

LC/ESI-MS/MS를 이용한 축산폐수처리장의 의약품질 모니터링

서천규 · 김병주 · 조현우 · 남윤구* · 김탁현* · 이면주* · 명승운*,†

경기대학교 자연과학대학 화학과

*한국원자력연구원 방사선과학연구소 방사선공업환경연구센터

A Monitoring of Pharmaceuticals and Personal Care Products from Livestock Wastewater Treatment Plants by LC/ESI-MS/MS

Cheon-Kyu Seo, ByungJu Kim, Hyun-Woo Cho, Youn-ku Nam*, Tak-Hyun Kim*,
Myun-joo Lee*, and Seung-Woon Myung*,†

Department of Chemistry, Kyonggi University, Suwon, 443-760, South Korea

*Radiation Research Center of Industry & Environment, Advanced Radiation Technology Institute,
Korea Atomic Energy Research Institute

Received December 1, 2009/Accepted December 31, 2009

In this study, an effective monitoring and the investigation of treatment efficiency of pharmaceuticals from the influent and effluent of livestock wastewater treatment plants (WWTPs) by LC/ESI-MS/MS was performed. Thirteen pharmaceuticals including antibiotics, growth promoters and disinfectants were assayed from twelve WWTPs in South Korea. The analytical method for pharmaceuticals from wastewater samples gave above 60% of recoveries from the spiked blank samples. The calibration curves showed good linearities (above $r^2=0.99$) in the concentration range of 0.01~10.00 ng/mL. Limits of detection (LOD, at $S/N>3$) were the range of 0.00128~0.04505 ng/mL, and methods detection limits (MDL, at $RSD<20\%$ and $S/N>10$) were 0.00552~0.15015 ng/mL in surface water. Accuracy and precision from spiked blank samples were 12.4~20.6% and 0.6~24.0% from spiked blank samples, respectively. The established method could be used to determine low concentration levels of pharmaceuticals in environmental samples. From few influents of livestock WWTPs, chlortetracycline and acetaminophen were detected with the highest concentration (70.87 $\mu\text{g}/\text{mL}$ and 1.35 $\mu\text{g}/\text{mL}$, respectively) among the monitoring pharmaceuticals. And also lincomycin, sulfathiazole, sulfamethazine, trimethoprim, acetyl salicylic acid, tylosin, glutaraldehyde and formaldehyde were detected with 0.21~294.02 ng/mL from the influents of WWTPs.

Key words: PPCPs, Livestock wastewater, chemical analysis, LC/ESI-MS/MS

1. 서 론

지금까지 국제적 환경 연구의 초점은 폴리염화비페닐(PCBs, polychlorinated biphenyls), 다이옥신(dioxins) 및 살충제와 같은 환경 오염 물질들이었다면, 앞으로는 가정이나 축산농가등에서 사용되어 환경으로 유입되는 의약품질(pharmaceuticals), 개인적 치료 또는 관리 물질(personal care products)등으로 확장되고 있

는 추세에 있다.

여러 질병의 치료를 목적으로 개발된 의약품질은 인체 및 동물, 농산물 생산, 그리고 수산물 양식 등 매우 광범위하게 사용되고 있으며, 현재 3,000여 이상의 화학종이 의약품질로 승인을 받았으며, 각 국의 연간 소비량이 수 킬로그램(kg)에서 수천 톤(ton)에 이르고 있다.¹⁻⁴⁾

특히 축산 농가에서는 소나 돼지 등을 키우면서 이

†To whom correspondence should be addressed.

Tel: 82-31-249-9647, Fax: 82-31-249-9647, E-mail: swmyung@kgu.ac.kr

들의 질병 치료나 예방, 성장의 촉진 등을 위해서 사료에 각종 의약품들을 섞어서 먹이고 있으며 축산 농가에서 배출된 배설물들은 축산폐수 처리장으로 이동되어 처리된다. 이렇게 처리된 후에도 완전히 처리되지 않고 잔류하는 의약품은 다양한 경로를 거쳐 환경으로 유입되고, 이는 다시 우리가 사용하는 생활용수로 되돌아오게 된다.⁵⁾

문제는 이들 의약품질이 환경에 존재함으로써 인체나 동물들에게서 비정상적인 생리학적 과정이 일어나고 생식 또는 번식기관의 손상, 발암성 위험증가는 물론 내성 항생 박테리아의 발달 등 인간과 생태계에 영향을 미칠 수 있는 개연성이 있다고 최근의 연구들에서는 지적하고 있다.⁶⁻⁸⁾

또한 환경에 유입된 의약품질들은 대개 대사과정 또는 분해과정을 거치면서 그 활성이 감소 또는 증가하게 된다. 지금까지 처리시설이 의약품질 정화라는 특수한 목적으로 제조되지 않은 점을 고려해볼 때 생활하수, 축산폐수와 같은 일반적인 오염물질을 정화하는 처리시설에서는 유입된 모든 의약품질의 정화가 효율적이지 않을 수 있다.

