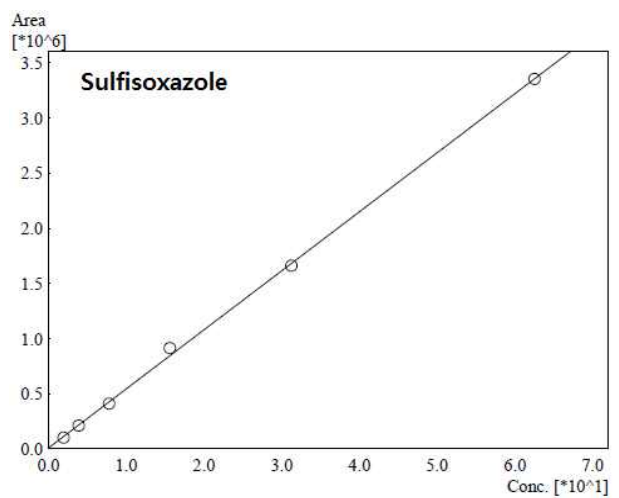
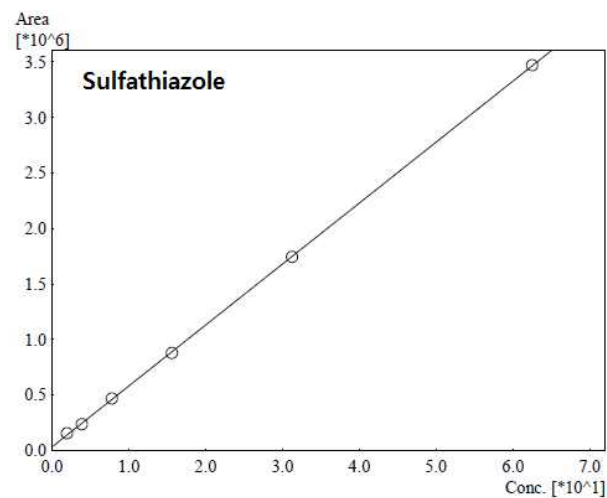
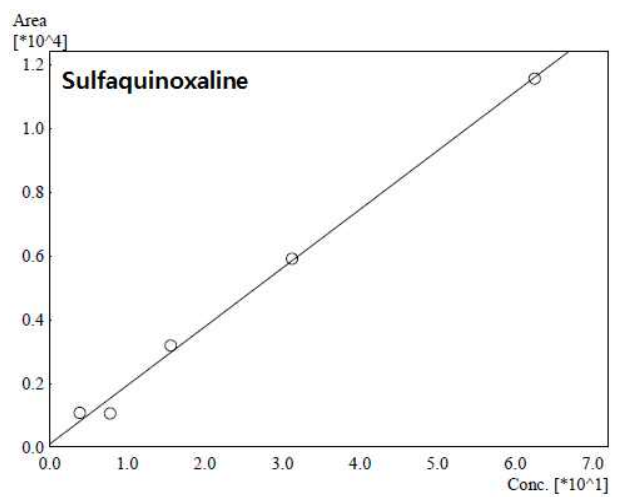
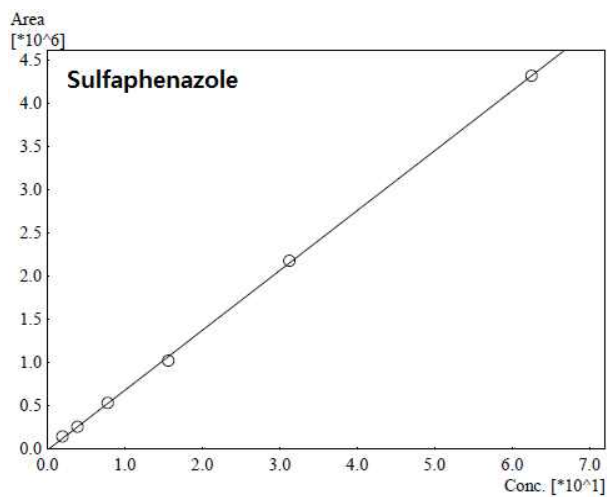
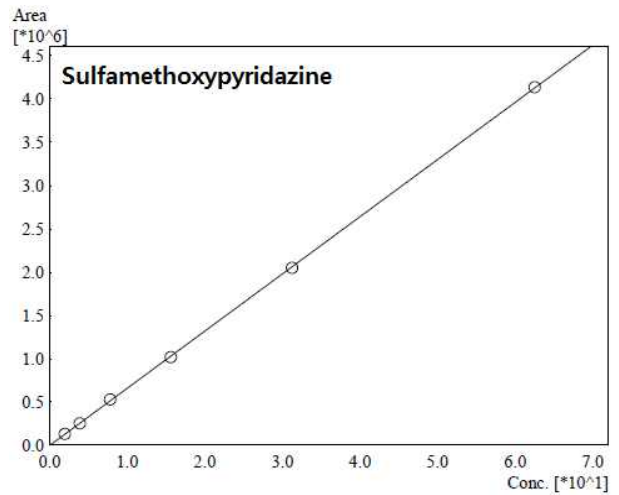
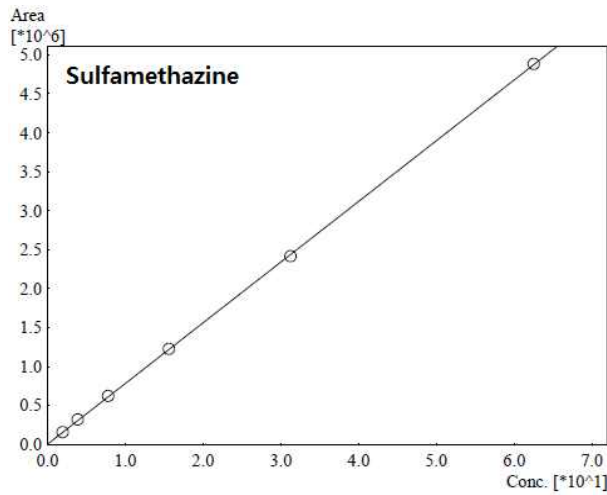
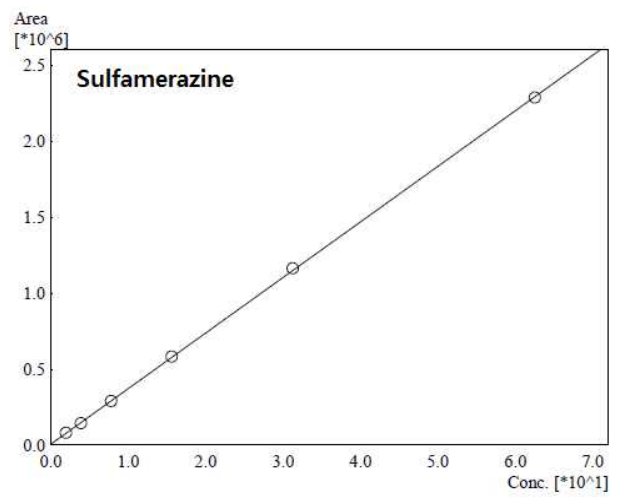
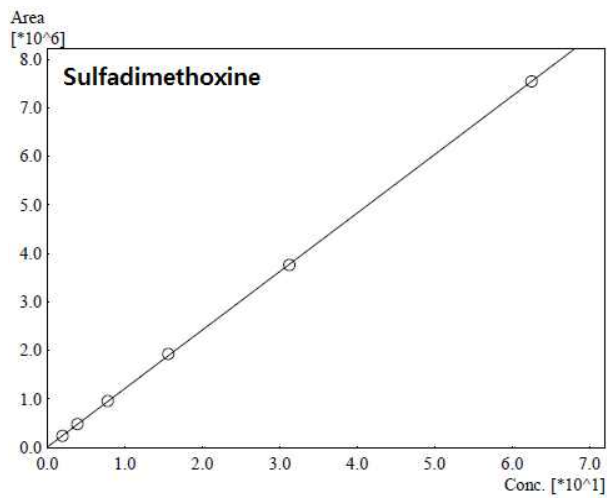


그림 8. LC-MS/MS로 분석한 대상 항생물질의 검량선

표 13. LC-MS/MS로 분석한 대상 항생물질의 검정곡선식

Name	Regression function	R ²	Calibration range (ng/L)
Doxycycline	$f(x)=648.621 \cdot x+2521.75$	0.9994	3.9 ~ 62.5
Oxytetracycline	$f(x)=430.986 \cdot x+90.7065$	0.9977	3.9 ~ 62.5
Sulfachlorpyridazine	$f(x)=62610.7 \cdot x-27534.1$	0.9995	2.0 ~ 62.5
Sulfadimethoxine	$f(x)=120337 \cdot x+16999.4$	1.0000	2.0 ~ 62.5
Sulfamerazine	$f(x)=36530.2 \cdot x+9374.40$	0.9999	2.0 ~ 62.5
Sulfamethazine	$f(x)=77820.8 \cdot x+6910.30$	0.9999	2.0 ~ 62.5
Sulfamethoxypyridazine	$f(x)=66042.3 \cdot x-2039.32$	0.9999	2.0 ~ 62.5
Sulfaphenazole	$f(x)=69316.9 \cdot x-20024.8$	0.9997	2.0 ~ 62.5
Sulfaquinoxaline	$f(x)=183.854 \cdot x+106.335$	0.9955	3.9 ~ 62.5
Sulfathiazole	$f(x)=54948.3 \cdot x+30312.8$	0.9999	2.0 ~ 62.5
Sulfisoxazole	$f(x)=53462.9 \cdot x+12834.9$	0.9993	2.0 ~ 62.5
Tetracycline	$f(x)=3600.56 \cdot x+673.662$	0.9997	3.9 ~ 62.5

○ 하천수 및 축산폐수처리수의 수질성분 분석 결과

- TSS 분석 결과, 남강 지점에서 11.8 mg/L로 가장 높으며, 위천 지점에서 2.5 mg/L로 가장 낮은 것으로 조사되었다. 그 외 지류 지점은 4.7~6.4 mg/L로 조사되었다. 폐수처리장 지점에 대한 TSS 분석 결과, 군위 지점에서 10.0 mg/L로 가장 높으며, 안동 지점에서 2.8 mg/L로 가장 낮은 것으로 조사되었다. 그 외 지점은 4.5~9.3 mg/L 정도이며, 지류 지점에 비해 높은 농도 범위를 보였다.
- COD 분석 결과, 금호강 지점에서 6.7 mg/L로 가장 높으며, 내성천 지점에서 2.6 mg/L로 가장 낮은 것으로 조사되었다. 그 외 지류 지점은 4.1~5.7 mg/L의 농도 범위를 보였다. 폐수처리장 지점에 대한 COD 분석 결과, 합천 지점에서 67.6 mg/L로 가장 높으며, 안동 지점에서 4.2 mg/L로 가장 낮은 것으로 조사되었다. 그 외 군위 지점에서 9.1 mg/L 정도의 하천수에 비해 비교적 높은 것으로 나타났으며, 기타 지점은 하천수와 비슷한 농도 범위를 보였다.
- TOC 분석 결과, 금호강 지점에서 3.0 mg/L로 가장 높으며, 남강 지점에서 0.9 mg/L로 가장 낮은 것으로 조사되었다. 그 외 지류 지점은 1.3~2.4 mg/L로, 밀양강과 내성천 지점에서 2 mg/L 이하로 비교적 낮고, 위천 지점에서 2.4 mg/L로 비교적 높은 것으로 조사되었다. 폐수처리장 지점에 대한 TOC 분석 결과, 합천 지점에서 18.7 mg/L로 가장 높으며, 안동 지점에서 2.1 mg/L로 가장 낮은 것으로 조사되었다. 군위 지점의 경우 3.5 mg/L로 높으며, 성주와 안동 지점은 약 2.0 mg/L 정도의 농도를 보였다.
- NH₃-N 분석 결과, 농도 범위는 0.511~0.576 mg/L로, 모든 지류 지점에서 0.6 mg/L 이하로 비슷한 농도를 보였다. 폐수처리장 지점에 대한 NH₃-N 분석 결과, 합천 지점에서 56.904 mg/L로 가장 높은 농도를 보였으며, 성주 지점에서 0.489 mg/L로 가장 낮은 것으로 조사되었다. 기타 지점은 0.495~0.714 mg/L의 농도 범위를 보였다.
- T-P 분석 결과, 금호강 지점에서 0.154 mg/L로 가장 높으며, 위천 지점에서 0.045 mg/L로 가장 낮은 것으로 조사되었다. 그 외 지류 지점은 0.064~0.092 mg/L로 조사되었다. 폐수처리장 지점에 대한 T-P 분석 결과, 합천 지점에서 1.278 mg/L로 가장 높으며, 안동 지점에서 0.084 mg/L로 가장 낮은 것으로 조사되었다. 또한 군위 지점에서도 0.699 mg/L의 높은 농도를 보였다. 그 외 지점은 0.120~0.146 mg/L 정도의 농도 범위를 보이며, 지류 지점보다 전체적으로 높은 농도를 보였다.
- T-N 분석 결과, 금호강 지점에서 11.8 mg/L로 가장 높으며, 위천 지점에서 2.5 mg/L로 가장 낮은

것으로 조사되었다. 그 외 지류 지점은 4.7~6.4 mg/L로 조사되었다. 폐수처리장 지점에 대한 T-N 분석 결과, 합천 지점에서 130.789 mg/L로 가장 높으며, 성주 지점에서 1.843 mg/L로 가장 낮은 것으로 조사되었다. 또한 군위 지점과 김해 지점은 각각 5.759 mg/L, 4.667 mg/L로 지류 지점에 비해 비교적 높은 농도를 보였으며, 안동 지점은 2.552 mg/L인 것으로 조사되었다.

○ 지류의 중금속 분석 결과

- 비소와 카드뮴, 크롬, 니켈, 납은 검출되지 않았으며, 알루미늄, 구리, 철, 망간은 일반적인 토질에 존재하는 물질이므로, 수중에서도 전 지점에서 검출되었다.
- 알루미늄 농도 범위는 0.169~0.978 mg/L이며, 남강 지점에서 가장 높고, 위천 지점에서 가장 낮은 것으로 조사되었다. 구리의 농도 범위는 0.035~0.119 mg/L이며, 남강 지점에서 가장 높으며, 내성천 지점에서 가장 낮은 것으로 조사되었다.
- 철의 농도 범위는 0.172~0.992 mg/L이며, 남강 지점에서 가장 높은 농도를 보였으며, 위천 지점에서 가장 낮은 것으로 조사되었다.
- 망간의 경우 농도 범위는 0.015~0.095 mg/L이며, 금호강 지점에서 가장 높고, 내성천 지점에서 가장 낮은 것으로 조사되었다.
- 아연의 경우 금호강 지점에서 0.016 mg/L 정도로 조사되었으며, 나머지 지점은 0.005 mg/L 이하로 조사되었다.

○ 축산폐수처리장 배출수 내 중금속 분석 결과

- 비소, 카드뮴, 납은 전 지점에서 미량 측정되거나 검출되지 않은 것으로 조사되었다.
- 알루미늄의 농도는 0.200~0.917 mg/L 범위이며, 김해 지점에서 높고, 안동 지점에서 낮은 것으로 조사되었다.
- 구리의 농도는 0.045~0.105 mg/L 범위이며, 합천 지점에서 비교적 높고 성주 지점에서 낮은 것으로 나타났다.
- 철의 농도는 0.222~1.033 mg/L 범위이며, 김해 지점에서 높고 합천 지점에서 낮은 것으로 조사되었다.
- 망간의 농도는 0.044~1.457 mg/L 범위이며, 합천 지점에서 타 지점에 비해 매우 높은 농도를 보였고, 안동, 산청, 성주 지점은 0.045 mg/L 정도의 농도를 보였다.
- 합천 지점은 특히 타 지점과 달리 크롬(0.017 mg/L)과 니켈(0.042 mg/L), 아연(0.166 mg/L)의 농도가 비교적 높은 것으로 조사되었다.

○ 종합 분석 : 수질 항목의 경우, 지류 지점 중에서는 TSS와 NH₃-N을 제외한 모든 항목에서 금호강 지점의 수질 농도가 대체로 높은 것으로 나타났다. 또한 폐수처리장 지점 조사 결과, 합천 지점에서 수질 농도가 다른 지점들에 비해 10배 이상 높으며, 군위 지점 또한 높은 농도를 보였다. 이 두 지점의 경우 DO가 4.6 mg/L 정도로 타 지점에 비해 낮은 농도를 보여 DO와 유기물 및 영양염류의 농도가 서로 반비례 관계인 것으로 보인다. 또한 합천 폐수처리장 배출수에는 중금속류인 크롬, 니켈, 아연의 농도가 타 지점에 비해 높은 것으로 조사되었다.

○ 항생물질 분석 : 항생물질 시료는 수질 시료와 같은 지점에서 실시하였다. 미리 아세트 및 초순수로 세척한 갈색병에 시료를 채취한 후, 수질 시료와 마찬가지로 저온에서 암소보관하여 운반하였다. 항생물질 분석은 순천대학교 친환경농업센터에 수질 시료를 의뢰하여 분석하였다. 분석 결과, 5개의 지류 지점 및 6개의 처리장 지점에서 테트라사이클린계 항생물질이 검출되지 않았다. 문헌 조사 결과, 테트라사이클린계 항생물질은 다른 항생물질에 비해 고상에 흡착이 잘 되는 것으로 조사되어 처리장 내의 슬러지에 흡착되거나, 주변 토양에 흡착되어 있을 것으로 판단되며, 2차년도에서 최종방류수 및 토양 시료를 대상으로 재분석을 수행하였다.

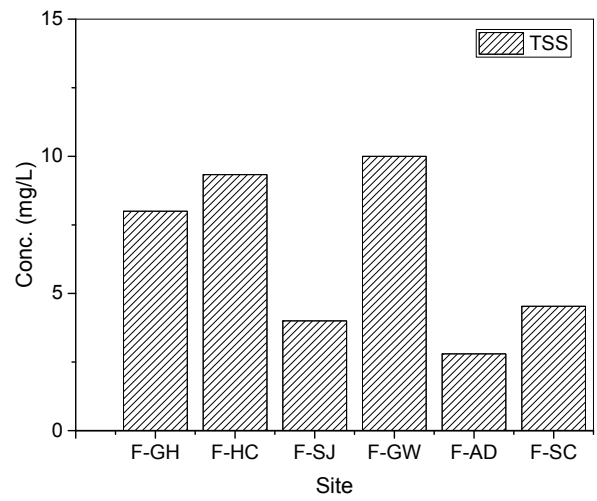
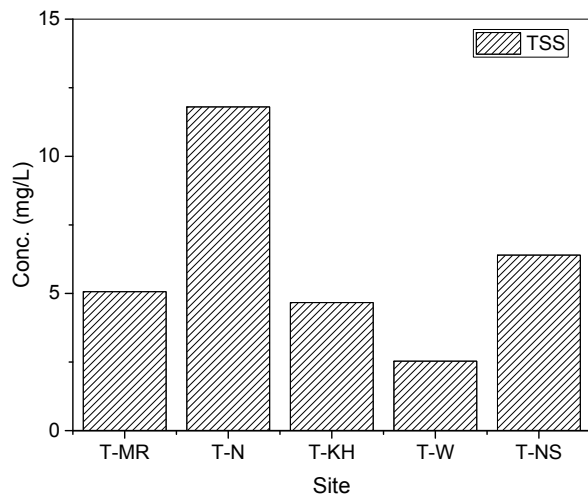


그림 9. 지류 지점(좌) 및 폐수처리장 지점(우)의 TSS 분석 결과

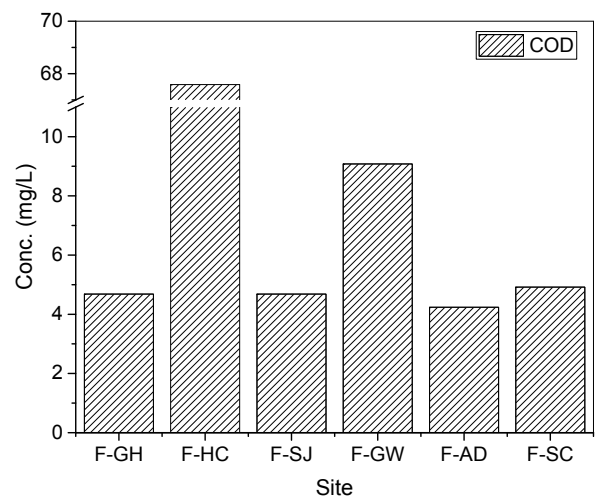
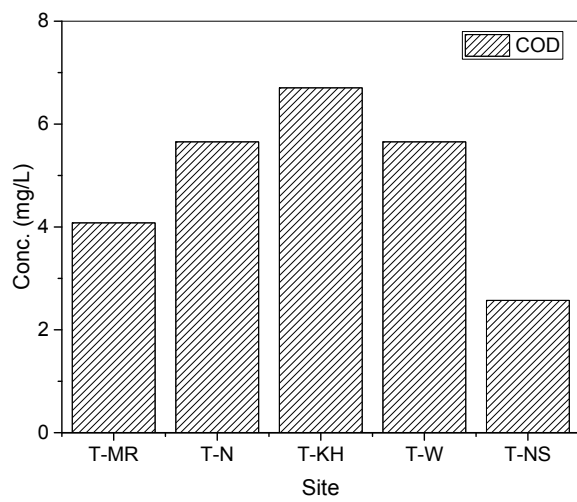


그림 10. 지류 지점(좌) 및 폐수처리장 지점(우)의 COD 분석 결과

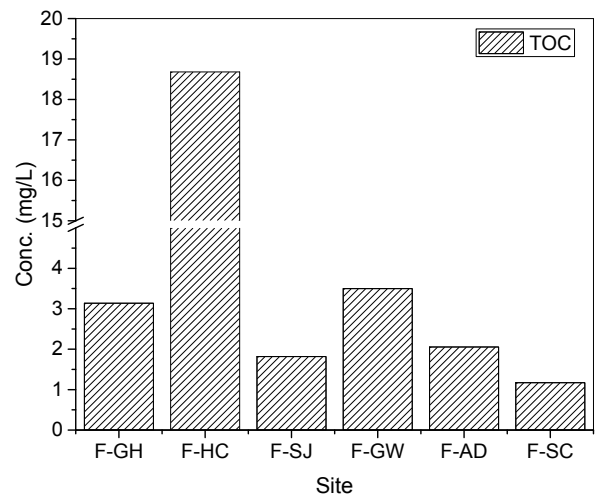
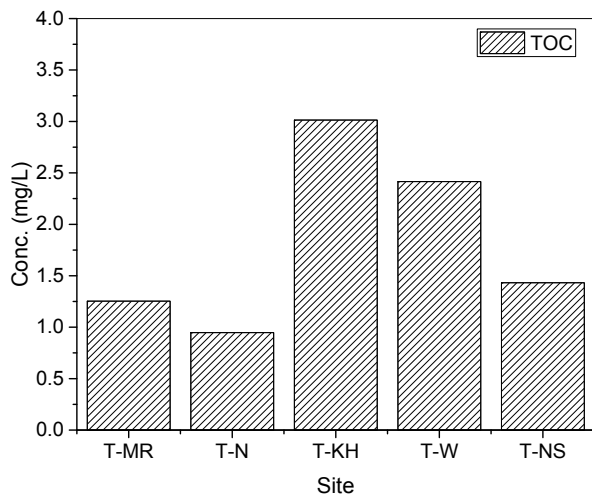


그림 11. 지류 지점(좌) 및 폐수처리장 지점(우)의 TOC 분석 결과

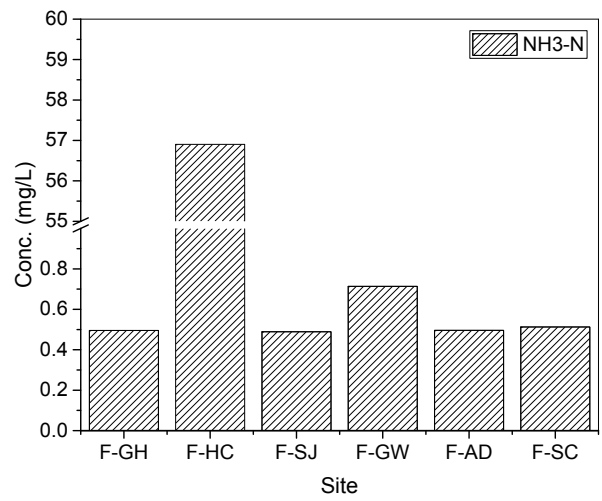
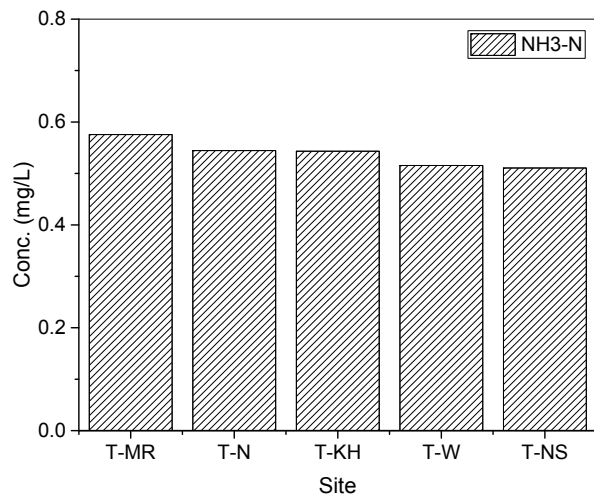


그림 12. 지류 지점(좌) 및 폐수처리장 지점(우)의 NH₃-N 분석 결과

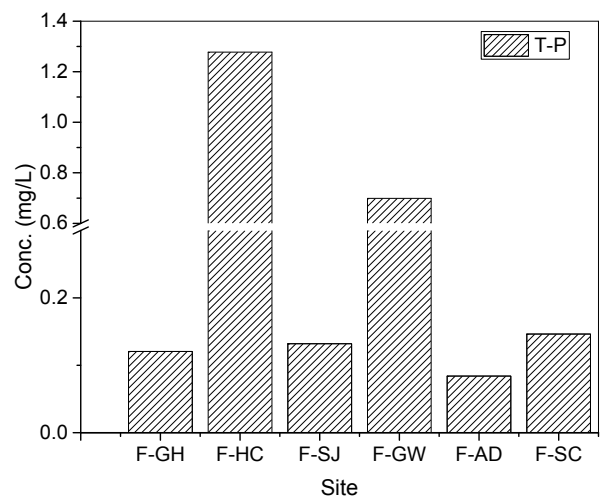
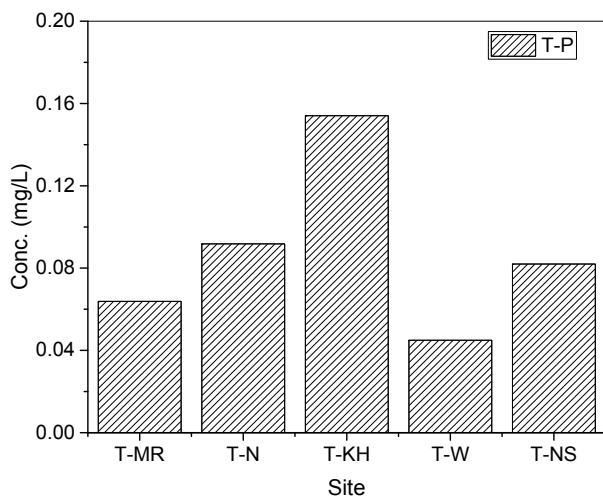


그림 13. 지류 지점(좌) 및 폐수처리장 지점(우)의 T-P 분석 결과

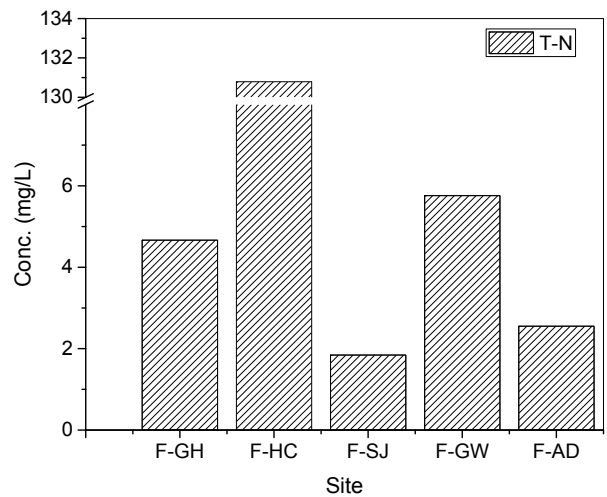
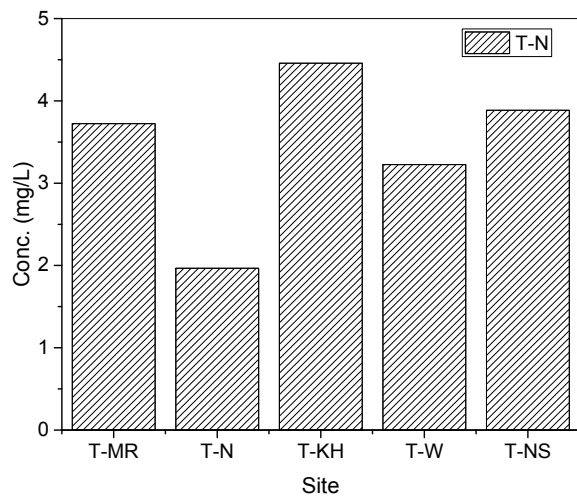


그림 14. 지류 지점(좌) 및 폐수처리장 지점(우)의 T-N 분석 결과

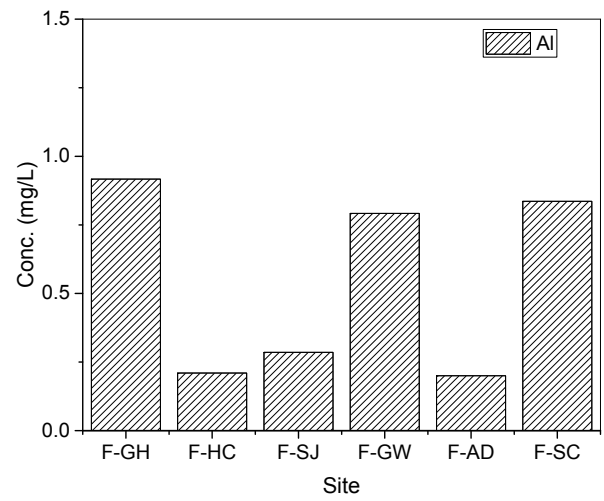
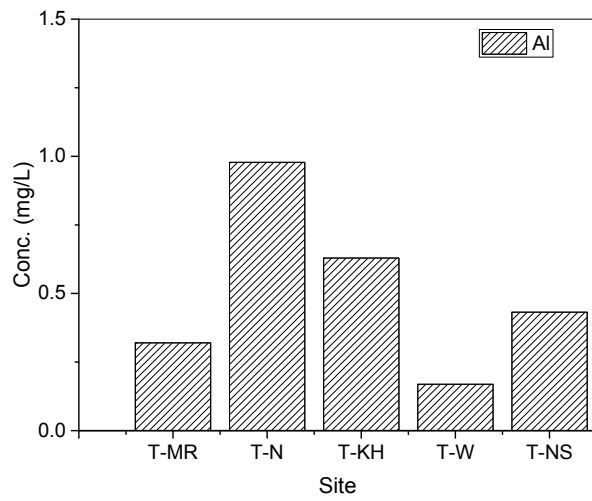


그림 15. 지류 지점(좌) 및 폐수처리장 지점(우)의 Al 분석 결과

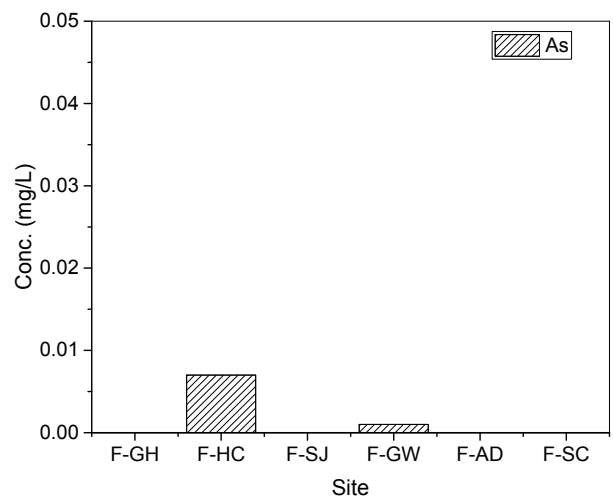
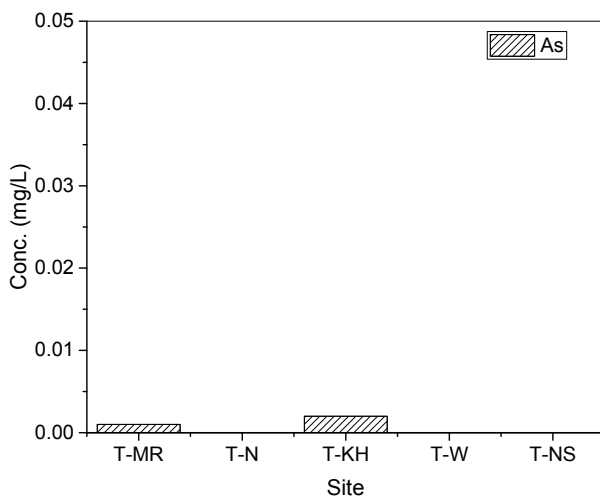


그림 16. 지류 지점(좌) 및 폐수처리장 지점(우)의 As 분석 결과

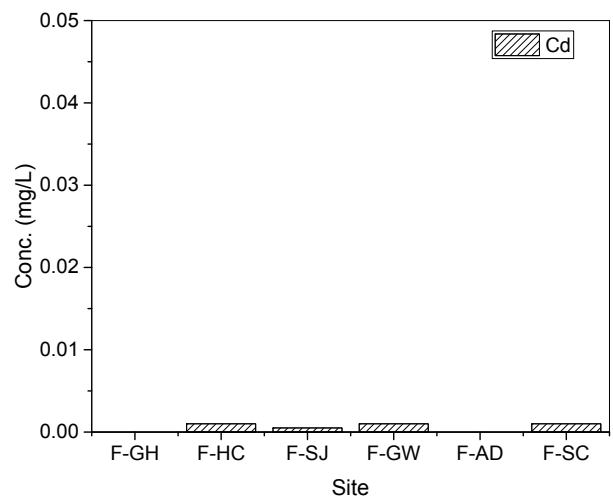
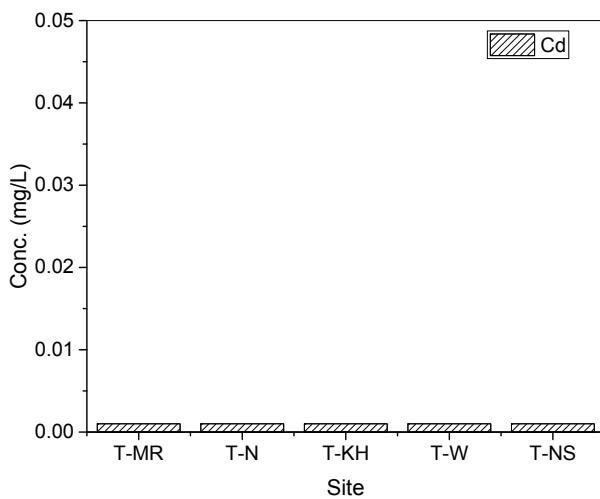


그림 17. 지류 지점(좌) 및 폐수처리장 지점(우)의 Cd 분석 결과

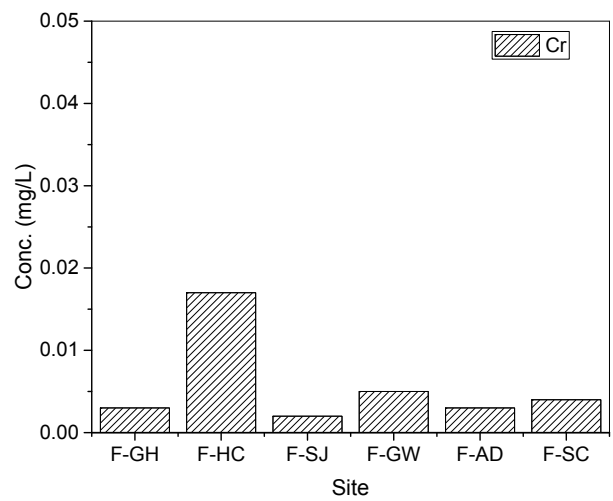
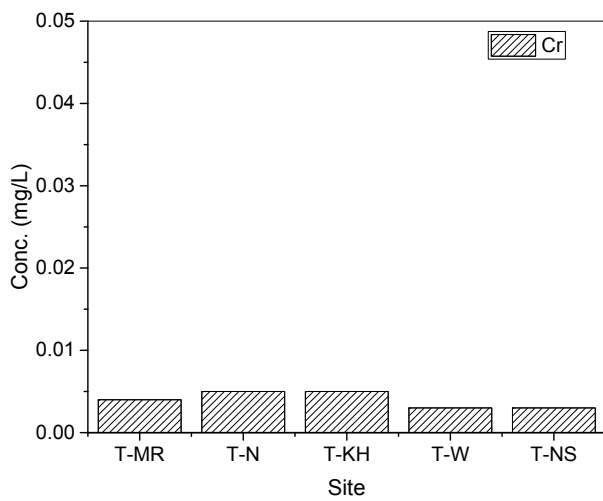


그림 18. 지류 지점(좌) 및 폐수처리장 지점(우)의 Cr 분석 결과

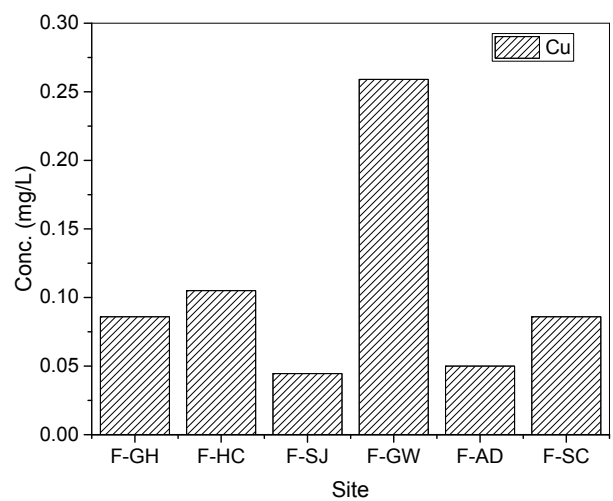
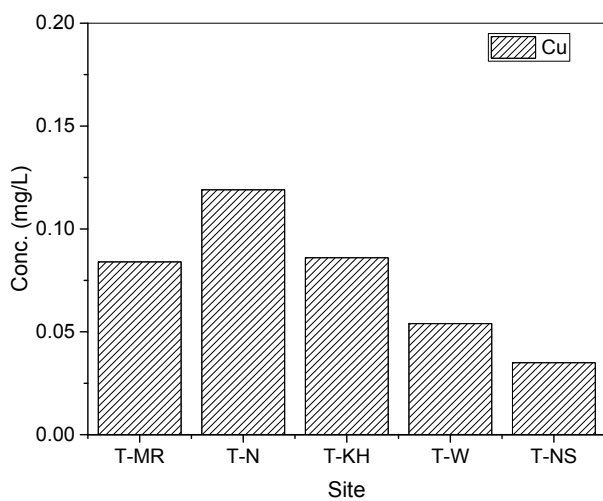


그림 19. 지류 지점(좌) 및 폐수처리장 지점(우)의 Cu 분석 결과

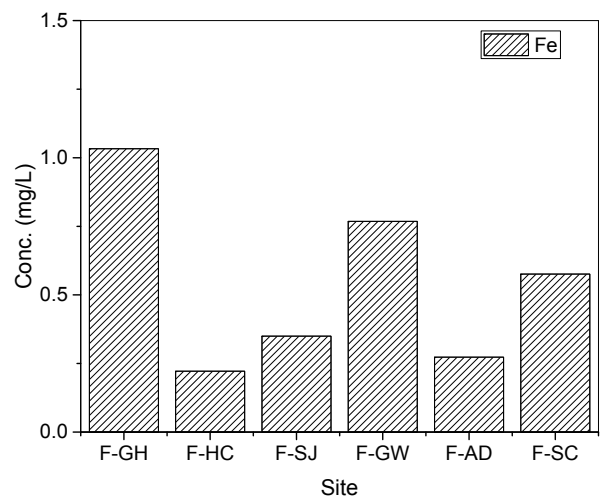
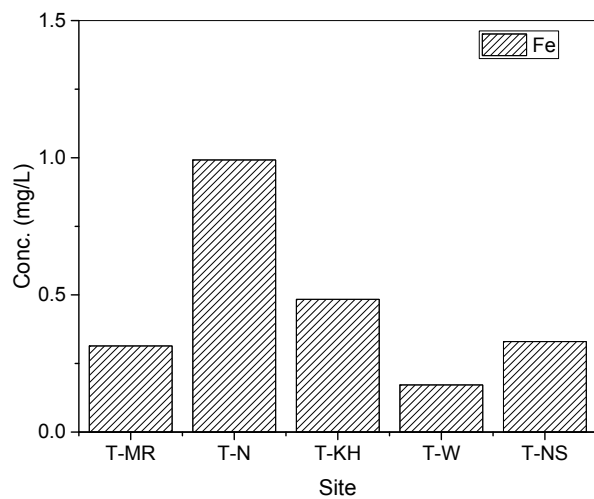


그림 20. 지류 지점(좌) 및 폐수처리장 지점(우)의 Fe 분석 결과

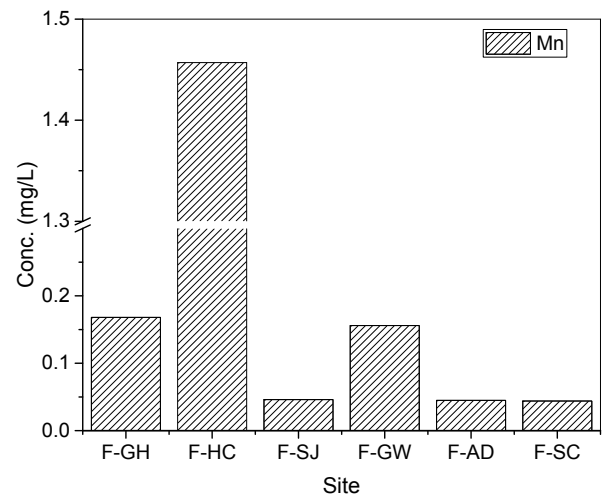
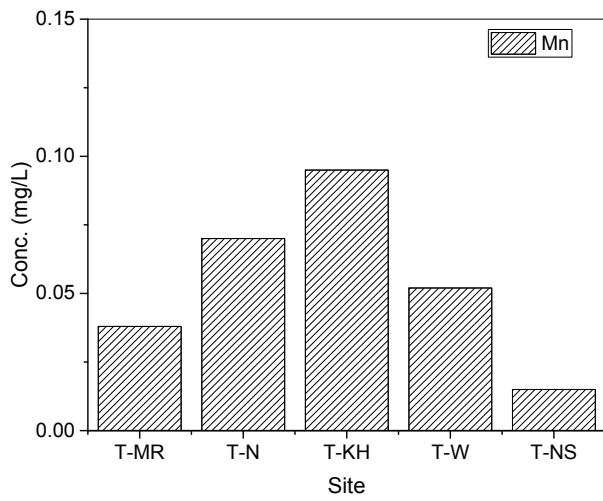


그림 21. 지류 지점(좌) 및 폐수처리장 지점(우)의 Mn 분석 결과

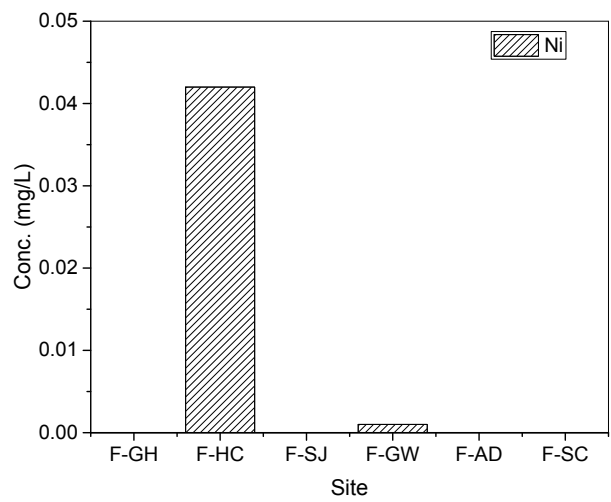
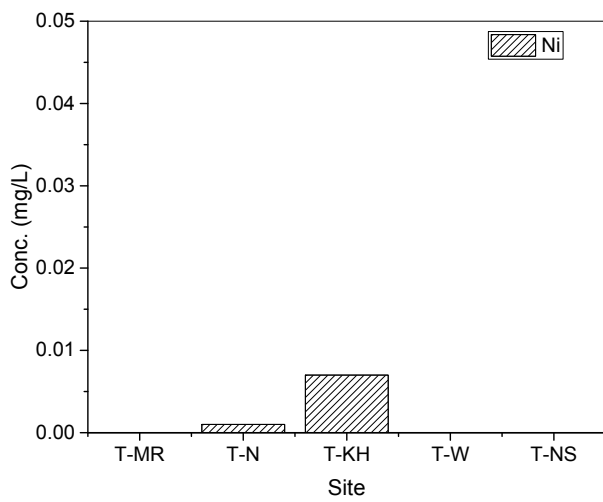


그림 22. 지류 지점(좌) 및 폐수처리장 지점(우)의 Ni 분석 결과

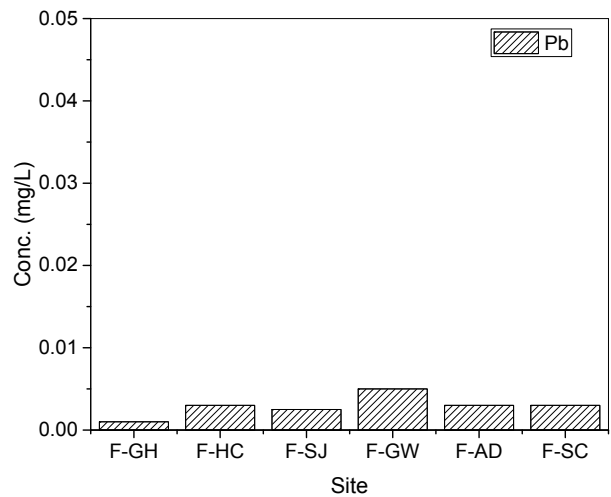
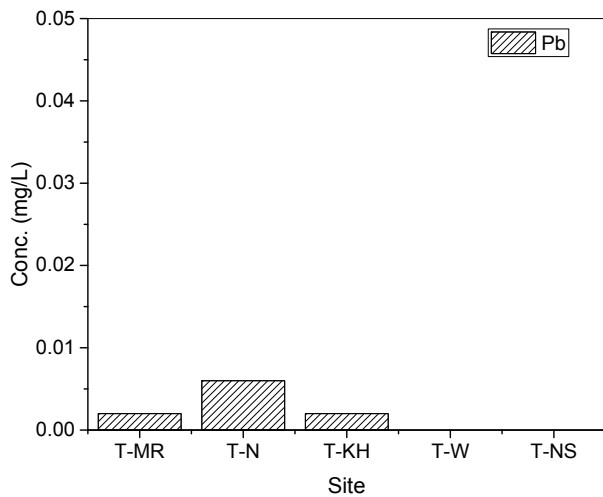


그림 23. 지류 지점(좌) 및 폐수처리장 지점(우)의 Pb 분석 결과

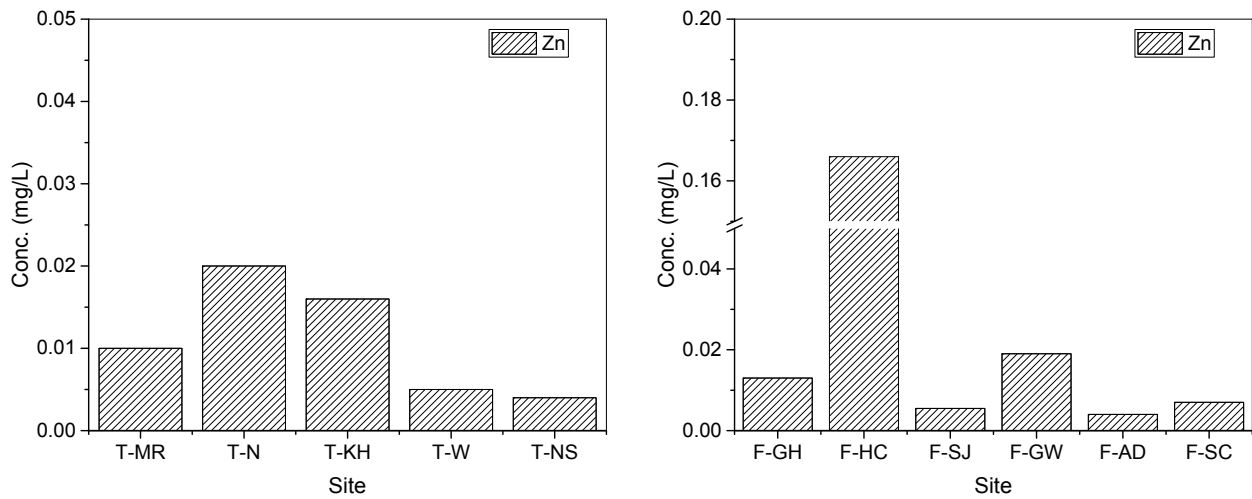


그림 24. 지류 지점(좌) 및 폐수처리장 지점(우)의 Zn 분석 결과

1.2. 2차년도 현장조사

- 1차년도에 축산폐수처리시설 하류부 및 주변 하천에서 수행된 현장조사에서 항생물질이 검출되지 않아서 2차년도에는 폐수처리시설 내에서 시료를 채수하는 방식으로 현장조사를 수행하였다. 낙동강 유역에 위치한 12개 폐수처리시설의 최종방류수에 대해 현장수질을 측정하고 실내분석용 시료를 채수하였으며, 현장조사는 2019년 5월 8~10일 동안 수행하였다. 본 연구에서 조사된 지점은 안동(P1), 상주(P2), 구미(P3), 경주(P4), 경산(P5), 영천(P6), 합천(P7), 함양(P8), 밀양(P9), 의령(P10), 함안(P11), 김해(P12)에 위치하고 있다. 축산폐수처리용량은 100~330 m³/day 정도이며, 처리공법은 액상부식공법이 3개소에서 적용되고 있으며 12개 처리시설별로 다양한 처리공법이 적용되고 있다.
- 단독공정으로 처리하여 배출하는 업소는 상주, 합천, 함안, 김해의 총 4개 지점이며, 나머지 8개 지점은 폐수처리 후 공공하수처리시설로 전량 이송하여 기타 생활하수 등과 함께 수처리 후 방류하는 방식을 취하고 있다. 또한 김해, 상주 등의 단독공정 시설은 활성탄 처리 후 방류하며, 김해 지역은 인공습지를 조성하여 최종방류수를 배출하였다. 영천 지점은 조사 당시 내부 점검 중이라 기존 방류수보다 높은 농도의 수질항목이 검출 될 것으로 예상되었다. 김해 지점과 상주 지점의 경우 조사 시간과 활성탄 교체 시간이 겹치는 관계로 직접 채수하지 않고 관계자가 미리 채수한 시료를 제공받았다.