따라서 본 연구에서는 각 처리 공법별 축산폐수처리 시설(Wastewater Treatment Plant, WWTP)의 유입수와 방류수, 그리고 연계된 하수처리시설(Sewage Treatment Plant, STP)을 대상으로 축산농가에서 주로 사용하는 13종의 의약품질을 선정하여 모니터링 함으로써 기존 처리시설의 처리효율을 조사하였다.

환경 중 의약품질은 대부분 극미량($\mu\text{g/L}$ 농도)으로 존재하므로 이들을 검출하기 위한 분석방법에는 제한이 있다. 그 제한된 분석방법에도 대상으로 하는 의약품질에 따라 동시분석방법이 다르며, 각 국에서 사용되는 의약품질의 종류가 다르기 때문에 외국의 분석방법을 우리나라에 그대로 적용한다는 것은 무리가 있다.

따라서, 우리나라에서 많이 소비되고 있으며 환경오염이 예상되는 다양한 물리·화학적 성질을 분석하기

위해서는 시료 전처리방법 및 동시분석법에 대한 확립이 필요하며, 결과의 유효성 확인을 위해서 회수율, 정밀도, 정확도, 검출한계 및 정량한계 등에 대한 확립 또한 필요하다.

본 연구에서는 환경 시료 중 미량으로 존재하는 의약품질을 높은 감도로 검출하기 위해, 전체 주사 모드(full scan mode)에서 각 물질의 질량 스펙트럼을 확인한 다음 각 물질별 선구 이온(precursor ion)을 선택하고 충돌 에너지(collision energy)를 이용하여 생성 이온(product ion)을 생성하여 특성 이온을 선택하는 MRM(Multiple Reaction Monitoring) 방법을 사용하는 triple quadrupole LC/ESI-MS/MS 방법을 사용하였다.

2. 실험 방법

2.1. 기구

용매의 농축을 위해 사용된 농축기는 Caliper Lifescience사(Seattle, WA, USA)의 TurboVap LV 질소 농축기를 사용하였다. 추출에 사용한 고체상 카트리지는 Group I의 경우 Oasis HLB(200 mg, 6 cc)와 Oasis MCX(150 mg, 6 cc)를 Waters사(Milford, Massachusetts, USA)에서 구입하여 사용하였고, Group II와 III는 Oasis HLB(60 mg, 3 cc)를 사용하였다. 그리고 vacuum manifold는 Supelco사(Bellefonte, PA, USA)의 제품을 사용하였다.

각 그룹별 분석물질은 Table 1과 같다.

2.2. 시약

조사대상 의약품질 13종(Fig. 1) 중 설파메톡사졸, 설파페타진, 설파피아졸, 린코마이신, 아세트아미노펜, 클로르테트라시클린, 옥시테트라시클린, 아세트 살리실산, 에리스로마이신- H_2O , 타이로신, 포름알데하이드, 글루타알데하이드는 Sigma-Aldrich사(St Louis, MO,

Table 1. Groups of pharmaceuticals

Group	Compounds	Class
Group I	A Sulfamethazine, Sulfamethoxazole, Sulfathiazole, Acetaminophen, Lincomycin, Trimethoprim	sulfonamides (3) Etc. (3)
	B Chlortetracycline, Oxytetracycline	tetracyclines (2)
	C Acetyl salicylic acid	acidic compounds (1)
Group II	Erythromycin- H_2O , Tylosin	macrolides (2)
Group III	Formaldehyde, Glutaraldehyde	aldehydes (2)