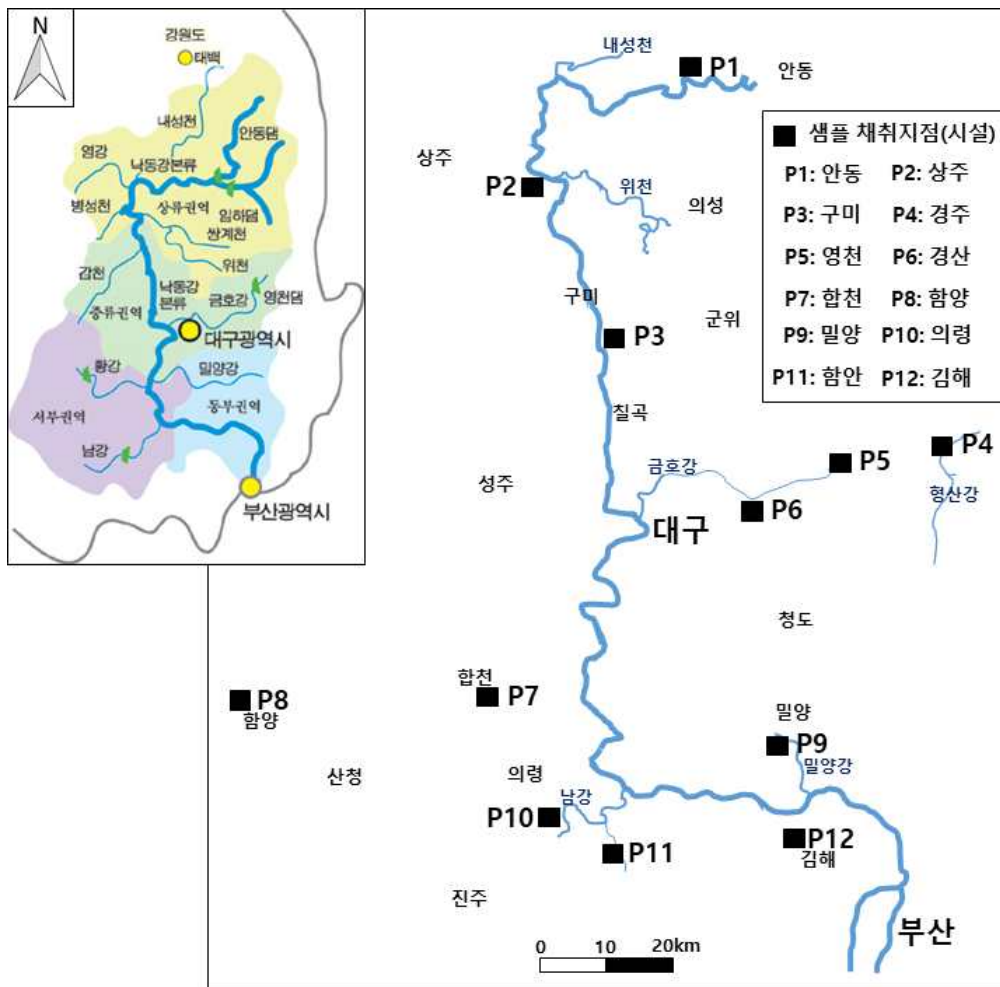


그림 25. 현장조사 지점 위치도(2차년도)

표 14. 낙동강 유역 내 축산폐수처리장 위치 및 정보

시설명	주소	선정 이유	방류 지역	처리공법	시설용량 (m ³ /일)	방류수 수질 기준(mg/L)
상주시 축산환경사업소 (P2)	경상북도 상주시 낙동면 분황리 산79-2	인접지역에 축산농가 많고, 단독처리, 시설용량 100 m ³ /일 이상	장천	액상부식	200	BOD 8.47
						COD 25.60
						SS 7.52
						T-N 36.83
						T-P 0.41
합천군 위생환경사업소 (P7)	경상남도 합천군 대양면 정양리 50	인접지역에 축산농가 많고, 단독처리, 시설용량 100 m ³ /일 이상	황강	KHTS	150	BOD 9.27
						COD 26.25
						SS 11.87
						T-N 25.60
						T-P 0.27
함안 기초시설관리사 업소 (P11)	경상남도 함안군 가야읍 검암리 834-3	인접지역에 축산농가 많고, 단독처리, 시설용량 100 m ³ /일 이상	남강	액상부식	200	BOD 2.75
						COD 65.60
						SS 17.01
						T-N 30.04
						T-P 1.88
김해 가축분뇨공공처리시설 (P12)	경상남도 김해시 한림면 안하리 232-1	인접지역에 대도시 및 축산농가 많고, 단독처리, 시설용량 100 m ³ /일 이상	화포천	BCS/SBR+ AOF/BBF (활성탄 여과기)	330	BOD 1.95
						COD 19.60
						SS 2.03
						T-N 15.57
						T-P 0.16

표 15. 낙동강 유역 내 공공하수처리장 위치 및 정보

시설명	주소	선정 이유	방류지역	처리공법	처리용량 (m ³ /일)	시설용량 (m ³ /일)	방류수 수질 기준(mg/L)	
안동시 공공하수처리장 (P1)	경상북도 안동시 수하동 660		낙동강	간헐포기 접촉산화	47,296	54,000	BOD	2.90
							COD	9.50
							SS	2.50
							T-N	10.06
							T-P	0.08
구미시 하수처리장 (P3)	경상북도 구미시 석적읍 중리 412		낙동강	DNR	320,487	330,000	BOD	2.80
							COD	10.00
							SS	2.40
							T-N	8.89
							T-P	0.09
경주 안강 하수처리장 (P4)	경상북도 경주시 강동면 호명리 473		형산강	PID	11,149	18,000	BOD	3.00
							COD	13.50
							SS	4.30
							T-N	8.00
							T-P	0.27
영천시 환경사업소 (P5)	경상북도 영천시 금호읍 구암리 762	축산분뇨처리장 으로부터 폐수를 회수하여 처리	금호강	A2O	27,061	31,000	BOD	2.00
							COD	8.30
							SS	1.80
							T-N	8.41
							T-P	0.08
경산시 공공하수처리시설 (P6)	경상북도 경산시 대평동 55		남천 (금호강 지류)	NPR	29,262	40,000	BOD	1.30
							COD	9.82
							SS	2.00
							T-N	12.59
							T-P	0.08
함양 공공하수처리장 (P8)	경상남도 함양군 함양읍 용평리 915-1		남강	A2O+MS- BNR	6,902	9,600	BOD	1.30
							COD	5.70
							SS	0.80
							T-N	9.42
							T-P	0.12
밀양 하수처리장 (P9)	경상남도 밀양시 상남면 기산리 34-1		남강	BSTS- II	26,445	30,000	BOD	0.90
							COD	8.60
							SS	3.00
							T-N	7.93
							T-P	0.06
의령군 종합환경관 리사업소 (P10)	경상남도 의령군 의령읍 무전리 78		남강	OD-ATS	4,946	4,000	BOD	2.30
							COD	9.40
							SS	2.10
							T-N	9.80
							T-P	0.05

- 낙동강 유역에 위치한 축산폐수처리시설의 최종방류수에서 측정된 현장측정항목 측정 결과를 정리하면, 수온 범위는 17.5~24.9℃로 주로 아침 시간대에 낮고 오후 시간대에는 높은 분포를 보였다. 용존산소 범위는 2.80~5.76 mg/L로 방류수 별 차이는 있으나, 이는 각 시설의 방류지점 간의 차이로 보인다. pH 범위는 6.28~7.77 정도이며 지점 간 큰 차이는 발견되지 않았다.

표 16. 폐수처리시설의 최종방류수 내 현장수질 모니터링 결과

조사일	조사시간	지점명	수온	DO(mg/L)	pH
2019. 05. 08.	12:30	김해	23.6	4.98	7.77
	13:30	밀양	24.2	4.70	6.28
	14:10	경주	18.5	4.19	6.77
2019. 05. 09.	9:10	영천	17.3	4.65	6.97
	10:20	경산	20.7	5.76	6.75
	12:00	구미	24.9	4.00	6.88
	14:40	안동	22.6	5.63	6.93
	16:20	상주	(냉장)	4.83	6.62
2019. 05. 10.	9:20	합천	17.5	4.65	7.07
	12:00	함안	19.4	2.80	7.00
	13:00	의령	21.2	5.56	6.88
	15:00	함양	24.1	5.65	6.66

○ 축산폐수처리시설 최종방류수의 수질성분 분석 결과

- TSS의 농도는 0.7~7.8 mg/L (평균 2.4 mg/L) 범위이며, 김해에서 가장 낮고 상주에서 가장 높은 값을 보였다. 방류수 처리기준에서 TSS는 10 mg/L 이하이므로, 모든 지점에서 TSS에 대한 기준은 만족하는 것으로 나타났다.
- COD_{mn}의 농도는 7.3~25.2 mg/L (평균 11.4 mg/L) 범위이며, 함양에서 가장 낮고 상주에서 가장 높은 값을 보였으며, 상주 지점을 제외한 전 지점에서 COD_{mn}에 대한 방류수 수질기준(20 mg/L 이하, I, II 지역 기준) 이하로 조사되었고, 상주 지점 또한 방류수 수질 기준 (40 mg/L 이하, III, IV 지점)을 넘지 않아 단독공정임에도 불구하고 축산폐수가 환경에 영향을 주지 않고 적절히 처리되는 것으로 판단된다.
- TOC는 COD와 비슷한 농도 패턴을 보이며, 범위는 4.6 ~ 23.2 mg/L 범위로 조사되었다.
- T-P의 농도는 0.030~0.451 mg/L (평균 0.102 mg/L) 범위이며, 김해 지점에서 가장 낮고 경주 지점에서 가장 높은 것으로 나타났다. 방류수 수질기준과 비교해 보면, 모든 지점에서 III 지역 기준 (0.5 mg/L 이하)를 넘지 않으며, 경주 지역을 제외하면 I 지역 (0.2 mg/L 이하)보다도 낮은 농도를 보였다.
- T-N의 농도는 2.651~16.878 mg/L (평균 9.399 mg/L) 범위이며, 안동 지점에서 가장 높고 함안 지점에서 가장 낮은 것으로 조사되었다. 또한 전 지점에서 방류수 수질 기준(20 mg/L 이하)보다 낮은 농도를 보였다.
- NH₃-N 농도는 0.017~7.101 mg/L (평균 1.648 mg/L) 범위이며, 김해 지점에서 가장 낮고 영천 지점에서 가장 높은 농도를 보였다.
- 지점별로 방류수 수질의 차이가 존재하며, 이는 시설별 공정의 차이로 보인다. 상주 지점의 경우 TSS와 유기물 항목의 농도가 다소 높으며, 경주 지점에서는 다른 항목의 농도는 비교적 낮으나, T-P의 농도가 다소 높게 측정되었다. 김해와 합천, 함안, 의령, 함양 등의 비교적 하류에 위치한 시설은 전체적으로 상류 지점에 비해 방류수의 수질이 낮고, 특히 김해와 합천, 함안 지점은 단독공정

임에도 불구하고 공공하수처리시설과 비슷한 수준의 수질을 배출하는 것으로 조사되었다. 영천 지점의 경우 조사 당시 점검 중임에도 불구하고 NH₃-N을 제외한 수질항목은 다소 낮은 것으로 조사되었다.

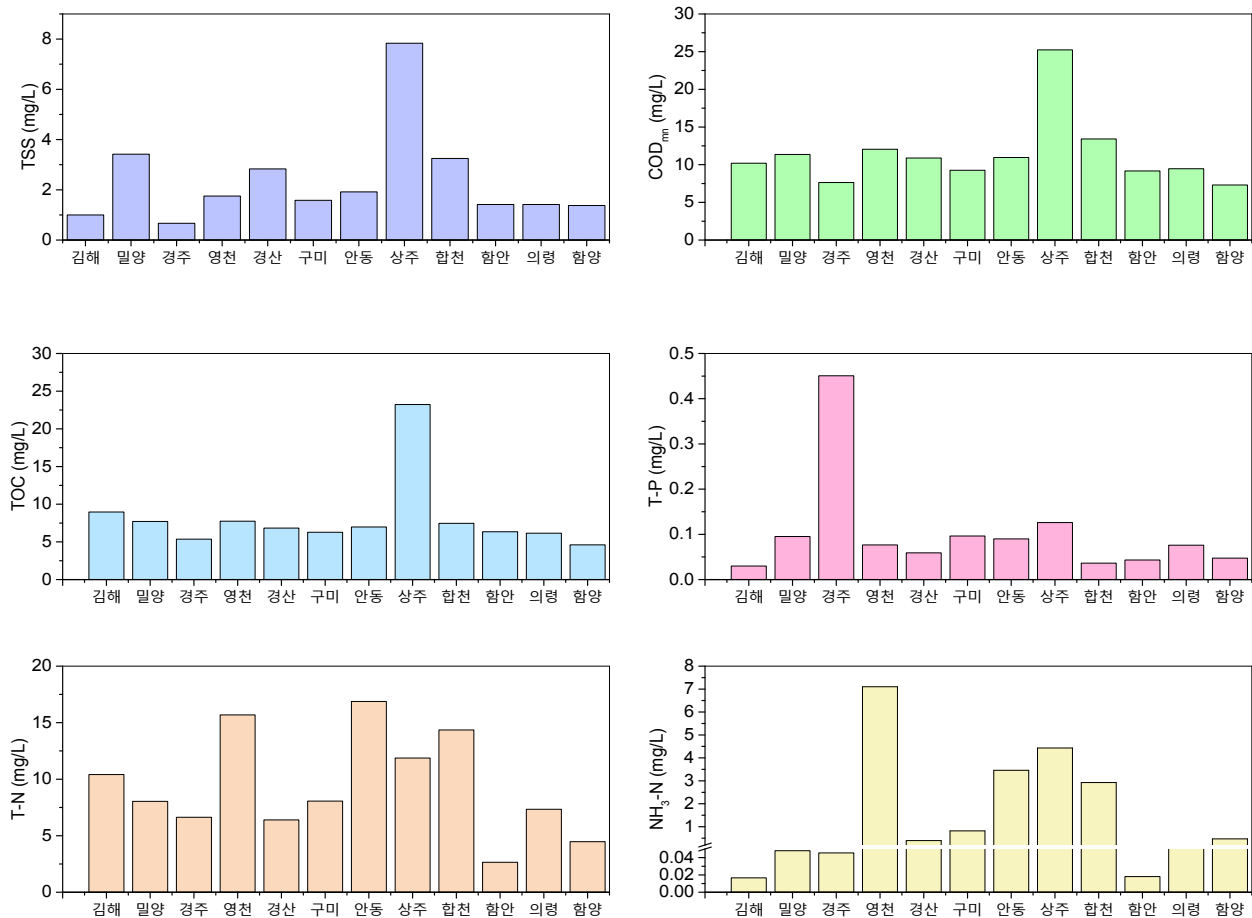


그림 26. 폐수처리시설의 최종방류수 내 수질성분 분석 결과

○ 축산폐수처리시설 최종방류수의 중금속 분석 결과

- 알루미늄(Al)의 농도는 0.034~0.555 mg/L (평균 0.294 mg/L) 범위이며, 합천 지점에서 가장 낮고 밀양 지점에서 가장 높은 값을 보였다.
- 비소(As)의 농도는 0.003~0.013 mg/L (평균 0.008 mg/L) 범위이며, 구미 지점에서 가장 낮고, 경산과 합천, 의령 지점에서 가장 높은 값을 보였다. Cd의 경우 전 지점에서 거의 검출되지 않았다.
- 크롬(Cr)의 최고 농도는 상주 지점에서 0.005 mg/L의 매우 낮은 농도를 보였다.
- 구리(Cu)의 농도는 0~0.076 mg/L 범위이며, 안동과 상주, 의령 지점을 제외하면 소량만이 검출되었다.
- 철(Fe) 농도는 0.029~0.628 mg/L (평균 0.120 mg/L) 범위이며, 경산 지점에서 가장 낮고 상주 지점에서 가장 높은 농도를 보였다.
- 망간(Mn)의 농도는 0~4.728 mg/L (평균 0.496 mg/L) 범위이며, 상주 지점을 제외한 전 지점에서 1 mg/L의 농도를 보였으며, 김해와 경주 지점은 검출되지 않았다.
- 니켈(Ni)의 농도는 상주 지점을 제외하면 0.02 mg/L 이하의 낮은 농도를 보였다.
- 납(Pb)의 농도는 최대 0.003 mg/L로 대부분의 지점에서 낮은 농도범위를 보였다.
- 아연(Zn)의 농도는 0~4.504 mg/L 범위이며, 상주 지점에서 4.504 mg/L의 높은 농도를 보인 반면 나머지 지점에서는 0.2 mg/L 이하의 낮은 농도를 보였다.
- Al 및 Fe는 모든 지점의 방류수에서 기본적으로 높은 농도를 보였으며, 독성을 가지는 Cd, Cr, Pb 등의 농도는 낮은 것으로 보아 중금속으로 인한 오염은 없을 것으로 판단된다. 지점별로는 상주 지점에서 중금속의 농도가 높게 나타났으며, 특히 Mn과 Zn의 농도가 다른 지점에 비해 월등히 높은 것

으로 나타났다.

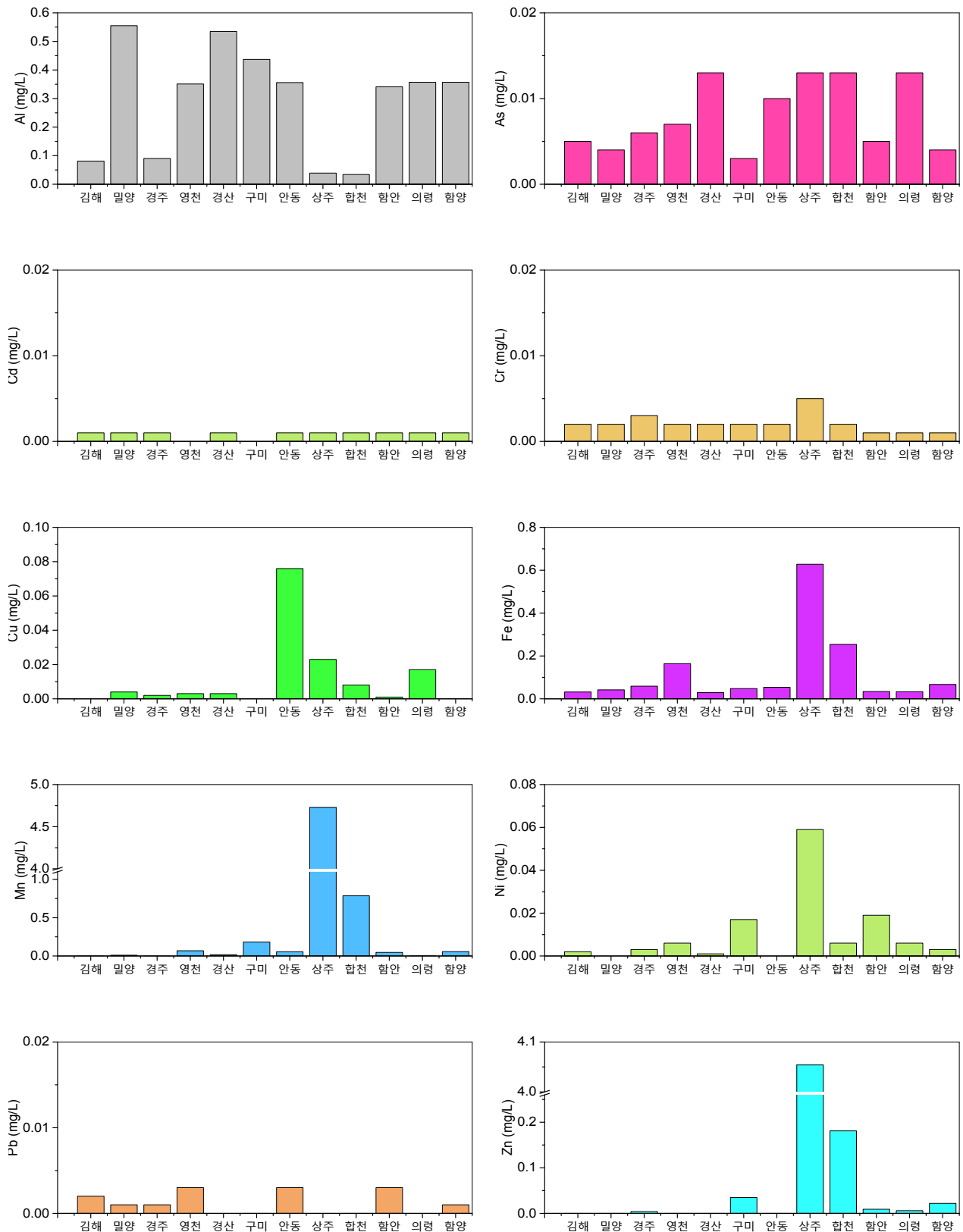


그림 27. 폐수처리시설의 최종방류수 내 중금속 성분 분석 결과

○ 축산폐수처리시설 최종방류수의 항생물질 분석 결과

- 테트라사이클린계 항생물질 2종(oxytetracycline, doxycycline) 및 술폰아미드계 항생물질 3종(sulfamethazine, sulfathiazole, sulfachlorpyridazine)이 검출되었다. 이 중 술파메타진과 술파다이어졸의 검출빈도가 높았다. 옥시테트라사이클린은 경주 지점에서 34.249 ng/L의 농도로, 독시테트라사이클린은 김해 지역에서 50.123 ng/L의 농도로 측정되었고, 기타 테트라사이클린계 항생물질은 검출

되지 않았다. 술폰아미드계 항생물질 중 술파클로르피리다진은 영천 지점에서만 11.441 ng/L로 측정되었다. 술파메타진은 전 지점에서 10.398~278.784 ng/L의 범위로 측정되었으며, 경산 지점에서 가장 낮고 안동 지점에서 가장 높은 농도를 보였다. 술파다이어졸은 6개 지점에서 23.773~144.468 ng/L의 농도 범위를 보였으며, 안동과 합천 지점에서 100 ng/L 이상의 농도를 보였고 김해, 경주, 영천, 경산, 상주, 함양 지점에서는 검출되지 않았다. 안동과 합천, 밀양 지점에서는 술폰아미드계 항생물질의 농도가 100 ng/L 이상의 높은 농도를 보였다.

- 테트라사이클린계 항생물질 모니터링 결과를 정리하면, 총 12개 지점 중 2개 지점에서 테트라사이클린계 항생물질이 검출되었으며, 이 중 옥시테트라사이클린은 경주 지점에서, 독시테트라사이클린은 김해 지점에서 각각 검출되었다. 이와 관련하여 4대강 수계현황지도(국립환경과학원 등, 2013)를 보면, 김해 지점 주변에는 돼지사육이 많고, 경주 지점 주변에는 한우 사육이 많은 것으로 나타났다. 김해 지점에서 검출된 독시테트라사이클린은 2017년 기준 독시테트라사이클린 하이클레이트(hyclate)의 형태로 닭(910 kg), 돼지 (176 kg), 소(70 kg) 순으로 나타났다. 양계장 분포는 확인하기 어려워 닭 사육으로 인한 영향은 확인하기 어려우나, 김해 지점 주변에 사육장이 많고, 특히 돼지 사육이 활발한 것으로 보아 독시사이클린은 돼지 사육장에서 주로 배출될 것으로 판단된다. 한편 옥시사이클린 및 염의 2017년 기준 축종별 판매량은 소(13,866 kg), 돼지(11,861 kg) 닭(3,321 kg) 순으로 조사되었으며, 경주 지점 주변에는 소의 사육이 활발한 것으로 나타나 경주 지점에서 검출된 옥시사이클린은 소의 배설물 등에서 기인된 것으로 판단된다.
- 항생물질과 수질성분의 상관성 분석 결과 : 현장수질과 중금속 성분은 항생물질과의 상관성이 낮았으며 TSS, COD, TOC, $\text{NH}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, T-N 성분들과 술파다이어졸의 상관성이 높게 나타났다. 술파메타진과 T-N 성분의 상관계수가 0.48로서 보통의 상관성을 보였으며, 술파메타진과 나머지 성분 사이의 상관성은 낮은 것으로 나타났다. 술파다이어졸 성분은 TSS, 유기물, 영양염 성분과의 상관성이 높게 나타났으며, 상관계수는 0.73~0.92의 범위로서 COD 성분이 가장 높은 상관성을 보였다. 술파메타진과 술파다이어졸 성분의 상관계수는 0.78로서 높은 상관성을 보였으며, 본 연구지역에서는 술폰아미드 계열 중 술파메타진과 술파다이어졸 성분만이 검출되었으며 6개 처리시설(안동, 구미, 합천, 밀양, 의령, 함안)에서 두 성분의 상관성도 높게 나타났다.
- 수질성분에 따른 술파다이어졸 성분의 회귀함수 분석 결과 : 술파다이어졸 성분과 상관성이 높은 수질성분(TSS, 유기물, 영양염)에 대한 선형회귀함수를 추정하였다. TSS 성분에 대한 술파다이어졸 성분의 선형회귀함수의 결정계수는 0.5308 정도이며, 함수의 기울기는 41 정도로서 축산폐수처리시설의 최종방류수에 부유물질의 양이 많을수록 술파다이어졸 성분이 증가하였다. COD 성분에 대한 술파다이어졸 성분의 선형회귀함수의 결정계수는 0.8421 정도로서 매우 높았으며, 함수의 기울기는 29 정도로서 축산폐수처리시설의 최종방류수에 화학적 산소 요구량이 증가할수록 술파다이어졸 성분이 증가함을 의미한다. TOC 성분에 대한 술파다이어졸 성분의 선형회귀함수의 결정계수는 0.6651 정도로서 높았으며, 함수의 기울기는 64 정도로서 크게 나타났다. COD와 TOC 성분에 의한 술파다이어졸 성분의 선형적인 증가함수는 축산폐수처리시설의 최종방류수에 포함된 유기물 성분이 많을수록 술파다이어졸 성분의 농도가 증가함을 의미하는 것이다. $\text{NH}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, T-N 성분에 대한 술파다이어졸 성분의 선형회귀함수의 결정계수는 각각 0.6065, 0.6563, 0.7166 정도이며, 함수의 기울기는 각각 26, 24, 9 정도로 추정되었다. 축산폐수처리시설의 최종방류수에 질소 계열의 영양염 성분이 많을수록 술파다이어졸 성분이 증가함을 의미하는 것이다.
- 술파메타진 성분에 대한 술파다이어졸 성분의 회귀함수를 추정한 결과, 술파메타진 성분에 대한 술파다이어졸 성분의 회귀함수는 선형의 증가함수가 가장 적합한 것으로 추정되었다. 술파메타진 성분에 대한 술파다이어졸 성분의 선형회귀함수는 결정계수가 0.6133 정도로서 높았으며, 함수의 기울기는 0.54 정도이었다. 본 조사 지역 내 축산폐수처리시설의 최종방류수에서는 술파메타진 성분이 술파다이어졸 성분보다 2배 정도 높게 검출되었음을 알 수 있었다.

표 17. 폐수처리시설의 최종방류수 내 항생물질 분석 결과

ng/L	Oxytetracycline	Doxycycline	Sulfamethazine	Sulfathiazole	Sulfachlorpyridazine
김해	—	50.123	15.047	—	—
밀양	—	—	154.333	98.4	—
경주	34.249	—	45.257	—	—
영천	—	—	76.031	—	11.441
경산	—	—	10.398	—	—
구미	—	—	48.903	23.773	—
안동	—	—	278.784	128.655	—
상주	—	—	51.702	—	—
합천	—	—	164.984	144.468	—
함안	—	—	117.619	29.508	—
의령	—	—	122.256	47.935	—
함양	—	—	42.624	—	—

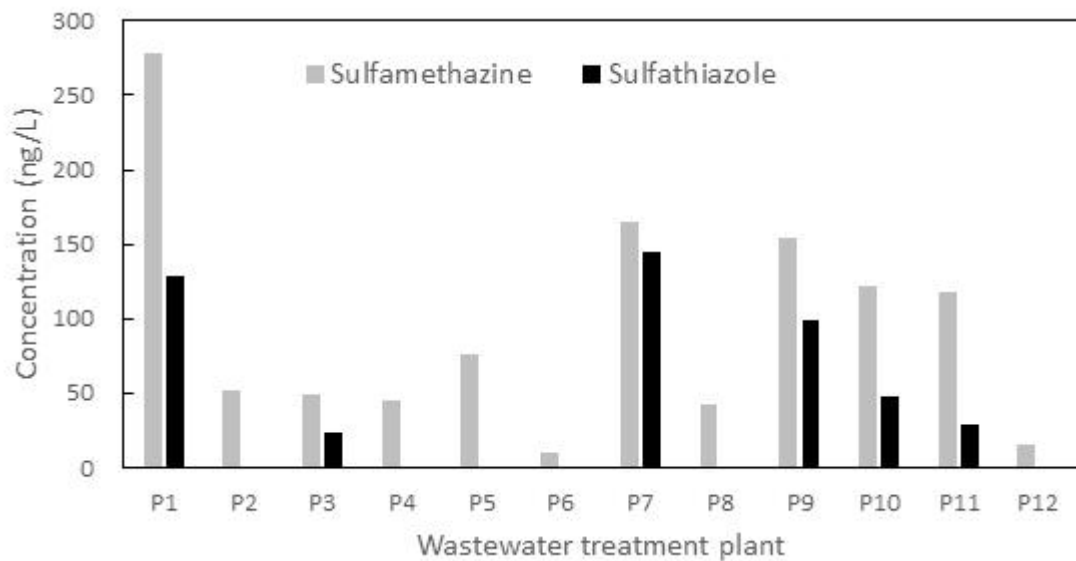


그림 28. 폐수처리시설의 최종방류수 내 sulfamethazine과 sulfathiazole 농도 측정 결과

표 18. 수질성분과 항생물질의 상관계수

	TSS	COD	TOC	NH ₃ -N	NO ₂ -N	T-N	Sulfa-methazine	Sulfa-thiazole
TSS	1.00							
COD	0.95	1.00						
TOC	0.91	0.97	1.00					
NH ₃ -N	0.40	0.55	0.43	1.00				
NO ₂ -N	-0.03	0.06	-0.11	0.78	1.00			
T-N	0.27	0.42	0.30	0.80	0.65	1.00		
Sulfamethazine	0.01	-0.00	-0.14	0.22	0.20	0.48	1.00	
Sulfathiazole	0.73	0.92	0.82	0.78	0.81	0.85	0.78	1.00

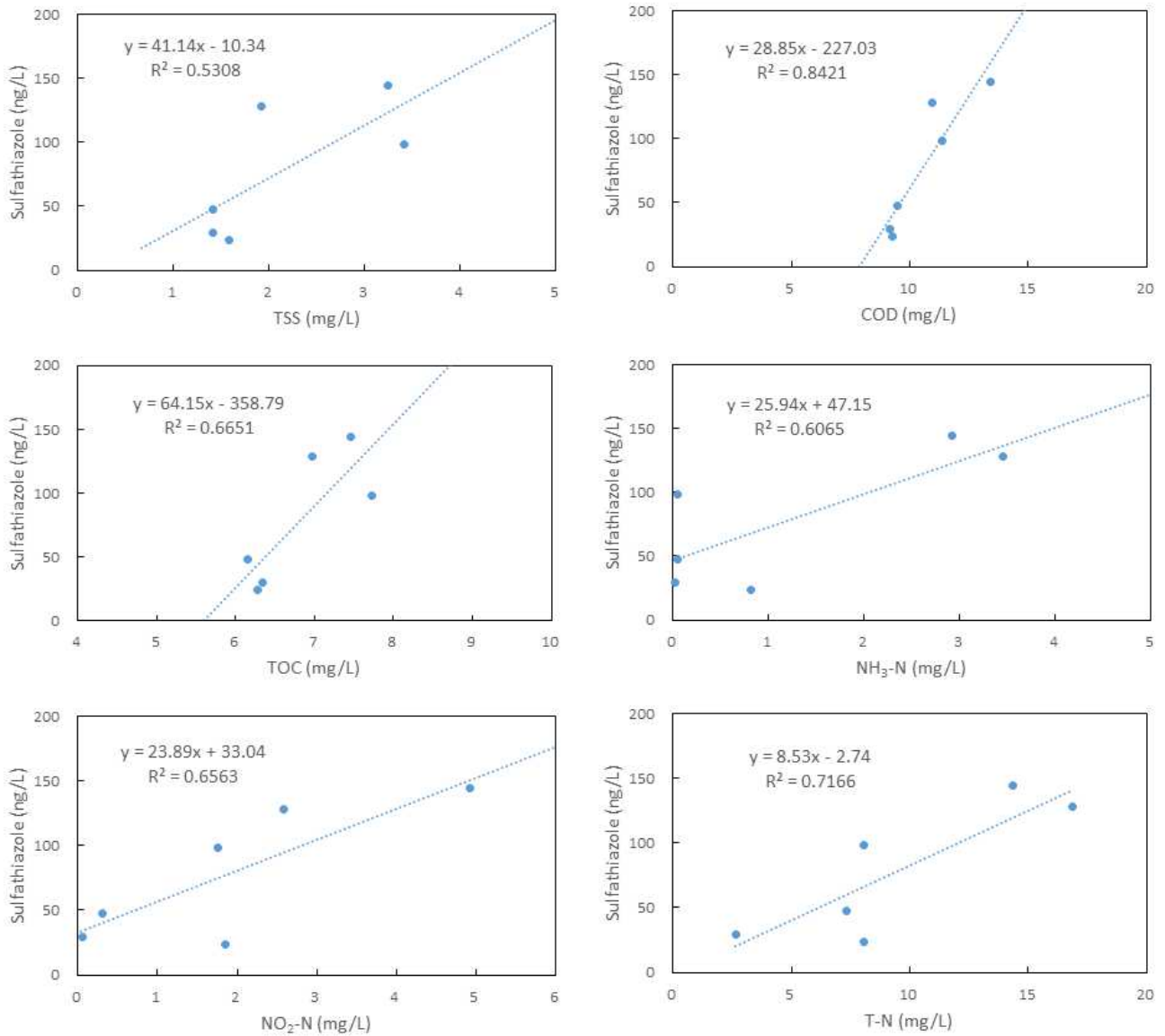


그림 29. 수질성분에 따른 술파다이어졸 성분의 회귀함수 그래프

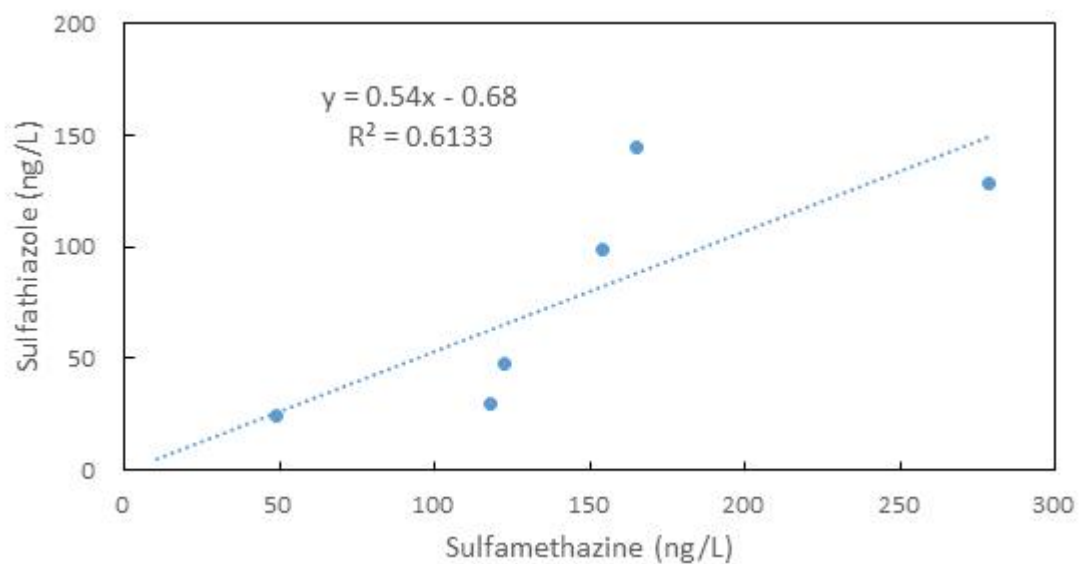


그림 30. 술파메타진 성분에 따른 술파다이어졸 성분의 회귀함수 그래프

2. 수중 테트라사이클린 흡착실험

2.1. 흡착제 선정

- 수중에 존재하는 항생제의 처리방법 중 가장 광범위하게 사용되는 방법은 흡착기술이다. 흡착(adsorption)은 고체의 경계면에서 물질의 농도가 증가하는 현상으로, 기체상에 존재하거나 액체에 용존해 있는 물질을 특정 고체를 이용하여 분리하는 기술이다. 이 때 고체에 흡착되는 물질을 흡착질(adsorbate), 흡착하는 고체 물질을 흡착제(adsorbent)라 하며, 본 연구에서의 흡착물질은 항생물질(테트라사이클린)이다.
- 흡착현상은 흡착질과 흡착제 표면 사이의 상호작용으로 발생하며, 흡착제의 재질과 비표면적, 표면의 특성에 따라 흡착 정도가 다르다. 그러므로 흡착제로 사용되는 물질들은 주로 다공성으로 비표면적이 넓은 물질을 사용한다. 또한 흡착질의 분자크기, 극성 정도와 주변 환경(수중)의 온도, pH에 따라 흡착 정도가 다른 것으로 알려져 있다.
- 흡착은 크게 물리적 흡착과 화학적 흡착으로 나뉜다. 물리적 흡착은 흡착제 표면과 흡착질 간의 Van der Waals force에 의한 흡착이며, 결합력이 약하고 가역적이다. 반면 화학적 흡착은 전자가 이동하는 공유결합으로 결합력이 강하고, 비가역적인 특성을 가진다.
- 물질을 흡착하는 고체 물질은 흡착기술은 주로 활성탄이 사용되고 있다. 활성탄은 실제로 활성탄을 이용한 흡착공정은 국내외 많은 연구자들에 의해 난분해성 물질의 처리 방법으로 연구되고 있으며, 현재 운영되고 있는 수처리 공정에서도 많이 사용되고 있다.
- 흡착제 중에서도 가장 많이 사용되는 종류는 활성탄과 제올라이트, 실리카겔 등이 있다. 활성탄은 목재와 같은 식물성 섬유질이나 석탄 등을 500℃에서 탄화하여 제조되는 물질이며, 대표적인 유기질 흡착제로 분류되어 비극성 물질을 흡착하는 데 주로 사용된다. 주로 석탄계 물질이나 목질계, 야자계의 활성탄이 가장 많이 사용되고 있으며, 최근에는 대나무와 같은 단단한 재질에서부터 과일껍질과 같은 물질에 이르기까지 다양한 재질의 활성탄이 개발되고 있다.
- 제올라이트는 알루미늄과 규산염, 그리고 기타 알칼리 금속이나 알칼리 토금속이 결합되어 있는 광물로서, 다른 광석에 비해 다공성이므로 흡착제로서 많이 사용 및 개발되고 있다. 제올라이트는 무기질 흡착제로 분류되어 극성 물질을 선택적으로 흡착할 수 있다. 또한 제올라이트를 형성하는 알루미늄과 규소, 그리고 각종 양이온 성분들로 인해 양이온 교환성을 가지며, 이온교환제로도 사용된다. 테트라사이클린은 비교적 친수성에 가까운 물질($\log K_{ow} = -1.4$)로서 물에 녹아 극성을 가지며 ($pK_{a1} = 3.3$, $pK_{a2} = 7.6$), 금속 광물이나 토양 등에 잘 흡착되므로, 제올라이트 광물에도 잘 흡착될 것으로 판단된다.

표 19. 활성탄 및 제올라이트의 대표적 물성(임, 2004)

물성	활성탄		합성 제올라이트
	입상	분말상	
진밀도 (g/mL)	2.0 ~ 2.2	1.9 ~ 2.2	2.0 ~ 2.5
입자밀도 (g/mL)	0.6 ~ 1.0	-	0.9 ~ 1.3
총진밀도 (g/mL)	0.35 ~ 0.6	0.15 ~ 0.6	0.6 ~ 0.75
공간율	0.33 ~ 0.45	0.45 ~ 0.75	0.32 ~ 0.4
세공용적 (mg/g)	0.5 ~ 1.1	0.5 ~ 1.4	0.4 ~ 0.6
비표면적 (m ² /g)	700 ~ 1500	700 ~ 1600	400 ~ 750
평균공경 (Å)	12 ~ 40	15 ~ 40	-

- 시중에 사용되는 흡착제 간의 흡착 능력을 평가하고, PRB 공정에 사용할 흡착제를 선정하기 위하여 회분식 실험(batch test) 및 칼럼흡착실험(fixed-bed column test)을 진행하였다. 본 연구에서 사용된 흡착제는 야자계 활성탄(DY Carbon Corp., Korea)과 석탄계 활성탄(Calgon Carbon corp., USA), 제올라이트(Daejeong, Korea)이며, 초순수로 세척 후 105℃에서 24시간 건조한 후 분쇄 및 체거름을 통해 실험에 사용하였다. 실험에 사용한 흡착제의 입자크기는 850 ~ 250 μm과 250 ~ 75 μm으로 하였다. 흡

착대상물질인 테트라사이클린은 순도 99%의 Alfa Aesar(USA) 사 제품을 사용하였으며, 테트라사이클린 수용액은 50 mg/L 농도로 제조하였으며, HCl과 NaOH 용액을 이용하여 pH 7.0 ± 0.2의 범위로 하여 실험 직전에 제조하였다.



그림 31. 흡착실험에 이용된 흡착제(좌 : 석탄계 활성탄, 중 : 야자계 활성탄, 우 : 제올라이트)

2.2. 회분식 흡착실험 (batch test)

○ 실험 과정

- ① 칼럼 흡착실험에 앞서 회분식으로 흡착제 간의 흡착 성능 평가를 수행하였다. 100mL 삼각플라스크에 50mL의 테트라사이클린 수용액(50 mg/L, pH 7.0 ± 0.2)을 넣고 흡착제를 투입한다.
- ② 삼각플라스크를 항온진탕기에서 150 rpm으로 교반하였다. 흡착제의 투입량은 0.05g과 0.1g으로 하였으며, 수용액의 온도는 25℃로 진행하였다.
- ③ 항온진탕기에서 교반이 완료된 후 삼각플라스크를 꺼내어 시료를 채취하였으며, 시료는 채취 후 0.2 µm syringe filter(Hyundai, Korea)를 이용하여 여과하였다.
- ④ 여과된 시료는 UV-vis spectrometer (DR 5000, HACH)를 이용하여 356 nm 파장에서 측정하였다.

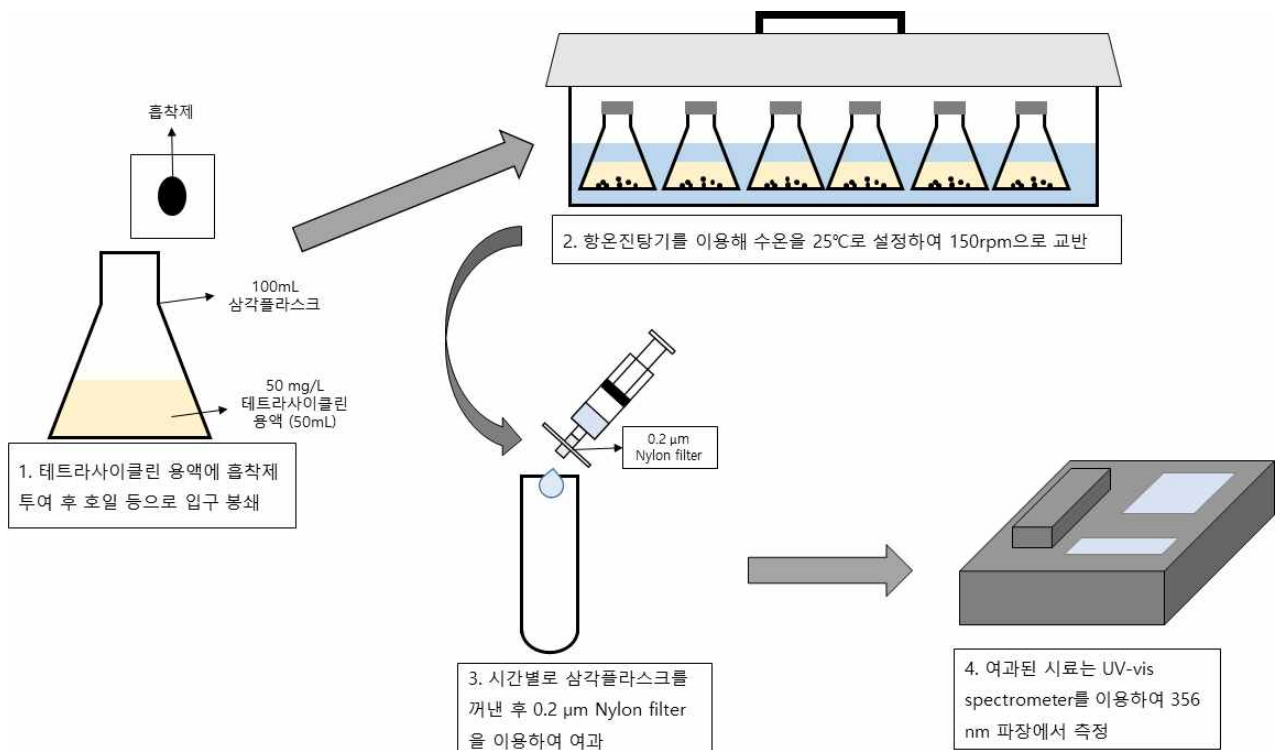


그림 32. 페레이트를 이용한 수중 테트라사리클린 흡착실험 과정

표 20. 각 실험별로 사용된 흡착제 종류, 입자크기 및 투여량 정리

	흡착제 종류	크기	투여량(g)
1	야자계	75-250um (200-60 mesh)	0.05
2			0.10
3		250-850um (60-20 mesh)	0.05
4			0.10
5	석탄계	75-250um (200-60 mesh)	0.05
6			0.10
7		250-850um (60-20 mesh)	0.05
8			0.10
9	제올라이트	75-250um (200-60 mesh)	0.05
10			0.10
11		250-850um (60-20 mesh)	0.05
12			0.10

○ 흡착량 산정 방법

- 단위흡착량은 흡착제의 흡착효율을 평가하는 가장 기본적인 자료로서, 일정 시간 간격으로 분석한 테트라사이클린의 농도와 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \dots\dots\dots (1)$$

- 여기서 q_t 는 테트라사이클린의 단위흡착량(mg/g), C_0 과 C_t 는 각각 초기와 t 시간 후의 수중 테트라사이클린의 농도(mg/L), V 는 시료량(L), W 는 흡착제의 건조량(g)이다.

○ 흡착반응 속도론

- 단위흡착량은 다시 테트라사이클린의 흡착 속도론을 구명하고, 속도상수를 계산하기 위한 pseudo-first-order와 pseudo-second-order에 사용되었다.

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \dots\dots\dots (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots\dots\dots (3)$$

- 식 (2)와 (3)에서 q_e 와 q_t 는 각각 평형상태와 t 시간대에 흡착된 단위흡착량(mg/g)이며, k_1 은 일차반응 속도상수(min⁻¹), k_2 은 이차반응 속도상수(mg/mg/min)이다.

○ 등온흡착특성

- 테트라사이클린에 대한 등온흡착 특성을 파악하기 위하여 테트라사이클린 용액의 초기농도를 10 ~ 100 mg/L로 하여 평형 상태가 될 때까지 약 48시간 동안 흡착실험을 수행하였다.
- 야자계 활성탄과 석탄계 활성탄 및 제올라이트는 각각 흡착되는 정도가 다르므로, 야자계 활성탄과 제올라이트는 250 ~ 75 μm 크기의 입자 50 mg을, 석탄계 활성탄은 850 ~ 250 μm 크기의 입자 10 mg을 투여하여 흡착실험을 수행하였다.
- 등온흡착 특성을 파악하기 위하여 얻어진 데이터는 Langmuir (식 (4)) 및 Freundlich (식 (5)) 등온흡착 모델에 적용하였다.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{1}{Q_0} C_e \dots\dots\dots (4)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \dots\dots\dots (5)$$

- 식 (4)와 (5)에서 C_e 는 평형조건에서의 용액 내 테트라사이클린 농도 (mg/L)를 의미한다. Langmuir 식에서의 Q_0 는 흡착제 단위무게 당 최대흡착량 (mg/g), b 는 흡착평형상수를 나타내며, Freundlich 식에서 사용되는 K_F 는 용량계수 (L/g), n 은 흡착형평상수를 나타낸다.

○ 실험 결과

- 24시간 후 수중에 잔류하는 테트라사이클린의 농도 변화를 보면, 흡착제의 입자 크기가 250 ~ 850 μm 범위일 경우에는 야자계 활성탄 0.05g과 0.1g 투여 시 처음의 50.2%와 20.9%이며, 석탄계 활성탄 0.05g과 0.1g 투여 시 24시간 후에는 각각 처음의 1.7%와 0.3%이 잔류하는 것으로 나타났다. 제올라이트를 0.05g과 0.1g 투여 시에는 각각 81.9%와 64%의 테트라사이클린이 잔류하는 것으로 나타났다.
- 75 ~ 250 μm 범위의 흡착제들로 실험한 결과, 야자계 활성탄 0.05g 투여 시에는 21.5%가 잔류하였으며, 0.1g 투여 시에는 6시간 후에는 모든 테트라사이클린이 흡착되었다. 석탄계 활성탄 0.05g 투여 시 3시간 후에 모든 테트라사이클린이 흡착되었으며, 0.1g 투여 시에는 45분 후에 흡착되었다. 반면 제올라이트의 경우 0.05g 투여 시에는 24시간 후 74.6%이 잔류하였으며, 0.1g 투여 시에는 55.4%가 잔류하였다.
- 흡착제 입자 크기가 작을수록 테트라사이클린의 흡착능이 증가하며, 이는 비표면적의 증가로 볼 수 있다. 흡착제 간의 성능을 비교하면 석탄계 활성탄의 흡착능이 가장 좋고, 야자계는 석탄계에 비해 비교적 낮은 흡착 효율을 보였다. 제올라이트는 활성탄에 비해 테트라사이클린 흡착 효율이 낮은 것으로 조사되었다.
- 흡착제 종류, 입자크기 및 투여량 별 수중 테트라사이클린 제거 효율 : 종류별 흡착 정도를 비교하여 보면, 석탄계 활성탄이 흡착력효율이 가장 높고, 제올라이트가 가장 낮은 것으로 나타났다. 석탄계 활성탄의 경우, 850 ~ 250 μm 일 때 100 mg 투여 시 12시간 경과 후 수중의 모든 테트라사이클린이 제거되었으며, 입자크기가 250 ~ 75 μm 일 때 50 mg 투여 시에는 6시간 만에, 그리고 100 mg 투여 시에는 2시간 만에 수중의 테트라사이클린이 흡착되었다. 야자계 활성탄은 석탄계 활성탄에 비해 낮은 흡착 효율을 보였다. 입자크기가 850 ~ 250 μm 인 경우 24시간 후의 수중 테트라사이클린을 측정한 결과 50 mg 투여 시 25.96 mg/L, 100 mg 투여 시 10.37 mg/L의 테트라사이클린이 잔류하였으며, 입자크기가 250 ~ 75 μm 일 경우 50 mg 투여 시에는 24시간 후 9.6 mg/L의 테트라사이클린이 수중에 잔류하며, 100 mg 투여 시 12시간 만에 모든 테트라사이클린이 흡착되었다. 제올라이트는 활성탄 2종에 비해 비교적 낮은 흡착 효율을 보였다. 입자크기가 850 ~ 250 μm 를 투여 후 24시간 후의 농도를 보면, 50 mg 투여 시 40.19 mg/L, 100 mg 투여 시 31.63 mg/L의 테트라사이클린이 잔류하였으며, 입자크기가 850 ~ 250 μm 일 때에는 50 mg 투여 시 36.73 mg/L, 100 mg 투여 시 26.63 mg/L의 테트라사이클린이 잔류하였다.
- 흡착반응 속도론 : 흡착속도상수는 1차와 2차 모두 석탄계 활성탄, 야자계 활성탄, 제올라이트 순으로 높으며, 공통적으로 흡착제의 입자가 작고 투입량이 많을수록 높은 것을 확인하였다. 야자계 활성탄의 경우 1차와 2차 흡착모델 모두 0.9 이상의 높은 상관성을 보였으며, 850 ~ 250 μm 일 때는 1차 흡착모델이, 250 ~ 75 μm 일 때는 2차 흡착모델의 결정계수가 높게 계산되었다. 입자크기가 850 ~ 250 μm 인 석탄계 활성탄 50 mg을 투여할 경우에도 1차 흡착모델의 결정계수가 0.9976으로 높았으나, 투여량이 많고 입자크기가 작을수록 1차 흡착모델의 결정계수가 낮게 계산되었으며, 2차 흡착모델에 더 적합한 것으로 나타났다 (Álvarez-Torrellas et al., 2016). 제올라이트의 경우, 1차 흡착모델과 2차 흡착모델 모두 0.9 이상의 높은 결정계수를 보이나, 2차 모델에서의 결정계수는 0.99 이상으로 1차 모델에 비해 더 적합한 것으로 나타났다.
- 등온흡착 특성 평가 : 흡착제 별로 평형 상태가 될 때까지 수중의 테트라사이클린을 흡착하여 등온흡착 모델에 적용하였다. 야자계 활성탄과 제올라이트는 850 ~ 250 μm 크기로 50 mg을 투여하여 실험

험하였으며, 석탄계 활성탄은 나머지 흡착제에 비해 흡착효율이 높아 250 ~ 75 μm 크기로 10 mg 을 투여하였다. 야자계 활성탄을 이용한 테트라사이클린 등온흡착 결과, Langmuir 모델의 R^2 은 0.9938, Freundlich 모델의 R^2 은 0.7741로, 야자계 활성탄은 단층(mono layer)로 균일한 흡착 패턴 을 보였다 (김 등, 2013). 제올라이트의 등온흡착 결과는 Fig. 5에 나타내었으며, Langmuir 모델의 R^2 은 0.6693인데 반해 Freundlich 모델의 R^2 은 0.8976으로 비교적 불균질한 흡착이 이루어지는 것으로 추정되나, 두 모델 모두 야자계 및 석탄계 활성탄에 비해 비교적 낮은 결정계수를 보였다. 석탄 계 활성탄 또한 Langmuir 모델의 R^2 은 0.9397인데 반해 Freundlich 모델의 R^2 은 0.9577로 Freundlich 모델이 근소하게 높은 것으로 나타났으며, C_e 가 증가할수록 Q_e 가 증가하는 패턴은 Álvarez-Torrellas et al. (2016)과도 유사하였다. 기존의 테트라사이클린 흡착 관련 논문에서는 Freundlich 모델을 따르는 경우가 많으며, 대부분 0.99 이상의 결정계수를 보였다 (Torres-Pérez et al., 2013; Zhang et al., 2016). 그러나 Güzel and Saygı (2016)가 포도를 원료로 하여 제조한 활성탄과 Pouretedal and Sadegh (2014)가 포도나무를 원료로 제조한 활성탄을 적용할 경우 Langmuir 모델의 결정계수가 높게 나타났으며, Torres-Pérez et al. (2013)의 논문에서도 Langmuir 모델의 결정계수가 0.998로 나타났다. 이러한 연구는 활성탄의 원료에 따라 테트라사이클린에 대한 등온흡착특성이 달라질 수 있음을 시사하며, 추가적인 연구를 통해 흡착제 재질 별 흡착특성 구명에 필요함을 의미한다고 볼 수 있다.

○ **회분식 실험 결론** : 본 연구에서는 야자계 및 석탄계 활성탄, 그리고 제올라이트를 이용하여 수중에 존재하는 테트라사이클린을 흡착제거하는 회분식 실험을 수행하였으며, 그 결과를 통해 흡착속도론 및 등온흡착특성을 구명하였다. 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 흡착제 별 흡착 효율은 석탄계 활성탄, 야자계 활성탄, 제올라이트의 순서로 높은 것으로 나타났다. 또한 흡착제 투여량이 많을수록, 흡착제의 입자크기가 작을수록 테트라사이클린과의 접촉면적이 넓어져서 더 빠르고 많이 흡착되는 것으로 나타났다.
- 대부분의 경우 테트라사이클린 흡착은 2차 반응식을 따르는 것으로 나타났으며, 결정계수는 모두 0.95 이상으로 나타나 높은 재현성을 보였다. 한편, 야자계 활성탄은 입자크기가 850 ~ 250 μm 를 투여할 경우 1차 반응식이 2차 반응식에 비해 약간 높고, 결정계수는 0.99 이상인 것으로 나타났으나, 입자크기가 작을수록 1차 반응식의 결정계수는 감소하고 2차 반응식의 결정계수는 증가하는 경향을 보였다. 이 같은 현상은 석탄계 활성탄과 제올라이트에도 공통적으로 발견되는 현상이므로, 입자크기에 따른 흡착특성 연구가 추가적으로 필요할 것으로 판단된다.
- 테트라사이클린 등온흡착특성은 흡착제 종류별로 다르게 나타나는데, 야자계 활성탄은 Langmuir 모델을, 석탄계 활성탄과 제올라이트는 Freundlich 모델을 따르는 것으로 나타났다. 선행 연구에서도 대부분 Freundlich 모델을 따르지만, 식물을 원료로 할 경우 Langmuir 모델을 따르는 것으로 판단되어 향후 재질별 흡착특성 연구가 필요할 것으로 판단된다.