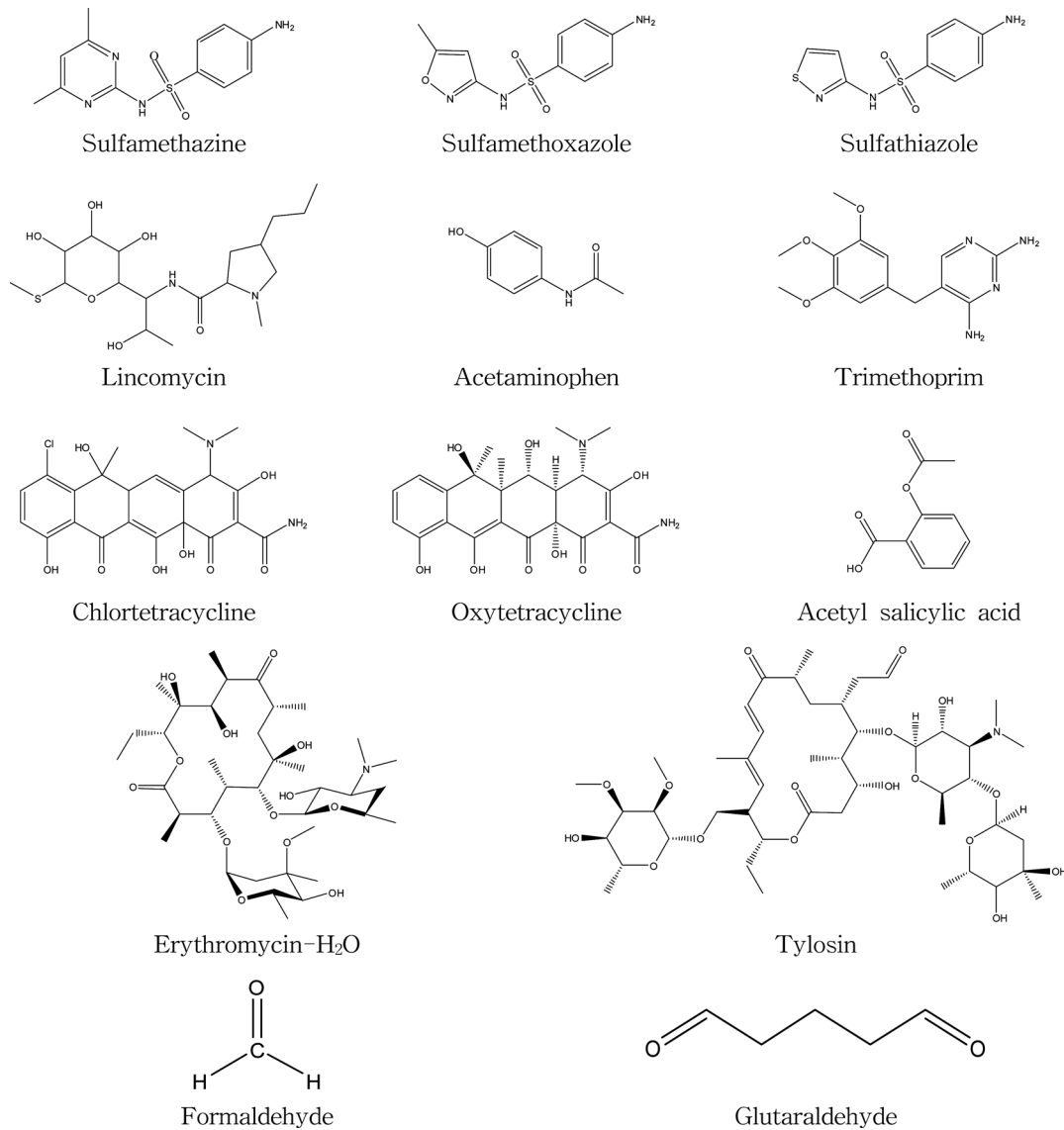


Fig. 1. The chemical structures of the pharmaceuticals.

USA)의 제품을 사용하였고, 트리메소프림은 Fluka사 (Seelze, Germany)의 제품을 사용하였다.

정제용내부표준물질(surrogate standard)로 사용한 설파메타진-6-¹³C, 시프로플록사신-3-¹³C, 이부프로펜-3-¹³C, 에리스로마이신-2-¹³C은 Cambridge isotope laboratories사 (Andover, MA, USA)의 제품을 사용하였고, 내부표준물질(Internal standard)로 사용한 터부틸라진, 페노프로프는 Fluka사(Seelze, Germany)의 제품을 사용하였다.

메탄올, 아세트나이트릴, 아세톤 등의 용매는 Burdick & Jackson사(Muskegon, MI, USA)의 HPLC 등급

시약을 사용하였고, Na₂-EDTA와 황산은 Junsei사 (Tokyo, Japan), 염산은 Wako사(Osaka, Japan), 암모늄포메이트, 시트르산, 시트르산 나트륨 그리고 유도체화를 위한 DNPH(2,4-Dinitrophenylhydrazine)는 Sigma-Aldrich사(St Louis, MO, USA), 암모늄아세테이트는 Merck사(Darmstadt, Germany), 개미산(formic acid)은 Fluka사(Seelze, Germany), 염화나트륨은 Duksan사, 암모니아수는 Samchun사(Kyungki-do, Korea)의 제품을 사용하였다. 증류수는 Milli-Q system을 통과한 3차 증류수를 이용하였다.

2.3. 분석기기

본 연구에서 사용한 LC-MS/MS에서는 시료 자동주입기(Agilent 1200 series G1313A Autosampler)가 장착된 Agilent사(Palo Alto, CA, USA)의 Agilent 1200 series HPLC를 사용하였으며, 분리된 각 물질의 분자량 확인을 위해 Agilent 6410 Triple-quadrupole 텐덤 질량분석기(Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA)를 사용하였다.

그리고 알데하이드류 2종에 대해서는 시료 자동주입기(Agilent 1100 series G1313A)가 장착된 Agilent사(Palo Alto, CA, USA)의 Agilent 1100 series HPLC를 사용하였으며, 분리된 각 물질의 확인을 위해 UV Detector(Agilent 1100 series G1315A)를 사용하였다.