표 21. 흡착제 종류, 입자크기, 투여량 별 시간에 따른 수중 테트라사이클린 제거율

흡착제	입자크기(μm)	투여량(g)	측정시간(분)												
			0	5	10	15	30	45	60	90	120	180	360	720	1440
야자계	850 ~ 250	0.05	-4%	1%	2%	3%	4%	8%	10%	11%	10%	16%	26%	35%	48%
		0.1	-2%	5%	7%	6%	14%	20%	20%	23%	31%	40%	46%	68%	79%
	250 ~ 75	0.05	4%	14%	19%	23%	35%	32%	37%	38%	48%	52%	61%	75%	81%
		0.1	4%	30%	38%	45%	57%	61%	65%	77%	83%	93%	98%	100%	100%
석탄계	850 ~ 250	0.05	-2%	2%	3%	9%	15%	19%	22%	37%	47%	51%	69%	91%	98%
		0.1	-2%	18%	26%	30%	57%	55%	67%	77%	85%	90%	99%	100%	100%
	250 ~ 75	0.05	2%	27%	49%	40%	46%	71%	77%	84%	88%	99%	100%	100%	100%
		0.1	2%	45%	64%	83%	82%	97%	98%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
제올라이트	850 ~ 250	0.05	1%	3%	4%	4%	6%	7%	8%	8%	10%	15%	13%	16%	20%
		0.1	2%	5%	7%	9%	12%	12%	15%	18%	17%	18%	25%	30%	37%
	250 ~ 75	0.05	2%	10%	12%	14%	14%	16%	14%	18%	18%	18%	19%	23%	27%
		0.1	2%	16%	20%	17%	25%	28%	20%	30%	31%	31%	36%	40%	47%

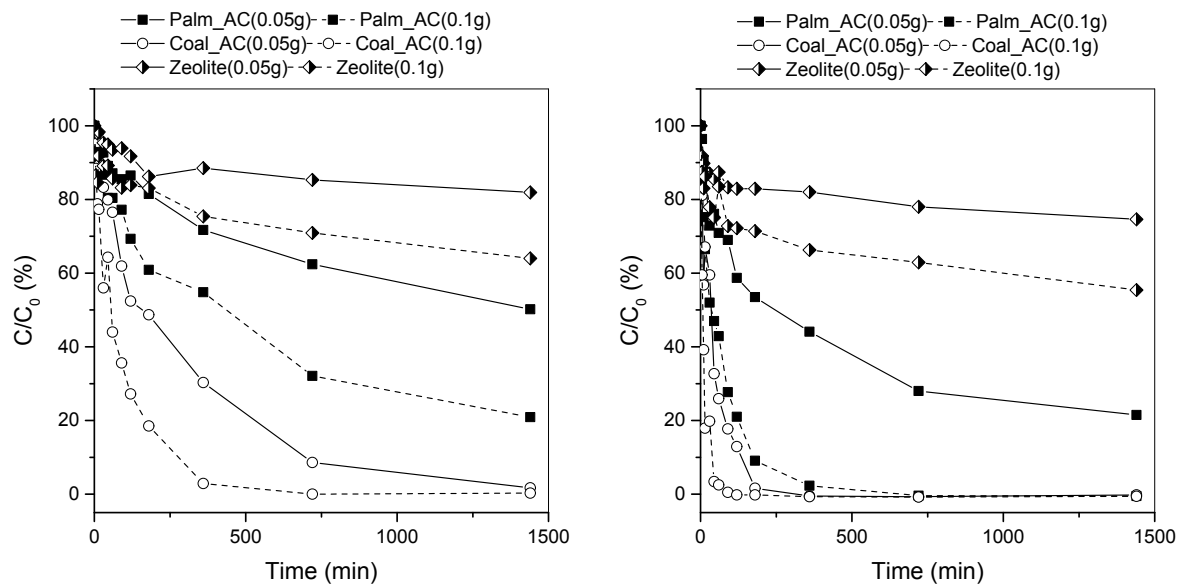


그림 33. 흡착제 별 batch test 실험 결과 (A: 850 ~ 250 μm, B: 250 ~ 75 μm)

표 22. 아자게 활성탄, 석탄계 활성탄, 제올라이트를 이용한 테트라사이클린 흡착에서의 유사 1차 반응 모델과 유사 2차 반응 모델의 상수

	size (μm)	W (mg)	$q_{e, \text{exp}}$	pseudo-first order			pseudo-second order		
				$q_{e, \text{cal}}$ (mg/g)	k_1 ($1.0\text{e}^{-3}/\text{min}$)	R^2	$q_{e, \text{cal}}$ (mg/g)	k^2 (1.0e^{-3} $\text{mg/g}\cdot\text{min}$)	R^2
Coconut AC	850 ~	50	24.04	26.52	1.60	0.9956	28.90	0.10	0.9519
	250	100	19.82	20.36	2.43	0.9944	21.74	0.23	0.9777
	250 ~	50	40.39	40.64	3.29	0.9938	41.67	0.33	0.9936
	75	100	25.13	25.14	5.57	0.9384	25.58	2.00	0.9997
Coal AC	850 ~	50	49.11	49.40	3.52	0.9976	57.47	0.08	0.9853
	250	100	24.98	25.05	4.61	0.7580	25.58	1.40	0.9997
	250 ~	50	50.09	50.48	3.67	0.5638	51.02	1.00	0.9996
	75	100	25.13	25.19	4.02	0.4089	25.19	21.69	1.000
Zeolite	850 ~	50	9.81	9.92	2.78	0.9408	10.00	1.40	0.9847
	250	100	9.19	9.51	2.13	0.9830	9.37	1.10	0.9808
	250 ~	50	13.27	13.43	2.54	0.9612	13.21	2.50	0.9908
	75	100	11.69	11.84	2.53	0.9551	11.64	2.50	0.9906

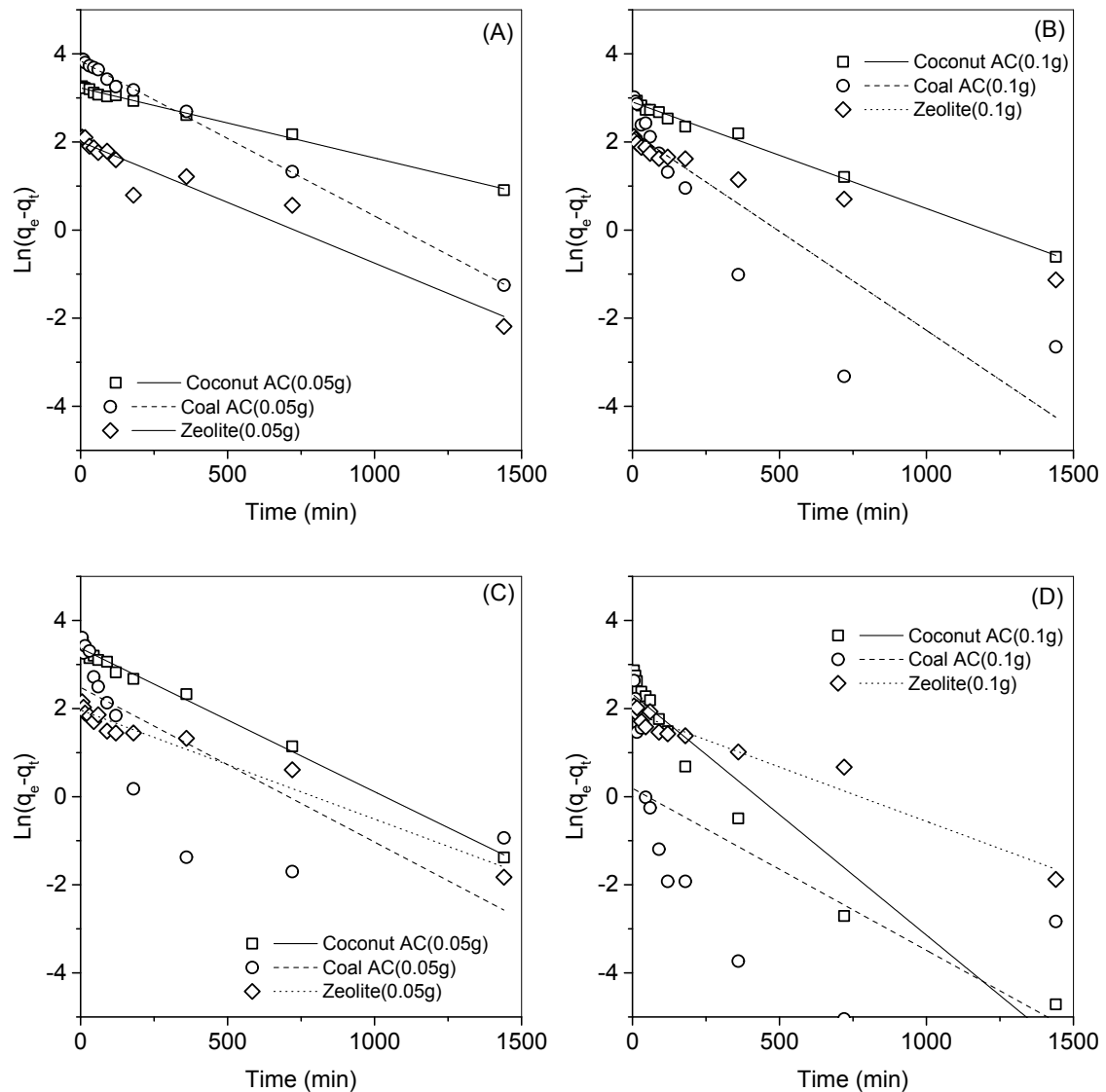


그림 34. 흡착제 별 테트라사이클린의 유사 1차 흡착 속도 모델 그래프
(A-B: 850 ~ 250 μm , C-D: 250 ~ 75 μm)

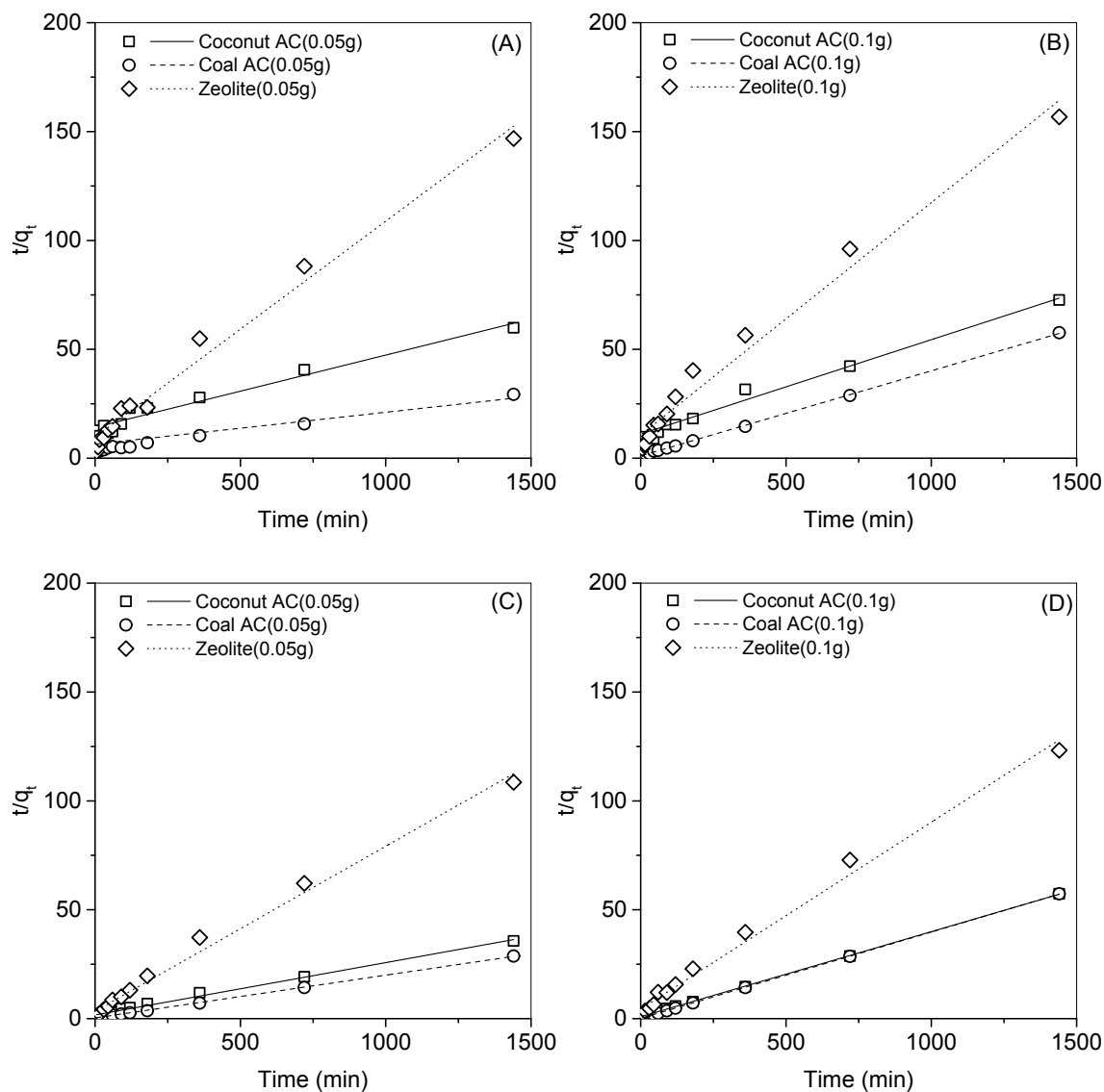


그림 35. 흡착제 별 테트라사이클린의 유사 1차 흡착 속도 모델 그래프
(A-B: 850 ~ 250 μm , C-D: 250 ~ 75 μm)

표 23. 야자계 활성탄, 석탄계 활성탄, 제올라이트를 이용한 테트라사이클린 흡착에서의 Langmuir 모델 및 Freundlich 모델의 상수

Absorbent			Langmuir model			Freundlich model		
type	amount	size (μm)	Q_0 (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_F	n	R^2
Coconut AC	50 mg	250 ~ 75	65.4	0.4	0.9938	47.1	14	0.7741
Zeolite	50 mg	250 ~ 75	10.7	0.05	0.6693	7	4.78	0.8976
CoalAC	10 mg	850 ~ 250	116.2	0.16	0.9397	32.6	2.98	0.9577

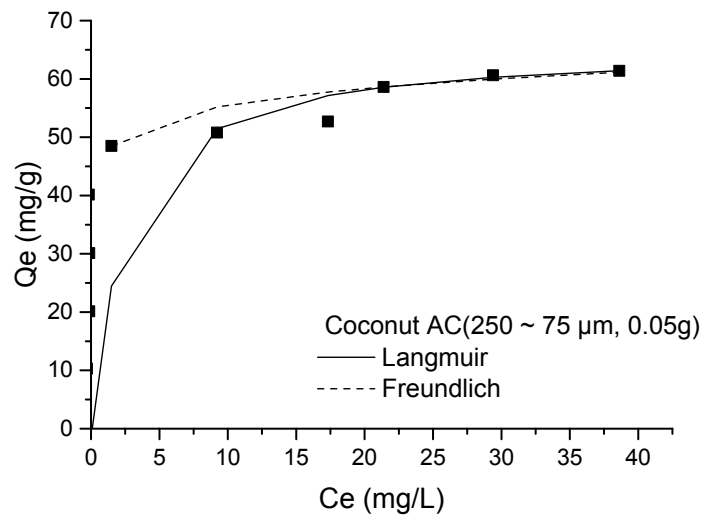


그림 36. 야자계 활성탄 (투여량 : 0.05g, 입자크기 : 250 ~ 75 μ m)의 등온 평형흡착 그래프

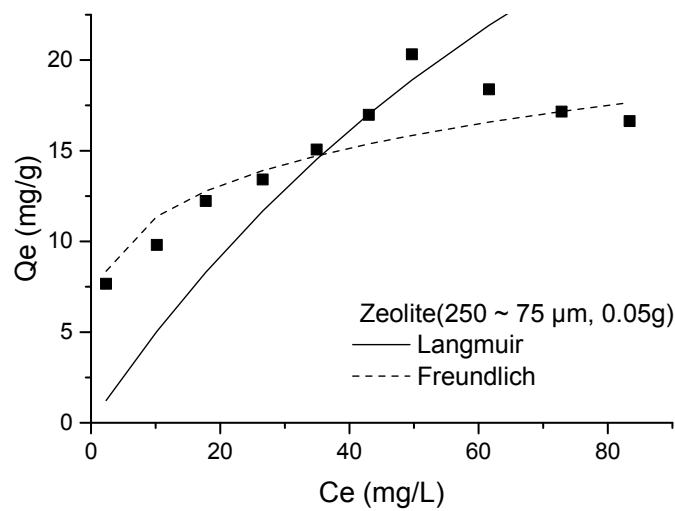


그림 37. 제올라이트 (투여량 : 0.05g, 입자크기 : 250 ~ 75 μ m)의 등온 평형흡착 그래프

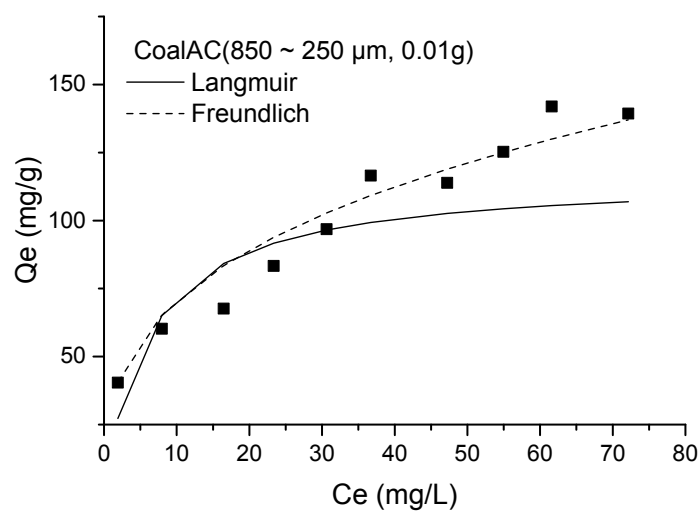


그림 38. 석탄계 활성탄 (투여량 : 0.01g, 입자크기 : 850 ~ 250 μ m)의 등온 평형흡착 그래프

2.3. 칼럼흡착실험 (fixed-bed column test)

○ 실험 과정

- ① 칼럼 흡착실험에 사용된 칼럼은 길이 30cm, 지름 5cm의 내관과 외부로 냉각수가 흐를 수 있는 외관으로 되어있는 이중자켓 구조로 이루어져 있다.
- ② 내관에는 일정한 높이가 되도록 흡착제를 투여하고 glass bead로 공간을 채웠으며, 외관을 통해 냉각수를 계속해서 흘러넘으로써 흡착이 일정한 온도 조건에서 일어나도록 하였다.
- ③ 테트라사이클린 시료는 50 mg/L의 pH 7.0 $\pm$ 0.2의 범위로 제조하였으며, 시료의 온도는 25℃를 유지하였다.
- ④ 실험 시작 시 유량 펌프를 이용하여 5mL/min의 속도로 테트라사이클린 시료를 칼럼에 주입하였으며, 주입 방향은 아래에서 위(상향류)로 한다.
- ⑤ 시료가 칼럼을 통과하여 배출구로 나오는 시점부터 일정 시간 간격으로 시료를 채수하였으며, 채수한 시료는 즉시 UV-vis spectrometer (DR 5000, HACH)를 이용하여 356 nm 파장에서 측정하였다.

표 24. 칼럼흡착실험 수행 시 실험 조건

흡착제 종류	야자계 활성탄, 석탄계 활성탄, 제올라이트
흡착제 높이	2cm, 5cm, 15cm(제올라이트는 수행하지 않음), 총 8회 실험
항생제 종류	테트라사이클린
항생제 농도	50 ppm
반응조 항생제 온도	25℃
반응조 항생제 pH	7.0 $\pm$ 0.2
유량	5 mL/min
흡착제 입자크기	2,000~850 μ m (10 ~20 mesh)

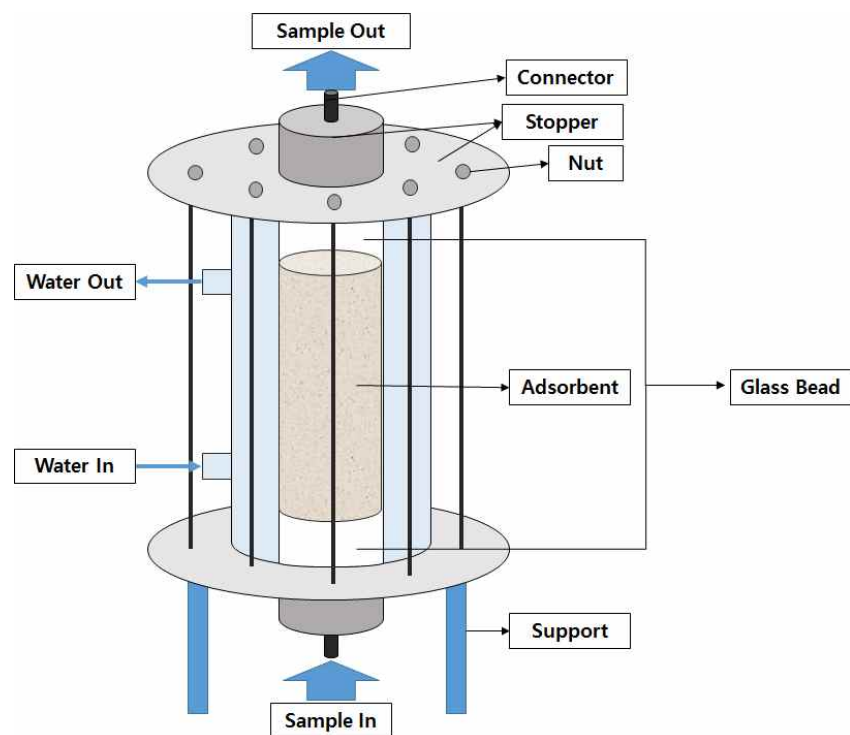


그림 39. 칼럼흡착실험 모식도



그림 40. 석탄계 활성탄(좌), 야자계 활성탄(중), 제올라이트(우)

○ Thomas 파과점 모델 (breakthrough model)

- 수치적으로 표현된 파과점 모델들은 칼럼흡착실험 시 파과점의 도달시간과 배출수의 농도를 예측하기 위한 목적으로 개발되었다. 이 중 Thomas 모델은 1944년 개발된 이후 가장 많이 사용되는 방식으로서, 배출수 농도 예측 뿐만 아니라 흡착속도상수 및 최대 흡착량까지 계산할 수 있도록 개발되었다. Thomas 모델은 유사 2차 반응속도식과 Langmuir 등온흡착식을 따르며, 그 식은 다음과 같다.

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{TH}}{Q} \cdot (q_{TH} \cdot W - C_0 \cdot Q \cdot t)\right)}$$

- 식 (6)에서 k_{TH} 는 Thomas 반응속도 상수(mL/min/mg)이며, q_{TH} 는 이론적 최대 흡착량 (mg/g)이다. 그리고 C_0 과 C_t 는 초기와 t 분에서의 농도, Q 는 유량(mL/min), W 는 활성탄의 양(mg)이다.

○ 실험 결과

- 흡착제 두께가 2 cm일 경우 0시간대부터 테트라사이클린이 측정되었으며, 야자계는 초기농도의 14%, 석탄계는 12%, 제올라이트는 27%로 조사되었다. 이후 지속적으로 증가하여 2시간 경과 후 야자계는 초기농도의 47%, 석탄계는 20%, 제올라이트는 48%로 급격히 상승하는 형태를 보였다. 이후 시간이 경과할수록 소폭 상승하는 형태를 보이며, 야자계는 17시간 경과 후 초기농도의 71%인 상태에서 종말점이 나타났고, 석탄계는 18시간 이후 40%인 상태로 종말점에 도달하였으며, 제올라이트는 10시간 이후 72%인 상태에서 종말점에 도달하였다.
- 흡착제 두께가 5 cm일 경우 0시간대에 야자계 활성탄은 초기 농도의 0%, 제올라이트는 6%가 검출되었고, 야자계는 6시간부터 농도가 상승하기 시작하여 18시간에 파과점에 도달하였고, 제올라이트는 3시간 후부터 농도가 상승하여 6시간에 파과점에 도달하였다. 석탄계 활성탄은 5 cm일 경우 36시간이 경과하여도 테트라사이클린이 검출되지 않았다. 흡착제 두께가 15 cm인 경우(야자계, 석탄계 활성탄만 실험에 사용)에는 두 활성탄 모두 36시간이 경과하여도 테트라사이클린이 검출되지 않았다.

표 25. 칼럼흡착실험 조건 및 파과점 도달 시간

흡착제 종류	흡착제 두께	최초 제거율 (0시간 측정값)	파과점 (제거율 90% 미만) 도달 시간
야자계 활성탄	2 cm	86%	(0시간부터 제거율 90% 미만)
	5 cm	98%	18시간
	15 cm	98%	36시간 이상
석탄계 활성탄	2 cm	88%	(0시간부터 제거율 90% 미만)
	5 cm	100%	36시간 이상
	15 cm	100%	36시간 이상
제올라이트	2 cm	73%	(0시간부터 제거율 90% 미만)
	5 cm	93%	3시간

표 26. 시간에 따른 각 흡착제 재질 및 높이별 테트라사이클린의 흡착효율

시간 (hr)	야자계			석탄계			제올라이트	
	2cm	5cm	15cm	2cm	5cm	15cm	2cm	5cm
0	86%	98%	98%	88%	100%	99%	73%	93%
0.17			99%			100%		
0.33			99%			100%		
0.5			100%			100%		
2	53%	99%		80%	100%		52%	94%
2.5	53%			84%			48%	
3	51%	99%		76%	100%		48%	92%
3.5	50%			77%			43%	
4	51%			75%			42%	
4.5	47%			75%			38%	
5	46%			75%			38%	
5.5	45%			73%			35%	
6	44%	97%		73%	100%		34%	83%
6.5	42%	97%		72%			34%	82%
7	42%	97%		73%	100%		34%	81%
7.5	42%			71%			33%	80%
8	40%	96%		70%			31%	78%
8.5						100%		77%
9	39%	95%		68%	100%		28%	75%
9.5						100%		73%
10	36%	95%		68%			27%	72%
10.5						100%		71%
11	36%	94%		66%			26%	70%
12	34%	94%	100%	64%	100%	100%	26%	68%
13	33%			65%			25%	
14	32%			64%			24%	
14.25		93%		62%				64%
14.5				61%	100%			64%
15	31%			60%		100%	23%	
16	30%	92%		60%	100%	100%	21%	61%
16.5				59%				60%
17	29%	91%	100%	58%		100%	22%	60%
17.5				58%				59%
18	28%	92%	100%	56%			20%	58%
18.5						100%		58%
19	27%			55%			21%	58%
20	26%		100%	56%	100%	100%	18%	56%
21	26%	86%		54%			18%	55%
22	25%			53%		100%	19%	54%
22.25			100%	53%				
23	25%			52%		100%	18%	52%
24	25%	84%	100%	51%			18%	53%
25	24%			51%	100%	100%	18%	52%
26	23%		100%	51%			18%	51%
27	23%	84%		50%		100%	17%	50%
28	22%		100%	48%			17%	48%
29	23%			49%		100%	16%	47%
30	21%	82%	100%	48%			17%	47%
31	20%			48%		100%	15%	
32	21%		100%				14%	
33	20%	80%					14%	45%
34	20%		100%				15%	
35	21%						15%	
36	19%		100%				14%	

- 칼럼흡착실험 중 흡착제의 두께가 2 cm와 5 cm인 경우에 한해서 Thomas 파과점 모델을 적용하여 재현하였다(흡착제 높이가 15 cm일 때는 36시간 동안 방류수에서 테트라사이클린이 검출되지 않아 Thomas 모델을 적용하지 않음). Thomas 모델은 대부분 0.9 이상의 높은 결정계수를 보였다. 그러나 5 cm 두께의 야자계 및 석탄계 활성탄은 각각 0.8761과 0.7564로 비교적 낮은 결정계수를 보였는데, 이는 흡착제의 흡착 효율이 높아 S자 형태의 전형적인 흡착곡선이 뚜렷하지 않기 때문인 것으로 보인다. 최대흡착량인 q_{TH} 는 석탄계 활성탄을 제외하면 흡착제 높이에 비례하는 것을 확인하였다. 석탄계 활성탄의 경우 36시간 동안 운전하여도 테트라사이클린을 충분히 흡착할 수 있는 것으로 보이며, 다른 흡착제들의 q_{TH} 와 흡착제 높이 간의 관계를 보면 5 cm의 석탄계 활성탄의 q_{TH} 은 약 35,000 정도이며, 이에 도달하려면 약 114시간 (약 4.7일) 정도의 운전시간이 필요할 것으로 생각된다. k_{TH} 는 흡착제 높이가 높아질수록 증가하는 추세를 보이나 전체적으로 작은 값이며, 흡착 속도를 증가시키기 위해서는 흡착제 높이보다는 테트라사이클린의 주입 속도와 더 연관성이 있을 것으로 보인다.

표 27. 실험 조건 및 Thomas 파과점 모델의 상수

실험 조건		Thomas 파과점 모델		
흡착제 종류	칼럼 내 흡착제 높이(cm)	k_{TH} (mL/min/mg)	q_{TH} (mg/g)	R^2
야자계 활성탄	2	0.0002	4,317	0.9525
	5	0.00045	10,096	0.8761
석탄계 활성탄	2	0.0003	13,918	0.9556
	5	0.0013	11,000	0.7564
제올라이트	2	0.00027	1,310	0.9091
	5	0.0003	4,250	0.9206

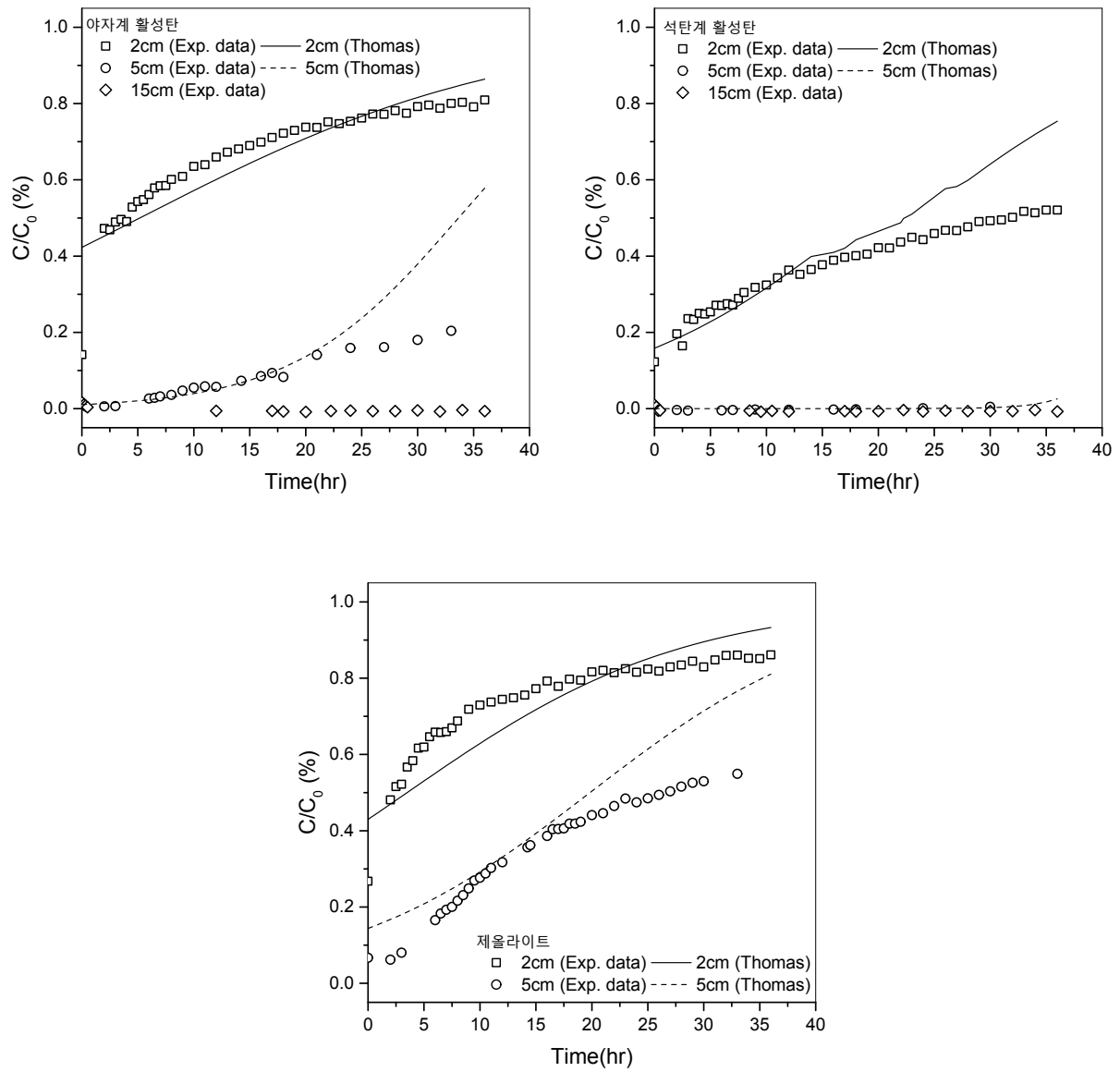


그림 41. 흡착제 종류 별 칼럼 흡착실험 결과 및 Thomas 파과점 모델

3. AOPs 기술을 이용한 테트라사이클린 분해실험

3.1. AOPs 기술 선정

- 기존에 많이 사용된 AOP 기술로는 UV, O₃, HClO 등과 UV/H₂O₂, UV/O₃, UV/TiO₂, fenton, UV/fenton 등으로 다양하다. 이들 기술은 각각 처리효율이나 비용, 최적 효율을 발휘할 수 있는 수중 환경 등이 각각 다른 특징이 있다. 예를 들어 UV 기술은 가장 많이 사용되는 방식이지만, 폐수에 불순물이 많은 경우 처리효율이 급격히 감소하는 문제가 있다. O₃ 기술은 가동 시 비용이 많이 들고, 발암성 물질인 브롬계 물질이 생성될 수 있다는 단점이 있다. fenton 및 UV/fenton 기술은 산성 상태에서 효율이 좋아 산성 상태로 pH 조절이 필요하며, 염소를 이용한 기술은 처리 시 염소 부산물이 발생할 수 있다는 단점이 있다. 또한 이들 기술은 처리 시 일정 시간이 소요되며, 유기계 물질의 경우 그 형태에 따라 처리효율이 각각 다르다. 그러므로 항생물질과 같은 물질 처리 시에는 위의 기술이 적합하지 않을 수 있다.
- 본 연구에서 AOP 기술로서 선정된 페레이트는 6가 산화상태의 철로서, 수용액 상에서 완전히 용해되어 높은 산화력을 가지는 물질이다. 페레이트는 기존의 수처리 공정으로는 쉽게 처리되지 않는 난분해성 물질들을 단시간에 효과적으로 처리할 수 있는 강점이 있다. 또한 페레이트가 환원되어 생성되는 Fe(III)는 수중에 무해하여 환경친화적일 뿐만 아니라 응집제로서의 역할을 수행할 수 있어 2차 처리까지 기대할 수 있다.
- 페레이트는 산성에서 2.2V로 가장 높은 산화력을 가지며, 염기성에서는 0.7V로 다소 낮은 산화력을 가진다. 이러한 특징은 염기성에서 보관하여 처리 전 페레이트의 손실을 막고, 수처리 시 페레이트를 투입하면 기존의 AOP 기술보다 활용 가능성이 높을 것으로 보인다.
- 이미 phenol, chlorophenols, bromophenols 등의 페놀류, benzothiazoles, trichloroethylene, bisphenol-A과 tetrabromobosphenol-A 등의 난분해성 물질들을 대상으로 한 연구에서 몇 분 내로 분해하여 그 산화력을 입증하였으며, 최근에는 dichlofenac, ibuprofen, fluoroquinolones, sulfonamides 등의 의약품, 개인 위생물질 (PPCPs)과 내분비계 장애물질 (EDCs)을 처리하기 위한 연구도 활발히 진행 중에 있다. 또한 페레이트는 질소나 황이 포함되어 있는 물질을 분해할 경우 효율이 뛰어나며, 유기물질 분해만이 아니라 병원균을 제거하는 소독작용에도 효과적인 것으로 알려져 있다.
- 페레이트와 유기물질 간의 반응은 유기물로부터 수소원자나 전자를 뺏거나, 산소를 전달하는 메커니즘으로 유기물질을 분해한다.
- 본 연구에서는 습식산화법으로 제조한 페레이트를 이용하여 lab-scale 규모로 수용액 상에 존재하는 테트라사이클린에 적용하고, 그 분해효율을 평가하였다.

표 28. 페레이트의 주요 반응 메커니즘

페레이트의 반응	예시
수소 추출 (hydrogen abstraction)	$HFeO_4^- + H_2S \rightarrow H_3FeO_4^- + HS \cdot$
전자 이동 (direct electron transfre)	$HFeO_4^- + SCN \rightarrow HFeO_4^{2-} + SCN \cdot$
산소 전달 (oygen transfer)	$HFeO_4^- + SO_2^{2-} \rightarrow (HO_3FeO-SO_3) \rightarrow Fe(VI) + SO_3^{2-}$

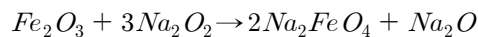
표 29. 수처리 공정에서의 AOP 기술 간 산화력 비교

Oxidation	pH	Chemical reaction	Potential, V
Ferrate(VI)	Acidic	$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \leftrightarrow Fe^{3+} + 4H_2O$	2.20
	Basic	$FeO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \leftrightarrow Fe(OH)_3 + 5OH^-$	0.70
Hypochlorite	Acidic	$HClO + H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2Cl^- + H_2O$	1.48
	Basic	$ClO^- + H_2O + 2e^- \leftrightarrow 2Cl^- + 2OH^-$	0.84
Ozone	Acidic	$O_3 + H_2O + 2e^- \leftrightarrow O_2 + H_2O$	2.08
	Basic	$O_3 + H_2O + 2e^- \leftrightarrow O_2 + 2OH^-$	1.24
Hydrogen peroxide	Acidic	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2H_2O$	1.78
	Basic	$H_2O_2 + 2e^- \leftrightarrow 2OH^-$	0.88
Permanganate	Acidic	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \leftrightarrow MnO_2 + 2H_2O$	1.68
	Basic	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \leftrightarrow MnO_2 + 4OH^-$	0.59

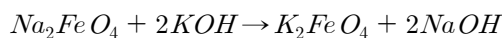
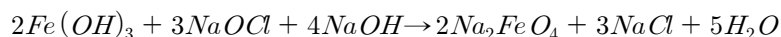
3.2. 페레이트 제조 방법

○ 일반적인 페레이트 제조 방법

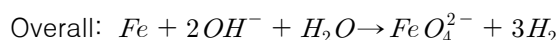
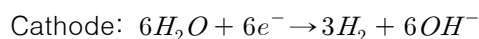
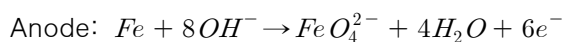
- 페레이트를 제조하는 방법은 건식산화법, 습식산화법, 전기화학적 방법으로 구분된다. 먼저 건식산화법은 약 800℃의 고온에서 페레이트를 합성하는 방식으로 반응식은 다음과 같다.



- 이 방법은 고온의 장비가 필요하여 널리 사용되는 방법은 아니나, 산업현장에서 발생하는 다양한 철 산화물을 재활용할 수 있다는 점에서 주목을 받고 있다. 그러나 고온을 사용하므로 안전상의 문제가 있고, 많은 에너지가 소모된다.
- 습식산화법은 NaOCl과 NaOH를 혼합하여 제조한 강염기 용액에 철 산화물을 투입함으로써 페레이트를 합성하는 방식이다. 페레이트 제조 방식 중 가장 보편화되어 있는 방식이며, 일반적으로는 페레이트 합성 후 과량의 KOH를 투입하여 K_2FeO_4 의 형태로 결정화하여 사용한다.



- 그러나 해당 방법은 고효율의 페레이트를 얻기 위해서는 결정화 과정이 필요하며, 결정화를 통해 얻어진 고체 페레이트는 생산량이 적어 경제적인 가치가 떨어진다.
- 전기화학적 방식은 철 음극을 NaOH 용액에 담근 후 전기를 통하게 하여 철 음극을 산화시켜 페레이트를 합성하는 방식이다. 음극 및 양극에서의 반응은 다음과 같으며, 전류밀도와 음극물질의 조성, 그리고 전해질의 종류 및 농도에 따라 제조효율이 큰 영향을 미친다.



- 또한 페레이트의 강한 산화력은 오히려 페레이트의 자가분해를 촉진하며, 공기나 물과 장시간 접촉하게 되면 또한 자가분해되어 산화력을 잃어버리므로, 저장이 용이하지 않은 단점이 있다.
- 본 연구에서는 기존의 불안정한 페레이트 대신 비교적 안정화되어 장시간 보관 가능한 페레이트 제조법을 제안하고자 한다.

○ 본 과제에서 수행한 페레이트 제조 방법 : 건식산화법과 습식산화법을 혼합한 방식으로, Sharma(2015)

가 제시한 방법을 참고하였으며, 아래와 같은 방법으로 제조된 페레이트는 기존의 페레이트 제조법에 비해 며칠 동안 안정적으로 보관할 수 있다는 장점이 있다.

- ① 건식 산화법의 반응식에 따라 Fe_2O_3 과 Na_2O_2 를 도가니에 넣고 혼합하여 약 550°C 의 고온 하에 1시간 동안 가열반응한다. 여기서는 0.96g의 Fe_2O_3 과 2.36g의 Na_2O_2 를 혼합하였다. 가열 후에는 상온에 몇 분 동안 보관하여 도가니를 식힌 후 데시게이터에 보관하여 수분과의 접촉을 차단한다. 이와 같은 방식으로 제조된 철 산화물은 다음과 같다(Na_2FeO_3 , Na_4FeO_4 , Na_3FeO_4 , Na_2FeO_4 , NaFeO_2 , Na_2FeO_2 등).
- ② NaOCl 과 NaOH 를 이용하여 강염기 용액을 제조한다. 이 강염기 용액은 기존의 페레이트 제조 공정에서도 사용되는 용액이며, 여기에 철 산화물을 투입하여 페레이트가 합성된다. 본 연구에서는 0.48g의 NaOH 와 8.6mL의 NaOCl (유효염소 12%이상)을 혼합하여 제조하였다. 제조된 강염기 용액은 페레이트를 합성할 때까지 냉장보관하였다.
- ③ 철 산화물 2g을 미리 제조한 강염기 용액에 투입한다. 이 때 격렬한 발열 반응이 발생하므로, 냉수 등으로 반응용기를 식히면서 철 산화물을 천천히 투입하며 혼합한다. 혼합은 발열 반응이 일어나지 않을 때까지 실시한다.
- ④ 철 산화물과 강염기 용액을 혼합하면 페레이트가 생성된다. 그러나 모든 철 산화물이 반응에 참여하는 것이 아니므로, 실제 수처리 공정에 사용하기 위해서는 여과를 하여야 한다. 여기서는 GF/F 유리 필터를 사용하였으나, 철 산화물을 여과하기에 충분한 필터를 사용하여도 무방하다. 다만 필터지는 페레이트의 반응성을 고려하여 유리필터와 같은 반응성이 낮은 필터지를 선택하여야 한다. 여과한 페레이트 용액은 저온 차광상태로 보관하여 필요 시 사용한다.

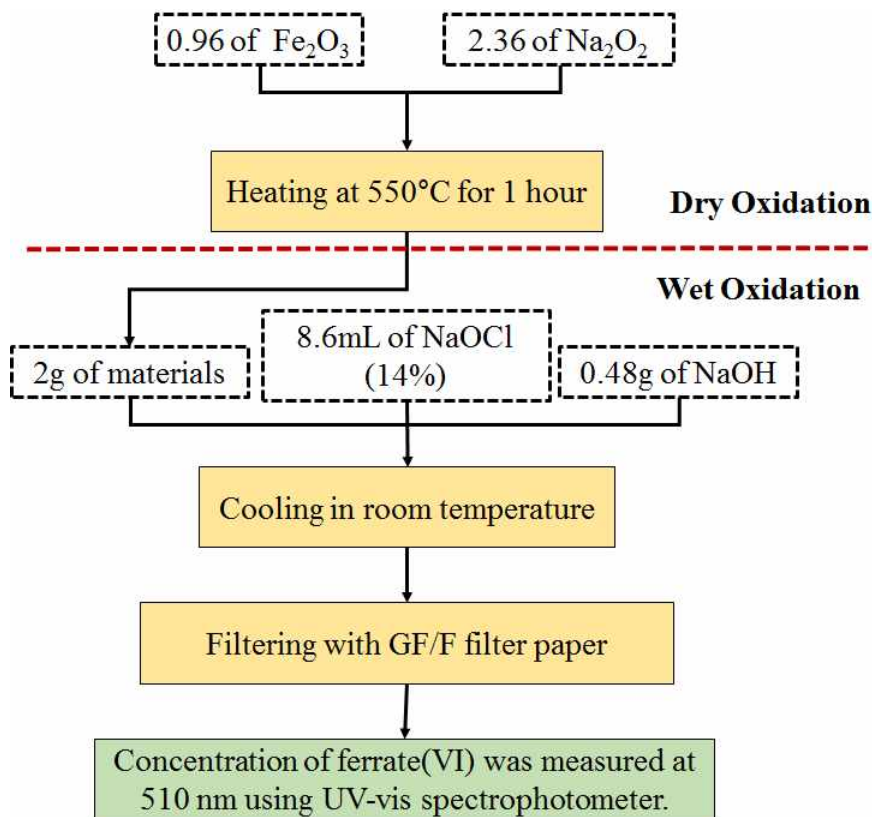
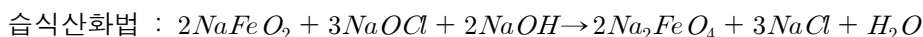
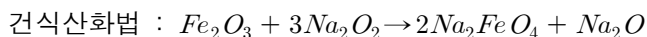


그림 42. 페레이트 제조 과정

○ 위의 반응을 반응식으로 표현하면 다음과 같다. 습식산화법의 경우 예시로 NaFeO_2 를 기준으로 반응식을 작성하였으나, 실제로는 NaFeO_2 대신 다른 철 산화물이 투입되기도 한다.



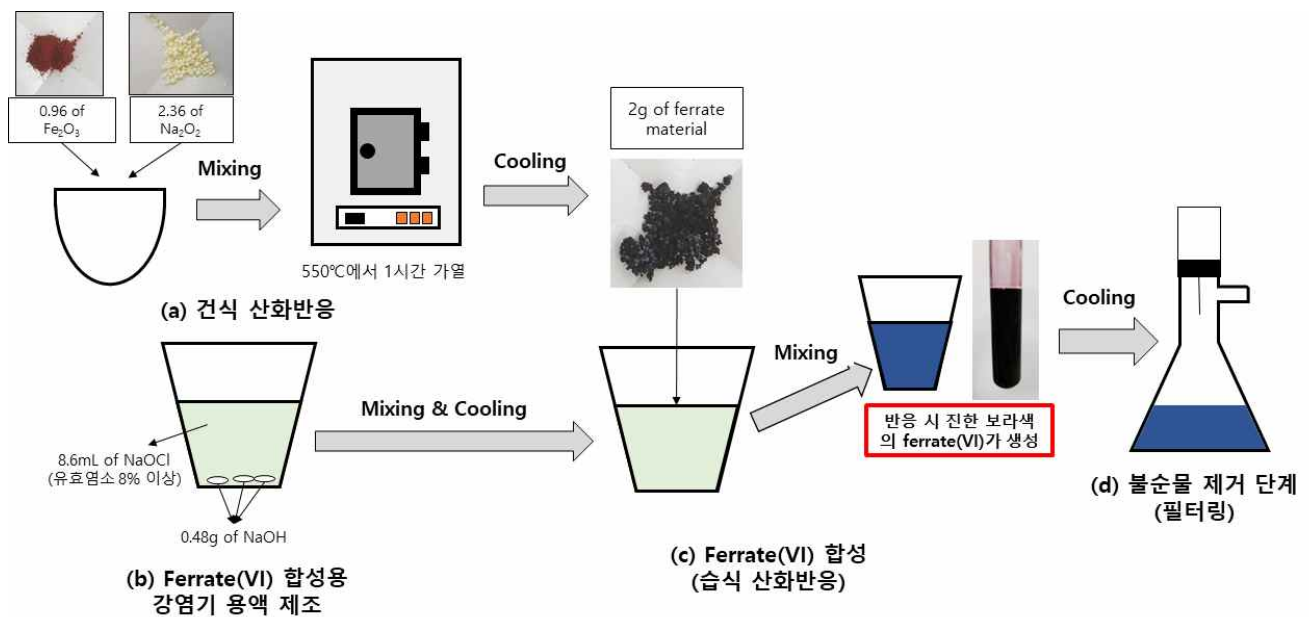


그림 43. 본 과제에서 수행된 페레이트 제조 과정

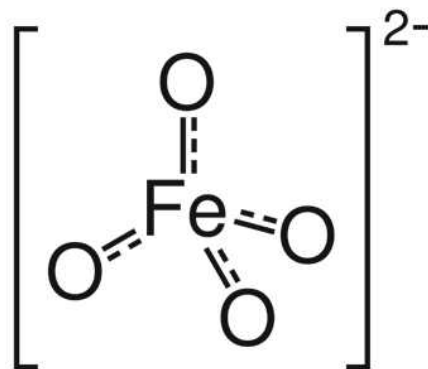


그림 44. 페레이트 구조식(좌) 및 본 과제에서 제조된 페레이트(우)



NaOCl에 NaOH를 투여하여 강염기 용액 제조



철 산화물을 강염기 용액에 투여하여 ferrate(VI) 합성



합성된 ferrate(VI), 필터링 후 사용

그림 45. 본 과제에서 수행된 페레이트 합성 과정

3.3. 페레이트를 이용한 수중의 테트라사이클린 분해실험

○ 시약 준비

- 페레이트 제조 시약 : 페레이트의 제조에 필요한 시약 중 Fe_2O_3 (98%)와 Na_2O_2 (95%)는 Alfa Aesar (USA)사에서, NaOH (97%)와 NaOCl (유효염소 >8%)는 Junsei (Japan)사에서 구입하였다.
- 테트라사이클린 반응시약 : 테트라사이클린 (99%)은 Alfa Aesar (USA)사에서 구입하였고, stock solution을 제조하여 갈색병에 저온 차광상태로 보관하였다. 테트라사이클린 수용액의 제조 시 pH 조절을 위해 사용된 phosphate buffer로는 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99%, Kanto Chemical Co., Japan), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (>99%, Junsei, Japan), $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (>99%, Junsei, Japan), CH_3COOH (99.5%, Shinyo Chemicals Co., Japan)을 사용하였다. 실험에 사용되는 테트라사이클린 반응 시약은 stock solution에 phosphate buffer를 약 15 mM을 첨가하여 총 100 μM 으로 하였다.
- HPLC의 이동상 : HPLC의 이동상으로는 NEW HUMAN UP 900 (Korea, Human Co.) 초순수 제조기에서 생산되는 초순수와 Burdick & Jackson (USA)사의 HPLC급 acetonitrile (ACN), Junsei (Japan)사의 H_3PO_4 (>85%)를 사용하였다.

○ 실험 과정

- ① 실험에 사용된 반응기는 약 740 mL의 이중자켓 구조로 되어 있으며, 일정한 수온을 유지하기 위해서 냉각 장치로부터 외부관을 통해 냉각수를 주입하였다. 반응기 하단에는 magnetic stirrer를 설치하여 투입된 페레이트가 즉시 용액과 혼합되도록 하였으며, 반응기 상단에는 teflon으로 밀봉함으로써 외부와의 접촉을 차단하였으며, 반응 중간에 pH meter로 pH 변화를 확인하였다.
- ② 페레이트 주입 후 10분까지 일정 시간간격으로 반응기 내부의 반응시약 5 mL를 채취하였으며, 채취한 반응시약에 바로 5 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1 mL를 주입함으로써 반응시약 내에서의 페레이트로 인한 추가적인 반응을 억제하였다. 그리고 0.2 μm nylon syringe filter로 필터링하여 분석시료로 사용하였다.
- ③ 분석시료는 Shimadzu(Japan) HPLC-DAD를 이용하여 분석하였다. HPLC에 장착된 칼럼은 Waters사 (USA) C18 SunFire Column(4.6 $\times$ 150 mm, 5.0 μm)이며, 온도는 40 $^\circ\text{C}$ 를 유지하였다. 이동상으로는 acetonitrile (solvent A)과 0.05% H_3PO_4 가 포함된 물 (solvent B)을 사용하였으며, 이동상 유속은 0.1 mL/min으로 설정하였다. 분석시료 중 20 μL 를 HPLC에 주입하여 분석하였으며, 테트라사이클린을 검출하기 위한 DAD의 흡광도는 350 nm로 설정하였다.
- ④ 중간생성물 분석에 사용된 LS/MS/MS 기기는 UPLC/Xevo TQ - S micro (Waters, USA)이며, 칼럼은 Waters사 (USA) ACQUITY BEH C18 Column (2.1 $\times$ 100mm, 1.7 μm)을 사용하여 분해산물을 정성분석 하였다. 이동상은 0.1% formic acid가 포함된 초순수 (solvent A)와 0.1% formic acid가 포함된 acetonitrile (solvent B)를 Table 1의 운전조건으로 하여 50 ~ 1600 m/z의 범위에서 중간생성물 분석을 수행하였다.

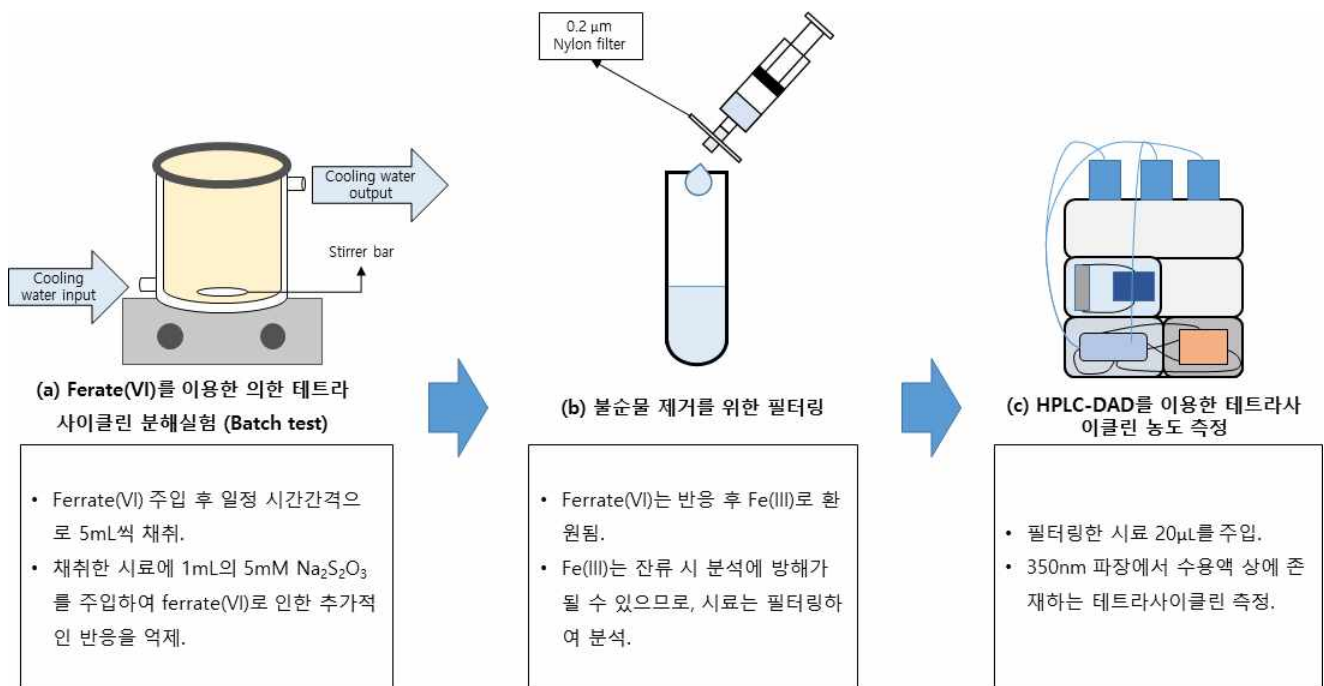


그림 46. 페레이트를 이용한 수중 테트라사이클린 분해실험 과정

표 30. 페레이트를 이용한 수중 테트라사이클린 제거 실험 조건

투여량	pH 4.0 ± 0.2	pH 7.0 ± 0.2	pH 10.0 ± 0.2
1 μM	총 15번의 실험을 수행 수온 : 20℃ 수중 테트라사이클린의 농도 : 100 μM		
2 μM			
5 μM			
8 μM			
10 μM			

○ 실험 결과

- 산성 조건에서의 실험 결과, 1 μM 주입 시의 최종 분해율은 18%이며, 10 μM 주입 시 최종 분해율은 95%로 10 μM 의 페레이트를 제거할 때 90% 이상의 테트라사이클린을 제거하는 소기의 목적을 달성할 수 있었다.
- 중성 조건에서의 실험 결과, 1 μM 주입 시 최종 분해율은 25%이며, 10 μM 주입 시 최종 분해율은 100%로 나타났다. 또한 8 μM 의 페레이트를 주입할 경우 최종 분해율이 97%인 것으로 나타났다.
- 염기성 조건에서의 실험 결과, 1 μM 주입 시 최종 분해율은 24%로 중성 조건일 때와 비슷하였다. 그리고 10 μM 의 페레이트를 주입할 경우 분해율은 중성 조건과 마찬가지로 100%의 분해율을 보였고, 8 μM 의 페레이트를 주입할 경우 99%의 높은 분해율을 보였다. 또한 산성, 중성 상태일 때와는 달리 5 μM 의 페레이트를 투여할 경우의 분해율은 88%로 본 과제의 목표인 분해율 90%에 근접하였다. 또한 전체적으로 중성 상태일 때와 비교하여 분해율이 상승한 것을 확인하였다.
- 테트라사이클린의 분해효율이 pH 7에서 가장 높은 이유는 pH 변화에 따른 페레이트의 거동 변화로 설명할 수 있다. 페레이트는 pH에 따라 총 4가지 화학종 (H_3FeO_4^+ , H_2FeO_4 , HFeO_4^- , FeO_4^{2-})로 존재한다. 이 중 FeO_4^{2-} 는 pH가 6 이상일 때부터 존재하여 pH 10 이상일 때는 가장 우점하는 형태이며, 가장 안정적인 상태로 알려져 있다. 반대로 H_3FeO_4^+ 는 pH 4 이하일 때 존재하는 형태이며, 반응성이 매우 크며 불안정한 상태이다. 그러므로 산성 상태에서는 비록 페레이트의 반응성이 크나 불안정하여 3가 철로 쉽게 환원되기 때문에 테트라사이클린과 자가분해로 변환된 페레이트의 양이 많아져 산화반응이 충분히 일어나지 않은 것으로 보인다. 반대로 염기성 상태에서는 비록 페레이트의 반

응성은 비교적 낮으나 테트라사이클린의 산화반응에 충분한 반응성을 가지고 있으며, 비교적 오랫동안 존재하므로 테트라사이클린의 산화반응이 원활이 이루어졌을 것으로 보인다.

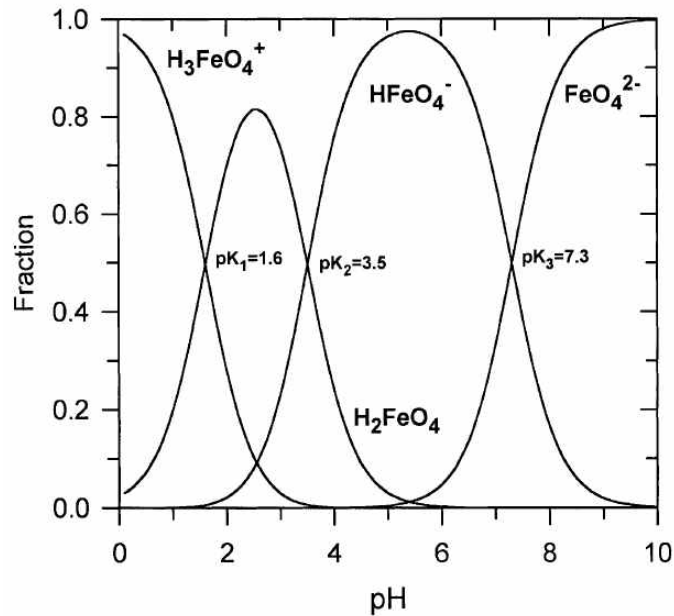


그림 47. pH에 따른 페레이트의 화학종 변화(Sharma, 2002)

- 다른 하나의 이유는 pH에 따른 대상물질 자체의 이온화와 관련이 있을 것으로 추측된다. Graham et al. (2004)은 페놀과 클로로페놀류를 대상으로 pH 변화에 따른 분해 효율을 비교하였는데, 각 물질의 pH에 따른 이온화 정도에 따라 페레이트에 의한 분해 효율 또한 달라질 수 있다고 보고하였다. 그러므로 페레이트를 이용한 분해에는 대상물질의 pH 별 거동특성을 고려할 필요가 있을 것으로 판단된다.
- 결론적으로, 페레이트를 이용하여 수중의 테트라사이클린을 분해할 경우, 염기성 환경일 때 분해 효율이 가장 높은 것으로 조사되었다. 또한 수중 테트라사이클린의 농도가 100 μM 중 90% 이상을 분해하기 위해 필요한 페레이트 양은 그 1/10배인 10 μM 이면 충분하며, pH에 따라 8 μM 까지도 충분히 테트라사이클린을 분해할 수 있을 것으로 판단된다.

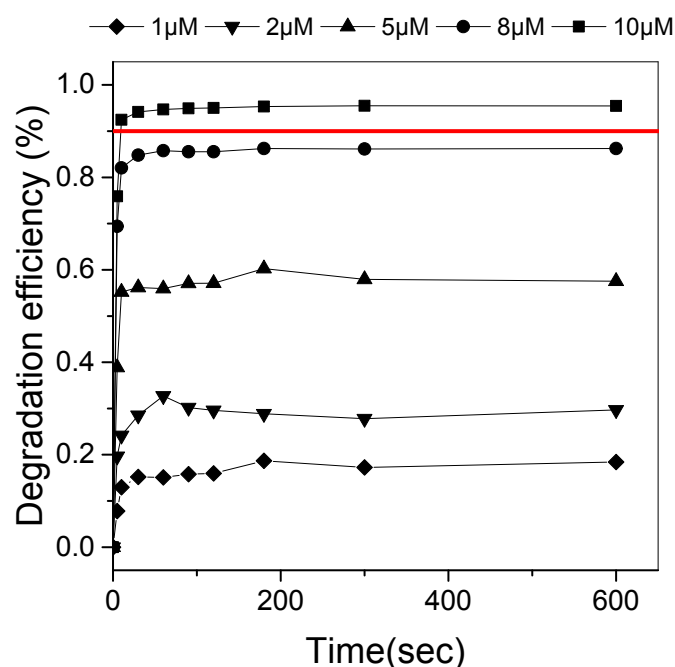


그림 48. 산성(pH 4) 조건 하에서의 페레이트 주입량에 따른 수중 테트라사이클린 분해율(Temp. : 20℃)

표 31. 산성(pH 4) 조건 하에서의 페레이트 주입량에 따른 시간 별 수중 테트라사이클린 분해율(Temp.: 20℃)

주입량	측정 시간 (초)									
	0	5	10	30	60	90	120	180	300	600
1 μ M	0%	8%	13%	15%	15%	16%	16%	19%	17%	18%
2 μ M	0%	20%	24%	29%	33%	30%	30%	29%	28%	30%
5 μ M	0%	39%	55%	56%	56%	57%	57%	60%	58%	58%
8 μ M	0%	69%	82%	85%	86%	86%	86%	86%	86%	86%
10 μ M	0%	76%	92%	94%	95%	95%	95%	95%	95%	95%

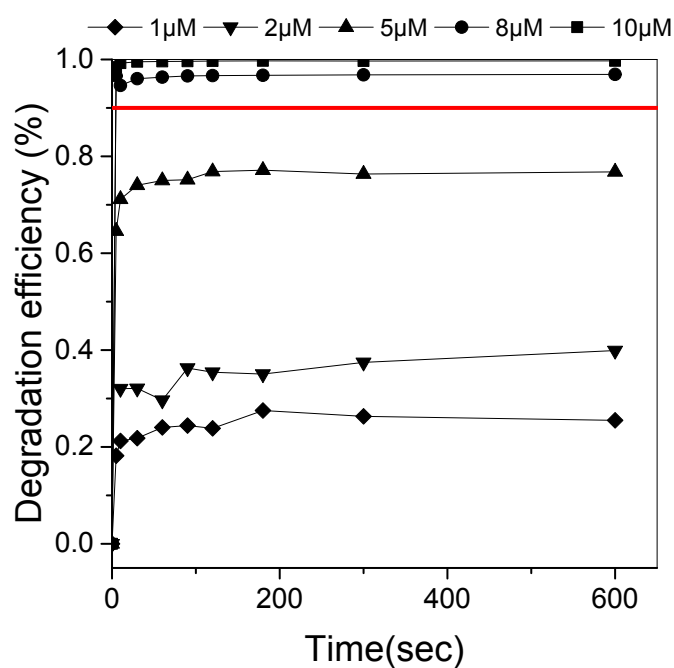


그림 49. 중성(pH 7) 조건일 경우 테트라사이클린 분해율 비교(Temp. : 20℃)

표 32. 중성(pH 7) 조건 하에서의 페레이트 주입량에 따른 시간 별 수중 테트라사이클린 분해율(Temp.: 20℃)

주입량	측정 시간(초)									
	0	5	10	30	60	90	120	180	300	600
1 μ M	0%	18%	21%	22%	24%	24%	24%	28%	26%	25%
2 μ M	0%	—	32%	30%	30%	36%	35%	35%	37%	40%
5 μ M	0%	65%	71%	74%	75%	75%	77%	77%	76%	77%
8 μ M	0%	97%	95%	96%	96%	97%	97%	97%	97%	97%
10 μ M	0%	98%	99%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

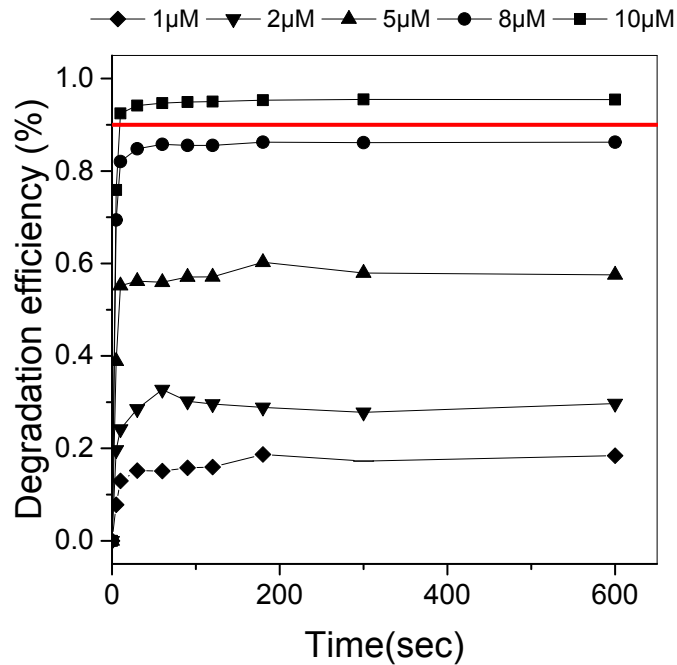


그림 50. 염기성(pH 10) 조건일 경우 테트라사이클린 분해율 비교(Temp. : 20℃)

표 33. 염기성(pH 10) 조건에서 페레이트 주입량에 따른 시간별 수중 테트라사이클린 분해율(Temp.: 20℃)

주입량	측정 시간(초)									
	0	5	10	30	60	90	120	180	300	600
1 μM	0%	6%	12%	13%	13%	10%	17%	20%	–	24%
2 μM	0%	45%	47%	49%	44%	47%	48%	45%	46%	50%
5 μM	0%	75%	87%	88%	89%	89%	88%	89%	88%	88%
8 μM	0%	92%	98%	98%	98%	99%	99%	99%	99%	99%
10 μM	0%	97%	99%	99%	99%	99%	100%	100%	100%	100%

- 수온에 따른 분해율 : 수용액의 수온 변화와 페레이트에 의한 테트라사이클린 분해율 간의 관계를 알아보기 위하여 pH는 7로, 페레이트 주입량은 2 μM로 고정한 상태에서 수온을 10℃, 20℃, 30℃로 변화하여 실험을 진행하였다. 실험 결과 10℃에서는 36%, 20℃에서는 40%, 30℃에서는 30%로 20℃일 때의 분해율이 높고 30℃에서 가장 낮은 것으로 조사되었다. 기존의 논문에서도 수온에 따라 페레이트의 안정성이 달라진다는 연구결과가 있으며, 수온이 증가할수록 주위의 열을 흡수하여 더 강력한 산화력을 가진다. 그러나 강력한 산화력으로 페레이트가 불안정하여 자가분해가 빠르게 일어나 높은 수온은 오히려 분해 효율이 감소하는 결과를 초래하며, 반대로 수온이 감소할수록 페레이트는 안정하나 반응성이 낮아져 반응이 억제되는 경우를 보이기도 한다 (Wagner et al., 1952; Macova et al., 2009). 그러므로 테트라사이클린 분해를 가장 효율적으로 수행할 수 있는 수온은 상온범위 (20 ~ 30℃)로 판단된다.

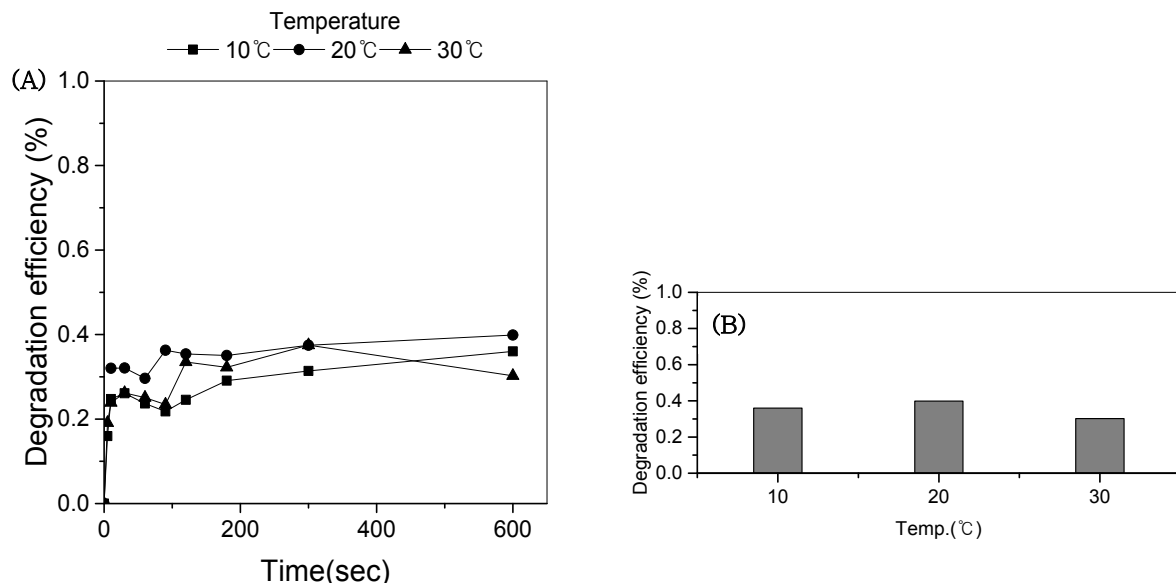


그림 51. 다양한 수온 조건에서 페레이트에 의한 수중 테트라사이클린 분해율의 시간적 변화(A) 및 최종 제거율(B) 비교그래프 (pH: 7.0 ± 0.2 , 페레이트 주입량 : $2 \mu\text{M}$)

표 34. 다양한 수온 조건에서 페레이트에 의한 수중 테트라사이클린 분해율(pH: 7.0 ± 0.2 , 페레이트 주입량 : $2 \mu\text{M}$)

수온	측정 시간(초)									
	0	5	10	30	60	90	120	180	300	600
10℃	0%	16%	25%	26%	24%	22%	25%	29%	31%	36%
20℃	0%	—	32%	32%		36%	35%	35%	37%	40%
30℃	0%	19%	24%	26%	23%	23%	34%	32%	38%	30%

○ 페레이트에 의한 테트라사이클린의 분해산물

- **시료 준비** : $100 \mu\text{M}$ 의 테트라사이클린에 $1 \sim 10 \mu\text{M}$ 의 페레이트를 투여한 후 모든 반응이 완료된 시료를 대상으로 하였다.
- **시약 준비** : 본 실험의 모든 과정에는 1급 이상의 순도를 가진 시약만을 이용하였다. 테트라사이클린 (99%)은 Alfa Aesar (USA) 사에서 구입하였고, stock solution을 제조하여 갈색병에 저온 차광상태로 보관하였다. 페레이트의 제조에 필요한 시약 중 Fe_2O_3 (98%)와 Na_2O_2 (95%)는 Alfa Aesar (USA) 사에서, NaOH (97%)와 NaOCl (유효염소 >8%)는 Junsei (Japan) 사에서 구입하였다. HPLC의 이동상으로는 NEW HUMAN UP 900 (Korea, Human Co.) 초순수 제조기에서 생산되는 초순수와 Burdick & Jackson (USA) 사의 HPLC급 acetonitrile (ACN), Junsei (Japan) 사의 H_3PO_4 (>85%)를 사용하였다. 테트라사이클린 수용액의 제조 시 pH 조절을 위해 사용된 phosphate buffer로는 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99%, Kanto Chemical Co., Japan), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (>99%, Junsei, Japan), $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (>99%, Junsei, Japan), CH_3COOH (99.5%, Shinyo Chemicals Co., Japan)을 사용하였다. 실험에 사용되는 테트라사이클린 반응 시약은 stock solution에 phosphate buffer를 약 15 mM을 첨가하여 총 $100 \mu\text{M}$ 으로 하였다.
- **실험 및 분석 방법**
 - ① 실험에 사용된 반응기는 약 740mL의 이중자켓 구조로 되어 있으며, 일정한 수온을 유지하기 위해서 냉각 장치로부터 외부관을 통해 냉각수를 주입하였다. 반응기 하단에는 magnetic stirrer를 설치하여 투입된 liquid 페레이트가 즉시 용액과 혼합되도록 하였으며, 상단에는 pH meter와 수온계를 설치하여 주기적으로 pH와 수온을 점검할 수 있도록 하였다. 반응기 상단에는 teflon으로 밀봉함으로써 외부와의 접촉을 차단하였다.

- ② 페레이트를 주입하고 10분 후에 페레이트와 테트라사이클린 사이의 반응시약 5 mL를 채취하였으며, 채취한 반응시약에 바로 5 mM Na₂S₂O₃ 용액 1 mL를 주입함으로써 반응시약 내에서의 페레이트로 인한 추가적인 반응을 억제하였다. 그리고 0.2 µm nylon syringe filter로 필터링하여 분석 시료로 사용하였다.
- ③ 분석시료는 Shimadzu (Japan) HPLC-DAD를 이용하여 분석하였다. HPLC에 장착된 칼럼은 Waters사 (USA) C18 SunFire Column (4.6 × 150 mm, 5.0 µm)이며, 온도는 40℃를 유지하였다. 이동상으로는 acetonitrile (solvent A)과 0.05% H₃PO₄가 포함된 초순수 (solvent B)를 사용하였으며, 이동상 유속은 0.1 mL/min으로 설정하였다. 분석시료 중 20 µL를 HPLC에 주입하여 분석하였으며, 테트라사이클린을 검출하기 위한 DAD의 흡광도는 350 nm로 설정하였다.

표 35. 중간생성물 연구를 위한 시료별 실험 조건

시료 번호	1	2	3	4	5
페레이트 투여량	1 µM	2 µM	5 µM	8 µM	10 µM
수중 테트라사이클린 농도	100 µM				
수온	20 ±2℃				
pH	7.0 ±0.2				

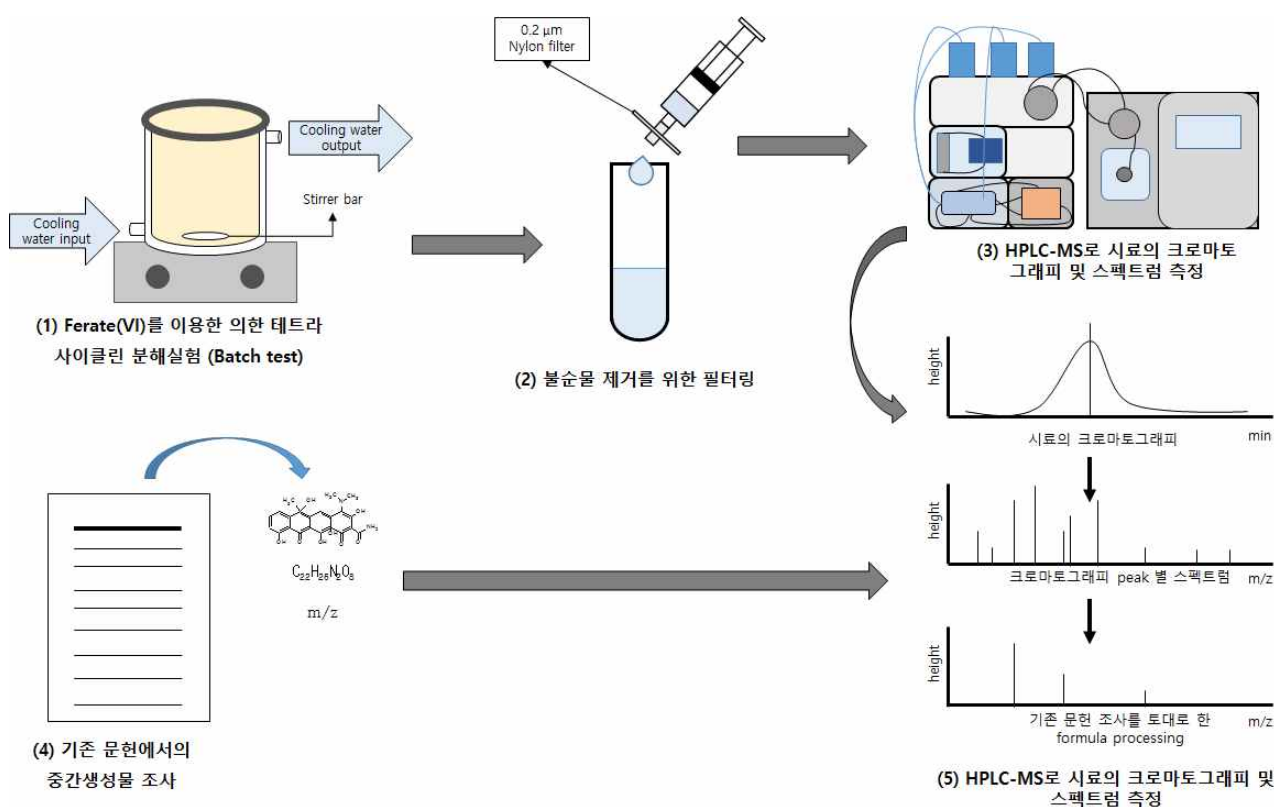


그림 52. 중간생성물 분석 과정 모식도

- 중간생성물 분석 기기** : 중간생성물 분석에 사용된 LS/MS/MS 기기는 UPLC/maXis HD(Bruker, USA) Q-TOF이며, 칼럼은 Waters사 (USA) ACQUITY BEH C18 Column (2.1 × 100mm, 1.7µm)을 사용하여 중간생성물을 정성분석 하였다. 이동상은 0.1% formic acid가 포함된 초순수 (solvent A)와 0.1% formic acid가 포함된 acetonitrile (solvent B)를 아래와 같은 운전조건으로 하여 50 ~ 1600 m/z의 범위에서 중간생성물 분석을 수행하였다. 시료 분석 전 기존 문헌에서 테트라사이클린 분해 시 생성되는 중간생성물 종류와 분자량, 분자식을 조사하여 HPLC-MS에서 측정되는 크로마토그래피에서 이미 조사한 중간생성물의 분자량에 해당하는 스펙트럼을 시간별로 각각 검색하였다. 기

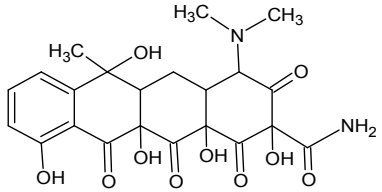
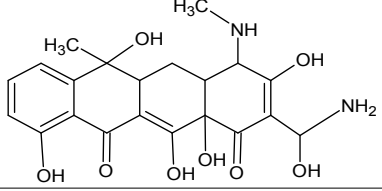
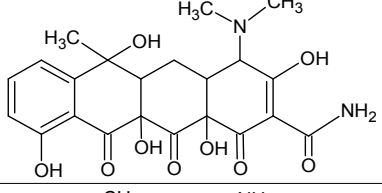
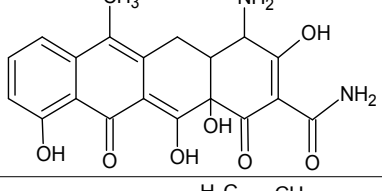
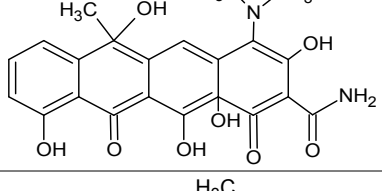
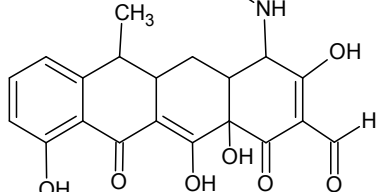
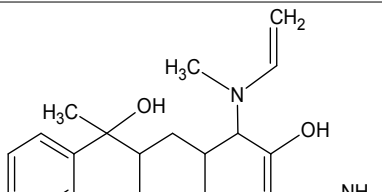
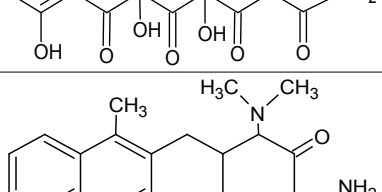
기에 내장되어 있는 프로그램이 시간별로 검색된 스펙트럼에 해당하는 분자식을 추정하여 제시 (formular processing). 기기가 제시하는 분자식은 하나 또는 여러 개가 될 수 있다. 기기가 검색한 분자식과 기존 문헌에서 확보한 분자식을 비교하면서 기존 문헌을 통해 확보한 중간생성물이 분석되었을 것으로 추정되는 시간(Ret. Time)을 선정하였다.

표 36. LC/MS/MS의 운전 조건

이동상 유량 (mL/min)	0.2
이동상으로 사용된 시약	A: 0.1%의 포름산이 포함된 초순수 B: 0.1%의 포름산이 포함된 아세트나이트릴
이동상 비율 (A/B)	0 min: 90/10 10-17 min: 10/90 18/20 min: 90/10
주입용량 (μL)	5
질량분석기 이온화 모드	ESI, positive

- **중간생성물 분석 결과** : 검색된 중간생성물들은 총 8개종이며, 이 중 모든 시료에서 분석되는 물질은 $m/z=445$ (테트라사이클린), $m/z=398$, $m/z=461$, $m/z=477$ 의 총 4종이다. $m/z=475$ 는 페레이트 투여량이 $1\mu\text{M}$ 일 때에만 검출되었으나, 페레이트 투여량이 증가함에 따라 더 이상 검출되지 않았다. 해당 물질은 반응 초기에 생성되었다가 이후 페레이트에 의해 분해되어 사라지는 것으로 추정되었다. $m/z=433$ 은 페레이트 투여량이 $5\mu\text{M}$ 일 때 까지 검출되었으며, 이후 페레이트 투여량이 증가하면서 더 이상 검출되지 않았다. 해당 물질 또한 테트라사이클린이 분해될 때 생성되었다가 이후 페레이트에 의해 분해되어 사라지는 것으로 추정되었다. $m/z=459$ 는 페레이트 투여량이 $2\mu\text{M}$ 이상일 때 검출되었음. 해당 물질은 테트라사이클린이 분해될 때 생성된 것이 아니라 중간생성물 중에서 변화하여 생성되었을 것으로 추정되었다.
- **검출된 중간생성물을 기반으로 한 분해경로 추정** : 기존의 AOPs 기술을 이용한 테트라사이클린의 분해경로와 LC/MS/MS에 의해 검출된 중간생성물을 토대로 하여 반응경로를 추정하였다 (Zhu et al., 2013; Cao et al., 2016; Yang et al., 2018). 테트라사이클린 (TC, $m/z=445$)의 2번 고리와 3번 고리 사이에 OH가 결합되어 C=C 결합이 C-C 결합으로 바뀌며 OP-1 (Oxidized product-1, $m/z=461$)이 생성된다. 여기에 4번 고리와 CONH_2 사이에 OH가 결합되며 C=C 결합이 C-C결합으로 전환되어 OP-2 ($m/z=477$)가 생성되거나, amino group과 연결되어 있는 CH_3 이 CH=O 로 산화되어 OP-3 ($m/z=475$)이 생성된다. OP-2는 이후 dehydration 반응으로 OP-4 ($m/z=459$)가 생성되었다. TC ($m/z=445$)의 또 다른 분해경로로는 OH의 부착 없이 amino group의 CH_3 이 떨어져 나가면서 OP-5 ($m/z=433$)이 생성된다. 그리고 OP-5에서 2번 고리에 있던 OH가 제거되면서 OP-6 ($m/z=413$)이 생성되었으며, 이후 4번째 고리의 C-N 결합이 끊어지게 되면서 OP-7 ($m/z=398$)이 생성되었다.

표 37. LC/MS/MS로 검출된 테트라사이클린의 분해산물

분해산물의 구조	분자식	분자량 (m/z)	페레이트 투여량(μM)				
			1	2	5	8	10
	$C_{22}H_{25}N_2O$ 10	477	○	○	○	○	○
	$C_{21}H_{25}N_2O$ 8	433	○	○	○	X	X
	$C_{22}H_{25}N_2O$ 9	461	○	○	○	○	○
	$C_{21}H_{21}N_2O$ 7	413	○	X	○	X	○
	$C_{22}H_{25}N_2O$ 8	445 (테트라사이클린)	○	○	○	○	○
	$C_{21}H_{20}NO_7$	398	○	○	○	○	○
	$C_{22}H_{23}N_2O$ 3	475	○	X	X	X	X
	$C_{22}H_{23}N_2O$ 9	459	X	○	○	○	○

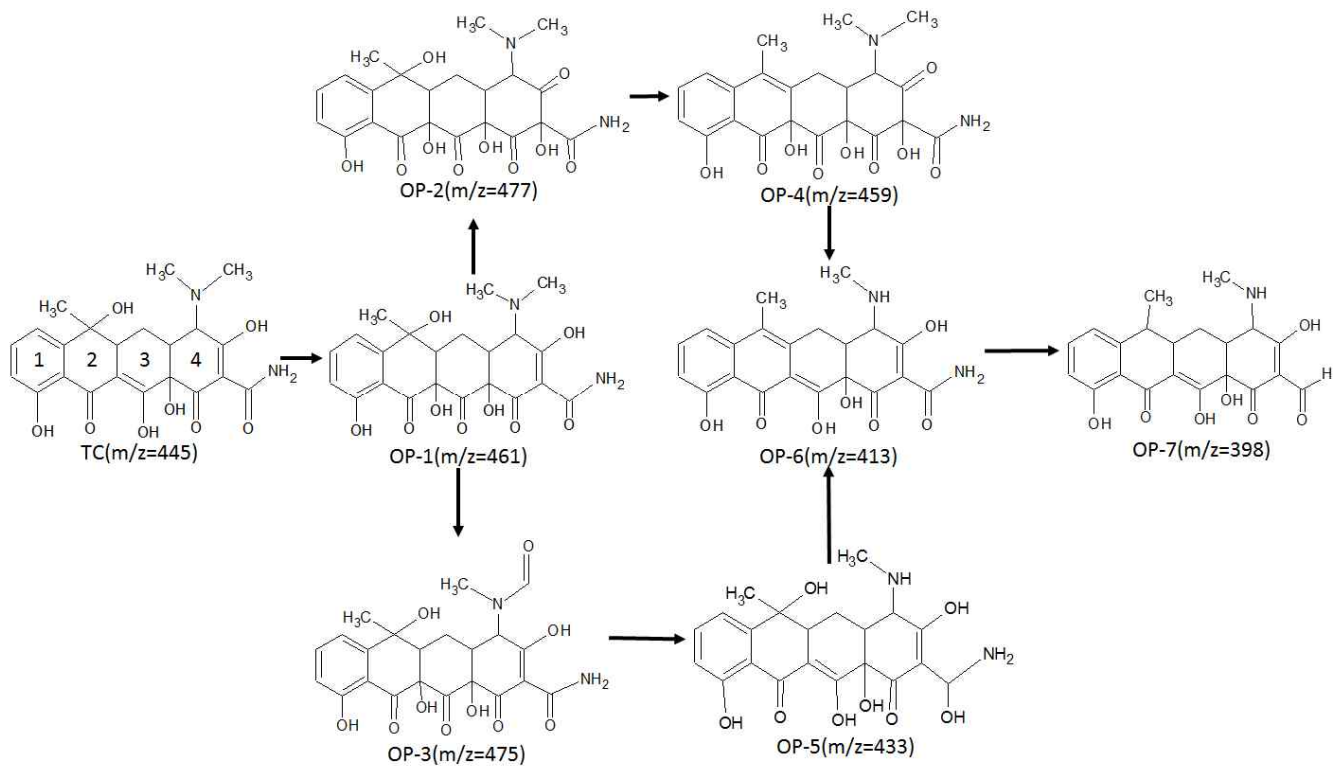


그림 53. 검출된 중간생성물을 토대로 유추한 페레이트에 의한 테트라사이클린 분해 경로

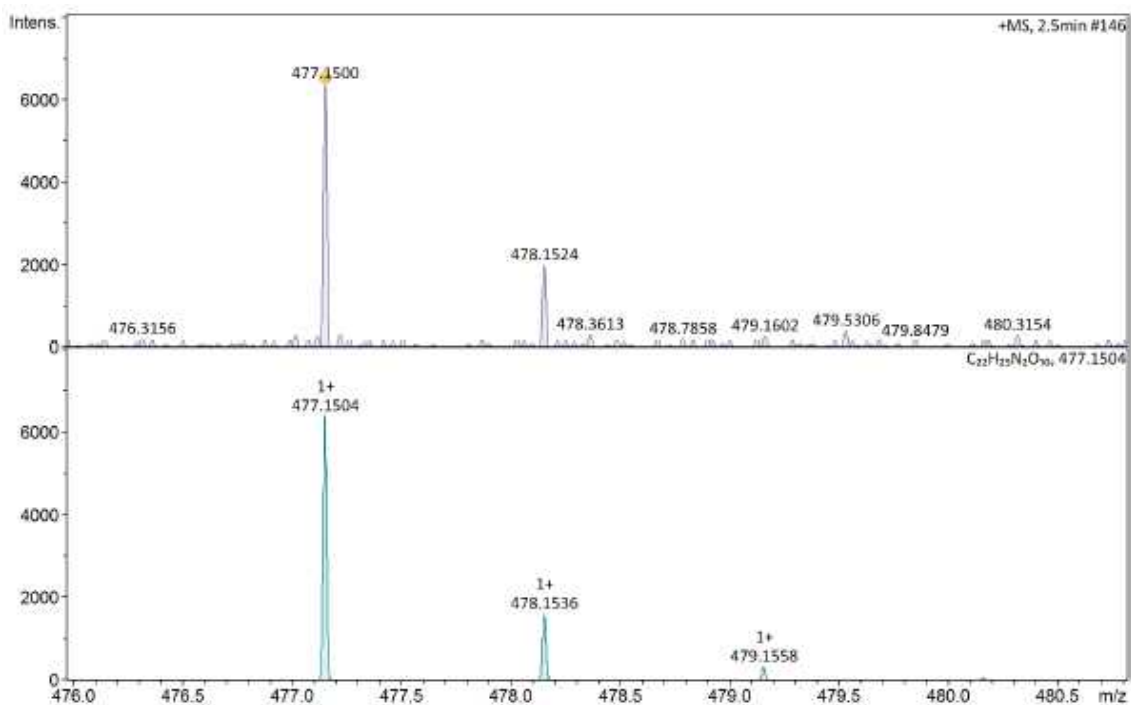


그림 54. 2.5분에 측정된 스펙트럼(위)과 분자량(477)을 토대로 재검색된 스펙트럼(아래)
(페레이트 투여량 : 1 μ M)

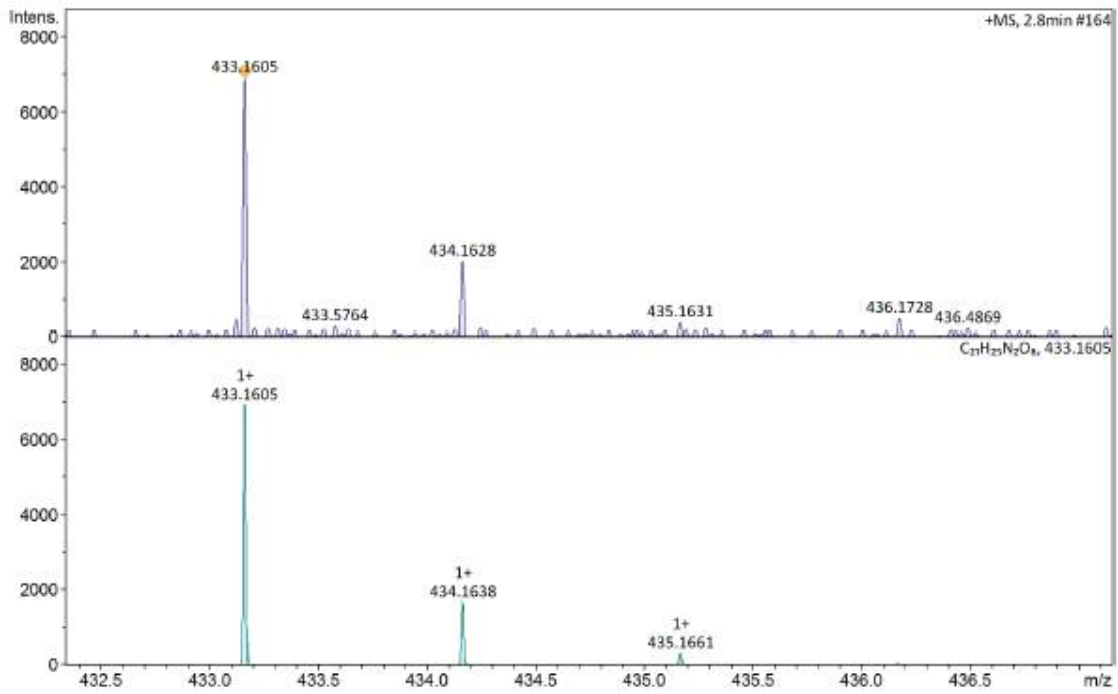


그림 55. 2.8분에 측정된 스펙트럼(위)과 분자량(433)을 토대로 재검색된 스펙트럼(아래)
(페레이트 투여량 : 1 μ M)

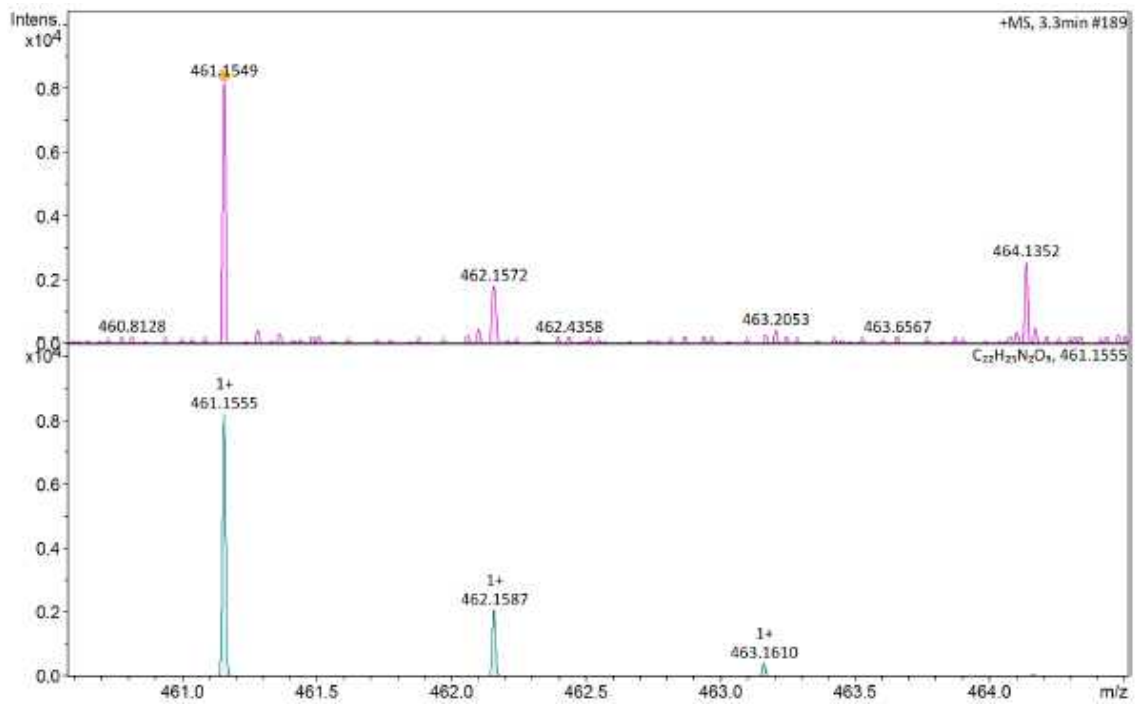


그림 56. 3.3분에 측정된 스펙트럼(위)과 분자량(461)을 토대로 재검색된 스펙트럼(아래)
(페레이트 투여량 : 1 μ M)

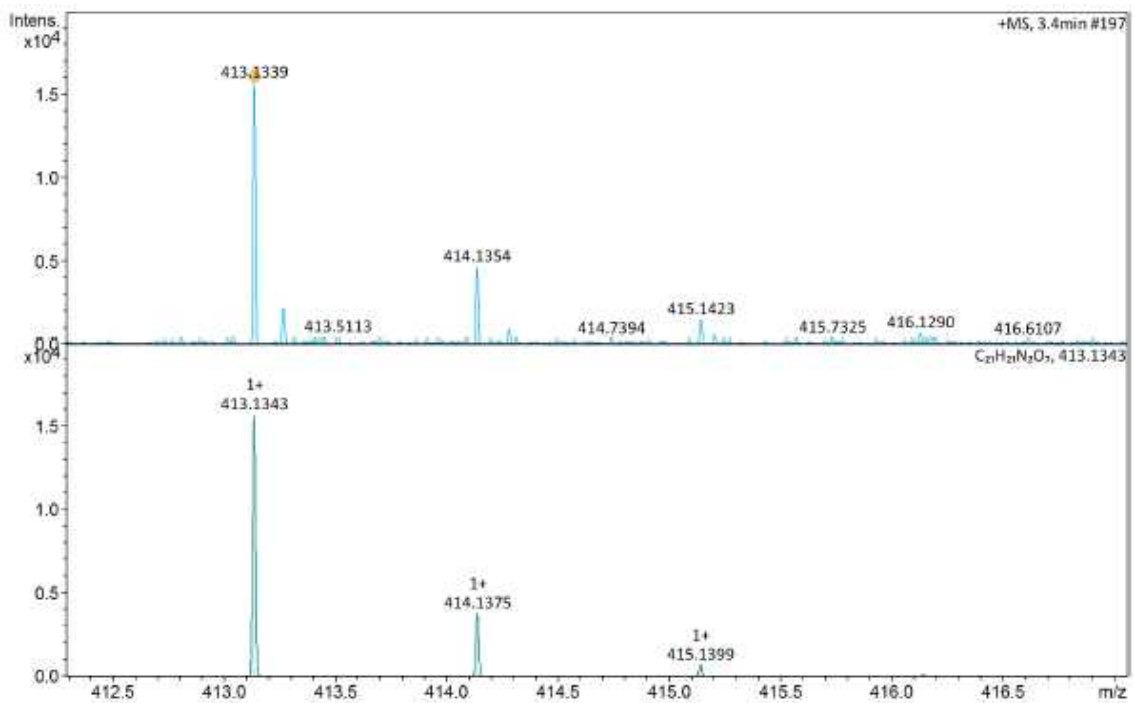


그림 57. 3.4분에 측정된 스펙트럼(위)과 분자량(413)을 토대로 재검색된 스펙트럼(아래) (페레이트 투여량 : $1\mu M$)

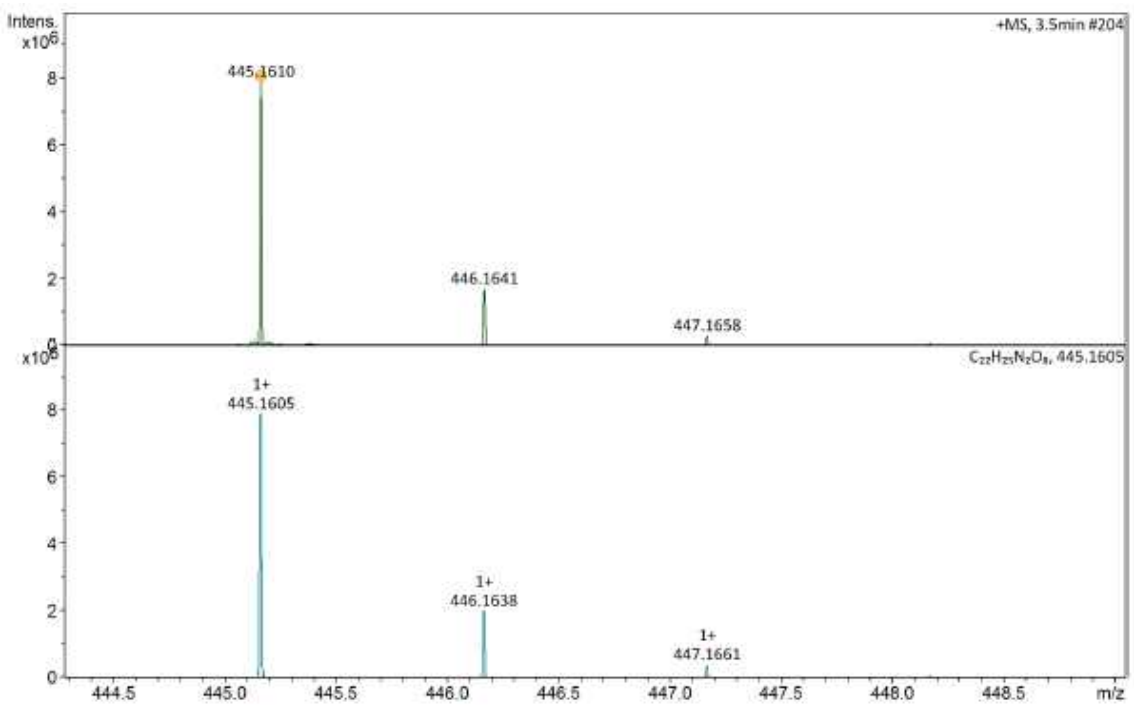


그림 58. 3.5분에 측정된 스펙트럼(위)과 분자량(445)을 토대로 재검색된 스펙트럼(아래) (페레이트 투여량 : $1\mu M$)

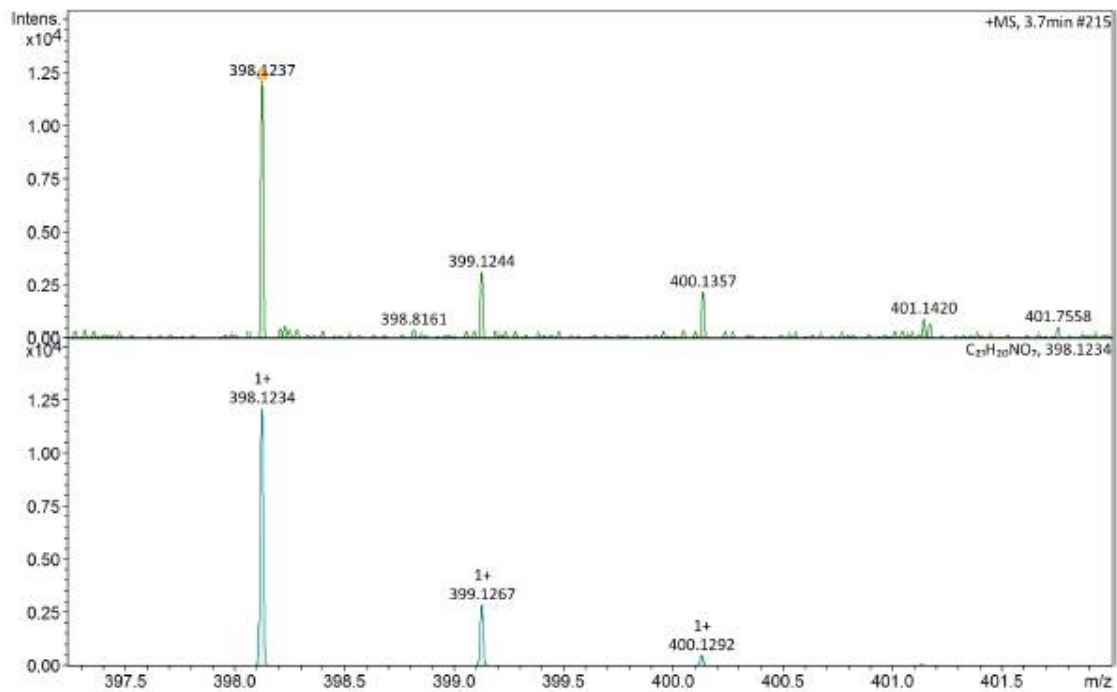


그림 59. 3.7분에 측정된 스펙트럼(위)과 분자량(398)을 토대로 재검색된 스펙트럼(아래) (페레이트 투여량 : 1 μ M)

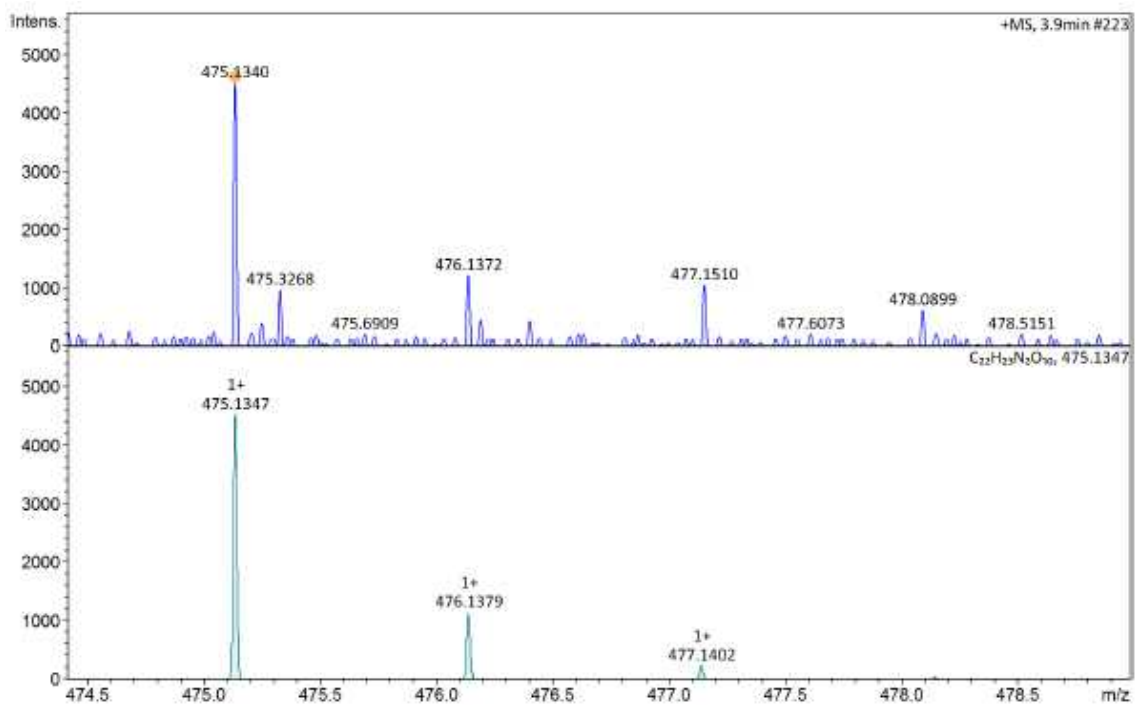


그림 60. 3.9분에 측정된 스펙트럼(위)과 분자량(475)을 토대로 재검색된 스펙트럼(아래) (페레이트 투여량 : 1 μ M)