각 그룹별 기기분석 조건은 Table 2~3과 같다.

2.4. 시료 준비

전국의 축산폐수처리장 12개 지점을 선정하여 유입수, 방류수 및 연계 하수처리장 방류수를 2008년 6월 25일과 26일에 걸쳐 1차 시료(축산폐수처리장 유입수 11개 지점, 방류수 11개 지점, 연계 하수처리장 방류수 7지점 - 총 29개 지점)를 채취하였으며, 동년 7월 28일과 29일에 걸쳐 2차 시료(축산폐수처리장 유입수 12개 지점, 방류수 11개 지점, 연계 하수처리장 방류수 8개 지점 - 총 31개 지점)를 채취하였다.

시료 채취는 PP 재질의 4 L 무균 채수병에 시료를 채취하고, 채취 시의 수온, pH, 전도도, 육안관측 결과

Table 2. Instrument conditions for the determination of the pharmaceuticals

Parameters	Group I-A	Group I-B	Group I-C
Column	Eclipse Plus C ₁₈ column, 2.1 mm i.d., 100 mm length, 3.5 µm particle size	Luna C ₈ column, 3 mm i.d., 150 mm length, 3 µm particle size	Eclipse Plus C ₁₈ , 2.1 mm i.d., 100 mm length, 3 µm particle size
Mobile phase	A: 20 mM ammonium acetate (pH 6.5) B: Acetonitrile	A: 20 mM ammonium formate (0.3% formic acid) B: Acetonitrile	A: 0.3% acetic acid B: 0.3% acetic acid in CH ₃ CN
Gradient	Time(min) 0 3 10 12 15 15.1 25 Solvent B(%) 10 20 50 85 85 10 10	Time(min) 0 3 10 11 11.1 22 Solvent B(%) 20 20 80 80 20 20	Time(min) 0 1 5 16 20 Solvent B(%) 10 10 40 90 90
Column flow rate	0.3 mL/min	0.3 mL/min	0.3 mL/min
Injection volume	10 µL	10 µL	5 µL
Column temperature	25°C	25°C	25°C
Ionization mode	Positive ion electrospray	Positive ion electrospray	Negative ion electrospray
Capillary voltage	3.50 kV	3.50 kV	3.50 kV
Gas temperature	350°C	350°C	350°C
Gas flow	8 L/min (N ₂)	8 L/min (N ₂)	8 L/min (N ₂)
Nebulizer	35 psi	35 psi	35 psi

Table 3. Instrument conditions for the determination of the pharmaceuticals

Parameters	Group II	Group III
Column	Eclipse Plus C ₁₈ column, 2.1 mm i.d., 100 mm length, 3.5 µm particle size	Eclipse Plus C ₁₈ column, 2.1 mm i.d., 100 mm length, 3.5 µm particle size
Mobile phase	A: 20 mM ammonium acetate (pH 6.5) B: Acetonitrile	A: 1 mM ammonium acetate B: Acetonitrile
Gradient	Time(min) 0 3 10 12 15 15.1 25 Solvent B(%) 10 20 50 85 85 10 10	Time(min) 0 5 14 14.1 17 Solvent B(%) 50 50 90 50 50
Column flow rate	0.3 mL/min	0.3 mL/min
Injection volume	10 µL	10 µL
Column temperature	25°C	35°C
Ionization mode	Positive ion electrospray	
Capillary voltage	3.50 kV	
Gas temperature	350°C	UV detector : 360 nm
Gas flow	8 L/min (N ₂)	
Nebulizer	35 psi	

등을 기록하였다. 채취한 시료의 보관은 분석하기 전까지 4°C 이하를 유지하며, 유기용매의 오염이 없는 냉암소에 보관하여 가능한 채취일로부터 2주 이내에 분석하였다.

2.5. 시료 전처리

LC-MS/MS 분석 전에, 이물질이 걸러진 시료를 가지고 세 가지 그룹으로 나누어 정제 및 추출을 수행하였다.