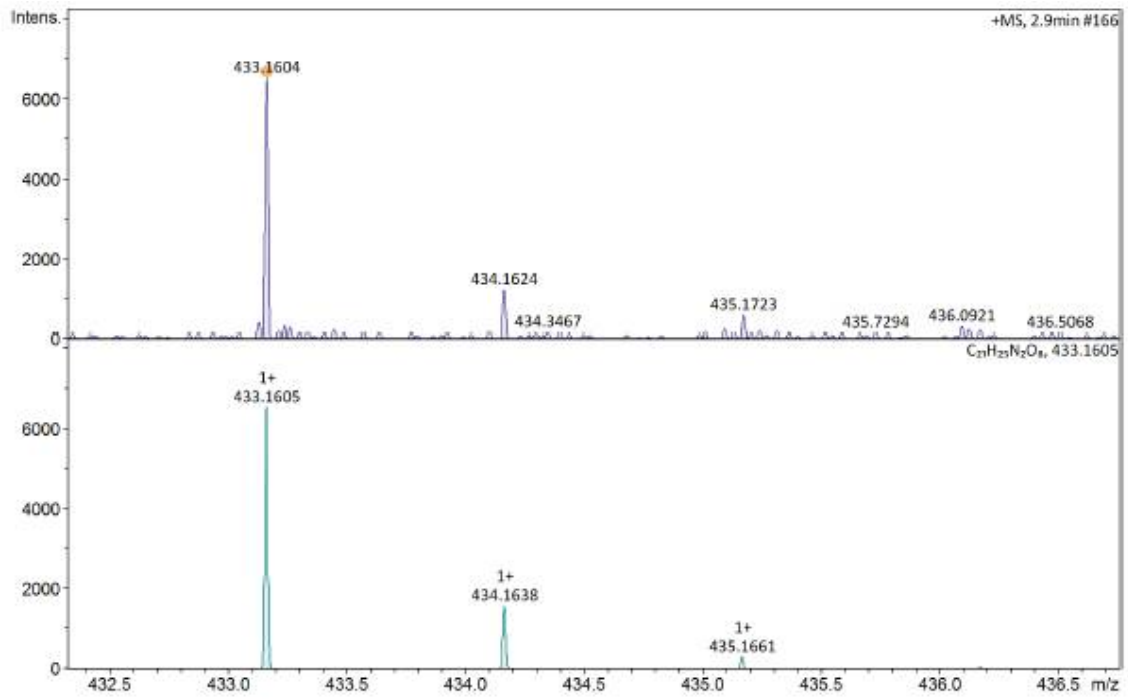


그림 61. 2.9분에 측정된 스펙트럼(위)과 분자량(433)을 토대로 재검색된 스펙트럼(아래)
(페레이트 투여량 : 2 μ M)

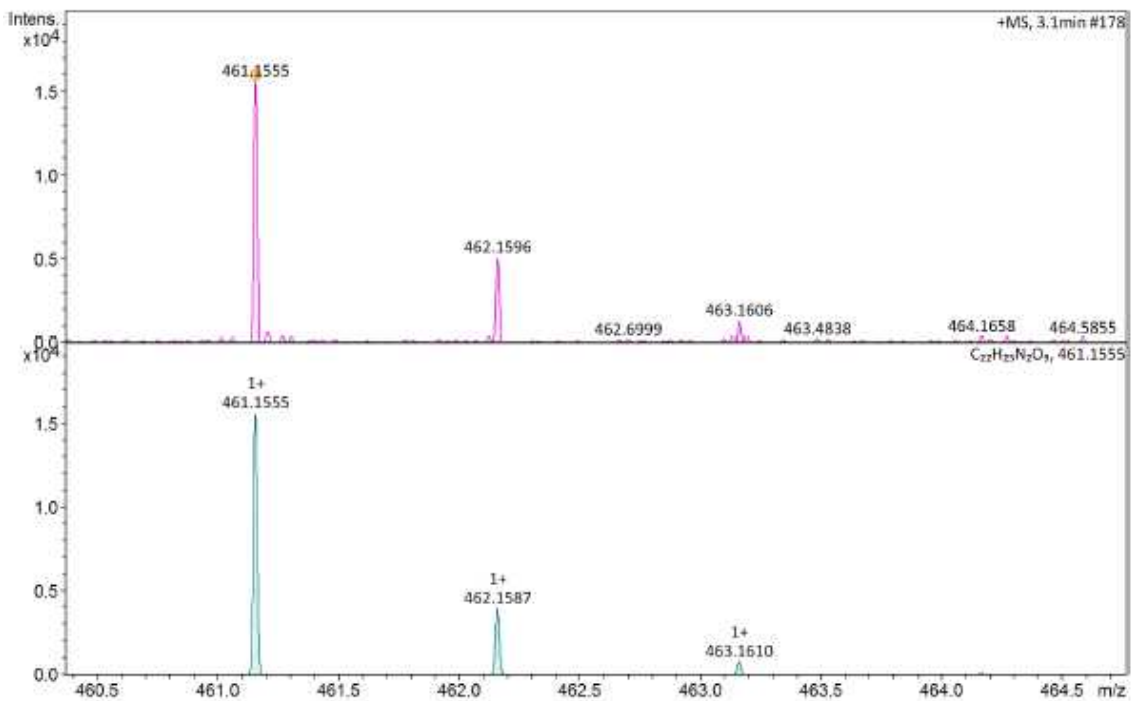


그림 62. 3.1분에 측정된 스펙트럼(위)과 분자량(461)을 토대로 재검색된 스펙트럼(아래)
(페레이트 투여량 : 2 μ M)

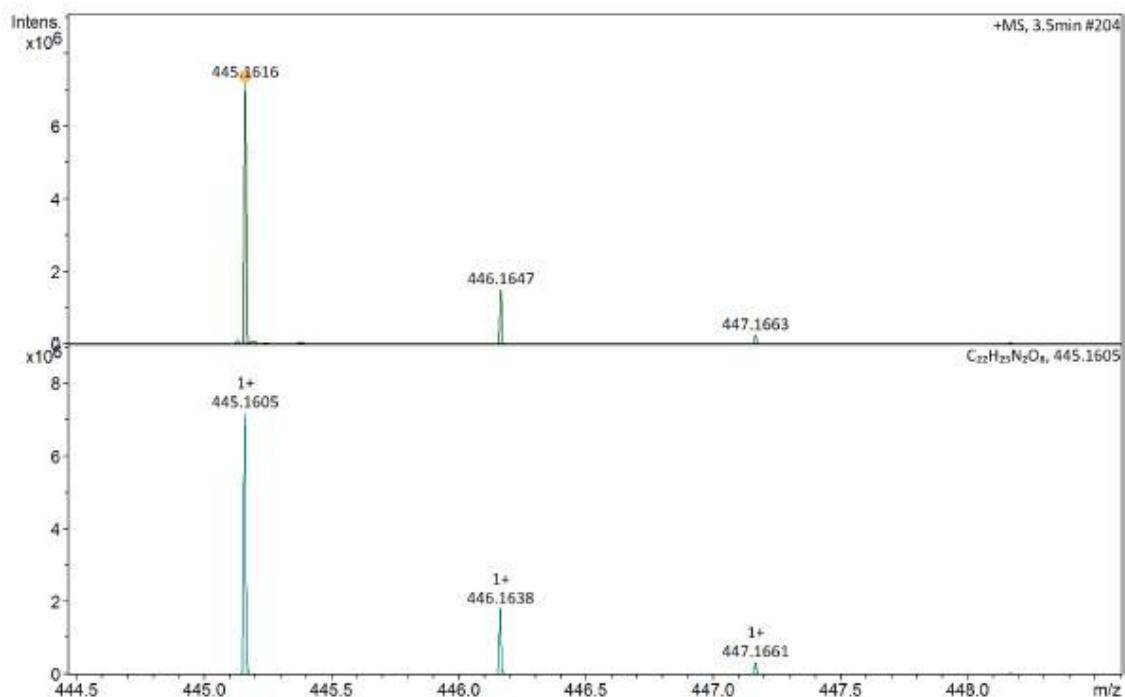


그림 63. 3.5분에 측정된 스펙트럼(위)과 분자량(445)을 토대로 재검색된 스펙트럼(아래)
(페레이트 투여량 : $2\mu M$)

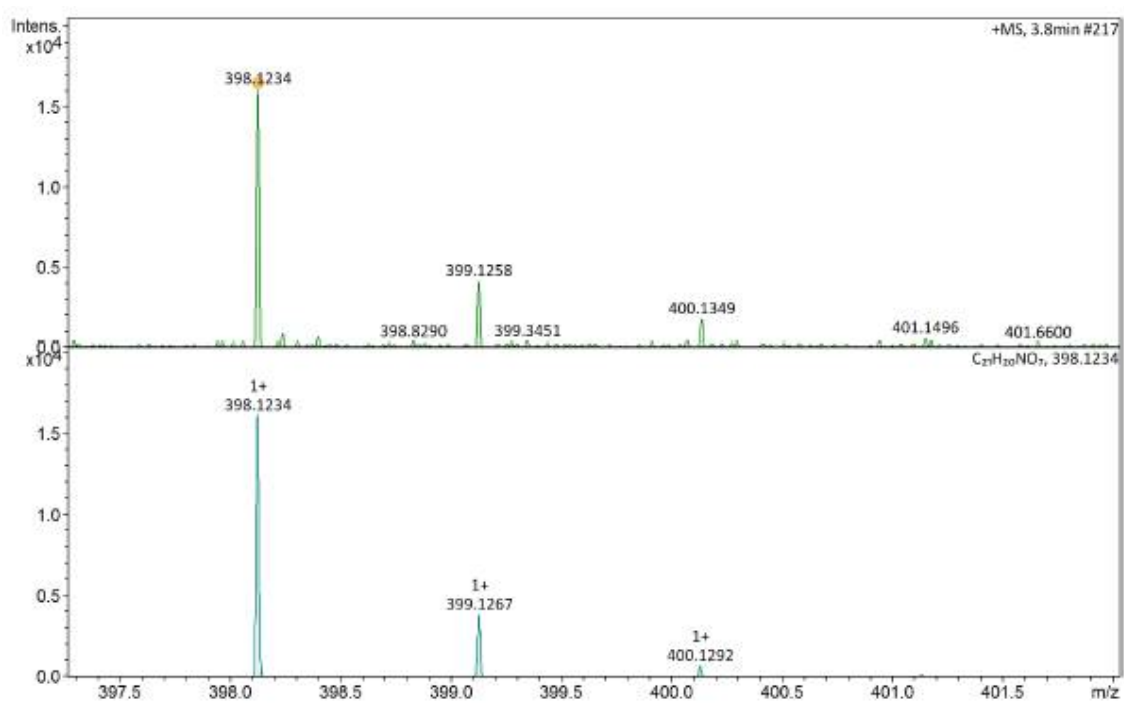


그림 64. 3.8분에 측정된 스펙트럼(위)과 분자량(398)을 토대로 재검색된 스펙트럼(아래)
(페레이트 투여량 : $2\mu M$)

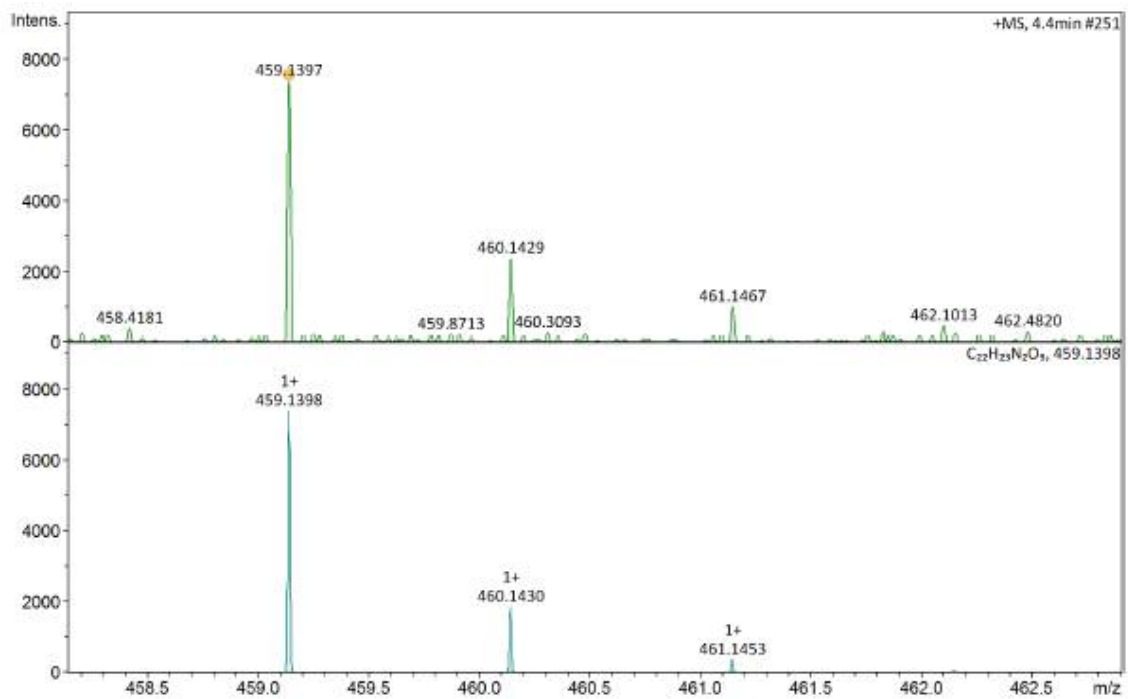
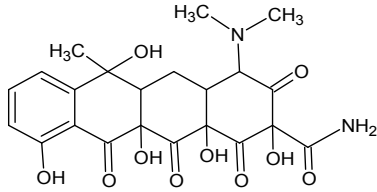
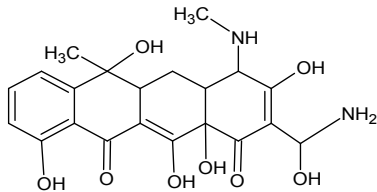
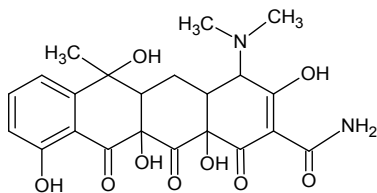
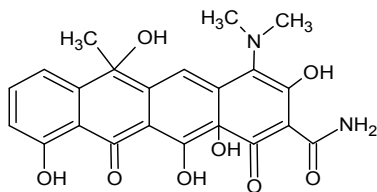
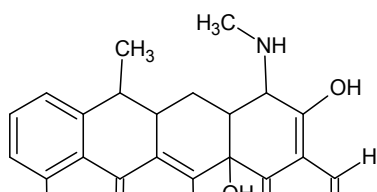
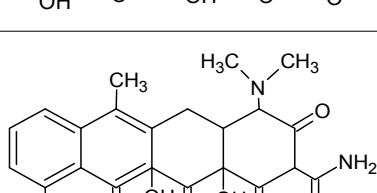


그림 65. 4.4분에 측정된 스펙트럼(위)과 분자량(459)을 토대로 재검색된 스펙트럼(아래) (페레이트 투여량 : 2 μ M).

표 38. LC/MS/MS로 검출된 테트라사이클린의 중간생성물(페레이트 투여량 : 2 μ M)

측정시간 (Ret. Time)	중간생성물의 구조	분자식	분자량 (m/z)	참고문헌
2.6		$C_{22}H_{25}N_2O_1$ 0	477	Yang et al. (2018)
2.9		$C_{21}H_{25}N_2O_8$	433	Cao et al.(2016)
3.3		$C_{22}H_{25}N_2O_9$	461	Yang et al. (2018)
3.5		$C_{22}H_{25}N_2O_8$	445	(테트라사이클린)
3.8		$C_{21}H_{20}NO_7$	398	Cao et al.(2016)
4.4		$C_{22}H_{23}N_2O_9$	459	Yang et al. (2018)

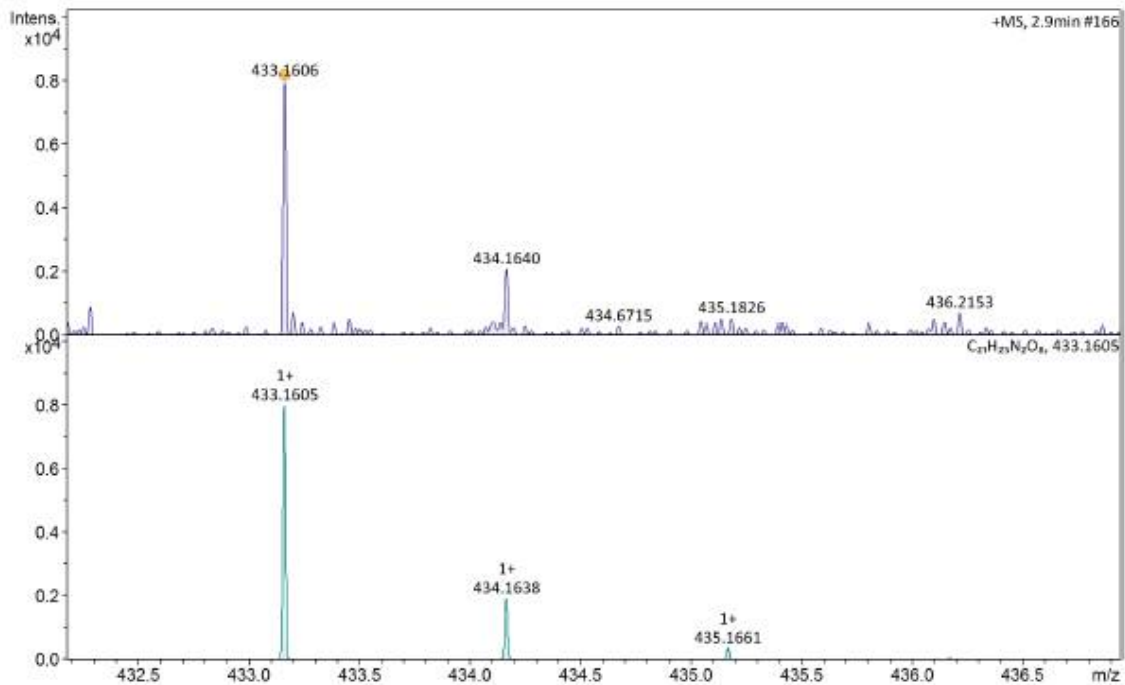


그림 66. 2.9분에 측정된 스펙트럼(위)과 분자량(433)을 토대로 재검색된 스펙트럼(아래) (페레이트 투여량 : $5\mu M$).

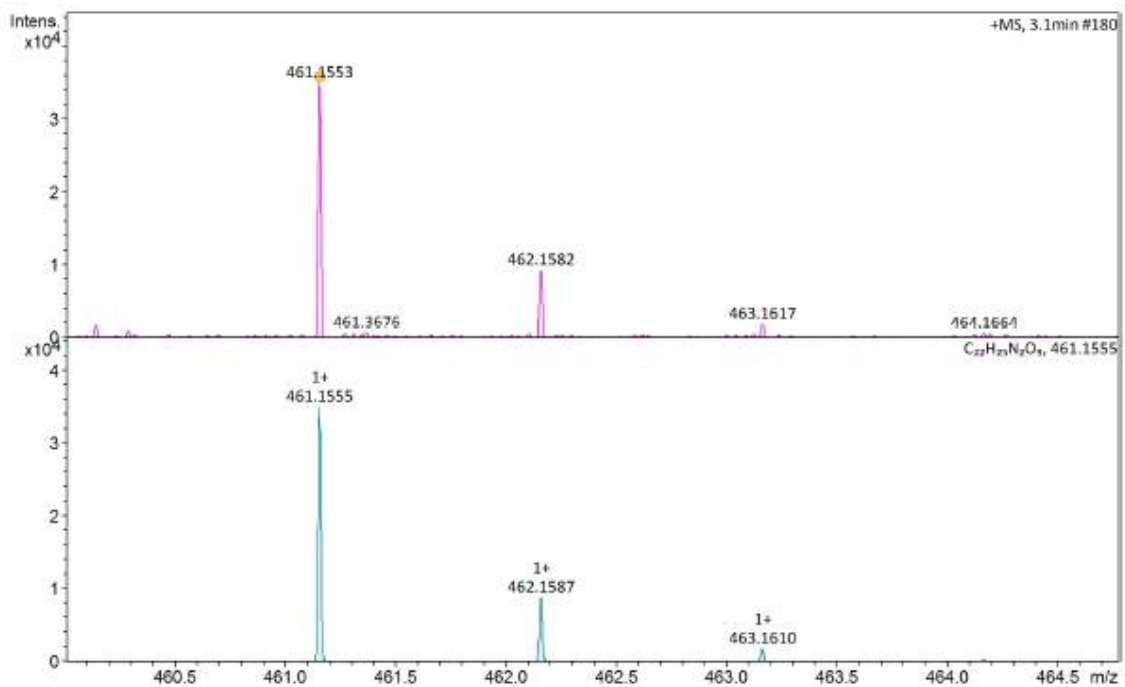


그림 67. 3.1분에 측정된 스펙트럼(위)과 분자량(461)을 토대로 재검색된 스펙트럼(아래) (페레이트 투여량 : $5\mu M$).

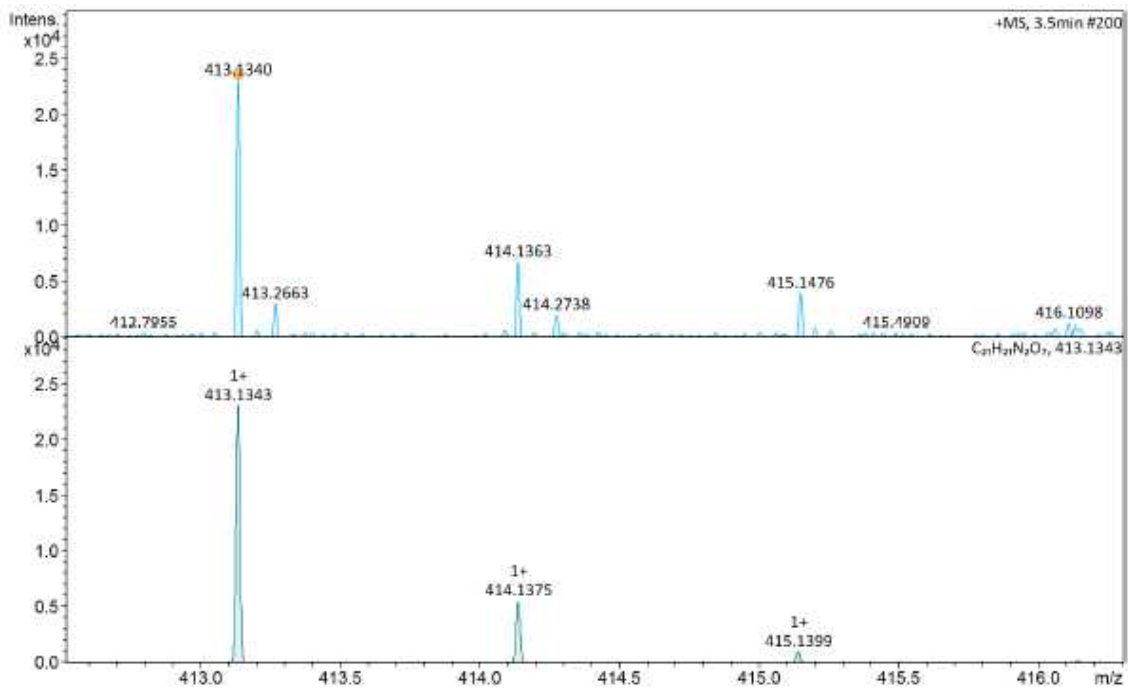


그림 68. 3.5분에 측정된 스펙트럼(위)과 분자량(413)을 토대로 재검색된 스펙트럼(아래) (페레이트 투여량 : 5 μ M).

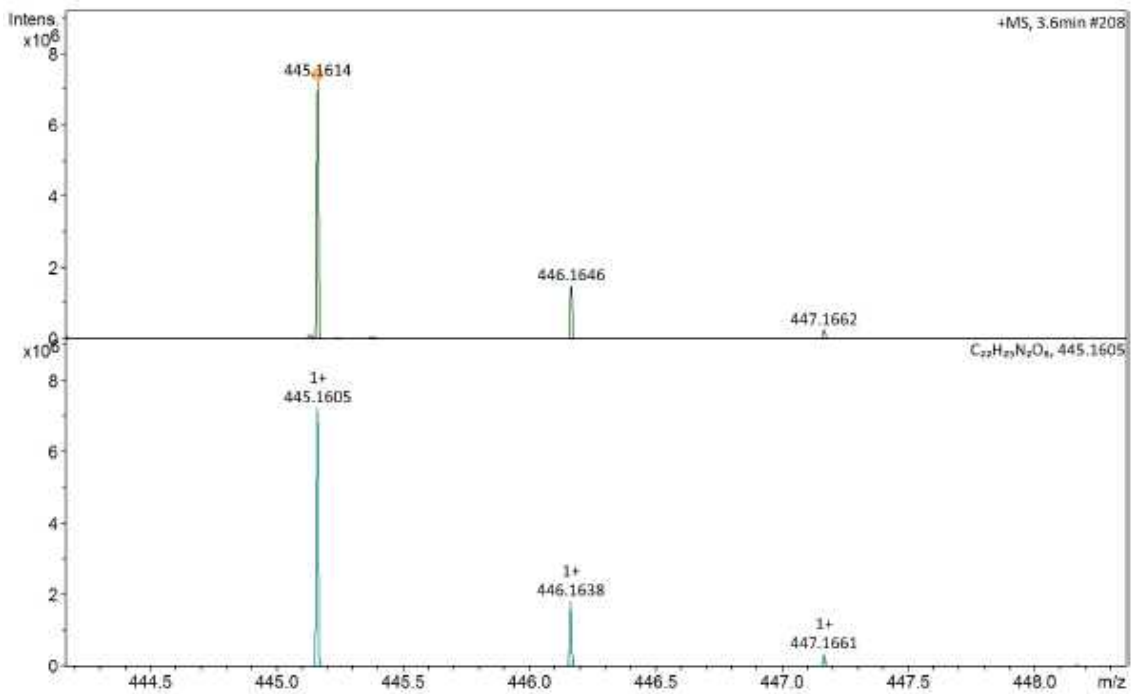


그림 69. 3.6분에 측정된 스펙트럼(위)과 분자량(446)을 토대로 재검색된 스펙트럼(아래) (페레이트 투여량 : 5 μ M).

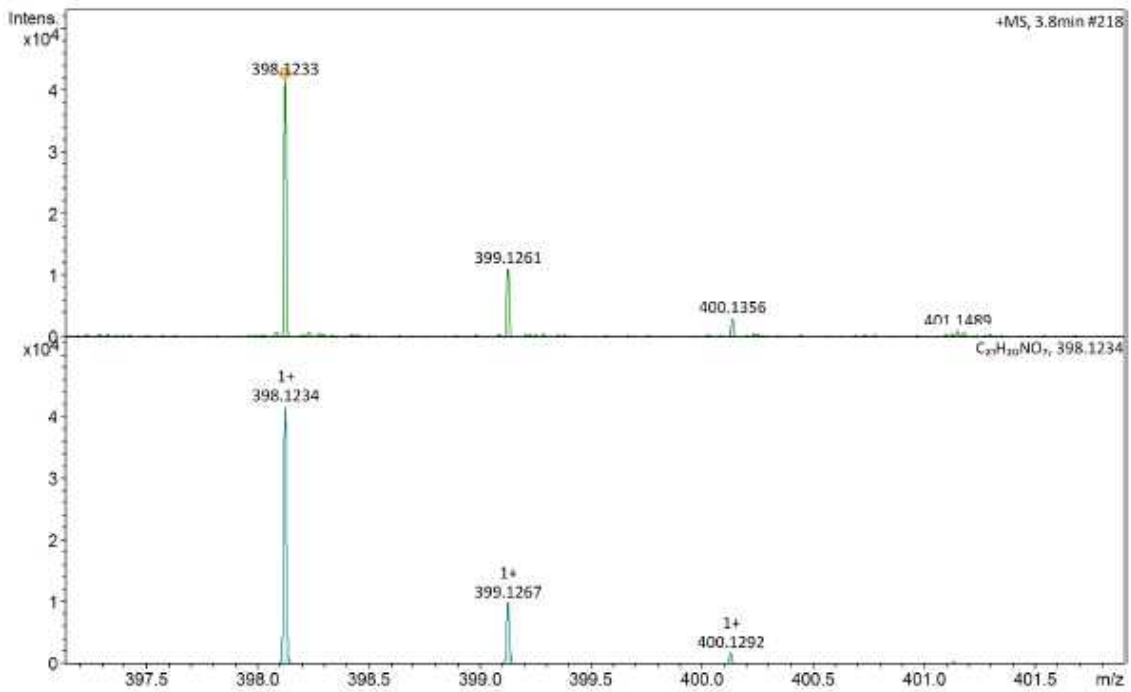


그림 70. 3.8분에 측정된 스펙트럼(위)과 분자량(398)을 토대로 재검색된 스펙트럼(아래) (페레이트 투여량 : 5 μ M).

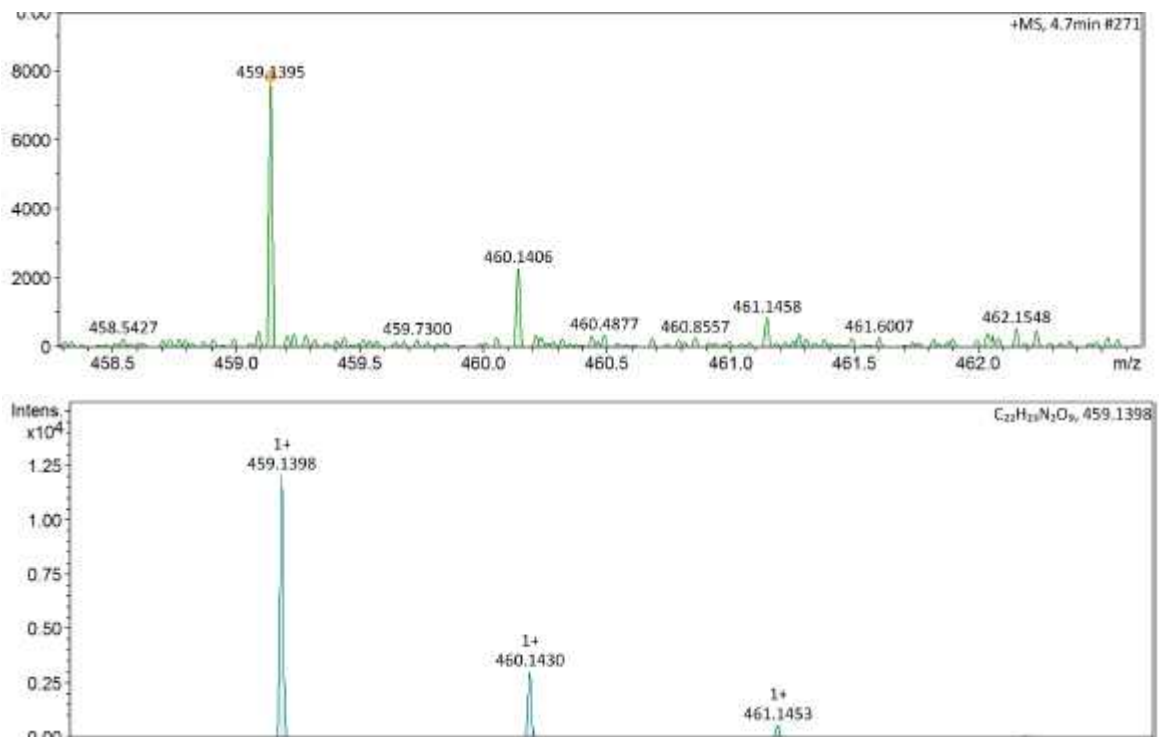


그림 71. 4.7분에 측정된 스펙트럼(위)과 분자량(459)을 토대로 재검색된 스펙트럼(아래) (페레이트 투여량 : 5 μ M).

표 39. LC/MS/MS로 검출된 테트라사이클린의 중간생성물(페레이트 투여량 : 5 μ M)

측정시간 (Ret. Time)	중간생성물의 구조	분자식	분자량 (m/z)	참고문헌
2.9		$C_{21}H_{25}N_2O_8$	433	Cao et al.(2016)
3.1		$C_{22}H_{25}N_2O_9$	461	Yang et al. (2018)
3.5		$C_{21}H_{21}N_2O_7$	413	Yang et al. (2018)
3.6		$C_{22}H_{25}N_2O_8$	445	(테트라사이클린)
3.8		$C_{21}H_{20}NO_7$	398	Cao et al.(2016)
4.7		$C_{22}H_{22}N_2O_9$	459	Yang et al. (2018)

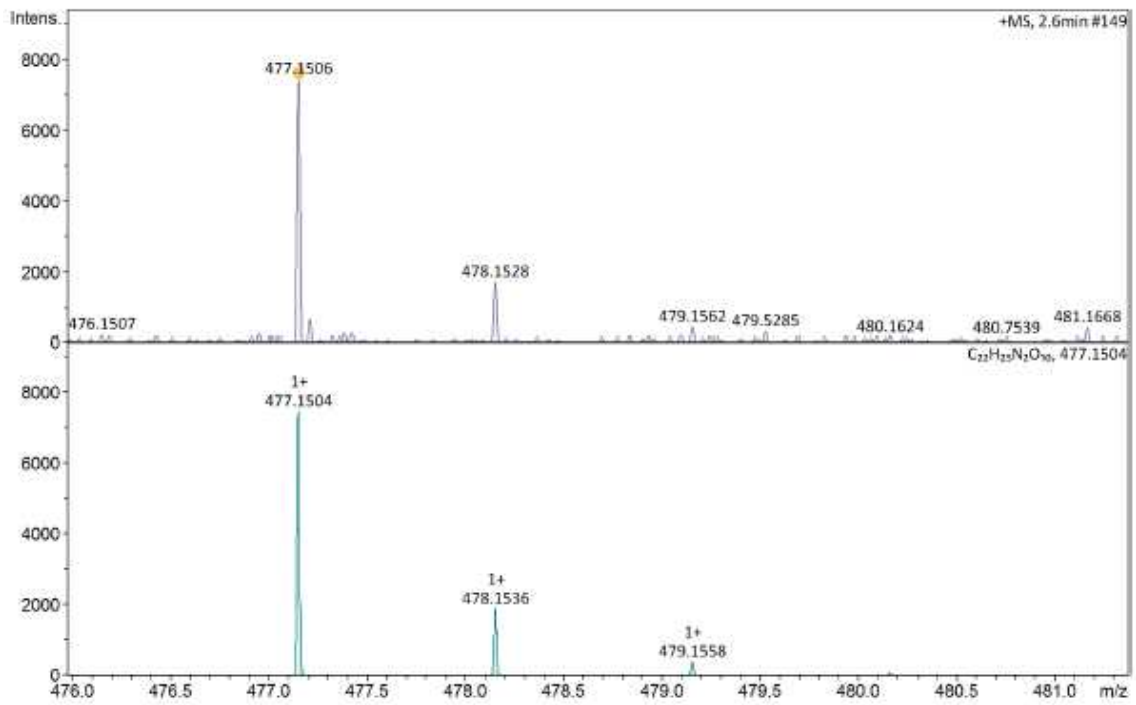


그림 72. 2.6분에 측정된 스펙트럼(위)과 분자량(477)을 토대로 재검색된 스펙트럼(아래) (페레이트 투여량 : 8 μ M).

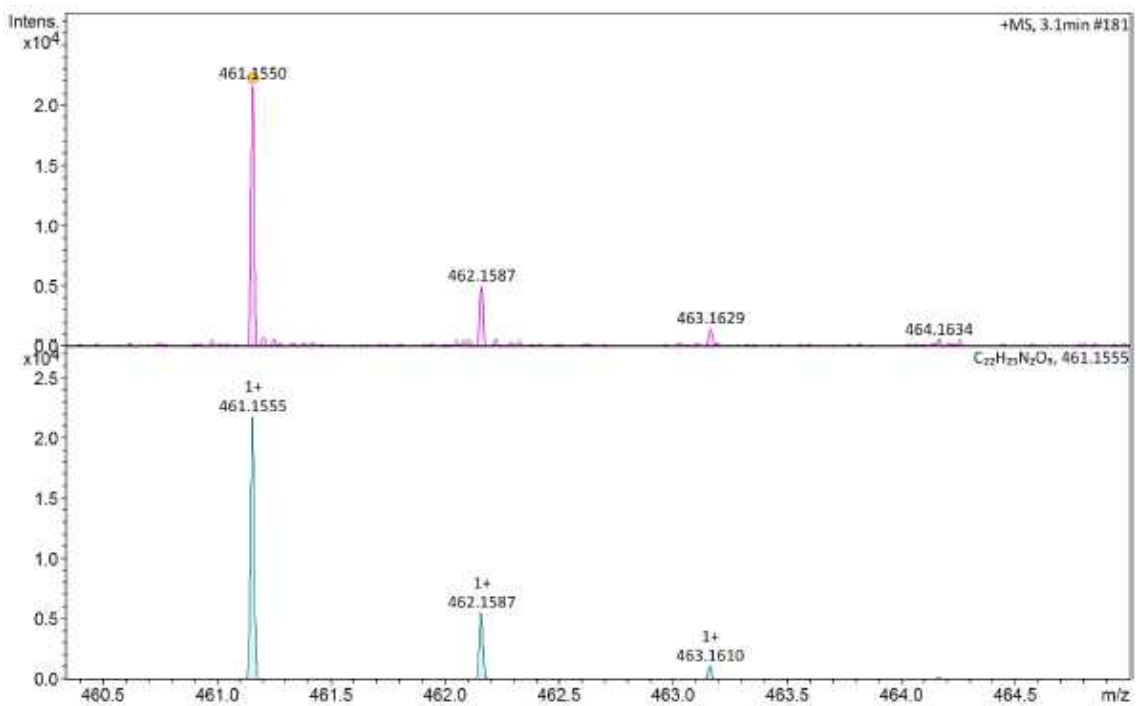


그림 73. 3.1분에 측정된 스펙트럼(위)과 분자량(461)을 토대로 재검색된 스펙트럼(아래) (페레이트 투여량 : 8 μ M).

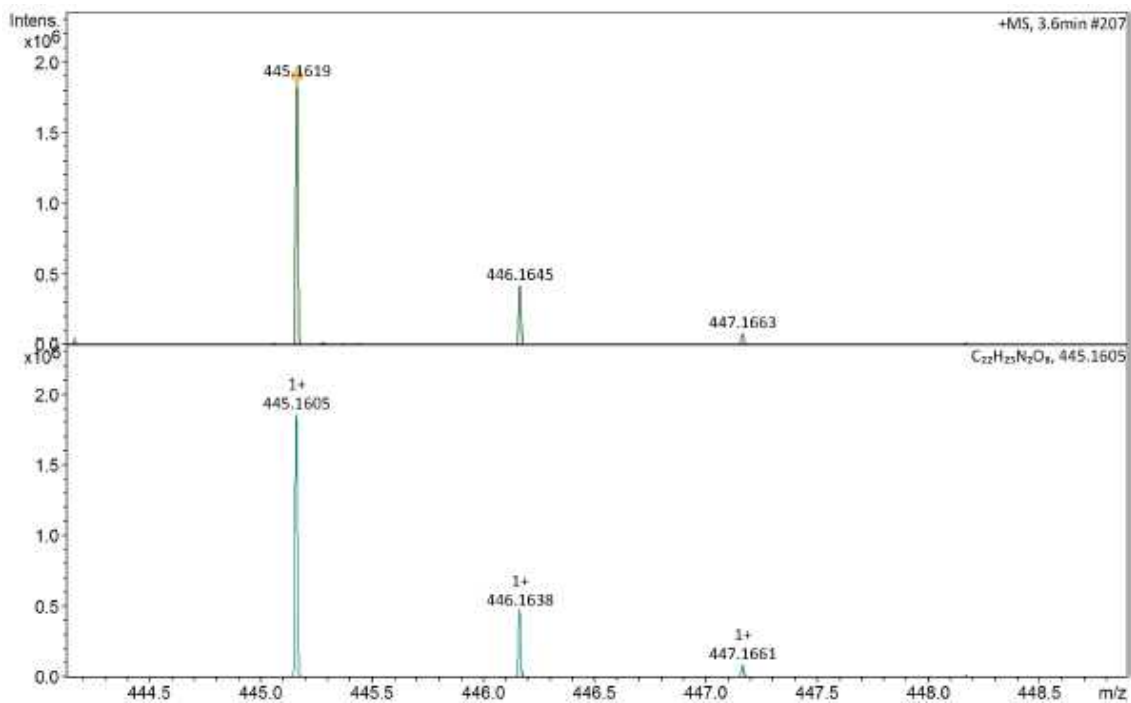


그림 74. 3.6분에 측정된 스펙트럼(위)과 분자량(445)을 토대로 재검색된 스펙트럼(아래) (페레이트 투여량 : 8 μ M).

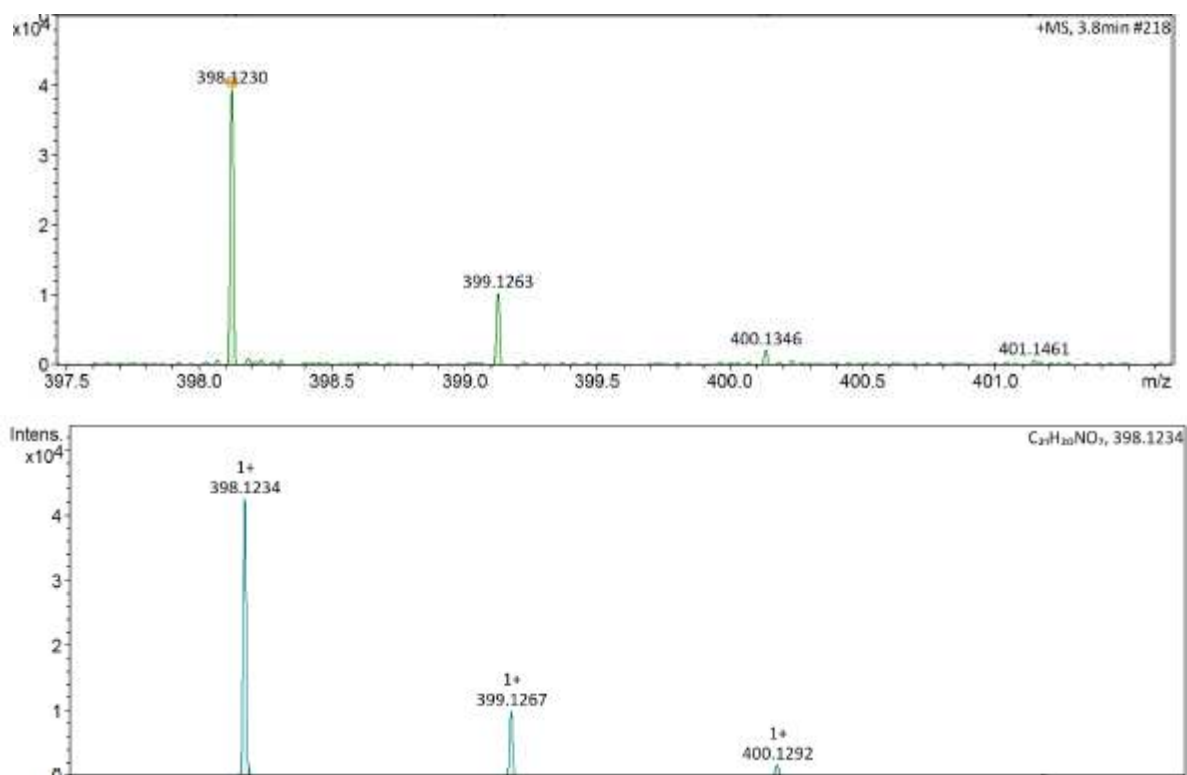


그림 75. 3.8분에 측정된 스펙트럼(위)과 분자량(398)을 토대로 재검색된 스펙트럼(아래) (페레이트 투여량 : 8 μ M).

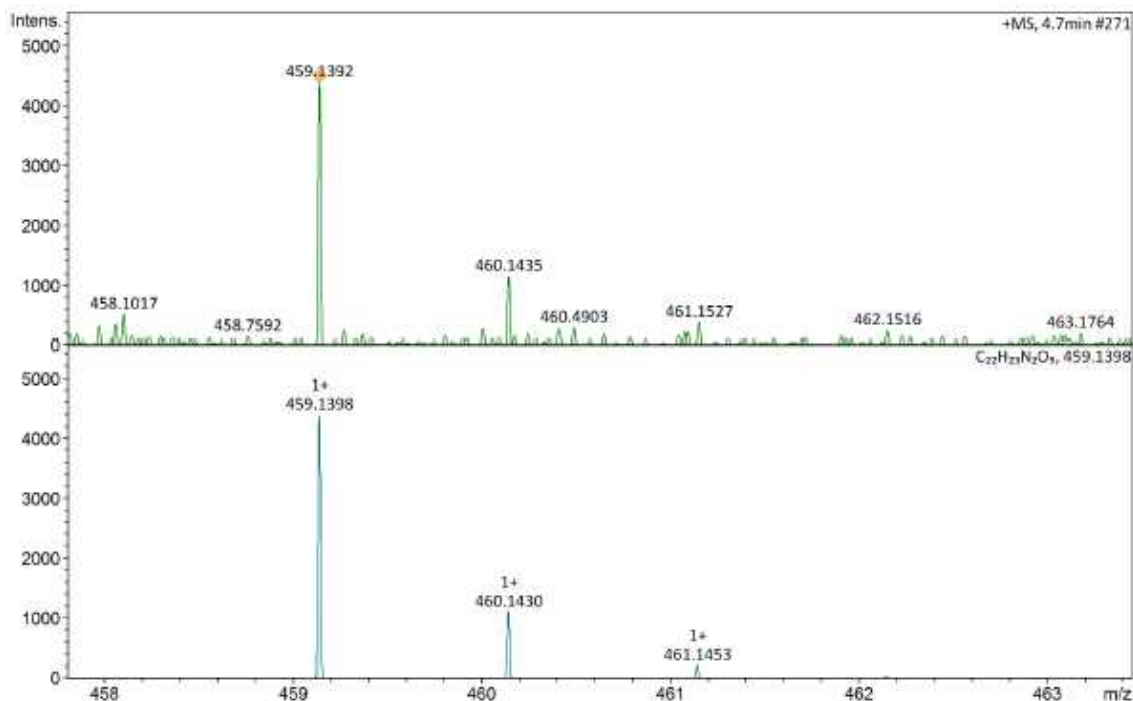


그림 76. 4.7분에 측정된 스펙트럼(위)과 분자량(459)을 토대로 재검색된 스펙트럼(아래) (페레이트 투여량 : 8 μ M).

표 40. LC/MS/MS로 검출된 테트라사이클린의 중간생성물의 (페레이트 투여량 : 8 μ M)

측정시간 (Ret. Time)	중간생성물의 구조	분자식	분자량 (m/z)	참고문헌
2.6		$C_{22}H_{25}N_2O_1$ 0	477	Yang et al. (2018)
3.1		$C_{22}H_{25}N_2O_9$	461	Yang et al. (2018)
3.6		$C_{22}H_{25}N_2O_8$	445	(테트라사이클린)
3.8		$C_{21}H_{20}NO_7$	398	Cao et al.(2016)
4.7		$C_{22}H_{23}N_2O_9$	459	Yang et al. (2018)

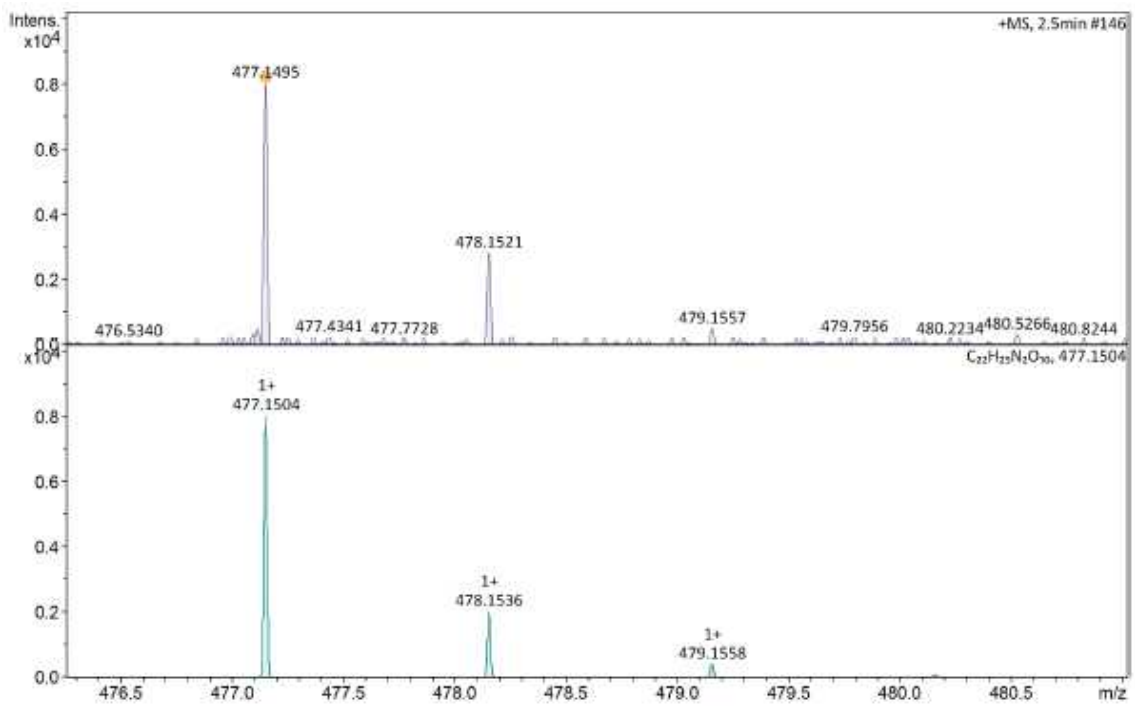


그림 77. 2.5분에 측정된 스펙트럼(위)과 분자량(477)을 토대로 재검색된 스펙트럼(아래) (페레이트 투여량 : 10 μ M).

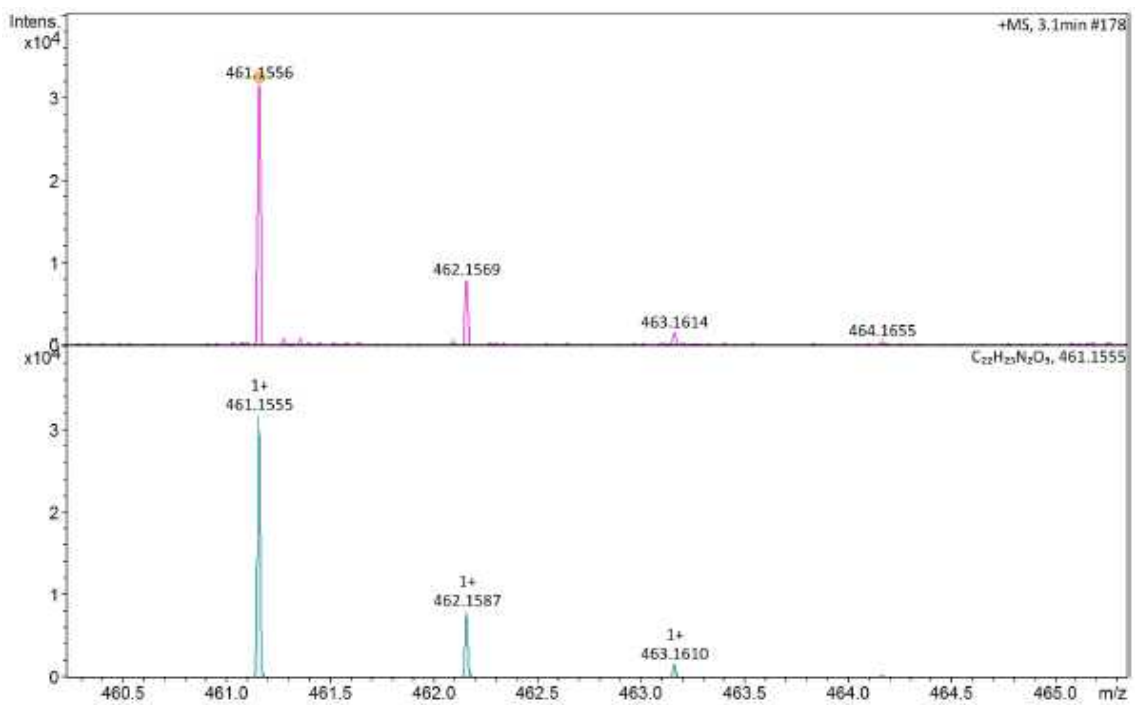


그림 78. 3.1분에 측정된 스펙트럼(위)과 분자량(461)을 토대로 재검색된 스펙트럼(아래) (페레이트 투여량 : 10 μ M).

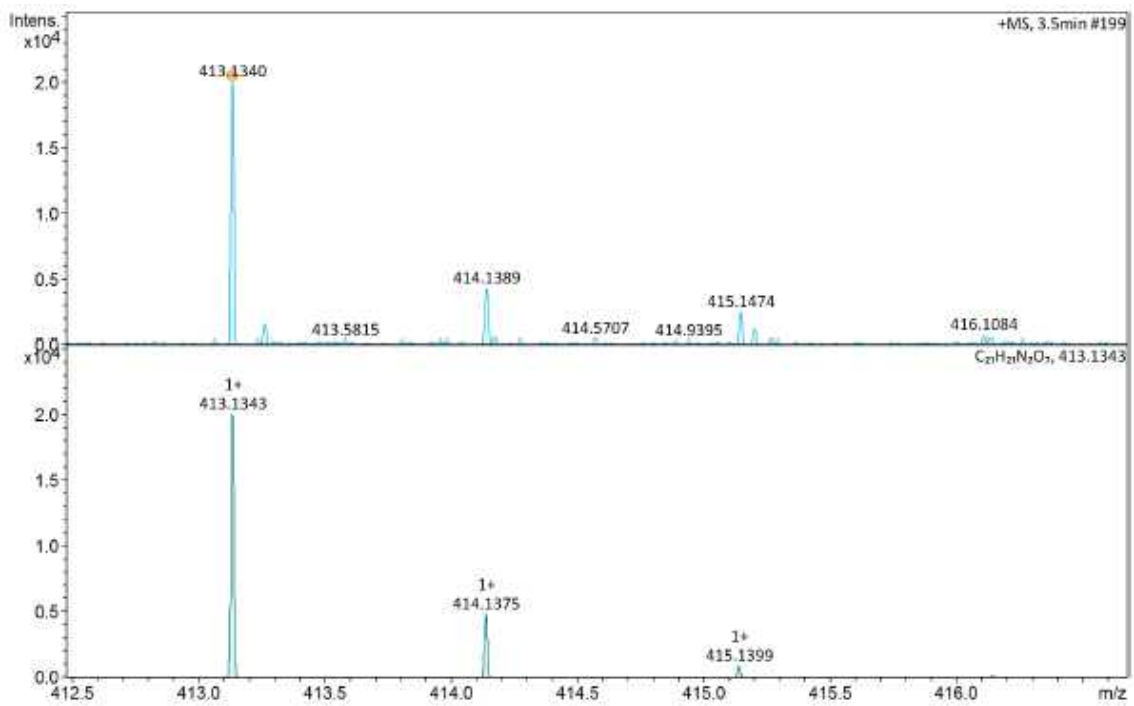


그림 79. 3.5분에 측정된 스펙트럼(위)과 분자량(413)을 토대로 재검색된 스펙트럼(아래) (페레이트 투여량 : 10 μ M).

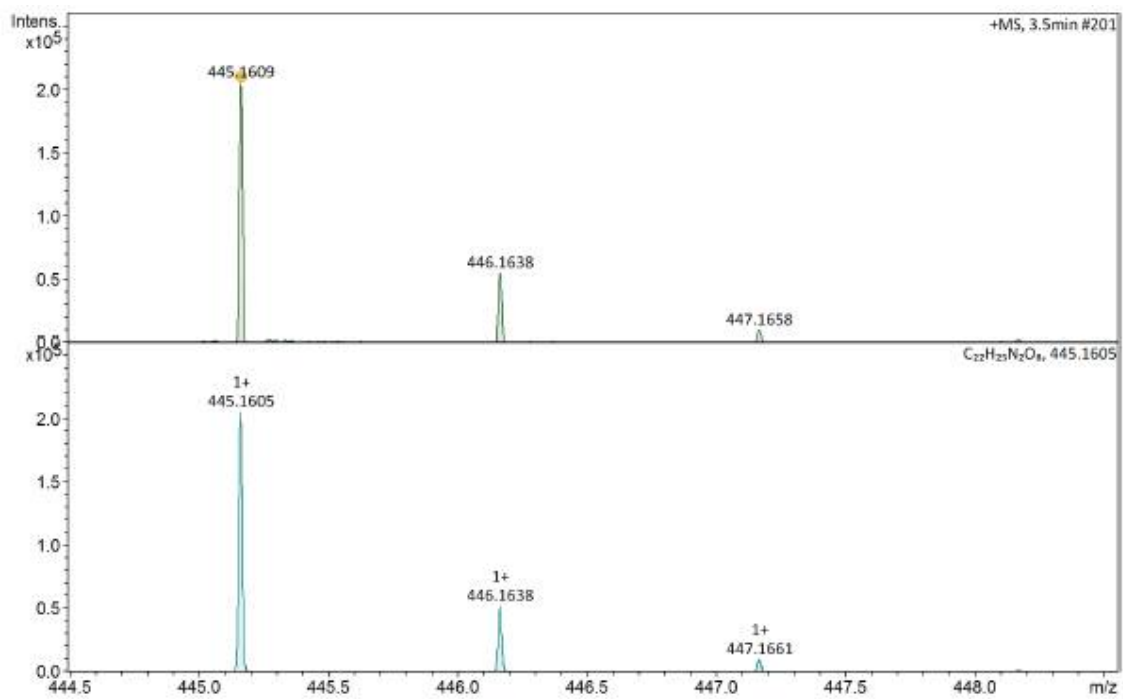


그림 80. 3.5분에 측정된 스펙트럼(위)과 분자량(445)을 토대로 재검색된 스펙트럼(아래) (페레이트 투여량 : 10 μ M).

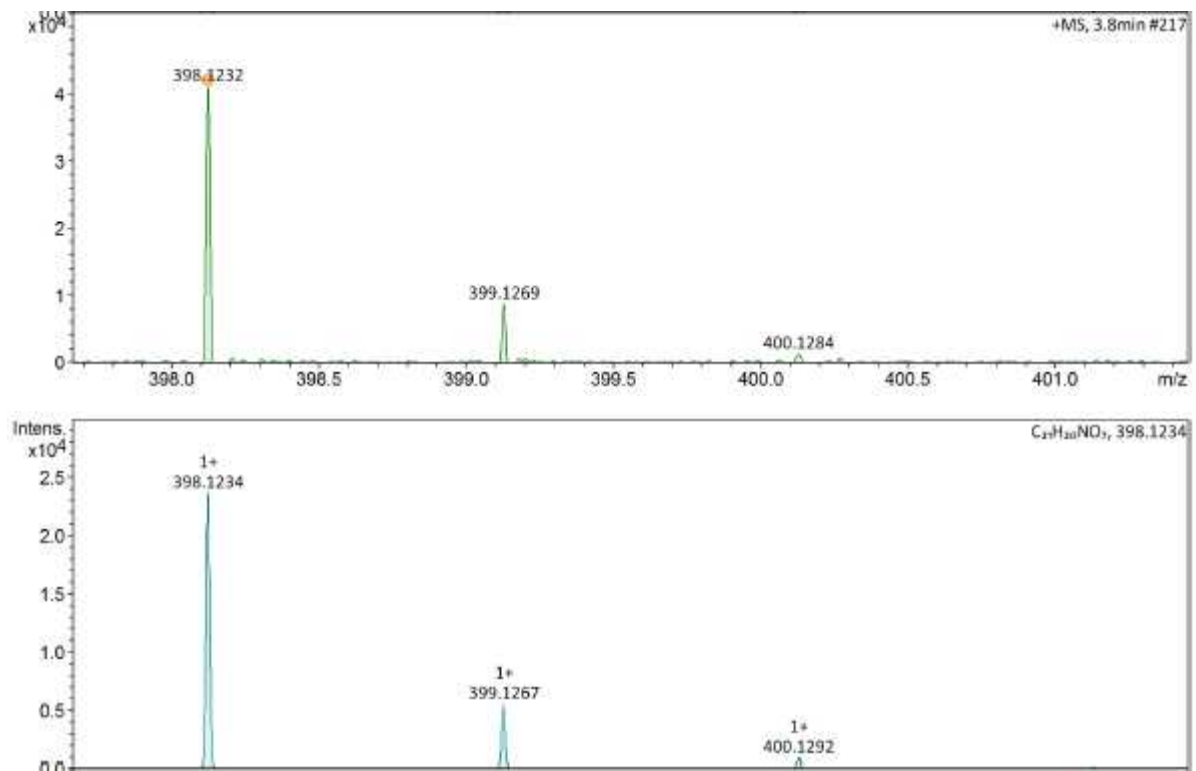


그림 81. 3.8분에 측정된 스펙트럼(위)과 분자량(398)을 토대로 재검색된 스펙트럼(아래) (페레이트 투여량 : 10 μ M).

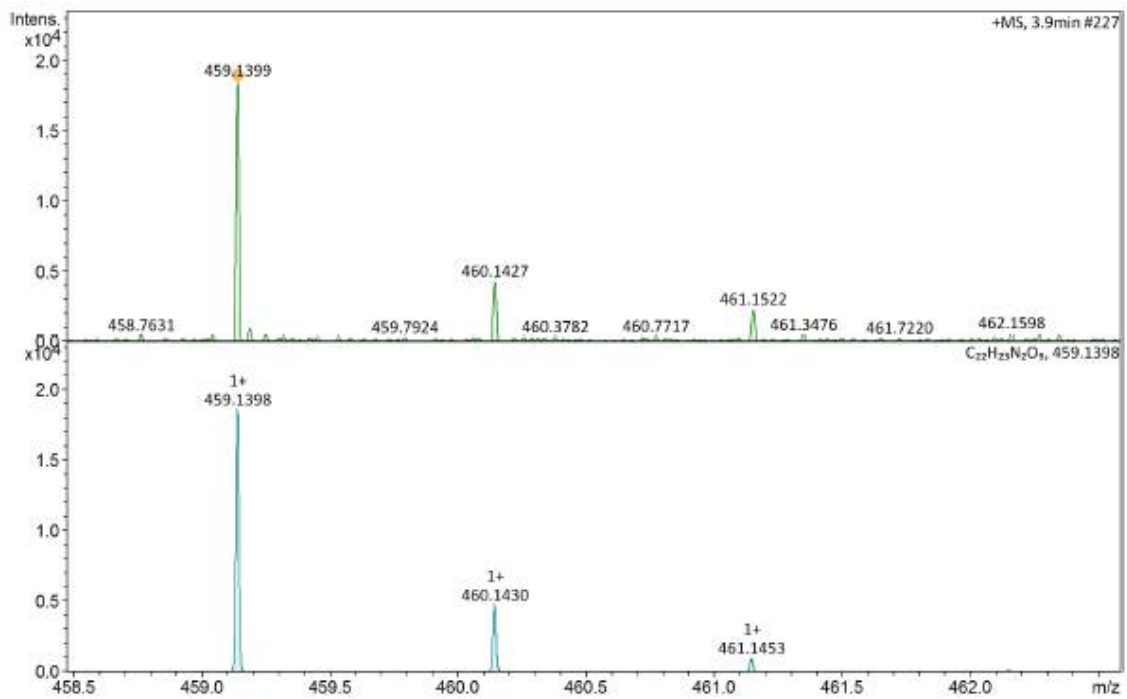
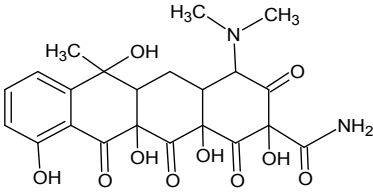
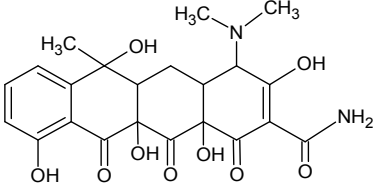
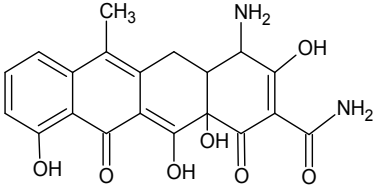
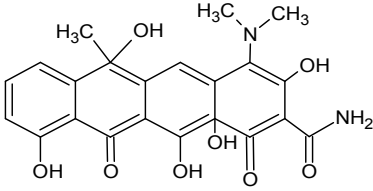
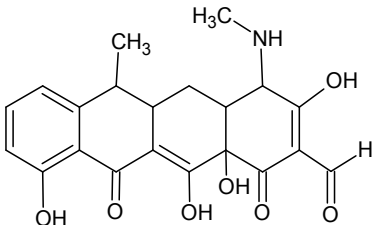
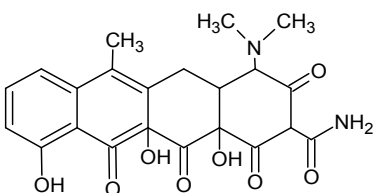


그림 82. 3.9분에 측정된 스펙트럼(위)과 분자량(459)을 토대로 재검색된 스펙트럼(아래) (페레이트 투여량 : 10 μ M).

표 41. LC/MS/MS로 검출된 테트라사이클린의 중간생성물(페레이트 투여량 : 10 μ M)

측정시간 (Ret. Time)	중간생성물의 구조	분자식	분자량 (m/z)	참고문헌
2.5		C ₂₂ H ₂₅ N ₂ O ₁₀	477	Yang et al. (2018)
3.1		C ₂₂ H ₂₅ N ₂ O ₉	461	Yang et al. (2018)
3.5		C ₂₁ H ₂₁ N ₂ O ₇	413	Yang et al. (2018)
3.5		C ₂₂ H ₂₅ N ₂ O ₈	445	(테트라사이클린)
3.8		C ₂₁ H ₂₀ NO ₇	398	Cao et al.(2016)
3.9		C ₂₂ H ₂₃ N ₂ O ₉	459	Yang et al. (2018)

3.4. 페레이트를 이용한 고상(흡착제)의 테트라사이클린 분해실험

- 각종 수처리 공법에서 미량의 유해오염물질을 제거하기 위하여 활성탄 등을 많이 사용한다. 이 경우 활성탄의 내부세공에 물질들이 흡착되는데, 흡착이 진행될수록 흡착될 수 있는 표면이 점점 사라지면서 결국 흡착평형(adsorption equilibrium)이 일어나고, 이로 인해 흡착제가 흡착기능을 상실하게 된다. 이러한 이유로 흡착제를 재생하여 사용하고자 하는 연구가 주목받고 있다.
- 기존에 가장 많이 사용되는 흡착제 재생 방법은 800 ~ 1000℃ 고온을 이용하여 표면의 흡착질을 제거하는 방법이다. 그러나 고열을 이용하는 방법은 에너지 사용량이 높고, 이로 인해 높은 비용이 발생하며, 대기 중으로 유해물질이 배출되는 문제가 있다.
- 흡착제 재생 방법으로 강염기성 물질을 이용한 화학적 탈착법과 AOP 분해법이 있다. 그러나 이들 방법 또한 높은 비용이 발생하고, 화학물질로 인해 추가적인 오염이 발생할 수 있다.
- 본 연구에서는 적은 양으로도 테트라사이클린을 효과적으로 처리할 수 있는 페레이트를 제조하여 고상에 존재하는 테트라사이클린을 제거하고, 흡착제에 존재하는 테트라사이클린 당 90% 이상의 제거율을 달성할 수 있을 정도의 페레이트 투여량을 제시하고자 한다.

○ 실험 과정

- 본 실험은 기존의 토양 내 항생물질 측정법을 기반으로 하였다.
- ① 흡착칼럼실험에서 테트라사이클린을 흡착한 야자게 및 석탄계 흡착제를 대상으로 연구를 수행하였으며, 건조 후 실험 전까지 암소에 냉동 보관하였다. 100 mL 용량 플라스크에 고상 시료와 순수 50 mL를 투입한 후, 페레이트를 투여하였다.
- ② 항온진탕기에서 150 rpm의 속도로 10분간 교반하였다. 이 실험에는 진탕 중에 테트라사이클린이 용리되어 나올 수 있으므로, 페레이트를 투여하지 않은 시료를 따로 준비하여 함께 교반함으로써 페레이트로 인한 분해 여부를 판단할 수 있도록 하였다.
- ③ 교반 후 페레이트가 포함된 용액으로부터 고상 시료를 분리하고, 분리된 고상 시료에 순수(증류수) 5 mL와 메탄올 15 mL를 투여하고 염산용액으로 pH를 3 이하로 조절한 후 vortex mixer를 이용하여 3 분간 교반하였다.
- ④ 교반이 완료된 후, 흡착제와 시료를 분리하기 위해 원심분리기로 약 4000 rpm에서 20분간 회전하였다.
- ⑤ 증발농축기를 이용하여 흡착제와 분리된 시료에서 메탄올을 제거하였다.
- ⑥ 메탄올 제거 후 남은 시료는 50 mL로 표선을 채워 HPLC-DAD로 분석하였다.

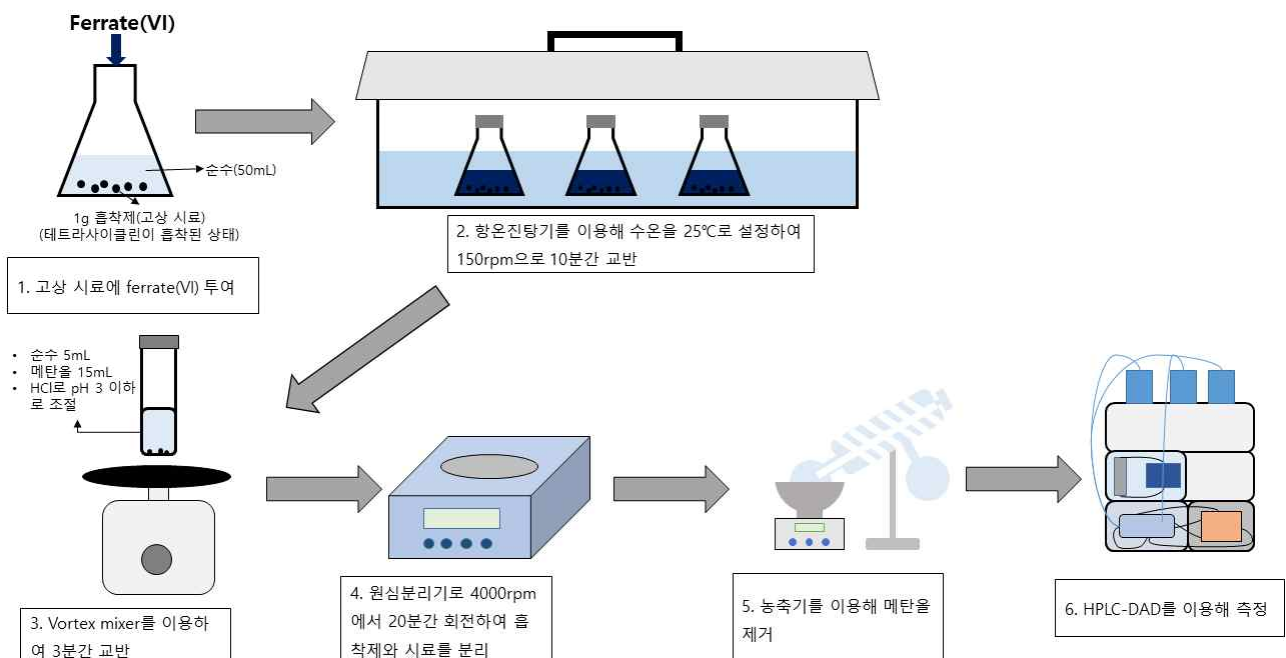


그림 83. 고상(흡착제)에 존재하는 테트라사이클린 분해실험 과정

○ 실험 결과

- 실험은 수중의 테트라사이클린 제거실험에서 산정한 적정 페레이트 양을 토대로 하여, 물 단위 기준으로 각 흡착제에 흡착된 테트라사이클린의 1/10배와 1/5배, 그리고 2배와 4배의 페레이트를 투입하여 실험하였으며, 그 결과는 아래와 같다. 테트라사이클린의 1/10배와 1/5배에 해당하는 페레이트 투입 시 수중에 존재하는 테트라사이클린은 대부분 제거되었으나, 흡착제에 흡착된 테트라사이클린은 제거되지 않고, 흡착된 상태로 존재하였다. 일반적으로 활성탄의 표면전하 (pH_{pzc} , point of zero charge)는 7 정도이므로(김 등, 2015), pH가 염기성일 경우 표면은 음전하를 띤다. 또한 페레이트는 수중에서 음전하(FeO_4^{2-})를 띠고 있어 수중에 존재 시 활성탄과 페레이트 사이에 강한 반발작용이 발생하며, 이로 인해 페레이트가 테트라사이클린과의 접촉이 잘 되지 않아 수중에 존재할 때에 비해 제거가 거의 되지 않은 것으로 판단된다. 그러나 페레이트를 테트라사이클린의 2배 이상 투입하게 되면 페레이트의 증가로 비록 활성탄 표면과의 반발작용이 일어나더라도 대부분의 테트라사이클린이 제거된 것으로 보인다.

표 42. 페레이트를 이용한 고상의 테트라사이클린 분해실험 조건 및 제거율

	테트라사이클린 대비 페레이트의 양 (물 단위 기준)	흡착제 무게 (g)	고상에 흡착된 테트라사이클 린 양 (mmol)	투여된 페레이트 양 (mmol)	제거율 (%)
야자계	1/10배	1.007	0.16	0.016	0
	1/5배	1.004	0.16	0.031	0
	2배	1.0156	0.16	0.29	100
	4배	1.0014	0.16	0.57	100
석탄계	1/10배	1.006	0.43	0.043	0
	1/5배	1.005	0.43	0.086	0
	2배	1.0112	0.43	0.86	93
	4배	1.0229	0.44	1.75	96

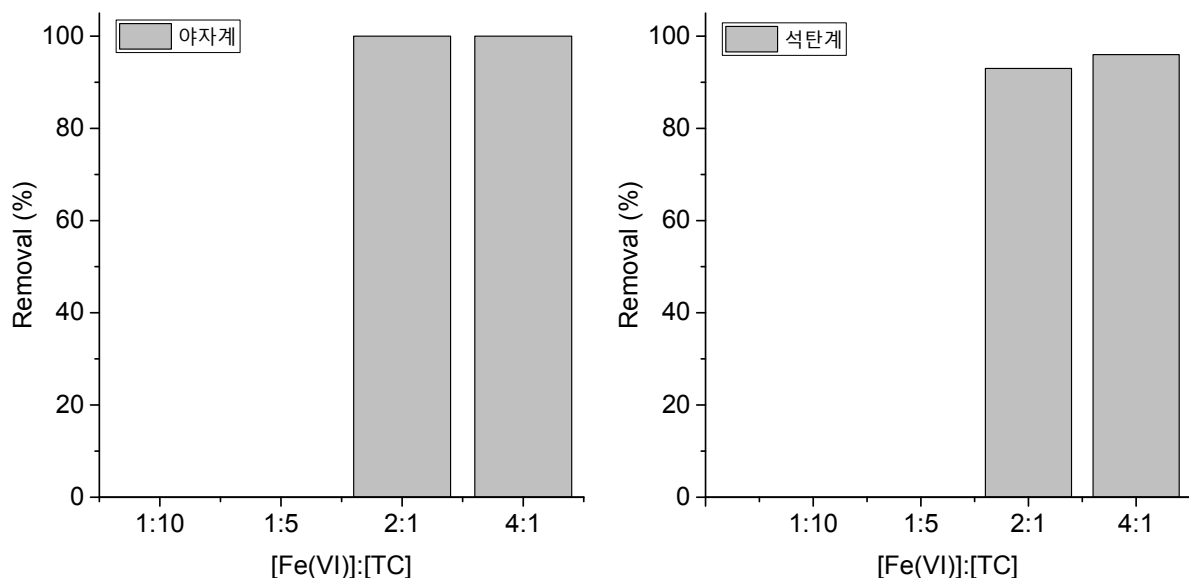


그림 84. 고상의 흡착제별 페레이트에 의한 테트라사이클린 제거율

4. PRB-AOP 연계공정 실내실험

○ 수중의 항생물질을 처리하기 위한 기술로는 크게 흡착공정과 AOPs(Advanced Oxidation Processes) 공정으로 나눌 수 있다. 흡착공정은 활성탄과 같은 다공성 입자를 이용하여 수중에 존재하는 오염물질을 흡착하여 제거하는 공정으로, 현재 수질정화 공정에서 널리 쓰이고 있다. 또한 AOPs 공정은 자외선이나 산화제 등을 이용하여 수중에 반응성이 높은 라디칼을 발생시켜 오염물질을 산화분해하는 공정이다. 그러나 흡착공정의 경우 고농도의 폐수에는 적합하지 않으며, 오염물질을 제거하기보다는 단순히 액상에 존재하는 물질을 고상(흡착제)로 옮겨 분리하는 공정이므로, 물질을 완전히 제거하기 위해서는 추가적인 설비가 필요하다. AOPs의 경우 공정의 종류에 따라 적합한 수중 조건이 각각 다르며, 폐수의 탁도가 높거나 pH 등의 수중 조건이 맞지 않으면 낮은 효율성을 보일 수 있다. 또한 일부 공정은 기존의 설비에 비해 운영비 등의 비용이 비싸 실제 수처리 공정에서는 방류하기 직전에 국한하여 사용하고 있다.

○ 흡착공정과 페레이트 공정의 연계

- 기존의 수처리 흡착공정은 상수도 중 후반부인 고도처리공정 중 하나로 사용되며, 칼럼 형태로 물이 흡착제(주로 입상활성탄) 층을 통과하여 수중의 물질을 제거하는 방식이 대부분이다. 이와 같은 공정은 대부분 활성탄을 일회성으로 사용하기보다는 역세척 등의 방식으로 재생하여 사용하는 경우가 대부분이다.
- 그러나 일반적인 역세척 방식으로는 흡착제에 흡착된 항생물질을 씻어내기는 어려우며, 씻어낸다고 하더라도 세척수에 포함된 항생물질은 추가적인 처리가 필요하다. 역세척 이외의 재생 방식은 연소 등의 고열을 이용하여 흡착제에 흡착된 물질을 제거하는 방식이나, 이러한 방식은 에너지가 많이 들며 물질이 고열 하에 완전히 분해되지 않으면 매연이 발생할 수 있다. 또한 고열을 유지하기 위해서는 고열 (800 ~ 1000℃)이 필요하며, 고열 유지를 위한 에너지 및 운전비용의 문제가 있다.
- 고열 이외에 강염기 용액이나 유기 용매를 이용한 화학적 재생 방식이 연구되고 있으나, 화학물질을 사용하므로 운전비용 및 폐액의 처리비용의 문제가 있으며, 환경오염의 우려가 있다.
- 흡착제 재생 공정으로 AOP 기술을 접목하려는 연구도 최근 시도되고 있다. 그러나 기존의 AOP 기술로도 세공에 흡착된 물질을 제거하기 어려우며, 운전비용이 높아 실제 공정에 적용하지는 못하고 있다.
- 본 연구에서 제안하는 방법은 저농도의 항생물질이 포함되어 있는 물을 흡착공정을 이용하여 처리하는 방식으로, 시간에 지남에 따라 흡착제에 항생물질이 더 많이 흡착될 것이다. 흡착제에 항생물질이 계속 흡착되어 흡착공정의 배출수가 파과점(처리수 내 대상물질의 농도의 10% 되는 시점)에 도달할 경우 흡착공정의 흡착을 중단하고 페레이트를 흡착공정 내에 주입하여 흡착제에 존재하는 물질을 제거하는 방식으로, 이와 같은 방식으로 별도의 2차 처리 공정 없이 간단하고 빠르게 흡착제를 재생할 수 있다.

○ 최종방류수 내 항생물질 흡착

- 본 연구의 목적은 기존의 하수처리공정 중 최종방류 직전에 설치하기 위하여 설계되었다. 앞서 말했듯 항생물질은 기존의 하수처리공정에서 주로 사용하는 생물학적 처리공정으로 완전히 분해되지 않으며, 따라서 비록 저농도이지만 자연계로 배출된다. 이를 방지하기 위해 본 연구에서는 최종방류 직전에 흡착시설(흡착탑)을 설치하는 것을 제안한다.
- 흡착시설은 칼럼의 형태로 제작하며, 유입수(1)는 상향류로 흡착공정(3)에 유입될 수 있도록 유입구에 펌프를 설치한다. 칼럼의 규모나 유량 등은 처리장 방류수의 유량과 사전에 측정한 항생물질의 농도 등 하수처리장에 따라 각각 다를 수 있다.
- 흡착제는 파과점에 도달할 때까지 항생물질을 흡착하며, 파과점에 도달할 경우 밸브를 이용해 유입수를 차단하고, 페레이트 용액(2)을 주입한다. 흡착공정을 통과한 페레이트 용액은 자연계에 배출하지 않고, 별도의 저장장소(6)에 보관한다.
- 페레이트 중 일부는 항생물질을 분해한 후 흡착제에 흡착되기도 한다. 이를 탈착하기 위해서는 페레이트 처리 후 산성 용액(5)을 흡착공정에 주입한다. 산성용액으로 인해 탈착된 철 용액은 페레이트

용액과 함께 저장장소에 보관한다. 산성 용액을 충분히 투입하여 철을 제거하였으면 마지막으로 깨끗한 물을 칼럼에 주입하여 칼럼 내부의 산성 용액을 씻어낸다. 여기에 사용된 물은 자연계로 방류하여도 무방하다.

- 칼럼이 재생과정을 거치는 동안에는 항생물질 흡착 공정 운영이 불가하므로, 여러 대의 칼럼을 비치하여 이러한 문제를 방지한다.
- 항생물질이 제거되고 자연계로 방류되는 물 중 일부를 (4)나 (5)로 보내어 재생공정에 활용할 수 있도록 한다. 또한 페레이트 처리 후 배출되는 철 용액을 모아놓은 (6)은 슬러지와 함께 처리하거나 아니면 추가적인 분리 과정을 거친 후 재사용할 수도 있다.

○ 실험 과정

- ① 1차 흡착 실험 : 연계공정 적용을 위한 실험은 사전에 테트라사이클린 용액을 통과하여 파과점에 도달한 흡착칼럼을 대상으로 수행하였다. 먼저, 흡착칼럼실험과 같이 50 mg/L의 테트라사이클린 용액 (pH 7)을 칼럼에 일정 시간동안 흡착(1차 흡착)시킨다.
- ② AOP 단계 : 칼럼에 투입한 페레이트의 양은 운전 시간동안 활성탄에 흡착된 테트라사이클린의 양을 계산하고, 그 2배에 해당하는 페레이트를 순수에 투입하여 1L로 한 후, 칼럼 내부에 상향류로 주입하여 활성탄에 흡착된 테트라사이클린을 제거하였다.
- ③ 세척 단계 : 테트라사이클린과의 반응이 완료되면 페레이트가 환원되어 생성되는 철염이 활성탄에 흡착될 우려가 있으므로, 이를 제거하기 위해 3.5% 염산용액과 순수를 순차적으로 주입하며 칼럼을 세척함으로써 칼럼에 잔류하는 페레이트 및 철염을 제거하였다.
- ④ 2차 흡착 실험 : 세척이 끝난 칼럼에 다시 50 mg/L의 테트라사이클린 용액을 통과시켜 1차 흡착실험과 같은 방식으로 배출수의 농도를 측정하였다(2차 흡착).
- ⑤ 흡착능 평가 : 1차 흡착과 2차 흡착 시 측정한 배출수의 농도를 비교하여 분석하였다.

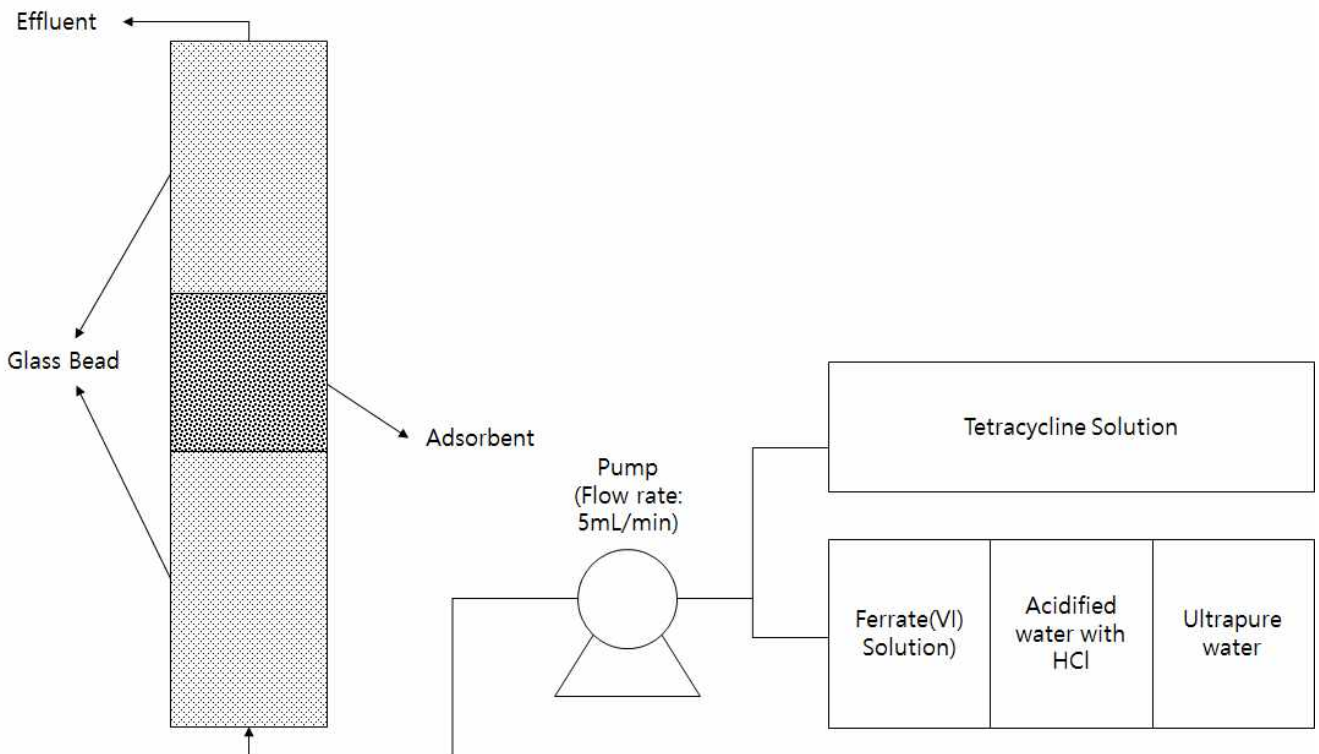


그림 85. PRB-AOP 연계공정 실험 모식도

○ 실험 결과 분석

- 야자계 활성탄은 칼럼 내에 5cm 두께가 되도록 투입하였으며, 1차 실험 결과 테트라사이클린 용액 주입 시작 후 18시간 만에 파과점 (유입수 농도의 10%)에 근접하였으며, 24시간 후의 유출수 농도는 유입수의 15% (7.5 mg/L)로 측정되었다. 그리고 2차 실험 후에는 15시간 만에 파과점에 도달하여 파과점에 도달하는 시간이 3시간 정도 앞당겨졌으며, 24시간에는 유출수의 농도가 유입수의 27%

(13.5 mg/L)까지 상승하였다. 2차 흡착실험 결과를 보면, 파과점 도달 전까지는 1차 흡착 결과와의 흡착률의 차이가 1% 미만으로 차이가 거의 발생하지 않았으나, 15시간 후 급격히 상승하여 18시간에는 2차 실험에서의 흡착률이 1차 실험에 비해 10.6% 정도 감소하였으며, 24시간 후에는 13.5% 감소하는 등 시간이 지날수록 1차 실험에 비해 흡착률이 감소하는 경향을 보였다.

- 석탄계 활성탄의 경우, 1차 흡착실험에서는 44시간에 파과점에 도달하였으나, 2차 흡착실험에서는 18시간만에 파과점에 도달하여 1차 흡착실험에 비해 흡착률이 감소한 것을 확인하였다. 0시간부터 6시간 이전까지는 1차와 2차 실험 간의 흡착률 변화가 나타나지 않으나, 6시간 경과 후 2차 실험에서의 흡착률이 1차 실험에 비해 2% 정도 감소하였으며, 15시간 경과 후에는 5.7%, 24시간 후에는 9.6%, 38시간 후에는 10.5% 감소하는 등 시간이 지날수록 1차 실험과 2차 실험 간의 흡착률의 차이가 발생하였다.
- 종합하면, 석탄계 활성탄은 처음 사용할 경우 많은 양의 테트라사이클린을 처리할 수 있으나, 페레이트 처리 시 야자계 활성탄에 비해 처리 효율이 낮아 2차 흡착 때부터 파과점이 앞당겨지는 등 흡착률이 감소하는 것으로 나타났다. 반면 야자계 활성탄은 비록 처음 사용 시 석탄계 활성탄에 비해 흡착량이 적어 파과점 또한 18시간으로 비교적 빠른 시간에 도달하나, 페레이트로 인한 테트라사이클린의 제거효율이 높아 재생에 용이한 것으로 나타났다. 유출수가 유입수의 10%를 넘지 않는다고 가정할 경우의 처리용량을 비교하여 보면, 야자계의 경우 1차 실험 시 5.4L, 2차 실험 시 4.5L로 총 9.9L인 반면, 석탄계의 경우 1차 실험 시 13.2L, 2차 실험 시 5.4L로 총 18.6L인 것으로 나타났다. 비록 야자계 활성탄이 석탄계 활성탄에 비해 흡착률이 낮아 처리용량이 낮으나, 실제 공정 시 야자계 활성탄의 사용량을 늘리게 되면 흡착량이 증가할 뿐만 아니라 페레이트를 이용하여 활성탄을 재생함으로써 활성탄의 교체 없이 효율적인 항생물질 처리가 가능할 것으로 판단된다.

표 43. PRB-AOP 연계공정에 사용한 칼럼 내 흡착제의 높이 및 페레이트의 투여량

흡착제	흡착제 높이(양)	운전 시간	테트라사이클린 흡착량	페레이트 투여량
야자계	5 cm (55 g)	24 hr	2,215 mM	4,429 mM
석탄계	3 cm (24 g)	48 hr	5,140 mM	10,280 mM

표 44. 시간에 따른 활성탄 별 1차 및 2차(페레이트를 이용한 재생) 흡착실험 결과

시간(hr)	석탄계 활성탄			야자계 활성탄		
	1차	2차 (활성탄 재생)	처리효율 (1차-2차)/1차	1차	2차 (활성탄 재생)	처리효율 (1차-2차)/1차
0	99%	97%	1.42%	98%	100%	-1.84%
0.25	100%					
0.5	100%	100%	-0.07%		101%	
0.75	100%					
1	100%	99%	0.91%		100%	
1.25	100%					
1.5	100%					
1.75	100%					
2	100%	99%	1.19%	99%	100%	-0.41%
2.5	100%					
3	100%	99%	1.12%	99%	100%	-0.56%
3.5	100%					
4	100%	99%	1.20%		100%	
4.5	100%					
5	99%	98%	0.99%		99%	
5.5	99%					
6	99%	97%	1.84%	97%	99%	-1.35%
6.5	99%			97%		
7	99%			97%		
7.5	98%					
8	98%			96%		
8.5	98%					
9	98%	95%	2.93%	95%	96%	-0.93%
9.5	98%					
10	99%	95%	3.28%	95%	95%	-0.79%
11	98%			94%		
12	98%			94%		
14	98%			93%		
15	97%	92%	5.70%		89%	
16		90%		92%	86%	6.48%
17		91%		91%	86%	5.46%
18	97%	89%	8.02%	92%	82%	10.60%
19		89%			82%	
20		88%			78%	
21	96%	88%	8.37%	86%	80%	7.09%
22		88%			76%	
24	96%	87%	9.58%	84%	73%	13.51%
25		86%				
26		86%				
27	95%	86%	9.86%			
28		86%				
30	94%	86%	9.03%			
32.25	93%					
33	93%	84%	9.73%			
34	92%					
35	92%					
36	93%					
37	92%					
38	91%	82%	10.54%			
39	91%					
40	91%					
42		79%				
44	89%					
45		78%				
46	90%					
48	89%					

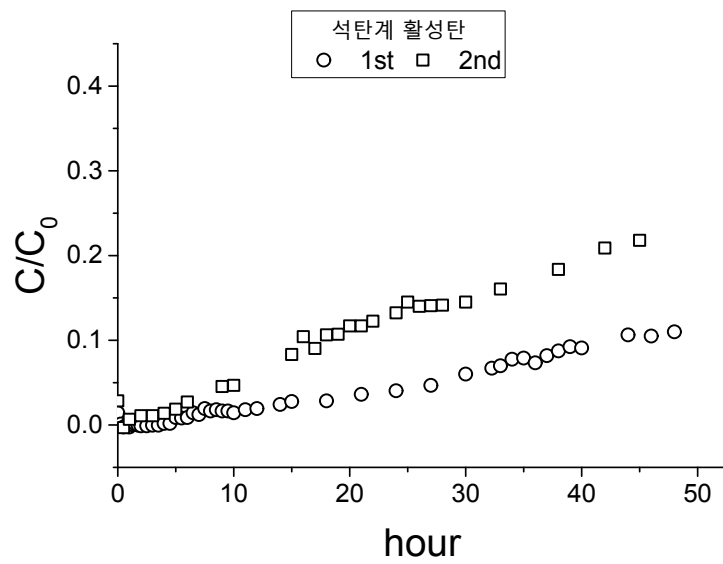
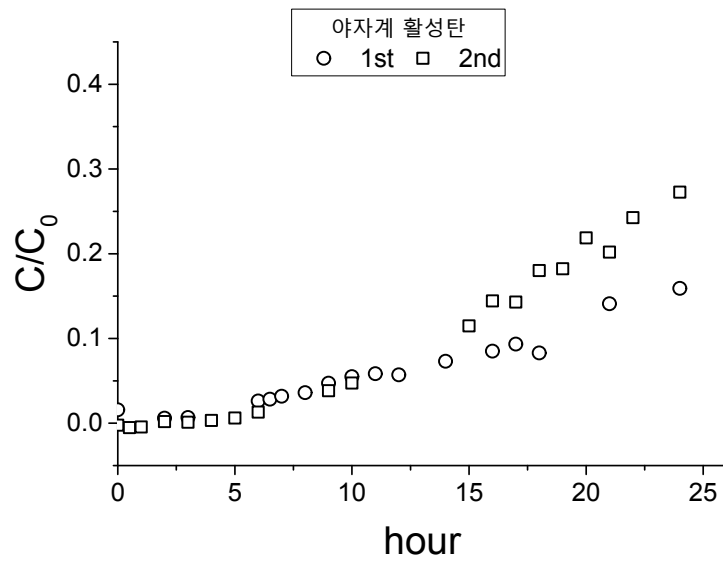


그림 86. 활성탄 종류별 1차 및 2차 흡착실험 후 배출수 농도 변화 비교 그래프

5. 현장(축산폐수처리장) 적용을 위한 PRB-AOP 연계공정 설계

- 본 연구의 최종목표인 PRB-AOP 연계공정은 기존에 유해물질을 대상으로 하는 수처리 공정인 흡착공정과 AOP 분해공정이 동시에 적용되는 공정으로서, 해당 공정 설계를 위해서는 아래와 같은 순서대로 연구를 수행하였다.
 - ① 흡착제 별 batch test : 흡착칼럼에 사용될 흡착제 선정을 위하여 먼저 batch test로 흡착제 별 흡착효율을 비교하였다. 흡착제는 석탄계 활성탄, 아자계 활성탄, 제올라이트를 선정하였고, 24시간 내 흡착효율 95%를 달성할 수 있는 흡착제를 선정하여 column test에 적용하였다.
 - ② AOP 기술 선정 및 이를 이용한 수중 테트라사이클린 분해실험 : 페레이트를 이용한 수중 테트라사이클린 분해실험은 페레이트의 주입량과 수중 pH, 수온 변화에 따른 분해효율을 비교하고, 이 중 분해율 90% 이상을 달성할 수 있는 수중환경 및 주입량을 선정하였다.
 - ③ 흡착제 별 칼럼흡착실험 : 흡착제 별 batch test 이후 수행한 연구로서, batch test에서 테트라사이클린을 95% 이상 흡착할 수 있는 흡착제를 칼럼에 주입하였으며, 두께를 달리하여 총 36시간 동안 수행하였다. 흡착제 두께별 95% 이상의 흡착효율이 유지되는 시간과 파과점(흡착효율 90%가 되는 시점)이 발견되는 시간을 종합하여 PRB-AOP 공정에서 수행할 흡착제 두께를 선정하였다.
 - ④ AOP 기술을 이용한 고상(흡착제) 항생물질 분해실험 : column test에서 아자계 및 석탄계 활성탄에 흡착된 테트라사이클린을 대상으로 한 페레이트 분해실험을 수행하였다. 페레이트의 양은 수중에 존재하는 테트라사이클린 분해 실험에서 얻어진 결과를 기반으로 하여 페레이트의 투여량을 늘리면서 고상에 흡착된 테트라사이클린의 제거율을 90% 이상을 달성할 수 있는 페레이트의 양을 선정하였다.
 - ⑤ PRB-AOP 연계공정 설계 : ①~④의 결과를 종합하여 PRB-AOP 연계공정을 설계하고, 실험실 단위 규모로 수중 테트라사이클린을 대상으로 연구를 수행하였다. 먼저 흡착칼럼실험으로 테트라사이클린을 흡착제에 흡착시키고, 이후 페레이트를 주입하여 흡착제에 흡착된 테트라사이클린을 제거하는 방식으로 수행하였으며, 처음 테트라사이클린을 흡착할 때의 흡착효율과 페레이트를 이용한 재생공정을 거친 후에 다시 테트라사이클린을 흡착할 때의 흡착효율을 비교하였으며, 기타 PRB-AOP 공정의 운영상의 문제점도 함께 점검하였다.
- 위의 연구 결과를 바탕으로 실제 현장에 적용 가능한 형태의 PRB-AOP 연계공정을 다음과 같이 제안한다.
 - ① 흡착시설은 칼럼의 형태로 제작하며, 유입수(1)는 상향류로 흡착공정(3)에 유입될 수 있도록 유입구에 펌프를 설치한다. 칼럼의 규모나 유량 등은 처리장 방류수의 유량과 사전에 측정한 항생물질의 농도 등 하수처리장에 따라 각각 다를 수 있다.
 - ② 흡착제는 파과점에 도달할 때까지 항생물질을 흡착하며, 파과점에 도달할 경우 밸브를 이용해 유입수를 차단하고, 페레이트 용액(2)을 주입한다. 흡착공정을 통과한 페레이트 용액은 자연계로 배출하지 않고, 별도의 저장장소(6)에 보관한다.
 - ③ 페레이트 중 일부는 항생물질을 분해한 후 흡착제에 흡착되기도 한다. 이를 탈착하기 위해서는 페레이트 처리 후 산성 용액(5)을 흡착공정에 주입한다. 산성용액으로 인해 탈착된 철 용액은 페레이트 용액과 함께 저장장소에 보관한다. 산성 용액을 충분히 투입하여 철을 제거하였으면 마지막으로 깨끗한 물을 칼럼에 주입하여 칼럼 내부의 산성 용액을 씻어낸다. 여기에 사용된 물은 자연계로 방류하여도 무방하다.
 - ④ 칼럼이 재생과정을 거치는 동안에는 항생물질 흡착 공정 운영이 불가하므로, 여러 대의 칼럼을 비치하여 이러한 문제를 방지한다.
 - ⑤ 항생물질이 제거되고 자연계로 방류되는 물 중 일부를 (4)나 (5)로 보내어 재생공정에 활용할 수 있도록 한다. 또한 페레이트 처리 후 배출되는 철 용액을 모아놓은 (6)은 슬러지와 함께 처리하거나 아니면 추가적인 분리 과정을 거친 후 재사용할 수도 있다.

- 설계된 PRB-AOP 연계공정은 단독공정 축산폐수처리장에 적용 시 기존의 흡착시설에 페레이트 저장조

를 추가하여 사용할 수 있다. 또한 하수처리장에 적용할 경우에는 UV 및 오존 소독조의 후단에 설치하여 소독조에서 처리되지 못한 항생물질뿐만 아니라 소독조에서 발생할 수도 있는 유해한 부산물(오존 소독조의 경우 브롬계 물질이 생성될 수 있음)을 처리할 수 있다.

- 설계된 PRB-AOP 공정을 실제 현장에 적용할 경우 방류수 유량 및 항생물질의 농도에 따라 흡착칼럼의 규모와 개수, 흡착제의 종류 등을 설정할 수 있다. 실험실 단위의 PRB-AOP 공정 실험을 통해 실제 공정에 적용할 경우 설계인자로 사용할 수 있는 단위흡착량과 흡착제 건조량 당 처리유량, 그리고 흡착제 재생에 필요한 페레이트 투여량을 산정하였으며, 그 식은 아래와 같다.
- 계산된 설계인자를 통해 각 사업장 별 운전조건(방류유량 및 유속, 방류수 내 항생물질 농도 등)에 맞게 설계할 수 있다. 또한 흡착 효율만 보면 야자계보다는 석탄계가 더 좋으나, 실험실 단위의 PRB-AOP 공정에서는 페레이트를 이용하여 흡착제를 재생할 경우 야자계가 석탄계에 비해 재생공정 후 흡착효율의 변화가 적은 특징이 있으므로, 이러한 결과는 칼럼 설계 및 흡착제 선정에 있어 중요한 요소가 된다.
- 마지막으로, 흡착칼럼이 파과점에 도달하여 페레이트를 이용한 재생과정에 돌입할 경우에는 해당 칼럼에서의 흡착공정 운영이 불가하므로 2개 이상의 칼럼을 비치하여 운영하는 것이 적절하며, 각 흡착칼럼은 서로 파과점이 상이하도록 시간차를 두고 운영하여 연속 흡착이 가능하도록 한다.