설폰아마이드류, 테트라시클린류와 산성의약품질 등을 포함하는 첫 번째 그룹(Group I)은 수용액 시료 500 mL를 취하여 0.1 µg/mL Na₂-EDTA 0.5 mL와 10 µg/mL 정제용내부표준물질 설파메타진-6-¹³C, 시프로플록사신-3-¹³C과 이부프로펜-3-¹³C 25 µL를 첨가한 후, 3.5 M 황산을 사용해 pH를 3으로 조절하였다. Oasis HLB(200 mg, 6 cc)와 Oasis MCX(150 mg, 6 cc) 카트리지를 진공감압장치(vacuum manifold)에 장착한 후 증류수 2 mL와 메탄올 2 mL를 흘려주고 다시 5% 암모니아수-메탄올 용액 2 mL, 증류수 2 mL, pH 3.0인 증류수 2 mL를 차례로 통과시켜 컨디셔닝하였다. 그리고 HLB와 MCX 카트리지를 HLB가 위에 위치하도록 연결한 후 시료를 10 mL/min의 속도로 적재하였다. 시료가 통과된 카트리지를 분리하여 HLB는 증류수 1 mL로 씻어준 다음 메탄올 8 mL로 용리시키고, MCX는 증류수 1 mL로 씻어준 후에 두 카트리지를 다시 연결하여 메탄올 2 mL를 적재한 다음 계속해서 메탄올 6 mL로 용리시켰다. 위층의 HLB 카트리지는 제거하고 MCX 카트리지는 5% 암모니아수-메탄올 용액 4 mL로 다시 용리시켰다. 이 용리액에 내부표준물질인 10 µg/mL 터부틸라진 25 µL(Group I-A, B), 10 µg/mL 페노프로프 25 µL(Group I-C)를 넣고 질소증발기를 사용하여 완전히 증발시킨 다음 20 mM 암모늄아세트레이트(pH 9) 500 µL로 잔사를 녹여 0.45 µm 여과지를 사용하여 여과시킨 후 2 mL 갈색 바이알에 옮겨 LC/ESI-MS/MS로 분석하였다.⁹⁻¹²⁾

두 번째 그룹(Group II)은 마크로라이드류 2종과 에리스로마이신-H₂O, 타이로신을 대상으로, 수용액 시료 500 mL를 취하여 10 µg/mL 정제용내부표준물질 에리스로마이신-2-¹³C 25 µL를 첨가한 후 3.5 M 황산을 사용하여 pH를 6으로 조절한다. Oasis HLB(60 mg, 3 cc) 카트리지를 진공감압장치에 장착한 후 아세트나이트릴 5 mL와 증류수 5 mL를 통과시켜 준비하였다. 그리고 HLB 카트리지에 시료를 10 mL/min의 속도로 통

과시켰다. 시료를 통과시킨 카트리지를 증류수 10 mL를 흘려준 후에 질소로 건조시키고 10 mM 암모늄아세트레이트(pH 6)아세트나이트릴(50:50, v/v) 1 mL로 용리시켰다. 이 용리액에 내부표준물질인 10 µg/mL 터부틸라진 25 µL를 넣고 0.45 µm 여과지에 여과시킨 후 2 mL 갈색 바이알에 옮겨 LC/ESI-MS/MS로 분석하였다.⁹⁻¹²⁾

세 번째 그룹(Group III)은 포름알데하이드와 글루타알데하이드를 대상으로, 걸러진 수용액 시료 100 mL를 취하여 citrate buffer 4 mL를 첨가한 후, 3.5 M 황산을 사용해 pH를 3으로 조절하였다. 여기에 유도체화를 위해 1000 µg/mL DNPH(메탄올에 녹임) 5 mL를 넣고 1시간 동안 방치한 후, 30% 포화 염화나트륨 수용액 10 mL를 첨가하였다. Oasis HLB(60 mg, 3 cc) 카트리지를 진공감압장치에 장착한 후 메탄올 10 mL와 아세트나이트릴 10 mL, 증류수 12 mL를 통과시켜 컨디셔닝한 후 시료를 10 mL/min의 속도로 적재시켰다. 시료를 통과시킨 카트리지를 증류수 3 mL로 씻어준 다음 아세트나이트릴 10 mL로 용리시켰다. 이 용리액은 질소증발기를 사용하여 완전히 증발시킨 다음 증류수/아세트나이트릴(50:50, v/v) 500 µL로 잔사를 녹여 0.45 µm 여과지를 가지고 여과시킨 후 2 mL 갈색 바이알에 옮겨 LC-UV로 분석하였다.¹³⁻²⁰⁾

2.6. 기기 분석 방법

Group I과 II 시료 전처리를 통해 얻은 용액을 Table 2에 나타난 Group I-A, B, C와 Group II 기기 조건에 따라 각각 8종과 3종의 의약품질을 분석하였다. 11종의 의약품질과 내부표준물질, 정제용 내부표준물질에 대해서 스캔 모드(scan mode)에서 각 물질의 질량스펙트럼을 확인한 다음 각 물질별 선구 이온(precursor ion)을 선택하여 생성이온(product ion)을 생성시킨 후 특성 이온을 선택하여 MRM (multiple reaction monitoring) 방법을 사용하여 분석하였다.