- 단위흡착량

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{W}$$

q_t : 테트라사이클린의 단위흡착량(mg/g)
 C_0, C_t : 초기와 t 시간 후의 수중 테트라사이클린의 농도(mg/L)
 V : 시료량(L)
 W : 흡착제의 건조중량(g)

- 흡착제 건조중량 당 처리유량

$$Q_w = \frac{q_t \times 10^3}{C}$$

Q_w : 흡착제 건조중량 당 처리유량(m³/g)
 q_t : 테트라사이클린의 단위흡착량(mg/g)
 C : 칼럼 유입수의 농도(ng/L)

- 페레이트 투여량

$$q_{Fe(VI)} = \frac{q_t \times M_{TC} \times a}{M_{Fe(VI)}}$$

$q_{Fe(VI)}$: 흡착제 건조중량 당 처리유량(m³/g)
 q_t : 테트라사이클린의 단위흡착량(mg/g)
 M_{TC} : 테트라사이클린의 분자량(444.4 g/mol)
 $M_{Fe(VI)}$: 페레이트의 분자량(119.8 g/mol)
 a : 고상에 흡착된 테트라사이클린 분자 당 분해에 필요한 페레이트 분자의 개수

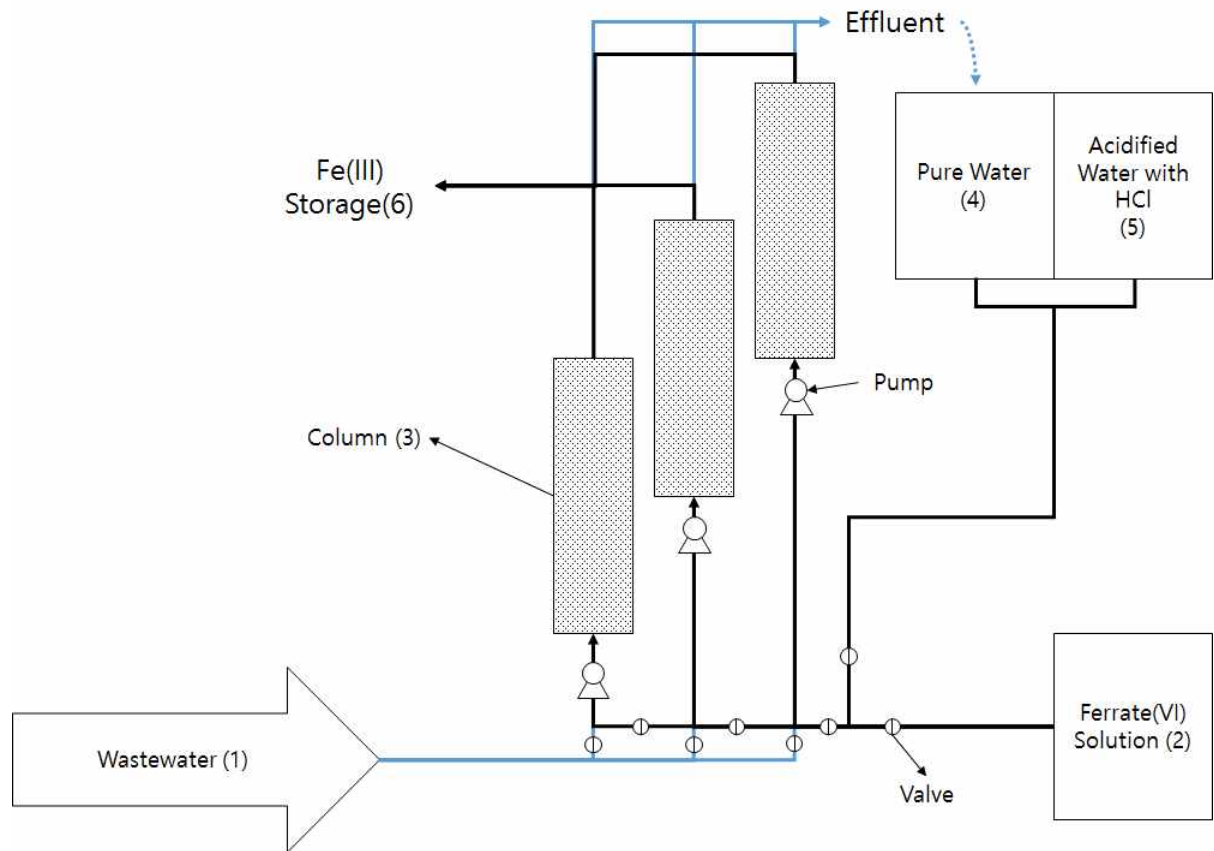


그림 87. PRB-AOP 공정의 기본 설계도

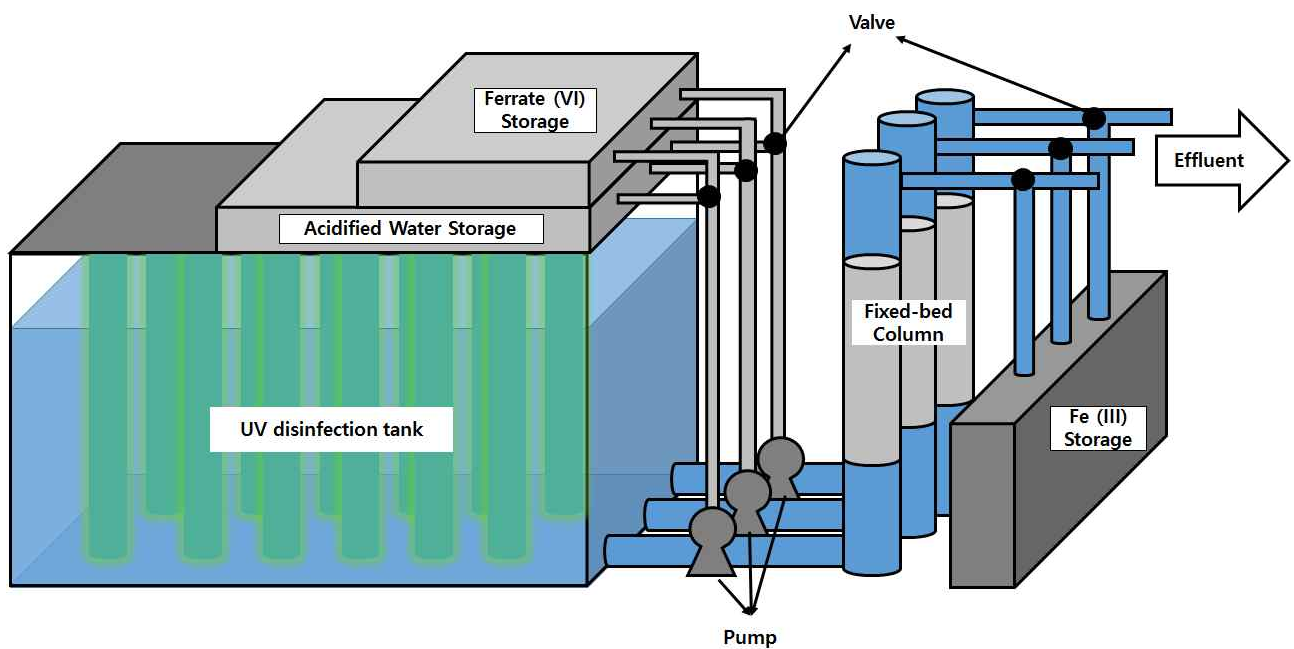


그림 88. 하수처리장 UV 소독조 후단에 설치된 PRB-AOP 공정(예시)

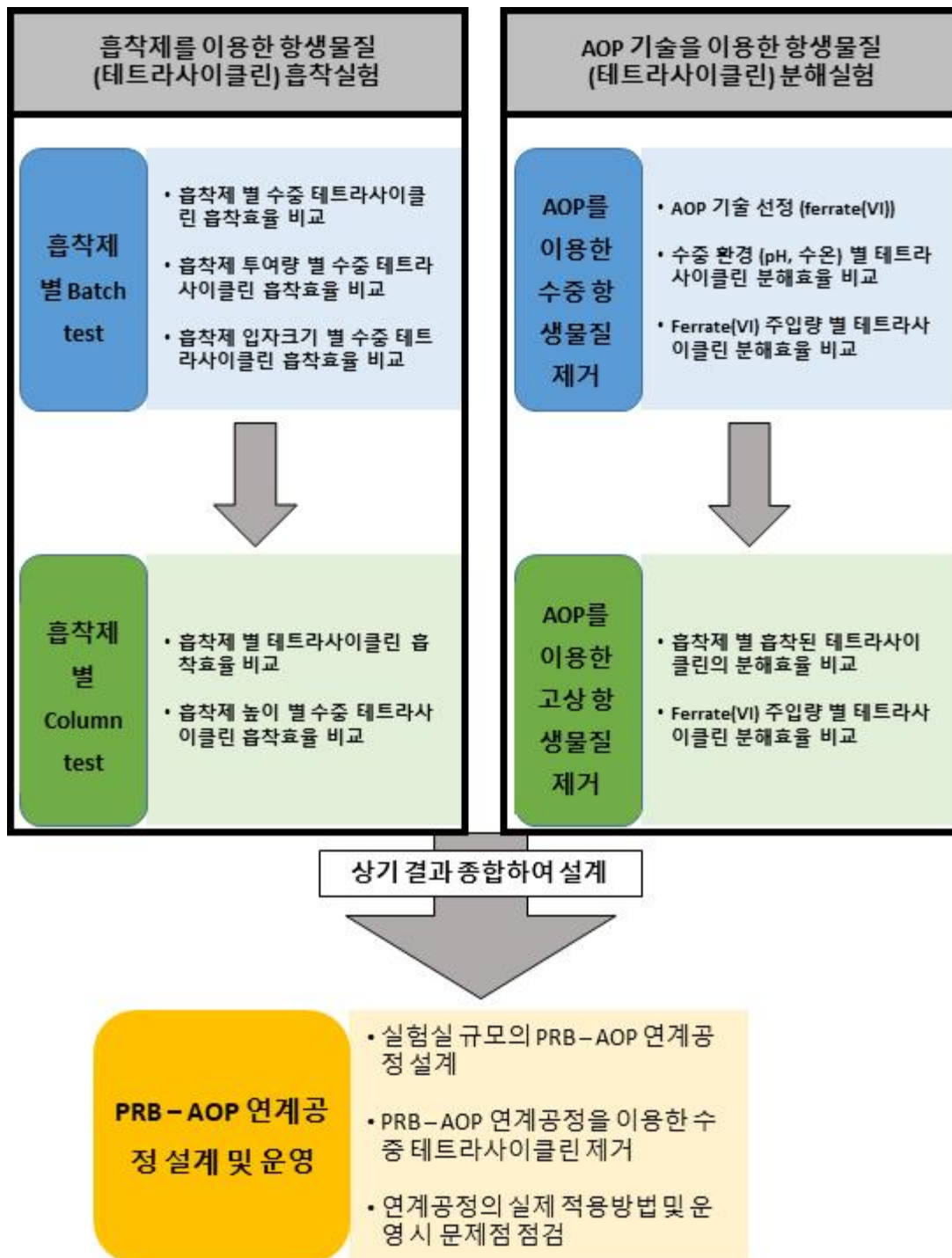


그림 89. PRB-AOP 연계공정 설계 흐름도

제4장. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도

1. 목표 달성도

구분	핵심 성과물 (CTE)	단위 성과물	성과점검기준							양적성과 현황		
			질적 성과지표	목표치	달성치	측정 방법	검증 방법	가중치	목표치	달성치		
주관	A	축산폐수 처리장 조사	A-1	축산폐수처리장 유입수, 방류수 수질 분석	①	현장수질 모니터링 1회 실시 및 수질분석	100 %	100 %	Standard Method	수질 모니터링 결과	5	논문: <u>1건</u> 논문: <u>4건</u> 학술회의: <u>3건</u>
			A-2	축산폐수처리장 유입수, 방류수의 항생물질 분석	②	현장 모니터링 1회 실시 및 항생물질 분석	100 %	100 %	기존 항생제 분석 논문 자료 참고	항생물질 분석 데이터	5	
			A-3	축산폐수처리장 선정	③	축산폐수처리장 조사 및 모니터링 지점 선정	100 %	100 %	축산폐수처리장 위치 및 처리공법 조사	선정 자료	5	
	B	항생물질 처리를 위한 PRB 공정 개발	B-1	일 방류량을 반영한 PRB 공정 설계	①	방류수 유량 반영	100 %	100 %	기존 논문의 흡착관련 문헌	흡착컬럼 설계자료	10	논문: <u>2건</u> 논문: <u>2건</u> (심사중)
			B-2	PRB 공정의 최적 흡착필터 선정	②	흡착률 95% 이상	100 %	100 %	기존 논문의 흡착관련 문헌	흡착제 컬럼 실험 결과	10	
			B-3	축산폐수처리장 최종방류수 적용	③	흡착률 95% 이상	100 %	100 %	기존 항생제 분석 논문 자료 참고	설계자료 및 분석결과	10	
	C	흡착된 항생물질 처리를 위한 AOP 공정 개발	C-1	기존의 AOP 기술 조사	①	AOP를 이용한 항생물질 처리 조사	100 %	100 %	AOP를 이용한 항생물질 처리 관련 문헌자료	항생물질의 AOP 분해 연구 조사자료	5	논문: <u>2건</u> 논문: <u>1건</u> 학술회의: <u>2건</u> 특허 출원: <u>1건</u>
			C-2	AOP 기술별 흡착된 항생물질 분해 비교	②	분해율 90% 이상	100 %	100 %	기존 ferrate(VI) 실험 참고	ferrate(VI) 분석 결과	10	
			C-3	AOP 기술 적용된 반응조 제작	③	방류수 유량 반영	100 %	100 %	AOP 설계자료	설계 자료	10	
			C-4	제작된 반응조의 분해 효율 평가	④	분해율 90% 이상	100 %	100 %	기존 항생제 분석 논문 자료 참고	분석 데이터	10	
	D	축산폐수처리장 적용을 위한 연계공정 설계	D-1	연계공정의 처리효율 평가	①	방류수 유량 반영, 흡착률 95% 이상, 분해율 90% 이상	100 %	100 %	PRB, AOP 연구자료	분석 데이터	15	논문: <u>2건</u> 특허 출원: <u>1건</u> 논문: <u>0건</u> 특허 출원: <u>1건</u>
			D-2	기타 문제점 점검	②	문제 여부 확인 및 개선	100 %	100 %	문제 여부 점검	점검 내용	5	
계										논문: <u>7건</u> 특허 출원: <u>1건</u>	논문: <u>7건</u> (2건 심사중) 학술회의: <u>5건</u> 특허 출원: <u>2건</u>	

2. 세부 양적 성과

○ 논문, 특허 및 학술회의

공정명	종류	제목	학회명	연도
축산폐수처리장 조사	논문	낙동강 주요 지류에서 생활환경 기준 수질 성분의 수질등급 및 회귀분석	한국환경과학회	2019
	논문	낙동강 본류에서 장기관측 자료를 이용한 DO, BOD, COD와 그 영향인자의 상관관계 및 TOC 분해율	한국환경과학회	2019
	논문	남강 하류부에서 장기관측 자료를 이용한 유기물과 생물학적/화학적 산소요구량의 월 변동 분석	한국환경과학회	2019
	논문	서낙동강에서 생활환경기준을 적용한 수질등급 및 수질지수의 시·공간 변동 분석	한국환경과학회	2019
	학술 회의	낙동강 주요 지류에서 생활환경 기준 수질성분의 월 변동 분석	한국환경과학회	2018
	학술 회의	토지이용에 기반한 낙동강 하류 지역 내 강수량과 하천수질 간의 상관분석	한국환경과학회	2018
	학술 회의	낙동강 본류에서 장기관측 자료를 이용한 DO, BOD, COD와 그 영향인자의 상관관계 및 TOC 분해율	한국수자원학회	2019
항생물질 처리를 위한 PRB 공정 개발	논문	축산(동물)용 의약품 중 Tetracycline계 항생제의 국내·외 연구 동향 : 모니터링, 흡착, 제거효율	한국환경과학회	심사중
	논문	흡착제 특성에 따른 수중 tetracycline 흡착 연구	상하수도학회	심사중
흡착된 항생물질 처리를 위한 AOP 공정 개발	특허 출원	페레이트(VI) 제조 방법	10-2020-0003 487	2020
	논문	Liquid ferrate(VI)에 의한 다양한 수중 환경에서의 tetracycline 분해특성 및 중간생성물 연구	상하수도학회	2020
	학술 회의	Degradation of tetracycline by ferrate(VI): Reaction kinetics and efficiency evaluation	American Chemical Society	2019
	학술 회의	Treatment of oxytetracycline in aqueous solution by ferrate (VI): Degradation efficiency and reaction kinetics	the International Water Association	2019
축산폐수처리장 적용을 위한 연계공정 설계	특허 출원	PRB-AOP 연계공정 장치 및 이를 이용한 수처리 방법	10-2020-0003 474	2020

○ 인력양성

취득학위논문명	학위취득 일	이름	취득학위	학교명	지원내용
액상 Ferrate(VI)를 이용한 Cyclic Compounds 분해특성 연구	2018-02- 23	정선영	석사	부경대학교	- 석사학위 논문 과정에 필요 한 실험(액상 페레이트 제조 및 반응 실험) 지도 및 관련 비용을 일체 지원 - 석사학위 논문 과정에서 수 행되었던 연구결과의 논문작 성 및 게재 관련 비용 지원
Comparison Study on the Degradation of Hazardous Benzene Derivatives by Ferrate(VI)	2018-08- 24	디안 마지드	석사	부경대학교	- 석사학위 과정 동안에 수행 된 실험(Ferrate(VI)를 이용한 유해벤젠 유도체 분해)에 대 한 전문적인 지도 및 관련 비용을 일체 지원 - 석사학위 결과물을 이용한 연구논문 작성을 지도하고, 연구논문의 투고 및 출판 관 련 비용을 지원

○ 포상

성과기준일자	수상자	국내 구분	포상명	포상자	포상기관	포상관련 과제내용
2018-11-01	김일규	국내	학술상	배재 호, (사)대한상수 도학회	대한상하수 도학회	- 친환경 산화공정 (Green chemical advanced oxidation process)에 의한 난분해성 유해오염물질 분 해 연구 - 다양한 환경시스템에 존재 하는 유해오염물질의 발생 원 추적 연구

○ 연구개발 관련 홍보

홍보일시	홍보구분	홍보명	출판물	홍보주체기관 (담당기관)
2018-03-15	언론보도	김일규 부경대학교 환경공학과 교수 - "환경시스템 치료 연구 통해 더 나은 생태계 만들 것"	월간인물 (Monthly people)	최선영 기자(월간인물)
2018-12-03	언론보도	부경대 김일규 교수, 대한상수도학회 학술상 수상	부산일보	부산일보

3. 관련 분야 기여도

- **축산폐수 처리장 조사** : 현재 전 세계적으로 항생물질을 비롯한 다양한 유기오염물질에 대한 관심이 증대되고 있으며, 지표수뿐만 아니라 토양을 대상으로도 항생물질 모니터링 연구가 진행 중에 있다. 특히 항생물질은 동물이나 인간의 생활에 밀접한 관련이 있어 사용량 조절이 쉽지 않은 단점이 있다. 그러므로 항생물질은 사용량을 줄이기보다는 체계적인 수처리 공정을 통해 환경으로의 배출을 최대한 막는 노력이 필요하며, 이러한 일환으로 하·폐수 처리장 배출수에 대한 지속적인 모니터링이 필요하다. 그러나 항생물질 모니터링의 경우 일반 수질항목에 비해 고가의 소모품과 장비가 필요하며, 많은 인력이 투입되므로 지속적인 모니터링을 수행하기에는 인력과 경비의 문제가 있어 여러 연구기관의 자료를 바탕으로 한 항생물질의 배출 농도 및 생태계로의 영향성을 파악하는 것이 중요하다. 본 연구에서는 이러한 목표의 일환으로 축산폐수처리장의 최종방류수를 현장 조사하였으며, 연구 결과를 바탕으로 현재 낙동강 유역의 축산계 항생물질 배출 정도를 파악하였다. 본 연구의 결과는 낙동강 유역의 축산폐수처리시설에 의한 항생물질의 배출 정도를 제시하여, 향후 낙동강 수질 관리 및 오염 저감 대책 방안을 수립하는데 있어 기본 자료를 제공할 수 있다.
- **항생물질 처리를 위한 흡착(PRB) 공정 개발** : 본 연구에서는 PRB 공정에 필요한 흡착제를 선정하기 위하여 가장 많이 사용하는 흡착제 3종(석탄계 활성탄, 아자계 활성탄, 제올라이트)을 대상으로 회분식 실험과 칼럼흡착실험을 통해 흡착제별 항생물질에 대한 흡착효율을 평가하였다. 기존의 논문에서는 주로 석탄계 흡착제 1종만을 가지고 연구를 수행하는 경우가 많아 흡착제별 흡착효율을 비교할 수 없었으며, 또한 내경 1 cm 이하의 비교적 작은 규모의 칼럼을 이용하여 실험을 수행하여 현실적인 활용성이 미흡하였다. 본 연구에서는 석탄계 활성탄뿐만 아니라 아자계 활성탄과 제올라이트와 같이 다양한 흡착제를 이용하여 흡착 실험을 수행하였으며, 석탄계 활성탄과 아자계 활성탄, 제올라이트의 흡착효율을 비교하여 정량적인 차이를 제시하였다. 이를 통해 석탄계 및 아자계 활성탄의 항생물질 흡착효율과 비용 등을 비교 분석하여 처리대상 항생물질에 대한 흡착제 선정 및 경제성에 대한 판단 근거를 제시함으로써, 현장에서 항생물질의 수처리 공정 관련 사업에 기여할 수 있다. 본 연구에서는 내경 5 cm, 높이 30 cm의 비교적 큰 규모의 칼럼을 사용하고 흡착제 높이를 달리하여 이에 따른 배출수의 농도 변화 결과를 제시함으로써, 현장에서 칼럼 형태의 PRB 공정을 수행하고자 하는 사업의 설계 및 관리에도 많은 도움이 될 것이다.
- **항생물질 처리를 위한 AOP 공정 개발** : AOP 처리 공정에 필요한 최적의 수중 조건 및 산화제의 양을 선정하기 위해 수중 항생물질 분해실험을 먼저 실시하였다. 선정된 AOP 공정은 페레이트를 이용한 수처리 공정이며, 페레이트는 다른 산화제 등과 비교하여 산화력이 강하고 수처리 후 3가 철로 환원되므로 독성이 없다는 장점이 있어 최근 각광받고 있는 산화 물질이다. 본 연구를 통해 테트라사이클린을 1분 안에 90% 이상을 제거하는 데 성공하였으며, 이에 필요한 수중 환경 및 최적의 페레이트 투여량을 산정하였다. 또한 고상(흡착제)에 존재하는 항생물질 처리를 위한 페레이트 분해실험도 수행하였으며, 해당 연구는 국내와 국외에서도 시도된 적이 없는 선도적인 연구 사례로서 AOP 관련 분야에서 그 활용도와 기여도가 높을 것으로 판단된다.
- **축산폐수처리장 적용을 위한 PRB-AOP 연계공정 설계** : PRB-AOP 연계공정은 흡착필터 설계 시에 흡착필터에 흡착된 항생물질 제거를 위한 AOP 공정을 포함한 것으로서, 본 연구에서 수행된 흡착(PRB) 및 AOP 실험 결과를 근거로 흡착필터를 제작하여 실험을 수행하였다. PRB-AOP 연계공정 실험의 결과를 통해 흡착필터 내 항생물질을 제거하고 흡착필터의 재이용이 가능한 항생물질 수처리 공정을 설계함으로써, 실제 축산폐수처리시설에서 항생물질 수처리 공정 설계 시에 활용할 수 있는 기본 자료로서 기여할 수 있다.

4. 목표 미달성 시 원인(사유) 및 차후대책(후속연구의 필요성 등)

- 본 연구는 원래 1차년도에 축산폐수처리장 조사, 흡착칼럼의 설계와 흡착제 선정, AOP 기술 선정이 계획되었으나, 테트라사이클린계 항생물질의 사용량에 비해 1차년도에 수행한 축산폐수처리장 조사에서 배출수 내 항생물질이 검출되지 않아 2차년도에 지점을 재선정하여 모니터링을 실시하였다. 또한 흡착 실험에 사용된 칼럼의 제조에는 업체 선정에서부터 실험에 사용할 칼럼의 설계, 제조에 이르기까지 많은 시간 동안 제조업체와의 논의가 수행되었으며, 이로 인해 예상했던 것에 비해 상당한 시간이 소요되었으며, 또한 1차년도에 제조한 칼럼은 실험 단계에서 본 연구 내용과 맞지 않아 2차년도에 칼럼을 재설계하여 실험을 수행하였다. PRB-AOP 연계공정도 설계 및 실험장비 구입 과정에서 많은 시간이 소요되었지만 2차년도에 실험을 수행하고 그 결과를 분석하였다.
- 페레이트를 이용한 고상 항생물질 제거 연구는 먼저 수중에 존재하는 항생물질의 분해실험을 통해 분해율 90%를 달성할 수 있는 최적의 환경 및 이에 필요한 페레이트의 양을 선정하는 과정에 해당하는 연구는 국내 및 국외에서도 실시된 사례가 없어 세부적인 연구 설계에 시간이 많이 소요되었다.
- 본 과제의 성격이 기초원천기술을 개발하는 것이므로, 실제 현장에의 적용보다는 현장 적용을 위한 기초 원천 기술 개발에 중점을 두어 과제를 수행하였다. 이러한 이유로 1차년도의 연구 내용이 2차년도까지 연장되었으며, 논문의 투고 또한 2차년도 중순부터 본격적으로 수행하였다. 1차년도와 2차년도에 수행된 현장조사 위주로 국내논문을 출판하였으며, 페레이트 제조 방법과 PRB-AOP 연계공정에 관한 연구 결과 2건은 특허출원하였다. 또한 흡착실험과 페레이트에 의한 테트라사이클린계 항생물질의 분해실험 관련 논문은 현재 심사 중에 있다. 페레이트 분해실험의 경우 SCI 논문 투고를 위해서는 단순한 제거효율 이외에도 분해속도론과 중간생성물 평가 등의 추가적인 실험 및 내용의 보강이 필요하며, 과제가 마무리되더라도 2020년 3월 이전에는 SCI 저널에 투고할 계획이다.
- 본 연구에서는 현장조사를 통한 테트라사이클린계 및 기타 항생물질의 검출 여부, 회분식 실험을 통한 흡착제 선정 및 PRB 공정을 위한 칼럼실험 설계, 테트라사이클린계 항생물질의 처리를 위한 AOP 기술 선정 및 선정된 기술을 이용한 수처리 공정에서의 최적 수중 환경 선정 등을 중점적으로 수행하였으며, 후속 연구에는 테트라사이클린 이외에도 현장조사에서 가장 많이 검출된 설파메타진 등과 같은 항생물질의 흡착실험 및 분해공정실험을 수행하고자 한다. 추가적으로 석탄계 활성탄에 비해 흡착효율이 낮은 야자계 활성탄과 제올라이트의 흡착 효율을 높일 수 있는 방법을 연구하고, 본 과제의 기획 단계에 고려하였던 바이오차(biochar) 등의 흡착제 성능평가를 수행함으로써 본 연구를 보다 확장하고자 한다. 페레이트를 이용한 고상에 존재하는 항생물질의 분해실험을 지속적으로 연구하여 오염된 토양 등에도 적용할 수 있는 실험 방법을 개발하여 실제 현장에 적용하고자 한다.

제5장. 연구개발성과의 활용계획

○ 추가 연구의 필요성

- 축산폐수 처리장 조사 : 본 연구 결과로 가장 많이 검출된 설파닐아미드계에 대한 모니터링 및 처리 연구의 당위성을 확보함으로써 해당 연구를 지속적으로 수행할 필요가 있음. 테트라사이클린계 항생물질은 현재까지도 축산업계에서 많이 사용하고 있으며, 문헌 조사를 통해 수중보다는 토양에 잔류하는 항생물질이 많음을 알 수 있었다. 축산폐수처리시설 주변 지역 토양 및 식물에 축적된 항생물질의 분포를 조사하기 위한 연구를 지속적으로 수행할 필요가 있음.
- 항생물질 처리를 위한 PRB 공정 개발 : 회분식 실험(batch test)에서의 흡착제 별 흡착률 평가를 통해 테트라사이클린계 항생물질의 처리에 필요한 흡착제를 선정하여 PRB 공정에 사용 가능하며, 추가적인 흡착제(바이오차, 커피찌꺼기 등)를 대상으로 한 성능 평가 등으로 흡착제 선정에 대한 지속적인 연구가 필요함. 칼럼 실험에서의 흡착제 두께 및 이에 따른 방류수 농도 변화 측정 결과를 토대로 PRB 공정에서의 흡착제 두께 등을 선정할 수 있는 추가적인 연구가 필요함.
- 항생물질 처리를 위한 AOP 공정 개발 : 고효율 환경친화적인 산화제인 페레이트를 이용한 항생물질 처리 효율을 수치적으로 제시하고, 최적의 분해 공정에 필요한 인자들을 검토하여 실제 고농도의 폐수처리(하수처리장 등)에 등에 적용할 수 있는 추가적인 연구가 필요함.
- PRB-AOP 연계공정 설계 : 고상에 흡착된 항생물질은 주로 열탈착 등으로 처리하고 있으며, 이러한 방법에 의한 많은 에너지 소모를 줄이기 위해서는 본 연구에서 사용한 AOP 기술인 페레이트를 이용한 항생물질 분해 방법의 적용이 필요하며, 본 연구에서 제시한 페레이트를 이용한 고상 항생물질 제거 결과를 토대로 한 다양한 흡착제에서 항생물질 분해 연구를 추가적으로 수행할 필요가 있음.

○ 타 연구에의 응용

- 축산폐수 처리장 조사 : 낙동강 유역에서 기존의 축산폐수처리시설의 수처리 공정 조사와 항생물질 유입 및 배출 현황에 대한 기초 자료를 확보함으로써, 향후 낙동강 수계에서 항생물질 처리 현황 및 이에 대한 대책을 수립하는 기관 및 관련 연구에 응용할 수 있음.
- 항생물질 처리를 위한 흡착(PRB) 공정 개발 : 테트라사이클린계 항생물질을 95% 이상 흡착할 수 있는 흡착 공정 개발을 통해 다양한 흡착제를 비교 실험함으로써 향후 이와 비슷하거나 다른 흡착 공정 설계 시 기초 자료로 응용할 수 있음.
- 항생물질 처리를 위한 AOP 공정 개발 : 본 연구결과에 사용된 페레이트의 활용도를 높이기 위해서는 기타 AOPs 기술과의 융합 연구가 필요하며, 고농도의 폐수나 하수처리장의 최종처리공정에 융합 연구의 결과를 응용할 수 있음.
- PRB-AOP 연계공정 설계 : 고상에 흡착된 항생물질을 제거하는 연구는 수중을 대상으로 한 연구에 비해 난이도가 높고 다양하게 수행된 바가 없으므로, 본 연구의 결과를 토대로 자연환경(토양, 암석, 식물 등)에 흡착된 항생물질의 처리 연구에 응용할 수 있음.

제6장. 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보

- 국외에서는 1990년대부터 자연계에 존재하는 항생물질의 농도와 이를 통한 항생물질의 거동 연구가 본격적으로 진행되었으며, 이와 함께 항생물질로 인한 내성균 발생 현황도 함께 조사한 바 있음. 해당 내용은 국외 연구 동향에 정리하였음.
- 흡착과 관련된 연구는 국내에 비해 국외에서 더욱 활성화된 연구이며, 흡착 동역학과 열역학 등의 흡착 메커니즘 또한 국내에 비해 국외에서 적용된 사례가 많음. 또한 국내에 비해 활성탄에 화학적 처리를 하여 흡착력을 더욱 증대시킨다거나 흡착제 재생을 위한 탈착 등의 연구도 국내에 비해 연구가 많이 실시되었음.
- 페레이트는 1950년대 Thompson et al.(1950), Schreyer and Ockerman(1951), Wagner et al.(1952) 등의 연구에서 시작하여 꾸준히 발전되어 온 연구이나, 다른 산화제에 비해 연구되어 온 역사가 짧아 국내뿐만 아니라 국외에서도 크게 알려지지 않은 산화기법임. 또한 기존에는 potassium ferrate(VI)라는 고체 산화제를 실험실 단위로 제작하여 실험에 사용하며, 아직 상용화되지 않은 산화제임. 그러나 지속적으로 다양한 유기계 오염물질을 대상으로 그 우수성을 평가받고 있으며, 최근에는 항생물질 등을 대상으로 분해연구를 수행하고 있어 기존의 산화처리기법을 대체할 수 있는 새로운 수처리 기술이 될 것으로 기대됨. 페레이트에 관한 대부분의 연구는 주로 국외의 연구사례를 참고하였음.
- Sharma et al.(2013)은 기존에 존재하는 페레이트 합성법을 연구하여 새로운 페레이트 제조방법을 제시한 바 있으며, 해당 기술은 기존의 페레이트 제조법에 비해 상온에서도 안정적이며 고농도로 제조 가능한 기술임. 해당 기술은 본 과제에 페레이트 제조법에 적용하여 사용하였음.

제7장. 연구개발성과의 보안등급

일반

제8장. 국가과학기술종합정보시스템에 등록된 연구시설·장비 현황

구입 기관	연구시설/ 연구장비명	규격 (모델명)	수량	구입 연월일	구입 가격 (천원)	구입처 (전화번호)	비고 (설치 장소)	NTIS장비 등록 번호

제9장. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적

가. 연구실 정기안전 점검

- 1) 담당부서 : 본교 사무국 시설과
- 2) 점검대상 : 교내 전체 연구실
- 3) 점검방법 : 연구실안전공제회 등 전문기관대행을 통해 연구개발 활동에 사용되는 기계·기구·전기·가스 등의 설비기능의 이상 유무와 보호 장비의 성능유지 여부 등을 매년 1회 점검
- 4) 점검시기 : 5월중

나. 연구실 일일 안전 점검

- 1) 담당부서 : 연구실(지도교수 및 선임연구원)
- 2) 점검대상 : 개별 연구실(실험실)
- 3) 점검방법 : 점검항목을 통해 실험실 안전점검일지 작성
- 4) 점검항목 : 실험기자재와 실험재료의 이상 유무, 보호 장비의 관리실태 등

다. 실험실 정밀안전진단 실시

- 1) 담당부서 : 본교 사무국 시설과
- 2) 점검대상 : 유해·위험물질 및 시설·장비를 취급하고 위험한 작업을 필요로 하는 연구실
- 3) 점검실시 : 2년마다 1회 전문기관 대행을 통해 실시
- 4) 점검시기 : 9월중

라. 연구실 안전 교육 훈련

- 1) 목적 : 「부경대학교 실험실 안전관리 규정 제14조에 의거 연구 또는 실험·실습을 하는 연구 활동 종사자에게 안전관리에 관한 정보 제공, 안전사고 미연방지
- 2) 교육대상 : 각 실험실별 안전관리 책임자 및 안전관리 담당자, 연구 활동 종사자
- 3) 교육방법 : 아래의 표와 같음

본교 사무국 시설과 주최	개별 실험실별 주최
• 실시 : 연 2회, 한국소방안전협회 강사 등 초빙 • 교육내용 : 안전법령, 사고사례, 화재안전교육 등 • 실험실별로 지정된 안전관리 책임자와 안전관리 담당자를 대상으로 한 집합교육으로, 안전관리 책임자와 안전관리 담당자 중 1인 이상 반드시 참석토록 하며, 불참 실험실은 실험실 안전보험 보상내용을 축소하는 등 참석 의무화 함	• 실험실 안전교육일지 작성 • 분기별 6시간 이상 실험실별 자체 안전교육 실시한 후 1주일 이내 일지 작성, 일지는 3년 이상 보관 • 정기교육은 매월 1시간 이상 실시, 특별교육은 신규 과제 및 신규 연구 활동 종사자 등 교육 • 타 실험실과 공동으로 교육 시 일지에 해당 실험실명 • 학과 실 번호 등을 모두 기재토록 함

바. 연구 활동 종사자 건강 검진

- 1) 담당부서 : 본교 사무국 시설과
- 2) 검진대상 : 실험실에 상주하며 「연구실 안전 환경 조성에 관한 법 시행규칙 제10조」에서 정한 유해인자를 항시 취급하는 연구 활동 종사자
- 3) 검진 내용(산업안전보건법 시행규칙 제100조에 의함)
 - 일반건강진단의 1차 검사항목 : 문진과 진찰, 혈압, 혈액 및 요검사, 신장, 체중, 시력 및 청력 측정, 흉부방사선 촬영
 - 특수건강진단의 1차 검사항목 : 취급 유해인자별 검사항목 결정 (산업안전보건법 시행규칙 별표13)

에 의함)

- 일반건강진단 및 특수건강진단의 2차 검사 : 1차 검사 결과 질병의 확진이 곤란한 경우 실시

4) 검진방법 : 외부 전문 의료기관의 출장점검

사. 실험종사자 안전보험 추가가입

1) 담당부서 : 본교 사무국 시설과

2) 가입대상 : 연구과제 수행을 위해 필요한 연구보조원(수료생, 휴학생 등)

3) 가입시기 : 5월중

아. 실험실 보호 장비 구입

1) 담당부서 : 본교 사무국 시설과

2) 연구실험의 특성에 적합한 개인 보호구 및 안전장비의 구매

3) 구입시기 : 연중

제10장. 연구개발과제의 대표적 연구 실적

구분 번 호	(논문/ 특허/ 기타)	논문명/특허명/기타	소속 기관 명	역할	논문 게재지/ 특허 등록 국가	영향력 지수	논문 게재일 /특허 등록일	사사 여부 (단독 사사 또는 중복 사사)	특기 사항 (SCI 여부/인용 횟수 등)
1	논문	낙동강 주요 지류에서 생활환경 기준 수질 성분의 수질등급 및 회귀분석	부경 대학 교	주저 자	한국환경 과학회/대 한민국	0.30	2019.03	단독	
2	논문	낙동강 본류에서 장기관측 자료를 이용한 DO, BOD, COD와 그 영향인자의 상관관계 및 TOC 분해율	부경 대학 교	주저 자	한국환경 과학회/대 한민국	0.30	2019.04	단독	
3	논문	남강 하류부에서 장기관측 자료를 이용한 유기물과 생물학적·화학적 산소요구량의 월 변동 분석	부경 대학 교	주저 자	한국환경 과학회/대 한민국	0.30	2019.05	단독	
4	논문	서낙동강에서 생활환경기준을 적용한 수질등급 및 수질지수의 시·공간 변동 분석	부경 대학 교	주저 자	한국환경 과학회/대 한민국	0.30	2019.12	단독	
5	논문	Liquid ferrate(VI)에 의한 다양한 수중 환경에서의 tetracycline 분해특성 및 중간생성물 연구	부경 대학 교	주저 자	상하수도 학회지/대 한민국	0.81	2020.02	단독	
6	논문	흡착제 특성에 따른 수중 tetracycline 흡착 연구	부경 대학 교	주저 자	상하수도 학회지/대 한민국	0.81	심사중	단독	
7	논문	축산(동물)용 의약품 중 Tetracycline계 항생제의 국내·외 연구 동향 : 모니터링, 흡착, 제거효율	부경 대학 교	주저 자	한국환경 과학회지/ 대한민국	0.30	심사중	단독	
8	특허 출원	페레이트(VI) 제조 방법	부경 대학 교	주저 자	대한민국		2020.01	단독	10-2020- 0003487
9	특허 출원	PRB-AOP 연계공정 장치와 이를 이용한 수처리 방법	부경 대학 교	주저 자	대한민국		2020.01	단독	10-2020- 0003474

제11장. 기타 사항

해당 없음

제12장. 참고 문헌

- 국립환경과학원 (2010), 환경 중 잔류의약품질 대사체 분석방법 확립에 관한 연구(II) -테트라사이클린계 항생제, p. 37.
- 국립환경과학원, 4대강 수계관리위원회, 환경부 (2013), 4대강 수계현황지도.
- 권혜옥, 심원진, 김희영, 오정은, 최성득 (2011), 울산지역 주요 하천에서의 의약품질 및 개인관리용품 분포현황, 한국환경분석학회지 14(3), pp.158-164.
- 김동우, 장순웅 (2014), 혼합물분석을 통해 최적화된 $\text{TiO}_2/\text{HAP}/\text{Ge}$ 촉매를 이용한 Lincomycin 제거특성 연구, 한국지반환경공학회 논문집 15(1), pp. 63-68.
- 김상규, 이민규 (2018), 폐감귤박으로 제조한 활성탄을 이용한 수중의 항생제 Amoxicillin의 흡착 특성, 공업화학 29(4), pp. 369-375.
- 김성표, 유대환, 오준식, 조윤철 (2011), 염소 또는 오존을 이용한 항생제 내성 유전오염물질 제어, 한국습지학회지 13(3), pp. 697-705.
- 김일규, 박유미, 김상민, 심기태, 정인영, 석광설, 황승을 (2016), LC-MS-MS를 이용한 축산밀집지역 하천에서 테트라사이클린계 항생제 및 대사체 분석 연구, 한국환경분석학회 19(4), pp. 199-208.
- 김일호 (2012), UV 및 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 를 이용한 하수 2차 처리수중의 의약품류 제거특성, 한국도시환경학회지 12(3), pp. 179-187.
- 김주형, 박찬구, 김민형, 안승구 (2008), 한강수계 상류지역의 동물용 항생제 및 합성항균제 잔류실태 파악, 한국환경분석학회지 11(2), pp.109-118.
- 김찬식 (2016), 동물용 항생제의 환경영향과 잔류 항생제 분석 기술, Konetic Report 2016-28, pp. 1-13.
- 김태양, 도시현, 홍성호 (2015), 활성탄 입자 크기가 카페인 흡착에 미치는 영향, 상하수도학회지 29(3), pp. 407-414.
- 김태훈, 최동규, 이면주, 유승호 (2008), 고도산화공정을 이용한 항생제 분해, 응용화학 12(2), pp. 337-340.
- 김풍호, 이희정, 조미라, 이태식, 하진환 (2006), 남해안 양식어류의 fluoroquinolone계 항균제 잔류량, 한국수산학회지 39(2), pp. 66-71.
- 김환익, 이명은, 강석태, 정재우 (2013), 활성탄에 의한 페놀 흡착의 열역학적 연구, 대한환경공학학회지 35(3), pp. 220-225.
- 농림축산식품부, 농림축산검역본부, 식품의약품안전처 (2018), 2017년도 국가항생제 사용 및 내성 모니터링 -가축, 축산물, 농림축산식품부, pp. 7-9.
- 서울시립대학교 (2011), 환경 중 의약품질 배출원 및 거동연구(IV), 국립환경과학원, pp. 115-211.
- 서희정, 박용훈, 강인숙, 명화봉, 송양석, 강영주 (2016), 정수처리 공정에서 잔류의약품질 제어 효율 평가, 분석과학 29(3), pp. 126-135.
- 손희종, 정종문, 황영도, 노재순, 유평종 (2008), 활성탄 재질 및 사용연수에 따른 Tetracycline계 항생물질 흡착특성, 대한환경공학학회지 30(9), pp. 925-932.

손희종, 유수전, 황영도, 노재순, 유평중 (2009), 산화공정에서의 Diclofenac, Ibuprofen 및 Naproxen의 제거특성 평가, 대한환경공학회지 31(10), pp. 831-838.

손희종, 장성호 (2011), 상수원에서의 잔류 의약품물질 검출, 거동, 분포 현황 및 독성, 대한환경공학회지 총설 33(6), pp. 453-479.

손희종, 정종문, 노재순, 유평중 (2009), 생물활성탄 공정에서의 Sulfonamide계 항생물질 제거특성, 대한환경공학회지 31(2), pp. 96-101.

손희종, 황영도, 유평중 (2009), 생물활성탄 공정에서 Tetracycline, Oxytetracycline, Trimethoprim 및 Caffeine 제거특성, 대한환경공학회지 31(3), pp. 186-192.

손희종, 염훈식, 류동춘, 장성호, 손형식 (2014), Tetracycline계 항생물질들의 활성탄 흡착 및 생물여과 공정에 의한 생분해 특성, 한국환경과학회지 23(3), pp. 379-386.

원정식, 임동희, 서규태 (2014), 설폰아미드계 항생물질의 오존산화분해에 대한 계산화학적 해석 및 실험적 검증, 대한환경공학회지 36(6), pp. 442-450.

이영준, 최정희, 정형석, 이한솔, 박병준, 김장익, 심재한 (2016), LC-MS/MS를 이용한 농경지 토양 중 항생제 모니터링, 한국환경농학회지 35(3), pp. 166-174.

이현용, 임정은, 김성철, 김권래, 권오경, 양재의, 옥용식 (2009), 토양컬럼을 이용한 테트라사이클린계 및 설폰아미드계 항생물질의 이동특성 평가, 대한환경공학회지 31(12), pp. 1105-1112.

이현용, 임정은, 김성철, 김권래, 이상수, 권오경, 양재의, 옥용식 (2010), 강원지역 계분 퇴비공장 인근 토양, 하천수 및 저질토의 항생물질 잔류특성 조사, 대한환경공학회지 32(3), pp. 278-286.

임정은, 김성철, 이현용, 권오경, 양재의, 옥용식 (2009), 국내 우분 퇴비화 시설 인근 농경지 및 수계 중 Tetracycline 및 Sulfonamide 계열 항생물질의 분포특성, 대한환경공학회지 31(10), pp. 845-854.

장은희, 임승주, 김탁현 (2011), 양식장 배출수중의 항생제 내성균 분포 및 전자빔 살균처리, 대한환경공학회지 33(7), pp. 492-500.

정연정, 김완기, 장하영, 최양훈, 오병수, 강준원 (2008), 오존 처리 및 UV 조사를 이용한 Sulfamethoxazole 제거; 동역학적 고찰 및 pH 영향, 한국물환경학회지 24(1), pp. 63-68.

조준호, 임동희, 서규태 (2013), DFT 계산을 활용한 Sulfonamide계 항생물질의 활성탄 흡착에 관한 연구, 대한환경공학회지 35(7), pp. 457-463.

천석영, 장순웅 (2012), UV/TiO₂/HAP 시스템에서 Sulfamethoxazole의 흡착과 광촉매반응에 대한 동역학적 및 통계적 해석, 한국지반환경공학회 논문집 13(5), pp. 5-12.

Álvarez-Torrellas, S., Rodríguez, A., Ovejero, G., García, J. (2016), Comparative adsorption performance of ibuprofen and tetracycline from aqueous solution by carbonaceous materials, Chemical Engineering Journal 283, pp. 936-947.

Cao, M., Wang, P., Ao, Y., Wang, C., Hou, J., Qian, J. (2016), Visible light activated photocatalytic degradation of tetracycline by a magnetically separable composite photocatalyst graphene oxidemagnetitecerium-doped titania, J. Colloid Interf. Sci., 467, 129-139.

Chen, Y. Y., Ma, Y. L., Yang, J., Wang, L. Q., Lv, J. M., Ren, C. J. (2017), Aqueous tetracycline degradation by H₂O₂ alone: Removal and transformation pathway, Chemical Engineering Journal 307, pp. 15-23.

- Choi, K. J., Kim, S. G., Kim, C. W., Kim, S. H. (2007), Determination of antibiotic compounds in water by on-line SPE-LC/MSD, *Chemosphere* 66(6), pp. 977–984.
- de Franco, M. A. E., de Carvalho, C. B., Bonetto, M. M., de Pelegrini Soares, R., Féris, L. A. (2017), Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column Kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling, *Journal of Cleaner Production* 161, pp. 947–956.
- DeVries, S. L. and Zhang, P. (2016), Antibiotics and the terrestrial nitrogen cycle: A review, *Current Pollution Reports* 2, pp. 51–67.
- Elmund, G. K., Morrison, S. M., Grant, D. W., Nevins, M. P. (1971), Role of excreted chlortetracycline in modifying the decomposition process in feedlot waste, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 6(2), pp. 129–132.
- Feinman, S. E. and Matheson III, J. C. (1978), Draft environmental impact statement subtherapeutic antibacterial agents in animal feeds. Bureau of veterinary medicine, Food and Drug Administration, Rockville, MD, USA.
- Figueroa-Diva, R. A., Vasudevan, D., and MacKay, A. A. (2010), Trends in soil sorption coefficients within common antimicrobial families, *Chemosphere* 79, pp. 786–793.
- Gaw, S., Thomas, K. V., Hutchinson, T. H. (2014), Sources, impacts and trends of pharmaceuticals in the marine and coastal environment, *Philosophical Transactions of the Royal Society B* 369: 20130572.
- Graham, N., Jiang, C. C., Li, X. Z., Jiang, J. Q., Ma, J. (2004), The influence of pH on the degradation of phenol and chlorophenols by potassium ferrate, *Chemosphere* 56, pp. 949–956.
- Güzel, F. and Saygılı, H. (2016), Adsorptive efficacy analysis of novel carbonaceous sorbent derived from grape industrial processing wastes towards tetracycline in aqueous solution, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 60, pp. 236–240.
- He, D., Sun, Y., Xin, L., Feng, J. (2014), Aqueous tetracycline degradation by non-thermal plasma combined with nano-TiO₂, *Chemical Engineering Journal* 258, pp. 18–25.
- Heberer, T. (2002), Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data, *Toxicology Letters* 131, pp. 5–17.
- Hopkins, Z. R. and Blaney, L. (2014), A novel approach to modeling the reaction kinetics of tetracycline antibiotics with aqueous ozone, *Science of the Total Environment* 468–469, pp. 337–344.
- Jing, X. R., Wang, Y. Y., Liu, W. J., Wang, Y. K., Jiang, H. (2014), Enhanced adsorption performance of tetracycline in aqueous solutions by methanol-modified biochar, *Chemical Engineering Journal* 248, pp. 168–174.
- Kemper, N. (2008), Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment, *Ecological Indicators* 8(1), pp. 1–13.
- Khan, M. H., Bae, H., Jung, J. Y. (2010), Tetracycline degradation by ozonation in the aqueous phase; Proposed degradation intermediates and pathway, *Journal of Hazardous Materials* 181(1–3), pp. 659–665.

- Kim, K. S., Kam, S. K., Mok, Y. S. (2015), Elucidation of the degradation pathways of sulfonamide antibiotics in a dielectric barrier discharge plasma system, *Chemical Engineering Journal* 271, pp. 31–42.
- Kim, K. S., Yang, C. S., Mok, Y. S. (2013), Degradation of veterinary antibiotics by dielectric barrier discharge plasma, *Chemical Engineering Journal* 219, pp. 19–27.
- Kulshrestha, P., Giese, R. F., Aga, D. S. (2004), Investigating the molecular interactions of oxytetracycline in clay and organic matter: insights on factors affecting its mobility in soil. *Environmental Science & Technology* 38, pp. 4097–4105.
- Kumar, K., Gupta, S. C., Baidoo, S. K., Chander, Y., and Rosen, C. J. (2005), Antibiotic uptake by plants from soil fertilized with animal manure, *Journal of Environmental Quality* 34, pp. 2082–2085.
- Kummerer, K. (2009), Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I, *Chemosphere* 75, pp. 417–434.
- Liao, P., Zhan, Z., Dai J., Wu, X., Zhang, W., Wang, K., Yuan, S. (2013), Adsorption of tetracycline and chloramphenicol in aqueous solutions by bamboo charcoal: A batch and fixed-bed column study, *Chemical Engineering Journal* 228, pp. 496–505.
- Macova, Z., Bouzek, K., Hives, J., Sharma V. K., Terryn, R. J., Baum, J. C., (2009), Research progress in the electrochemical synthesis of ferrate(VI), *Electrochimica Acta* 54(10), pp. 2673–2683.
- Marzbali, M. H. and Esmaili, M. (2017), Fixed bed adsorption of tetracycline on a mesoporous activated carbon: Experimental study and neuro-fuzzy modeling, *Journal of Applied Research and Technology* 15(5), pp. 454–463.
- Moreno-Gonzalez, R., Rodriguez-Mozaz, S., Gros, M., Barcelo, D., Leon, V. M. (2015), Seasonal distribution of pharmaceuticals in marine water and sediment from a mediterranean coastal lagoon (SE Spain), *Environmental Research* 138, pp. 326–344.
- Pan, M. and Chu, L.M. (2016), Phytotoxicity of veterinary antibiotics to seed germination and root elongation of crops, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 126, pp. 228–237.
- Phillips, I., Casewell, M., Cox, T., De Groot, B., Friis, C., Jones, R., Nightingale, C., Preston, R., Waddell, J. (2004), Does the use of antibiotics in food animals pose a risk to human health? A critical review of published data, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy* 53, pp. 28–52.
- Pouretedal, H. R. and Sadegh, N. (2014), Effective removal of amoxicillin, cephalexin, tetracycline and penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood, *Journal of Water Process Engineering* 1, pp. 64–73
- Safari, G. H., Nasser, S., Mahvi, A. H., Yaghmaeian, K., Nabizadeh, R., Alimohammadi, M. (2015), Optimization of sonochemical degradation of tetracycline in aqueous solution using sono-activated persulfate process, *Journal of Environmental Health Science & Engineering* 13:76.
- Sarmah, A. K., Meyer, M. T., Boxall, A. B. A. (2006), A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment *Chemosphere* 65, pp. 725–759.
- Schreyer, J. M. and Ockerman, L. T. (1951), Stability of the ferrate(VI) ion in aqueous solution,

Analytical Chemistry 23(9), pp. 1312–1314.

Sharma V. K. (2015), Apparatus and method for producing liquid ferrate, US 8,961,921 B2.

Sharma, V. K. (2002), Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly oxidant, *Advances in Environmental Research* 6, pp. 143–156.

Shi, H., Yang, Y., Liu, M., Yan, C., Yue H., Zhou, J. (2014), Occurrence and distribution of antibiotics in the surface sediments of the Yangtze Estuary and nearby coastal areas, *Marine Pollution Bulletin* 83, pp. 317–323.

Tasho, R. P. and Cho, J. Y. (2016), Veterinary antibiotics in animal waste, its distribution in soil and uptake by plants: A review, *Science of The Total Environment* 563–564, pp. 366–376.

Thompson, G. W., Ockerman, L. T., Schreyer, J. M. (1950), Preparation and Purification of Potassium Ferrate. VI, *J. Journal of the American Chemical Society* 73(3), pp 1379–1381.

Torres–Perez, J., Gerente, C., Andres, Y. (2013), Sustainable activated carbons from agricultural residues dedicated to antibiotic removal by adsorption, *Chinese Journal of Chemical Engineering* 20(3), pp. 524–529.

Uslu, M. Ö. and Balcioglu I. A. (2009), Comparison of the ozonation and fenton process performances for the treatment of antibiotic containing manure, *Science of The Total Environment* 407(11), pp. 3450–3458.

Wagner, W. F., Gurip, J. R., Hart, E. N. (1952), Factors Affecting Stability of Aqueous Potassium Ferrate(VI) Solutions, *Analytical Chemistry* 24(9), pp. 1497–1498.

Wang, X., Wang, Y., Li, D. (2013), Degradation of tetracycline in water by ultrasonic irradiation, *Water Science & Technology* 67 (4), pp. 715–721.

Yang, B., Ying, G. G., Zhao, J. L., Liu, S., Zhou, L. J., Chen, F. (2012), Removal of selected endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) during ferrate(VI) treatment of secondary wastewater effluents, *Water Research* 46(7), pp. 2194–2204.

Yang, Y., Zeng, Z., Zhang, C., Huang, D., Zeng, G., Xiao, R., Lai, C., Zhou, C., Guo, H., Xue, W., Cheng, M., Wang, W., Wang, J. (2018), Construction of iodine vacancy-rich BiOI/Ag@AgI Z-scheme heterojunction photocatalysts for visible-light-driven tetracycline degradation Transformation pathways and mechanism insight, *Chemical Engineering Journal* 349, 808–821.

Zhang, R., Tang, J., Li, J., Cheng, Z., Chaemfa, C., Liu, D., Zheng, Q., Song, M., Luo, C., Zhang, G. (2013), Occurrence and risks of antibiotics in the coastal aquatic environment of the Yellow Sea, North China, *Science of the Total Environment* 450–451, pp. 197–204.

Zhang, X., Guo, W., Ngo, H. H., Wen, H., Li, N., Wu, W. (2016), Performance evaluation of powdered activated carbon for removing 28 types of antibiotics from water, *Journal of Environmental Management* 172, pp. 193–200.

Zhu, X. D., Wang, Y. J., Sun, R. J., Zhou, D. M. (2013), Photocatalytic degradation of tetracycline in aqueous solution by nanosized TiO₂, *Chemosphere* 92(8), 925–932.

제13장. 부 록

13-1. 항생물질 검사 결과서(1차년도)

순 천 대 학 교
SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

우 57922 전남 순천시 중앙로 255 순천대학교 친환경농업센터(C2동) 104호 / 전화 (061) 750-5470,3891 / 전송 (061) 750-5454 담당부서 : 친환경농업센터 분석팀 / 분석담당 : 박대성 / 분석책임자 : 정유진

문서번호	친환경농업센터 - 2089호	제 목	동물용의약품 검사결과통보
받 음	부경대학교 산학협력단	시 행 일	2018.08.20.
접수일자	UNIVERSITY 2018.07.20.	접수번호	A18AR-A001
검사용도	참고용	검사결과번호	AR18AR-A001
검사 항목	동물용의약품 1 계열		
신청단체	부경대학교 산학협력단		
신 청 인	박경덕		
대상품목	용수		
인증구분	-	시료번호	1
채취장소	AN-F-GH		
동물용의약품 검사 결과 (판정 : 양성/음성)			
성분명	분석결과		
테트라사이클린계(Tetracyclines)	음성		

친환경농업센터

위와 같이 잔류농약 검사 결과를 통보 합니다.

친 환 경 농 업 센 터 장

본 검사결과에 의뢰자가 제공한 시료에 국한하며, 소지한 전체 제품의 품질을 보증하지는 않습니다.
본 검사결과에 시험의뢰목적 이외의 광고, 선전등 상업적인 용도나 법적인 해결 용도로 사용할 수 없습니다.

국립농산물관질관리원 검정기관 제19호 / 안전성검사기관 제20호

순 천 대 학 교
SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

우 57922 전남 순천시 중앙로 255 순천대학교 친환경농업센터(C2동) 104호 / 전화 (061) 750-5470,3891 / 전송 (061) 750-5454 담당부서 : 친환경농업센터 분석팀 / 분석담당 : 박대성 / 분석책임자 : 정유진

문서번호	친환경농업센터 - 2089호	제 목	동물용의약품 검사결과통보
받 음	부경대학교 산학협력단	시 행 일	2018.08.20.
접수일자	UNIVERSITY 2018.07.20.	접수번호	A18AR-A002
검사용도	참고용	검사결과번호	AR18AR-A002
검사 항목	동물용의약품 1 계열		
신청단체	부경대학교 산학협력단		
신 청 인	박경덕		
대상품목	용수		
인증구분	-	시료번호	2
채취장소	AN-T-MR		
동물용의약품 검사 결과 (판정 : 양성/음성)			
성분명	분석결과		
테트라사이클린계(Tetracyclines)	음성		

친환경농업센터

위와 같이 잔류농약 검사 결과를 통보 합니다.

친 환 경 농 업 센 터 장

본 검사결과에 의뢰자가 제공한 시료에 국한하며, 소지한 전체 제품의 품질을 보증하지는 않습니다.
본 검사결과에 시험의뢰목적 이외의 광고, 선전등 상업적인 용도나 법적인 해결 용도로 사용할 수 없습니다.

국립농산물관질관리원 검정기관 제19호 / 안전성검사기관 제20호

순 천 대 학 교
SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

우 57922 전남 순천시 중앙로 255 순천대학교 친환경농업센터(C2동) 104호 / 전화 (061) 750-5470,3891 / 전송 (061) 750-5454 담당부서 : 친환경농업센터 분석팀 / 분석담당 : 박대성 / 분석책임자 : 정유진

문서번호	친환경농업센터 - 2089호	제 목	동물용의약품 검사결과통보
받 음	부경대학교 산학협력단	시 행 일	2018.08.20.
접수일자	UNIVERSITY 2018.07.20.	접수번호	A18AR-A003
검사용도	참고용	검사결과번호	AR18AR-A003
검사 항목	동물용의약품 1 계열		
신청단체	부경대학교 산학협력단		
신 청 인	박경덕		
대상품목	용수		
인증구분	-	시료번호	3
채취장소	AN-T-N		
동물용의약품 검사 결과 (판정 : 양성/음성)			
성분명	분석결과		
테트라사이클린계(Tetracyclines)	음성		

친환경농업센터

위와 같이 잔류농약 검사 결과를 통보 합니다.

친 환 경 농 업 센 터 장

본 검사결과에 의뢰자가 제공한 시료에 국한하며, 소지한 전체 제품의 품질을 보증하지는 않습니다.
본 검사결과에 시험의뢰목적 이외의 광고, 선전등 상업적인 용도나 법적인 해결 용도로 사용할 수 없습니다.

국립농산물관질관리원 검정기관 제19호 / 안전성검사기관 제20호

순 천 대 학 교
SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

우 57922 전남 순천시 중앙로 255 순천대학교 친환경농업센터(C2동) 104호 / 전화 (061) 750-5470,3891 / 전송 (061) 750-5454 담당부서 : 친환경농업센터 분석팀 / 분석담당 : 박대성 / 분석책임자 : 정유진

문서번호	친환경농업센터 - 2089호	제 목	동물용의약품 검사결과통보
받 음	부경대학교 산학협력단	시 행 일	2018.08.20.
접수일자	UNIVERSITY 2018.07.20.	접수번호	A18AR-A004
검사용도	참고용	검사결과번호	AR18AR-A004
검사 항목	동물용의약품 1 계열		
신청단체	부경대학교 산학협력단		
신 청 인	박경덕		
대상품목	용수		
인증구분	-	시료번호	4
채취장소	AN-F-SJ		
동물용의약품 검사 결과 (판정 : 양성/음성)			
성분명	분석결과		
테트라사이클린계(Tetracyclines)	음성		

친환경농업센터

위와 같이 잔류농약 검사 결과를 통보 합니다.

친 환 경 농 업 센 터 장

본 검사결과에 의뢰자가 제공한 시료에 국한하며, 소지한 전체 제품의 품질을 보증하지는 않습니다.
본 검사결과에 시험의뢰목적 이외의 광고, 선전등 상업적인 용도나 법적인 해결 용도로 사용할 수 없습니다.

국립농산물관질관리원 검정기관 제19호 / 안전성검사기관 제20호



순 천 대 학 교

SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

우 57922 전남 순천시 중앙로 255 순천대학교 친환경농업센터(C2동) 104호 / 전화 (061) 750-5470,3891 / 전송 (061) 750-5454 담당부서 : 친환경농업센터 분석팀 / 분석담당 : 박대성 / 분석책임자 : 정유진

문서번호	친환경농업센터 - 2089호	제 목	동물용의약품 검사결과통보
발 음	부경대학교 산학협력단	시 행 일	2018.08.20.

접수일자	2018.07.20.	접수번호	A18AR-A005
검사용도	참고용	검사결과번호	AR18AR-A005
검사 항목	동물용의약품 1 계열		

신청단체	부경대학교 산학협력단		
신 청 인	박경덕		
대상품목	용수		
인증구분	-	시료번호	5
채취장소	AN-T-KH		

동물용의약품 검사 결과 (판정 : 양성/음성)	
성분명	분석결과
테트라사이클린계 (Tetracyclines)	음성

친환경농업센터

위와 같이 잔류농약 검사 결과를 통보 합니다.

친 환 경 농 업 센 터 장

본 검사결과에 의뢰자가 제공한 시료에 국한하며, 소지한 전체 제품의 품질을 보증하지는 않습니다.
본 검사결과에 의뢰자의 동의 없이, 안전을 상할만한 용도나 법적인 책임 등으로 사용할 수 없습니다.

국립농산물품질관리원 검정기관 제19호 / 안전성검사기관 제20호



순 천 대 학 교

SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

우 57922 전남 순천시 중앙로 255 순천대학교 친환경농업센터(C2동) 104호 / 전화 (061) 750-5470,3891 / 전송 (061) 750-5454 담당부서 : 친환경농업센터 분석팀 / 분석담당 : 박대성 / 분석책임자 : 정유진

문서번호	친환경농업센터 - 2089호	제 목	동물용의약품 검사결과통보
발 음	부경대학교 산학협력단	시 행 일	2018.08.20.

접수일자	2018.07.20.	접수번호	A18AR-A006
검사용도	참고용	검사결과번호	AR18AR-A006
검사 항목	동물용의약품 1 계열		

신청단체	부경대학교 산학협력단		
신 청 인	박경덕		
대상품목	용수		
인증구분	-	시료번호	6
채취장소	AN-F-GW		

동물용의약품 검사 결과 (판정 : 양성/음성)	
성분명	분석결과
테트라사이클린계 (Tetracyclines)	음성

친환경농업센터

위와 같이 잔류농약 검사 결과를 통보 합니다.

친 환 경 농 업 센 터 장

본 검사결과에 의뢰자가 제공한 시료에 국한하며, 소지한 전체 제품의 품질을 보증하지는 않습니다.
본 검사결과에 의뢰자의 동의 없이, 안전을 상할만한 용도나 법적인 책임 등으로 사용할 수 없습니다.

국립농산물품질관리원 검정기관 제19호 / 안전성검사기관 제20호



순 천 대 학 교

SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

우 57922 전남 순천시 중앙로 255 순천대학교 친환경농업센터(C2동) 104호 / 전화 (061) 750-5470,3891 / 전송 (061) 750-5454 담당부서 : 친환경농업센터 분석팀 / 분석담당 : 박대성 / 분석책임자 : 정유진

문서번호	친환경농업센터 - 2089호	제 목	동물용의약품 검사결과통보
발 음	부경대학교 산학협력단	시 행 일	2018.08.20.

접수일자	2018.07.20.	접수번호	A18AR-A007
검사용도	참고용	검사결과번호	AR18AR-A007
검사 항목	동물용의약품 1 계열		

신청단체	부경대학교 산학협력단		
신 청 인	박경덕		
대상품목	용수		
인증구분	-	시료번호	7
채취장소	AN-T-W		

동물용의약품 검사 결과 (판정 : 양성/음성)	
성분명	분석결과
테트라사이클린계 (Tetracyclines)	음성

친환경농업센터

위와 같이 잔류농약 검사 결과를 통보 합니다.

친 환 경 농 업 센 터 장

본 검사결과에 의뢰자가 제공한 시료에 국한하며, 소지한 전체 제품의 품질을 보증하지는 않습니다.
본 검사결과에 의뢰자의 동의 없이, 안전을 상할만한 용도나 법적인 책임 등으로 사용할 수 없습니다.

국립농산물품질관리원 검정기관 제19호 / 안전성검사기관 제20호



순 천 대 학 교

SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

우 57922 전남 순천시 중앙로 255 순천대학교 친환경농업센터(C2동) 104호 / 전화 (061) 750-5470,3891 / 전송 (061) 750-5454 담당부서 : 친환경농업센터 분석팀 / 분석담당 : 박대성 / 분석책임자 : 정유진

문서번호	친환경농업센터 - 2089호	제 목	동물용의약품 검사결과통보
발 음	부경대학교 산학협력단	시 행 일	2018.08.20.

접수일자	2018.07.20.	접수번호	A18AR-A008
검사용도	참고용	검사결과번호	AR18AR-A008
검사 항목	동물용의약품 1 계열		

신청단체	부경대학교 산학협력단		
신 청 인	박경덕		
대상품목	용수		
인증구분	-	시료번호	8
채취최소	AN-F-AD		

동물용의약품 검사 결과 (판정 : 양성/음성)	
성분명	분석결과
테트라사이클린계 (Tetracyclines)	음성

친환경농업센터

위와 같이 잔류농약 검사 결과를 통보 합니다.

친 환 경 농 업 센 터 장

본 검사결과에 의뢰자가 제공한 시료에 국한하며, 소지한 전체 제품의 품질을 보증하지는 않습니다.
본 검사결과에 의뢰자의 동의 없이, 안전을 상할만한 용도나 법적인 책임 등으로 사용할 수 없습니다.

국립농산물품질관리원 검정기관 제19호 / 안전성검사기관 제20호


순 천 대 학 교
SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

우 57922 전남 순천시 중합로 255 순천대학교 친환경농업센터(C2동) 104호 / 전화 (061) 750-5470, 3891 / 전송 (061) 750-5454 담당부서 : 친환경농업센터 분석팀 / 분석담당 : 박대성 / 분석책임자 : 정유진

문서번호	친환경농업센터 - 2089호	제 목	동물용의약품 검사결과통보
받 음	부경대학교 산학협력단	시 행 일	2018.08.20.

접수일자	2018.07.20.	접수번호	A18AR-A009
검사용도	참고용	검사결과번호	AR18AR-A009
검사 항목	동물용의약품 1 계열		

신청단체	부경대학교 산학협력단		
신청인	박경덕		
대상품목	응수		
인증구분	-	시료번호	9
제위장소	AN-T-NS		

동물용의약품 검사 결과 (판정 : 양성/음성)	
성분명	분석결과
테트라사이클린계 (Tetracyclines)	음성

친환경농업센터

위와 같이 잔류농약 검사 결과를 통보 합니다.

친 환 경 농 업 센 터 장


본 검사결과는 의뢰자가 제공한 시료에 국한하며, 소지한 전체 제품의 품질을 보증하지는 않습니다.
본 검사결과는 시험의뢰목적 이외의 광고, 선전용 상업적인 용도나 법적인 책임 용도로 사용할 수 없습니다.

국립농산물관질관리원 검정기관 제19호 / 안전성검시기관 제20호


순 천 대 학 교
SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

우 57922 전남 순천시 중합로 255 순천대학교 친환경농업센터(C2동) 104호 / 전화 (061) 750-5470, 3891 / 전송 (061) 750-5454 담당부서 : 친환경농업센터 분석팀 / 분석담당 : 박대성 / 분석책임자 : 정유진

문서번호	친환경농업센터 - 2089호	제 목	동물용의약품 검사결과통보
받 음	부경대학교 산학협력단	시 행 일	2018.08.20.

접수일자	2018.07.20.	접수번호	A18AR-A010
검사용도	참고용	검사결과번호	AR18AR-A010
검사 항목	동물용의약품 1 계열		

신청단체	부경대학교 산학협력단		
신청인	박경덕		
대상품목	응수		
인증구분	-	시료번호	10
제위장소	AN-F-SC		

동물용의약품 검사 결과 (판정 : 양성/음성)	
성분명	분석결과
테트라사이클린계 (Tetracyclines)	음성

친환경농업센터

위와 같이 잔류농약 검사 결과를 통보 합니다.

친 환 경 농 업 센 터 장


본 검사결과는 의뢰자가 제공한 시료에 국한하며, 소지한 전체 제품의 품질을 보증하지는 않습니다.
본 검사결과는 시험의뢰목적 이외의 광고, 선전용 상업적인 용도나 법적인 책임 용도로 사용할 수 없습니다.

국립농산물관질관리원 검정기관 제19호 / 안전성검시기관 제20호


순 천 대 학 교
SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

우 57922 전남 순천시 중합로 255 순천대학교 친환경농업센터(C2동) 104호 / 전화 (061) 750-5470, 3891 / 전송 (061) 750-5454 담당부서 : 친환경농업센터 분석팀 / 분석담당 : 박대성 / 분석책임자 : 정유진

문서번호	친환경농업센터 - 2089호	제 목	동물용의약품 검사결과통보
받 음	부경대학교 산학협력단	시 행 일	2018.08.20.

접수일자	2018.07.20.	접수번호	A18AR-A011
검사용도	참고용	검사결과번호	AR18AR-A011
검사 항목	동물용의약품 1 계열		

신청단체	부경대학교 산학협력단		
신청인	박경덕		
대상품목	응수		
인증구분	-	시료번호	11
제위장소	AN-F-HC		

동물용의약품 검사 결과 (판정 : 양성/음성)	
성분명	분석결과
테트라사이클린계 (Tetracyclines)	음성

친환경농업센터

위와 같이 잔류농약 검사 결과를 통보 합니다.

친 환 경 농 업 센 터 장


본 검사결과는 의뢰자가 제공한 시료에 국한하며, 소지한 전체 제품의 품질을 보증하지는 않습니다.
본 검사결과는 시험의뢰목적 이외의 광고, 선전용 상업적인 용도나 법적인 책임 용도로 사용할 수 없습니다.

국립농산물관질관리원 검정기관 제19호 / 안전성검시기관 제20호

13-2. 항생물질 검사 결과서(2차년도)


순 천 대 학 교
SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

우 57922 전남 순천시 중앙로 255 순천대학교 친환경농업센터(C2동) 104호 / 전화 (061) 750-5470, 3891 / 전송 (061) 750-5454 담당부서 : 친환경농업센터 분석팀 / 분석담당 : 박대성 / 분석책임자 : 정유진

문서번호	친환경농업센터 - 2316호	제 목	동물용의약품 검사결과통보
발 기	부경대학교 산학협력단	시 행 일	2019.08.01.

접수일자	2019.07.24.	접수번호	A19AR-A027
검사용도	참고용	검사결과번호	AR19AR-A027
검사 항목	동물용의약품 12 성분		

신청단체	부경대학교 산학협력단		
신청인	박경덕		
대상품목	방류수		
인증구분	-	시료번호	1
채취장소	김해		

성분명	분석결과 (ng/L)
Doxycycline	50.123
Sulfamethazine	15.047
친환경농업센터	

위와 같이 동물용의약품 결과를 통보 합니다.

친 환 경 농 업 센 터 장


본 검사결과서는 의료자가 제공한 시료에 국한하며, 소지한 전체 제품의 품질을 보증하지는 않습니다.
본 검사결과서는 시험의뢰목적 이외의 광고, 선전용 상업적인 용도나 법적인 책임 용도로 사용할 수 없습니다.

국립농산물관리원 검사기관 제19호 / 안전성검사기관 제20호


순 천 대 학 교
SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

우 57922 전남 순천시 중앙로 255 순천대학교 친환경농업센터(C2동) 104호 / 전화 (061) 750-5470, 3891 / 전송 (061) 750-5454 담당부서 : 친환경농업센터 분석팀 / 분석담당 : 박대성 / 분석책임자 : 정유진

문서번호	친환경농업센터 - 2316호	제 목	동물용의약품 검사결과통보
발 기	부경대학교 산학협력단	시 행 일	2019.08.01.

접수일자	2019.07.24.	접수번호	A19AR-A028
검사용도	참고용	검사결과번호	AR19AR-A028
검사 항목	동물용의약품 12 성분		

신청단체	부경대학교 산학협력단		
신청인	박경덕		
대상품목	방류수		
인증구분	-	시료번호	2
채취장소	밀양		

성분명	분석결과 (ng/L)
Sulfamethazine	154.333
Sulfathiazole	98.400
친환경농업센터	

위와 같이 동물용의약품 결과를 통보 합니다.

친 환 경 농 업 센 터 장


본 검사결과서는 의료자가 제공한 시료에 국한하며, 소지한 전체 제품의 품질을 보증하지는 않습니다.
본 검사결과서는 시험의뢰목적 이외의 광고, 선전용 상업적인 용도나 법적인 책임 용도로 사용할 수 없습니다.

국립농산물관리원 검사기관 제19호 / 안전성검사기관 제20호


순 천 대 학 교
SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

우 57922 전남 순천시 중앙로 255 순천대학교 친환경농업센터(C2동) 104호 / 전화 (061) 750-5470, 3891 / 전송 (061) 750-5454 담당부서 : 친환경농업센터 분석팀 / 분석담당 : 박대성 / 분석책임자 : 정유진

문서번호	친환경농업센터 - 2316호	제 목	동물용의약품 검사결과통보
발 기	부경대학교 산학협력단	시 행 일	2019.08.01.

접수일자	2019.07.24.	접수번호	A19AR-A029
검사용도	참고용	검사결과번호	AR19AR-A029
검사 항목	동물용의약품 12 성분		

신청단체	부경대학교 산학협력단		
신청인	박경덕		
대상품목	방류수		
인증구분	-	시료번호	3
채취장소	경주		

성분명	분석결과 (ng/L)
Oxytetracycline	34.249
Sulfamethazine	45.257
친환경농업센터	

위와 같이 동물용의약품 결과를 통보 합니다.

친 환 경 농 업 센 터 장


본 검사결과서는 의료자가 제공한 시료에 국한하며, 소지한 전체 제품의 품질을 보증하지는 않습니다.
본 검사결과서는 시험의뢰목적 이외의 광고, 선전용 상업적인 용도나 법적인 책임 용도로 사용할 수 없습니다.

국립농산물관리원 검사기관 제19호 / 안전성검사기관 제20호


순 천 대 학 교
SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

우 57922 전남 순천시 중앙로 255 순천대학교 친환경농업센터(C2동) 104호 / 전화 (061) 750-5470, 3891 / 전송 (061) 750-5454 담당부서 : 친환경농업센터 분석팀 / 분석담당 : 박대성 / 분석책임자 : 정유진

문서번호	친환경농업센터 - 2316호	제 목	동물용의약품 검사결과통보
발 기	부경대학교 산학협력단	시 행 일	2019.08.01.

접수일자	2019.07.24.	접수번호	A19AR-A030
검사용도	참고용	검사결과번호	AR19AR-A030
검사 항목	동물용의약품 12 성분		

신청단체	부경대학교 산학협력단		
신청인	박경덕		
대상품목	방류수		
인증구분	-	시료번호	4
채취장소	영천		

성분명	분석결과 (ng/L)
Sulfachlorpyridazine	11.441
Sulfamethazine	76.031
친환경농업센터	

위와 같이 동물용의약품 결과를 통보 합니다.

친 환 경 농 업 센 터 장


본 검사결과서는 의료자가 제공한 시료에 국한하며, 소지한 전체 제품의 품질을 보증하지는 않습니다.
본 검사결과서는 시험의뢰목적 이외의 광고, 선전용 상업적인 용도나 법적인 책임 용도로 사용할 수 없습니다.

국립농산물관리원 검사기관 제19호 / 안전성검사기관 제20호



순천대학교

SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

우 57922 전남 순천시 중앙로 255 순천대학교 친환경농업센터(C2동) 104호 / 전화 (061) 750-5470, 3891 / 전송 (061) 750-5454 담당부서 : 친환경농업센터 분석팀 / 분석담당 : 박대성 / 분석책임자 : 정유진

문서번호	친환경농업센터 - 2316호	제 목	동물용의약품 검사결과통보
발 음	부경대학교 산학협력단	시 행 일	2019.08.01.

접수일자	2019.07.24.	접수번호	A19AR-A031
검사장소	참고용	검사결과번호	AR19AR-A031
검사 항목	동물용의약품 12 성분		

신청단체	부경대학교 산학협력단
신청인	박경덕
대상품목	방류수
인증구분	-
채취장소	경산
시료번호	5

동물용의약품 검사 결과 (편정 : 양성/음성)	
성분명	분석결과(ng/L)
Sulfamethazine	10.398
Sulfathiazole	

친환경농업센터

위와 같이 동물용의약품 결과를 통보 합니다.

친환경농업센터장

본 검사결과서는 의료자가 제공한 시료에 국한하며, 소지한 전체 제품의 품질을 보증하지는 않습니다.
본 검사결과서는 시험의뢰목적 이외의 광고, 선전용 상업적인 용도나 법적인 해결 용도로 사용할 수 없습니다.

국립농산물품질관리원 검정기관 제19호 / 안전성검사기관 제20호



순천대학교

SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

우 57922 전남 순천시 중앙로 255 순천대학교 친환경농업센터(C2동) 104호 / 전화 (061) 750-5470, 3891 / 전송 (061) 750-5454 담당부서 : 친환경농업센터 분석팀 / 분석담당 : 박대성 / 분석책임자 : 정유진

문서번호	친환경농업센터 - 2316호	제 목	동물용의약품 검사결과통보
발 음	부경대학교 산학협력단	시 행 일	2019.08.01.

접수일자	2019.07.24.	접수번호	A19AR-A032
검사장소	참고용	검사결과번호	AR19AR-A032
검사 항목	동물용의약품 12 성분		

신청단체	부경대학교 산학협력단
신청인	박경덕
대상품목	방류수
인증구분	-
채취장소	구미
시료번호	6

동물용의약품 검사 결과 (편정 : 양성/음성)	
성분명	분석결과(ng/L)
Sulfamethazine	48.903
Sulfathiazole	23.773

친환경농업센터

위와 같이 동물용의약품 결과를 통보 합니다.

친환경농업센터장

본 검사결과서는 의료자가 제공한 시료에 국한하며, 소지한 전체 제품의 품질을 보증하지는 않습니다.
본 검사결과서는 시험의뢰목적 이외의 광고, 선전용 상업적인 용도나 법적인 해결 용도로 사용할 수 없습니다.

국립농산물품질관리원 검정기관 제19호 / 안전성검사기관 제20호



순천대학교

SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

우 57922 전남 순천시 중앙로 255 순천대학교 친환경농업센터(C2동) 104호 / 전화 (061) 750-5470, 3891 / 전송 (061) 750-5454 담당부서 : 친환경농업센터 분석팀 / 분석담당 : 박대성 / 분석책임자 : 정유진

문서번호	친환경농업센터 - 2723호	제 목	동물용의약품 검사결과통보
발 음	부경대학교 산학협력단	시 행 일	2019.09.09. 학교 교육

접수일자	2019.08.23. 학교	접수번호	A19AR-A033
검사장소	참고용	검사결과번호	AR19AR-A033
검사 항목	동물용의약품 12 성분		

신청단체	부경대학교 산학협력단
신청인	박경덕
대상품목	방류수
인증구분	-
채취장소	만동
시료번호	7

동물용의약품 검사 결과 (편정 : 양성/음성)	
성분명	분석결과(ng/L)
Sulfamethazine	278.784
Sulfathiazole	128.655

친환경농업센터

위와 같이 동물용의약품 결과를 통보 합니다.

친환경농업센터장

본 검사결과서는 의료자가 제공한 시료에 국한하며, 소지한 전체 제품의 품질을 보증하지는 않습니다.
본 검사결과서는 시험의뢰목적 이외의 광고, 선전용 상업적인 용도나 법적인 해결 용도로 사용할 수 없습니다.

국립농산물품질관리원 검정기관 제19호 / 안전성검사기관 제20호



순천대학교

SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

우 57922 전남 순천시 중앙로 255 순천대학교 친환경농업센터(C2동) 104호 / 전화 (061) 750-5470, 3891 / 전송 (061) 750-5454 담당부서 : 친환경농업센터 분석팀 / 분석담당 : 박대성 / 분석책임자 : 정유진

문서번호	친환경농업센터 - 2723호	제 목	동물용의약품 검사결과통보
발 음	부경대학교 산학협력단	시 행 일	2019.09.09. 학교 교육

접수일자	2019.08.23. 학교	접수번호	A19AR-A034
검사장소	참고용	검사결과번호	AR19AR-A034
검사 항목	동물용의약품 12 성분		

신청단체	부경대학교 산학협력단
신청인	박경덕
대상품목	방류수
인증구분	-
채취장소	상주
시료번호	8

동물용의약품 검사 결과 (편정 : 양성/음성)	
성분명	분석결과(ng/L)
Sulfamethazine	51.702
Sulfathiazole	

친환경농업센터

위와 같이 동물용의약품 결과를 통보 합니다.

친환경농업센터장

본 검사결과서는 의료자가 제공한 시료에 국한하며, 소지한 전체 제품의 품질을 보증하지는 않습니다.
본 검사결과서는 시험의뢰목적 이외의 광고, 선전용 상업적인 용도나 법적인 해결 용도로 사용할 수 없습니다.

국립농산물품질관리원 검정기관 제19호 / 안전성검사기관 제20호



순 천 대 학 교

SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

우 67922 전남 순천시 중앙로 255 순천대학교 친환경농업센터 (C2형) 104호 / 전화 (061) 750-5470, 3891 / 전송 (061) 750-5454 담당부서 : 친환경농업센터 분석팀 / 분석담당 : 백대성 / 분석책임자 : 정유진

문서번호	친환경농업센터 - 2723호	제 목	농물용의약품 검사결과통보 순천대학교
발 글	부경대학교 산학협력단	시 행 일	2019.09.09. 학교
접수일자	2019.08.23. 학교	접수번호	A19AR-A035
검사용도	참고용	검사결과번호	AR19AR-A035
검사 항목	동물용의약품 IT-12 - 성분		SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

신청단체	부경대학교 산학협력단
신청인	박경덕
대상품목	방류수
인증구분	시료번호 9
채워장소	합천

동물용의약품 검사 결과 (편정 : 양성/음성)	
성분명	분석결과(ng/L)
Sulfamethazine	164,984
Sulfathiazole	144,468

친환경농업센터

순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

위와 같이 동물용의약품 검사결과를 통보 합니다.

친 환 경 농 업 센 터 장

국립농산물관질관리원 검정기관 제19호 / 안전성검정기관 제20호

본 검사결과에 의뢰자가 제공한 시료에 국한하며, 소지한 전체 제품의 품질을 보증하지는 않습니다.
본 검사결과는 시험의뢰목적 이외의 광고, 선전용 상업적인 용도나 합리적인 비용 등으로 사용될 수 없습니다.



순 천 대 학 교

SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

우 67922 전남 순천시 중앙로 255 순천대학교 친환경농업센터 (C2형) 104호 / 전화 (061) 750-5470, 3891 / 전송 (061) 750-5454 담당부서 : 친환경농업센터 분석팀 / 분석담당 : 백대성 / 분석책임자 : 정유진

문서번호	친환경농업센터 - 2723호	제 목	농물용의약품 검사결과통보 순천대학교
발 글	부경대학교 산학협력단	시 행 일	2019.09.09. 학교
접수일자	2019.08.23. 학교	접수번호	A19AR-A036
검사용도	참고용	검사결과번호	AR19AR-A036
검사 항목	동물용의약품 IT-12 - 성분		SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

신청단체	부경대학교 산학협력단
신청인	박경덕
대상품목	방류수
인증구분	시료번호 10
채워장소	합안

동물용의약품 검사 결과 (편정 : 양성/음성)	
성분명	분석결과(ng/L)
Sulfamethazine	117,619
Sulfathiazole	29,508

친환경농업센터

순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

위와 같이 동물용의약품 검사결과를 통보 합니다.

친 환 경 농 업 센 터 장

국립농산물관질관리원 검정기관 제19호 / 안전성검정기관 제20호

본 검사결과에 의뢰자가 제공한 시료에 국한하며, 소지한 전체 제품의 품질을 보증하지는 않습니다.
본 검사결과는 시험의뢰목적 이외의 광고, 선전용 상업적인 용도나 합리적인 비용 등으로 사용될 수 없습니다.



순 천 대 학 교

SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

우 67922 전남 순천시 중앙로 255 순천대학교 친환경농업센터 (C2형) 104호 / 전화 (061) 750-5470, 3891 / 전송 (061) 750-5454 담당부서 : 친환경농업센터 분석팀 / 분석담당 : 백대성 / 분석책임자 : 정유진

문서번호	친환경농업센터 - 2723호	제 목	농물용의약품 검사결과통보 순천대학교
발 글	부경대학교 산학협력단	시 행 일	2019.09.09. 학교
접수일자	2019.08.23. 학교	접수번호	A19AR-A037
검사용도	참고용	검사결과번호	AR19AR-A037
검사 항목	동물용의약품 IT-12 - 성분		SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

신청단체	부경대학교 산학협력단
신청인	박경덕
대상품목	방류수
인증구분	시료번호 11
채워장소	의령

동물용의약품 검사 결과 (편정 : 양성/음성)	
성분명	분석결과(ng/L)
Sulfamethazine	122,256
Sulfathiazole	47,935

친환경농업센터

순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

위와 같이 동물용의약품 검사결과를 통보 합니다.

친 환 경 농 업 센 터 장

국립농산물관질관리원 검정기관 제19호 / 안전성검정기관 제20호

본 검사결과에 의뢰자가 제공한 시료에 국한하며, 소지한 전체 제품의 품질을 보증하지는 않습니다.
본 검사결과는 시험의뢰목적 이외의 광고, 선전용 상업적인 용도나 합리적인 비용 등으로 사용될 수 없습니다.



순 천 대 학 교

SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

우 67922 전남 순천시 중앙로 255 순천대학교 친환경농업센터 (C2형) 104호 / 전화 (061) 750-5470, 3891 / 전송 (061) 750-5454 담당부서 : 친환경농업센터 분석팀 / 분석담당 : 백대성 / 분석책임자 : 정유진

문서번호	친환경농업센터 - 2723호	제 목	농물용의약품 검사결과통보 순천대학교
발 글	부경대학교 산학협력단	시 행 일	2019.09.09. 학교
접수일자	2019.08.23. 학교	접수번호	A19AR-A038
검사용도	참고용	검사결과번호	AR19AR-A038
검사 항목	동물용의약품 IT-12 - 성분		SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

신청단체	부경대학교 산학협력단
신청인	박경덕
대상품목	방류수
인증구분	시료번호 12
채워장소	함양

동물용의약품 검사 결과 (편정 : 양성/음성)	
성분명	분석결과(ng/L)
Sulfamethazine	42,624
Sulfathiazole	47,935

친환경농업센터

순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY 순천대학교 SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

위와 같이 동물용의약품 검사결과를 통보 합니다.

친 환 경 농 업 센 터 장

국립농산물관질관리원 검정기관 제19호 / 안전성검정기관 제20호

본 검사결과에 의뢰자가 제공한 시료에 국한하며, 소지한 전체 제품의 품질을 보증하지는 않습니다.
본 검사결과는 시험의뢰목적 이외의 광고, 선전용 상업적인 용도나 합리적인 비용 등으로 사용될 수 없습니다.

우 67922 전남 순천시 중앙로 255 순천대학교 친환경농업센터 (C2동) 104호 / 전화 (061) 750-5470, 3891 / 전송 (061) 750-5454 담당부서 : 친환경농업센터 부속팀 / 부서담당 : 백대성 / 부속책임자 : 정유진

문서번호	친환경농업센터 - 1729호	제 목	동물용의약품 검사결과통보
만 응	부경대학교 산학협력단	서 령 일	2019.06.10.

접수일자	2019.05.10.	접수번호	A19AR-A018
검사용도	참고용	검사결과번호	AR19AR-A020
검사 항목	동물용의약품 2 계열		

신청단체	부경대학교 산학협력단		
산·학·연	박경덕		
대상분류	토양		
연구구분	-	시료번호	13
제위참조	김해		

중금속의약품 검사 결과 (양성/음성)	
성분명	분석결과
설파계 (Sulfonamides)	음성
테트라사이클린계 (Tetracyclines)	음성

친환경농업센터

위와 같이 동물용의약품 결과를 통보 합니다.

친환경농업센터장

본 검사결과서는 의뢰자가 제공한 시료에 국한하며, 소지한 전체 계통의 품질을 보증하지는 않습니다.
본 검사결과서는 시험의뢰목적 이외의 용도, 선진형 상업적인 용도나 법적인 해결 용도로 사용할 수 없습니다.

국립농산물품질관리원 검정기관 제19호 / 안전성검사기관 제20호



우 57922 전남 순천시 중앙로 255 순천대학교 친환경농업센터(C2동) 104호 / 전화 (061) 750-5470, 3891 / 전송 (061) 750-5454 담당부서 : 친환경농업센터 분석팀 / 분석담당 : 박대성 / 분석책임자 : 정유진

문서번호	친환경농업센터 - 1720호	제 목	동물용의약품 검사결과통보
발 글	부경대학교 산학협력단	시 행 일	2019.06.10.

접수일자	2019.05.10.	접수번호	A19AR-A019
검사용도	참고용	검사결과번호	AR19AR-A021
검사 항목	동물용의약품 2 계열		

신청인명	부경대학교 산학협력단		
신청인	박경덕		
대상품목	특양		
신청구분	-	시료분석	14
제외경우	안동		

동물원역마동 검사 결과 (과적 양성/음성)	
성분명	분석결과
설파계 (Sulfonamides)	음성
테트라사이클린계 (Tetracyclines)	음성

친환경농업센터

위와 같이 동등성의 역을 증명합니다.

친환경농업센터장

본 검사결과에 의뢰자가 제공한 서류에 국한하며, 소지한 전세 제품의 품질을 보증하지는 않습니다.
본 검사결과에 서명의무적 이외의 광고, 선전용 상업적인 용도나 법적인 해결 용도로 사용할 수 없습니다.

국립농산물품질관리원 검정기관 제19호 / 안전성검사기관 제20호



우 57922 전남 순천시 중앙로 255 순천대학교 친환경농업센터(C2동) 704호 / 전화 (061) 750-5470, 3891 / 전송 (061) 750-5454 담당부서 : 친환경농업센터 분석팀 / 분석담당 : 백대선 / 분석책임자 : 정영진

문서번호	친환경농업센터 - 1729호	제 목	동물용의약품 검사결과통보
반 응	부경대학교 산학협력단	시 행 일	2019.06.10.

접수일자	2019.05.10.	접수번호	A19AR-A020
검사용도	참고용	검시결과번호	AR19AR-A022
검시 항목	동물용의약품 2 계열		

신청인명	부경대학교 산학협력단		
신 청 인	박경덕		
대상품목	로얄		
발송구분	-	서로번호	15
제외장소	삼주		

동물공역약품 검사 결과 (반성·양성/음성)	
성분명	분석결과
설파계(Sulfonamides)	음성
테트라사이클린계(Tetracyclines)	음성

친환경농업센터

위와 같이 동물용의약품 결과를 통보 합니다.

친환경농업센터장

본 검사결과서는 의뢰자가 제공한 시료에 국한하며, 소지한 전체 제품의 품질을 보증하지는 않습니다.
본 검사결과서는 시험목적에 한하여 제공하며, 선진형 상업적인 용도나 법적인 해결 용도로 사용할 수 없습니다.

국립농산물품질관리원 결정기관 제19호 / 안전성검사기관 제20호



우 57922 전파 순천시 중앙로 255 순천대학교 친환경농업센터 (C2동) 104호 / 전화 (061) 750-5470, 3891 / 전송 (061) 750-5454 담당부서 : 친환경농업센터 복식팀 / 복식담당 : 박대성 / 분석책임자 : 정유진

문서번호	친환경농업센터 - 1729호	제 목	동물용의약품 검사결과통보
반 응	부경대학교 산학협력단	시 행 일	2019.06.10.

접수일자	2019.05.10.	접수번호	A19AR-A021
검사유도	참고용	검사결과번호	AR19AR-A023
검사 항목	동물종의약품 2 계열		

신청단체	부경대학교 산학협력단		
신청인	박경덕		
대상품목	토양		
민중구분	-	사료번호	16
제외접수	합친		

동물용의약품 검사 결과 (관정·양성/음성)		
성분명		분석결과
설파계 (Sulfonamides)		음성
테트라사이클린계 (Tetracyclines)		음성

친환경농업센터

무엇과 같이 동물용의약품 결과를 통보합니다

친환경농업센터장

본 검사결과에 의뢰자가 제공한 자료에 국한하며, 소지한 전체 자료의 품질을 보증하지는 않습니다.
본 검사결과는 시험결과로써 이외의 광고, 선전용 상업적인 용도나 법적인 해결 용도로 사용할 수 없습니다.

국립농산물품질관리원 검정기관 제19호 / 안전성검사기관 제20호





순 천 대 학 교

SUNCHON NATIONAL UNIVERSITY

우 67022 전남 순천시 중앙로 255 순천대학교 친환경농업센터(C2동) 104호 / 전화 (061) 750-5470, 3891 / 팩스 (061) 750-5454 담당부서 :
친환경농업센터 분석팀 / 분석담당 : 박대성 / 분석지원자 : 정유진

문서번호	친환경농업센터 - 1729호		재 목	동물용의약품 검사결과통보
발 급	부경대학교 산학협력단		시 행 일	2019.05.10.
접수일자	2019.05.10.		접수번호	A19AR-A022
검사용도	참고용		검사기관번호	AR19AR-A024
검사 항목	동물용의약품 2 개별			

신청단체	부경대학교 산학협력단		
신청인	박경덕		
대상품목	투약		
인증구분	-	시료번호	17
채취장소	의령		

동물용의약품 검사 결과 (반정 / 양성/음성)	
성분명	분석결과
설파계(Sulfonamides)	음성
테트라사이클린계(Tetracyclines)	음성
친환경농업센터	
위와 같이 동물용의약품 검사결과를 통보 합니다.	

친 환 경 농 업 센 터 장



본 검사결과에 의뢰자가 제공한 시료에 국한하며, 소지한 문서 제종의 증명할 수 없습니다.
본 검사결과에 의뢰자로 하여금, 동고, 상한물, 상한기간 등도나, 부적합 제품 등으로 사용될 수 있습니다.

국립농산물품질관리원 검정기관 제19호 / 안전성검정기관 제20호

ORIGINAL ARTICLE

낙동강 주요 지류에서 생활환경 기준 수질 성분의 수질등급 및 회귀분석

강동환¹ · 소윤환² · 박경덕¹ · 김일규^{2*} · 김병우³

부경대학교 환경연구소, ¹부경대학교 마린융합디자인협동과정, ²부경대학교 환경공학과, ³한국수자원공사 K-water 연구원 물순환연구소

Water Quality Level of the Living Environmental Standards and Regression Analysis in the Major Tributaries of the Nakdong River

Dong-hwan Kang, Yoon-hwan So, Kyeong-deok Park¹, Il-kyu Kim^{2*}, Byung-woo Kim³

Environmental Research Institute, Pukyong National University, Busan 48547, Korea

¹Interdisciplinary Program of Marine Convergence Design, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

²Department of Environmental Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

³Water Resources Research Center, K-water Research Institute, Korea Water Resources Corporation, Daejeon 34045, Korea

Abstract

In this study, the water quality components (pH, BOD, COD, TOC, SS, DO, TP) and the water quality, observed for 10 years (2008~2017) in the five tributaries of the Nakdong River with the highest flow rates, were analyzed. Monthly levels of the water quality components were estimated and regression functions were used to quantitatively explain the changes in the BOD and COD components, with respect to the TOC components. The results of analyzing the water quality levels in terms of the living environmental standards show that the lowest water quality was observed midstream (ST-3) and the highest water quality was observed upstream (ST-1 and ST-2). The regression function was estimated to be a linear function in all five tributaries, and the goodness of fit of the function was high upstream (ST-2), midstream (ST-3), and downstream (ST-4). According to the regression analysis using the observation data from 2008~2017, we found that the consumption of dissolved oxygen increased with an increase in organic matter in the major tributaries of the Nakdong River.

Key words : Nakdong river, Major tributaries, Water quality level, Regression analysis

1. 서론

최근 국내 하천의 수질 관리는 4대강 권역(한강권역, 금강권역, 낙동강권역, 영산강-섬진강권역)에만 국한되

기보다는 4대강 권역의 상류와 중류 지역에 해당하는 지류와 지천에 대한 수질 관리의 중요성이 높아지고 있다. 환경부에서는 ‘하천살리기 마스터플랜’에서 지류와 지천의 수질관리를 ‘하천살리기’로 명칭하고 이에 대한 세부

Received 12 December, 2018; Revised 25 January, 2019;

Accepted 14 February, 2019

*Corresponding author: Il-kyu Kim, Department of Environmental Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Korea
Phone : +82-51-629-6528

E-mail : kimilky523@gmail.com

© 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.

ORIGINAL ARTICLE

낙동강 본류에서 장기관측 자료를 이용한 DO, BOD, COD와 그 영향인자의 상관관계 및 TOC 분해율

강동환¹ · 소윤환² · 박경덕¹ · 김일규² · 김병우³*

부경대학교 환경연구소, ¹부경대학교 마린융합디자인협동과정, ²부경대학교 환경공학과, ³한국수자원공사 K-water 연구원

Analyses of TOC Efficiency and Correlation between DO, BOD, COD and Influence Factors using Long-term Observation Data in the Main Stream of Nakdong River

Dong-hwan Kang, Yoon Hwan So, Kyeong-deok Park¹, Il-kyu Kim², Byung-Woo Kim³*

Environmental Research Institute, Pukyong National University, Busan 48547, Korea

¹Interdisciplinary Program of Marine Convergence Design, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

²Department of Environmental Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

³K-water Research Institute, Korea Water Resources Corporation, Daejeon 34045, Korea

Abstract

Herein, we analyzed the spatial and temporal variation of DO (dissolved oxygen), BOD (biochemical oxygen demand), and COD (Chemical Oxygen Demand) with the monthly mean observed data for 10 years (2008~2017) in the main stream of the Nakdong River. The water quality of the stations declined in a downstream direction, with the BOD and COD showing their highest values at the ST5 station. From the analysis of the correlation of water quality components at 10 stations, the correlation coefficient between the DO and water temperature was more than -0.90, and that between BOD and Chl-a was 0.48~0.85, and that between COD and TOC was more than 0.65 except for the ST5 and ST10 stations. From the regression analysis using data collected from all stations, the water temperature and DO decreased linearly with a coefficient of determination of 0.90, and the Chl-a and BOD could be described by increasing power functions with a coefficient of determination of 0.83. The TOC and COD followed increasing logarithm functions with a coefficient of determination of 0.58. The TOC efficiency at the 10 stations was estimated and the average efficiencies of BOD and COD were 15.5~36.3% and 57.4~89.6%, respectively.

Key words : Nakdong river, DO, BOD, COD, TOC efficiency

1. 서론

낙동강은 태백산 황지에서 발원하여 남해에서 바다로 흘러 들어가는 우리나라 제 2의 하천으로 유로 길이가

525 km 정도이며, 낙동강 수계의 수자원은 대구, 경북, 부산, 경남 지역의 식수와 생활용수 및 농업용수로서 매우 중요한 역할을 하고 있기에 낙동강유역환경청 및 관련 지자체에서 수질을 보전하기 위한 많은 노력을 하고

Received 18 January, 2019; Revised 30 March, 2019;

Accepted 10 April, 2019

*Corresponding author: Byung-Woo Kim, K-water Research Institute, Korea Water Resources Corporation, Daejeon 34045, Korea

Phone : +82-42-870-7644

E-mail : bangwookim@gmail.com

© 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.

TECHNICAL NOTE

남강 하류부에서 장기관측 자료를 이용한 유기물과 생물학적/화학적 산소요구량의 월 변동 분석

강동환¹ · 소운환² · 박경덕¹ · 김일규² · 김병우³*

부경대학교 환경연구소, ¹부경대학교 마린융합디자인협동과정, ²부경대학교 환경공학과, ³한국수자원공사 K-water 연구원

Monthly Variation Analysis of BOD, COD and TOC using Long-term Observation Data in the Downstream of the Nam River

Dong-hwan Kang, Yoon Hwan So, Kyeong-Doek Park¹, Il-kyu Kim², Byung-Woo Kim³*

Environmental Research Institute, Pukyong National University, Busan 48547, Korea

¹Interdisciplinary Program of Marine Convergence Design, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

²Department of Environmental Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

³K-water Research Institute, Korea Water Resources Corporation, Daejeon 34045, Korea

Abstract

In this study, monthly average values of BOD, COD, and TOC observed for 10 years (2008–2017) in the Nam River were estimated, and monthly variations of BOD, COD, and TOC were analyzed. Monthly average COD was always higher than monthly average BOD; monthly average TOC was high from June to September when rainfall was high. Monthly correlation coefficients between BOD and COD ranged from 0.57 to 0.94, those between BOD and TOC from 0.45 to 0.93, and those between COD and TOC from 0.75 to 0.93. The correlation coefficients were high from November to February when rainfall was low. Regression analyses for monthly average water quality data of the Nam River classified into dry season (October to April) and wet season (May to September) were conducted. Correlation coefficients were higher in the dry season than those in the wet season, and the determination coefficients of linear regression functions for BOD and COD with TOC were also higher in the dry season than those in the wet season. From this study, it can be concluded that it is appropriate to use monthly data to analyze the correlations among BOD, COD, and TOC in the stream. To analyze the relationship between TOC flowing into the stream and BOD/COD, it was found that seasonal characteristics should be considered.

Key words : Nam River, BOD, COD, TOC, Monthly variation

1. 서론

하천으로 유입되는 오염물질이 다양해지고 있으며 난분해성(non-biodegradable) 유기물을 포함한 비점오염원(non-point source)에 의한 하천수의 수질 오염이 증

가하고 있다(Kim et al., 2007; Choi et al., 2012). 우리나라에서는 강수량이 대부분 여름철에 집중되어 있으며, 강우 시에 하천의 상부 유역에 위치한 비점오염원에서 유출된 다량의 유기물과 영양물질이 하천으로 유입되어 다양한 수질 오염을 유발한다(Kim et al., 2013). 하천으로

Received 24 December, 2018; Revised 30 March, 2019;

Accepted 15 May, 2019

*Corresponding author: Byung-Woo Kim, K-water Research Institute, Korea Water Resources Corporation, Daejeon 34045, Korea

Phone : +82-42-870-7644

E-mail : bangwookim@gmail.com

© 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.

ORIGINAL ARTICLE

서낙동강에서 생활환경기준을 적용한 수질등급 및 수질지수의 시·공간 변동 분석

박경덕^{1*} · 강동환^{1*} · 소윤환¹⁾ · 김일규²⁾

부경대학교 마린융합디자인협동과정, ¹⁾부경대학교 환경연구소, ²⁾부경대학교 환경공학과

Temporal-Spatial Variations of Water Quality Level and Water Quality Index on the Living Environmental Standards in the West Nakdong River

Kyeong-deok Park, Dong-hwan Kang^{1*}, Yoon Hwan So¹⁾, Il-kyu Kim²⁾

Interdisciplinary Program of Marine Convergence Design, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

¹⁾*Environmental Research Institute, Pukyong National University, Busan 48547, Korea*

²⁾*Department of Environmental Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Korea*

Abstract

In this study, water quality levels were classified and water quality indices were calculated and analysed by using the water quality components of living environmental standards monitored 10 years (2008 ~ 2017) at four stations in the West Nakdong River. As a result of analyzing the monthly variation of the water quality components of the living environmental standards, the water quality in the West Nakdong River was worse downstream than upstream, and pollution at the WNR3 located in the downstream of the Jomangang was the most serious. As a result of classification of water quality levels, BOD and COD levels were the lowest, so water quality pollution in the West Nakdong River was found to be highly influenced by organic matters. The water quality index was the lowest in July and August at four stations, so water quality is showing the worst in summer. As a result of analyzing the correlation between the water quality components and the water quality index, the correlation between the TOC and the water quality index was high in the four stations, and the water quality index in the West Nakdong River was dominated by organic matters and nutrients.

Key words : West Nakdong River, Living environmental standards, Water quality level, Water quality index

1. 서론

서낙동강(West Nakdong River)은 부산광역시 강서구와 경상남도 김해시 사이를 흐르는 하천으로서, 유역 연장은 26.4 km, 하천 연장은 18.55 km, 유역 면적은

285.08 km², 하천의 너비는 좁은 곳이 235 m, 넓은 곳은 572 m 정도이다. 삼각주의 형상(현재 강서구에 해당)으로 낙동강이 분류되며 삼각주의 서쪽을 따라 흐른다 하여 서낙동강이라고 명명되었다. 과거에는 서낙동강이 낙동강의 분류였으나, 삼국시대부터 조선시대까지 강물에

Received 9 July, 2019; Revised 1 October, 2019;

Accepted 24 October, 2019

*Corresponding author: Dong-hwan Kang, Environmental Research Institute, Pukyong National University, Busan 48547, Korea
Phone : +82-51-629-7393
E-mail : dhkang@pknu.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.



Liquid ferrate(VI)에 의한 다양한 수중 환경에서의 tetracycline 분해특성 및 중간생성물 연구

Degradation characteristics and intermediate study of tetracycline in aqueous system by liquid ferrate(VI)

박경덕¹·강동환²·소윤환²·조정형³·김일규^{4*}

Kyeong-Deok Park¹·Dong-Hwan Kang²·Yoon-Hwan So²·Joung-Hyung Cho³·Il-Kyu Kim^{4*}

¹부경대학교 마린융합디자인협동과정, 부산광역시 남구 용소로 45, 48513

²부경대학교 환경연구소, 부산광역시 남구 용소로 45, 48513

³부경대학교 공업디자인학과, 부산광역시 남구 용소로 45, 48513

⁴부경대학교 환경공학과, 부산광역시 남구 용소로 45, 48513

¹Interdisciplinary Program of Marine Convergence Design, Pukyong National University, 45 Yongso-ro, Nam-Cu, Busan 48513, Republic of Korea

²Institute of Environmental Research, Pukyong National University, 45 Yongso-ro, Nam-Cu, Busan 48513, Republic of Korea

³Industrial Design, Pukyong National University, 45 Yongso-ro, Nam-Cu, Busan 48513, Republic of Korea

⁴Department of Environmental Engineering, Pukyong National University, 45 Yongso-ro, Nam-Cu, Busan 48513, Republic of Korea

ABSTRACT

Tetracycline is one of the most commonly used antibiotics in domestic and foreign livestock industries to suppress the growth of pathogens. Tetracycline has been reported as a non-biodegradable compound, so it has been not completely removed in the sewage treatment process and finally, it introduced into the water ecosystem. In this study, tetracycline was degraded using liquid ferrate(VI). Based on these experiments, the optimal water condition (pH and water temperature) were selected, appropriate liquid ferrate(VI) dosage was calculated, and finally the degradation pathway was estimated with the intermediate products detected by LC/MS/MS. All degradation experiments were completed within 30 seconds and the optimal condition was obtained in basic condition (pH 10) at room temperature (20℃). And the appropriate molar ratio between tetracycline and liquid ferrate(VI) was 12.5:1. Finally, 12 intermediate produced were detected with LC/MS/MS and the degradation pathways and three different degradation pathways were proposed.

Key words: Antibiotics, Liquid ferrate(VI), Intermediate study, Optimal aqueous condition, Tetracycline

주제어: 항생물질, 페레이트(VI), 중간생성물 연구, 최적 수중 조건, 테트라사이클린

Received 8 December 2019, revised 6 February 2020, accepted 10 February 2020.

*Corresponding author: Il-Kyu Kim (E-mail: ilkim@pknu.ac.kr)

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.

관 인 생 략
출 원 번 호 통 지 서

출 원 일 자 2020.01.10
특 기 사 항 심사청구(유) 공개신청(무) 참조번호(GNP200001)
출 원 번 호 10-2020-0003487 (접수번호 1-1-2020-0028166-98)
출 원 인 명 칭 부경대학교 산학협력단(2-2004-016649-9)
대 리 인 성 명 특허법인(유한) 대아(9-2009-100101-8)
발 명 자 성 명 강동환 김일규 박경덕 소윤환
발 명 의 명 칭 페레이트(VI) 제조 방법

특 허 청 장

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 통해 확인하실 수 있습니다.
2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가까운 우체국 또는 은행에 납부하여야 합니다.
※ 납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호
3. 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [특허고객번호 정보변경(경정), 정정신고서]를 제출하여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.
※ 특허로(patent.go.kr) 접속 > 민원서식다운로드 > 특허법 시행규칙 별지 제5호 서식
4. 특허(실용신안등록)출원은 명세서 또는 도면의 보정이 필요한 경우, 등록결정 이전 또는 의견서 제출기간 이내에 출원서에 최초로 첨부된 명세서 또는 도면에 기재된 사항의 범위 안에서 보정할 수 있습니다.
5. 외국으로 출원하고자 하는 경우 PCT 제도(특허·실용신안)나 마드리드 제도(상표)를 이용할 수 있습니다. 국내출원일을 외국에서 인정받고자 하는 경우에는 국내출원일로부터 일정한 기간 내에 외국에 출원하여야 우선권을 인정받을 수 있습니다.
※ 제도 안내 : <http://www.kipo.go.kr>-특허마당-PCT/마드리드
※ 우선권 인정기간 : 특허·실용신안은 12개월, 상표·디자인은 6개월 이내
※ 미국특허상표청의 선출원을 기초로 우리나라에 우선권주장출원 시, 선출원이 미공개상태이면, 우선일로부터 16개월 이내에 미국특허상표청에 [전자적교환허가서(PTO/SB/39)]를 제출하거나 우리나라에 우선권 증명서류를 제출하여야 합니다.
6. 본 출원사실을 외부에 표시하고자 하는 경우에는 아래와 같이 하여야 하며, 이를 위반할 경우 관련법령에 따라 처벌을 받을 수 있습니다.
※ 특허출원 10-2010-00000000, 상표등록출원 40-2010-00000000
7. 종업원이 직무수행과정에서 개발한 발명을 사용자(기업)가 명확하게 승계하지 않은 경우, 특허법 제62조에 따라 심사단계에서 특허거절결정되거나 특허법 제133조에 따라 등록이후에 특허무효사유가 될 수 있습니다.
8. 기타 심사 절차에 관한 사항은 동봉된 안내서를 참조하시기 바랍니다.

관 인 생 략

출 원 번 호 통 지 서

출 원 일 자 2020.01.10
특 기 사 항 심사청구(유) 공개신청(무) 참조번호(GNP200002)
출 원 번 호 10-2020-0003474 (접수번호 1-1-2020-0028020-31)
출 원 인 명 칭 부경대학교 산학협력단(2-2004-016649-9)
대 리 인 성 명 특허법인(유한) 대아(9-2009-100101-8)
발 명 자 성 명 강동환 김일규 박경덕 소유훈
발 명 의 명 칭 PRB-AOP 연계공정 장치와 이를 이용한 수처리 방법

특 허 청 장

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 통해 확인하실 수 있습니다.
2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가까운 우체국 또는 은행에 납부하여야 합니다.
※ 납부자번호 : 0131(기관코드)+접수번호
3. 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [특허고객번호 정보변경(경정), 정정신고서]를 제출하여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.
※ 특허로(patent.go.kr) 접속 > 민원서식다운로드 > 특허법 시행규칙 별지 제5호 서식
4. 특허(실용신안등록)출원은 명세서 또는 도면의 보정이 필요한 경우, 등록결정 이전 또는 의견서 제출기간 이내에 출원서에 최초로 첨부된 명세서 또는 도면에 기재된 사항의 범위 안에서 보정할 수 있습니다.
5. 외국으로 출원하고자 하는 경우 PCT 제도(특허·실용신안)나 마드리드 제도(상표)를 이용할 수 있습니다. 국내출원일을 외국에서 인정받고자 하는 경우에는 국내출원일로부터 일정한 기간 내에 외국에 출원하여야 우선권을 인정받을 수 있습니다.
※ 제도 안내 : <http://www.kipo.go.kr>-특허마당-PCT/마드리드
※ 우선권 인정기간 : 특허·실용신안은 12개월, 상표·디자인은 6개월 이내
※ 미국특허상표청의 선출원을 기초로 우리나라에 우선권주장출원 시, 선출원이 미공개상태이면, 우선일로부터 16개월 이내에 미국특허상표청에 [전자적교환허가서(PTO/SB/39)]를 제출하거나 우리나라에 우선권 증명서류를 제출하여야 합니다.
6. 본 출원사실을 외부에 표시하고자 하는 경우에는 아래와 같이 하여야 하며, 이를 위반할 경우 관련법령에 따라 처벌을 받을 수 있습니다.
※ 특허출원 10-2010-0000000, 상표등록출원 40-2010-0000000
7. 종업원이 직무수행과정에서 개발한 발명을 사용자(기업)가 명확하게 승계하지 않은 경우, 특허법 제62조에 따라 심사단계에서 특허거절결정되거나 특허법 제133조에 따라 등록이후에 특허무효사유가 될 수 있습니다.
8. 기타 심사 절차에 관한 사항은 동봉된 안내서를 참조하시기 바랍니다.

9. 뒷면지

주 의

1. 이 최종보고서는 국토교통부에서 시행한 국토교통기술촉진연구사업의 연구보고서입니다.
2. 이 최종보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 국토교통부에서 시행한 사업의 연구개발성과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀 유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.