Group III 전처리를 통해 얻은 용액을 Table 3에 나타난 기기조건에 따라 2종의 알데하이드류를 분석하였다. 2종의 의약품질에 대해 360 nm 흡수 파장에서 각 물질의 크로마토그램을 확인한 다음 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기기 분석

Table 2~3 기기조건에 따른 13종 의약품질의 기기 분석 결과는 Table 4와 같다. 각 물질별로 텐템 질량

Table 4. Retention time, precursor ion and characteristic ions for identification and quantification

Group	Compounds	R.T. (min)	Precursor ion (m/z)	Confirm ion (m/z)	Quantitation ion (m/z)	Collision energy (eV)	
I	Acetaminophen	2.29	152	152	93	110	15
	Sulfathiazole	4.20	254	108	99	156	15
	Sulfamethoxazole	4.39	256	108	92	156	15
	Sulfamethazine	6.75	279	279	124	186	15
	Trimethoprim	7.84	291	123	261	230	25
	Lincomycin	8.18	407	407	359	126	20
	B	Oxytetracycline	5.16	461	443	461	426
Chlortetracycline		8.24	479	444	154	462	20
C	Acetyl salicylic acid	8.37	137	137	-	93	10
II	Erythromycin-H ₂ O	11.67	734.6	576	540	158	20
	Tylosin	13.04	917	772	917	174	30
III	Formaldehyde	2.00				-	
	Glutaraldehyde	12.45				-	

분석을 위해 선구 이온(precursor ion)을 선택한 후 최적의 충돌 에너지(collision energy)로 생성 이온(product ion)을 생성한 다음, 분석의 감도를 높이고 매트릭스에 의한 방해효과를 최소화하기 위해 MRM (multiple reaction monitoring) 방법을 사용하였다. 대부분의 분석 물질들은 크로마토그래프에서 잘 분리되었으며, 감도있는 뾰족한 피크를 나타내었다.

Group I, II에서는 정량분석을 위해서 정량이온(Acetaminophen: m/z 110, Sulfathiazole: m/z 156, Sulfamethoxazole: m/z 156, Sulfamethazine: m/z 186, Trimethoprim: m/z 230, Lincomycin: m/z 126, Oxytetracycline: m/z 426, Chlortetracycline: m/z 462, Acetyl salicylic acid: m/z 93, Erythromycin-H₂O: m/z 158, Tylosin: m/z 174) 피크들에 대해서 적분된 값을 사용하였으며, 정성 확인을 위해서는 confirm ion들의 상대적인 세기를 표준물질과 비교하여 수행하였다. Group I 물질들은 시료 전처리 방법(정제 및 추출)은 동일하였으나, 최대의 감도와 정밀도, 정확도를 얻기 위해서 기기분석 방법의 조건은 달리하였다.

3.2. 정량분석을 위한 유효성 검증

실제시료의 측정을 위해서 13종 의약품질의 시료 중 농도가 0.01~10.00 ng/mL의 범위가 되도록 증류수에 표준물질을 첨가하여 각 그룹별 전처리 과정을 거쳐 기기분석을 하여 검정곡선을 얻었다. 검정곡선은 각 표준물질의 피크 면적과 내부표준물질과의 비로써 계산하여 작성하였고, 직선식과 상관계수(r^2)를 구하였다(Table

5). 그 결과 13종의 의약품질 모두 $r^2=0.99$ 이상의 좋은 직선성을 보였다.

검출한계(LOD)는 S/N가 3 이상에서 0.00128~0.0405 ng/mL이었으며, 정량한계(LOQ)는 S/N가 10 이상이며 동시에 상대표준편차(RSD)가 20%이내인 조건에서 0.00552~0.15015 ng/mL를 나타내어 기존의 다른 분석 방법에 근접하거나, 더 좋은 결과를 나타내었다.

절대 회수율(absolute recovery) 조사를 위해서 바탕 시료(blank sample)에 저농도, 중간농도, 고농도가 되도록 분석물질을 소량첨가(spike)시켜서 분석한 결과 64.2~129.3%의 회수율을 나타내었다.

정밀도(RSD)는 0.6~24.0%를 나타내었고, 정확도(bias)는 -12.4~20.6%를 나타내어, 낮은 농도에서 비교적 만족할만한 정밀도, 정확도를 보여주었다.

3.3. 실제 시료분석

국내 축산폐수처리장의 유입수, 방류수 및 연계 하수처리장 방류수를 1차 28지점, 2차 31지점에서 시료를 채취하여 13종의 의약품질의 노출실태를 조사한 결과는 다음과 같다.

축산폐수처리장 유입수 조사결과, 1차 채취시 평균 농도는 클로르테트라시클린 25531.25 ng/mL, 옥시테트라시클린 1987.12 ng/mL 등으로 10종의 의약품질이 검출되었으며, 설파메톡사졸, 트리메소프림, 에리스로마이신-H₂O는 검출되지 않았다. 2차 채취시 평균 농도는 클로르테트라시클린 12488.53 ng/mL, 옥시테트라시클린 2286.48 ng/mL, 포름알데하이드 78.94 ng/mL, 설파

Table 5. Calibration curve, correlation coefficient, absolute recoveries, LODs and LOQs

Group	Compounds	LODs*	LOQs**	Conc. (ng/mL)	Recovery (%RSD)	Bias (%)***	Calibration curve (0.01~1.0 ng/mL) Calibration curve	r ²
		Conc. (pg/mL)						
GI-A	Acetaminophen	3.13	10.43	0.01	77.9 (6.8)	-	y=0.0990x+0.0048	0.9997
				0.1	81.9 (3.5)	4.6		
				1	86.9 (8.1)	-0.2		
	Sulfathiazole	1.66	5.52	0.01	87.1 (6.6)	-	y=0.5132x-0.0245	0.9998
				0.1	86.6 (9.2)	1.5		
	Lincomycin	8.29	27.62	0.01	67.0 (3.9)	-	y=2.8152x+0.1019	0.9998
				0.1	65.1 (8.0)	2.7		
Sulfamethoxazole	7.31	24.35	0.01	92.7 (11.8)	-	y=0.2093x-0.0001	0.9994	
			0.1	94.1 (5.3)	8.2			
Trimethoprim	9.48	31.59	0.01	95.2 (10.3)	-	y=0.5286x+0.0285	0.9996	
			0.1	95.8 (8.4)	-4.6			
Sulfamethazine	11.65	38.82	0.01	89.3 (3.2)	-	y=1.5023x+0.1219	0.9990	
			0.1	91.1 (6.9)	-6.9			
GI-B	Chlortetracycline	12.61	42.02	0.01	93.1 (12.3)	-	y=0.1220x-0.0245	0.9967
				0.1	77.1 (11.7)	2.8		
				1	75.5 (11.2)	-1.3		
Oxytetracycline	45.05	150.15	0.01	75.6 (11.2)	-	y=0.0116x-0.0020	0.9978	
			0.1	125.4 (14.2)	21			
GI-C	Acetyl salicylic acid	-	-	0.01	129.3 (9.0)	-	y=3.0133x+0.0650	0.9998
				0.1	97.8 (6.5)	-12		
G II	Erythromycin-H ₂ O	7.95	26.50	0.01	103.5 (4.5)	-	y=8.3742x+0.0251	0.9998
				0.1	84.6 (2.6)	0.76		
				1	93.1 (3.0)	-1.8		
Tylosin	8.15	27.17	0.01	64.2 (2.8)	-	y=0.1745x-0.0077	0.9999	
			0.1	68.2 (11.5)	2.5			
GIII	Glutaraldehyde			y=44.1182x+27.9501				0.9961
	Formaldehyde			y=116.2993x+61.6720				0.9955

*LODs : Limits of Detection (at S/N>3)

**LOQs : Limits of Quantification (at 20%<RSD and S/N>10)

***Bias : =(calculated value-measured value)/calculated value×100

티아졸 28.84 ng/mL 등으로 11종의 의약품질이 검출되었으며, 설파메톡사졸, 에리스로마이신-H₂O은 검출되지 않았다.

방류수 조사결과, 1차 채취시 평균 농도는 포름알데

하이드 91.93 ng/mL, 설파메타진 36.13 ng/mL, 린코마이신 15.59 ng/mL, 아세트아미노펜 22.20 ng/mL, 클로르테트라시클린 11.62 ng/mL 등으로 11종의 의약품질이 검출되었으며, 설파메톡사졸, 옥시테트라시클린은 검

출되지 않았다. 2차 채취시 평균 농도는 설파메타진 0.71 ng/mL, 린코마이신 21.13 ng/mL, 클로르테트라시클린 6.34 ng/mL, 포름알데하이드 8.46 ng/mL 등으로 10종의 의약품질이 검출되었으며, 아세트아미노펜, 설파메톡사졸, 옥시테트라시클린은 검출되지 않았다.

3.4. 기존 처리기술의 의약품질 처리 효율

기존 폐수처리기술은 여과, 생물공정, 막결합형 생물반응기, 고도산화, 흡착 방법 등이 있었으며, 대상의약품질들의 일반적인 처리 효율을 조사하였다. 이러한 기존 처리기술에서의 13종 의약품질 처리 효율 모니터링 결과는 Table 6~7과 같다. 결과에 의하면 대부분의 처리공법에서 의약품질들이 효과적으로 분해되기는 했지만 고상액상분리(고/액 분리) 처리공법에서는 1차, 2차 시료채취 모두에서 의약품질들이 10% 내외의 처리효율을 보이거나 오히려 방류수에서 높게 나타나는 경향을 보였다. 혐기소화 처리공법에서도 다른 공법에 비해 완전히 처리되지 않고 의약품질이 배출되는 것을 볼 수 있었다.

의약품질로는 Chlortetracycline(CTC)와 Glutaraldehyde(GTA)가 일부 처리공법에서 완전히 처리되지 않고 배출되었다.

생물학적 또는 물리·화학적 처리 공정에 따른 의약품질의 처리 효율을 유입수와 방류수의 모니터링 결과를 바탕으로 조사한 결과, 전체적으로 처리 효율이 높게 나타났으나 일부 처리공법과 의약품질들은 완전히 처리되지 않고 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 최근에 들어서 새로운 환경오염물질로 분류되어 그 관심도가 증가하고 있는 의약품질에 대해, 특히 분석이 까다로운 축산폐수처리장내 유입수 및 방류수에 대한 효과적인 모니터링을 수행하였다.

매질이 매우 복잡한 시료인 축산폐수에 대한 매우 효과적이며 감도 높은 분석방법을 확립하였으며, 최대한 고감도의 동시분석을 위해 전처리 방법을 3개 그룹으로 나누고 5개의 기기분석법을 이용하였다.

Table 6. Treatment efficiency of Livestock Wastewater Treatment Plant (1st sampling, June 25~26, 2008)

지점별 처리공법	LIN	TRI	SMA	STI	SMO	ACE	CTC	OTC	ASA	TYL	ERY	FRA	GTA
A 혐기성 소화	62.1			100.0		100.0	99.5		100.0			100.0	
B BIOSUF	100.0					100.0	100.0	100.0	100.0	100.0		100.0	
C 액상+접촉산화	100.0						100.0	100.0	99.4	100.0		100.0	
D 산화구	17.5					100.0	100.0	100.0	100.0	80.2		87.6	
E 자연정화(HBR)	100.0		100.0	100.0		99.8	96.9	100.0	99.8	100.0			47.2
F PID산화구				92.9		100.0	78.7	100.0	100.0				100.0
G 액상부식	100.0		100.0				99.2	100.0	99.9				
고/액 분리	9.3								12.0			14.6	
혐기소화	56.1						71.9	69.3	71.7	49.6		82.2	33.6
질산화	100.0						97.1	100.0	98.1	75.3		77.6	100.0
H SBR							100.0		100.0	100.0			
화학응집													100.0
펜톤산화			100.0									100.0	
오존산화									12.5				
활성탄(방류수)									100.0				
I 액상부식	100.0		100.0			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0			100.0
J B3	75.0						100.0	100.0	99.8			62.1	52.2
K BCR/SBR							100.0	100.0	100.0	100.0		31.4	

Lincomycin (LIN); Trimethoprim (TRI); Sulfamethazine (SMA); Sulfathiazole (STI); Sulfamethoxazole (SMO); Acetaminophen (ACE); Chlortetracycline (CTC); Oxytetracycline (OTC); Acetyl salicylic acid (ASA); Tylosin (TYL); Etythromycin-H₂O (ERY); Formaldehyde (FRA); Glutaraldehyde (GTA)

※ △: 의약품질의 농도 증가

Table 7. Treatment efficiency of Livestock Wastewater Treatment Plant (2nd sampling, July 28~29, 2008)

지점별 처리공법	LIN	TRI	SMA	STI	SMO	ACE	CTC	OTC	ASA	TYL	ERY	FRA	GTA
A 혐기성 소화	100.0	100.0					93.1		100.0			92.4	63.1
B BIOSUF	100.0			99.9			100.0	100.0	99.0	100.0		72.8	100.0
C 액상+집축산화	100.0			100.0			100.0		99.5	100.0		92.4	
D 산화구			100.0	100.0		100.0	100.0		99.7	100.0		85.0	100.0
E 자연정화(HBR)	100.0			100.0			84.8	100.0	88.3	68.7			
F PID산화구	100.0		100.0	93.7			99.9	100.0	100.0	82.9		99.3	100.0
G 액상부식	100.0		98.2	99.5			91.8	100.0				65.8	
고/액 분리								100.0					
혐기소화			100.0	20.5			73.4		63.5	47.4		6.6	61.3
질산화	100.0			100.0			94.7		99.8	70.2		100.0	
H SBR							90.3			100.0			14.6
화학응집							93.7		51.9				37.3
펜톤산화			100.0				72.3			100.0		78.0	26.5
오존산화							84.4		100.0			96.1	100.0
활성탄(방류수)							0.0						
I 액상부식	91.2		100.0	100.0			99.7	100.0	98.5				100.0
J B3	100.0		100.0	100.0		100.0	92.5		19.5	78.6			80.8
K BCR/SBR	100.0			95.0			100.0	100.0	99.9	100.0		100.0	100.0

Lincomycin (LIN); Trimethoprim (TRI); Sulfamethazine (SMA); Sulfathiazole (STI); Sulfamethoxazole (SMO); Acetaminophen (ACE); Chlortetracycline (CTC); Oxytetracycline (OTC); Acetyl salicylic acid (ASA); Tylosin (TYL); Erythromycin-H₂O (ERY); Formaldehyde (FRA); Glutaraldehyde (GTA)

※ △: 의약품물질의 농도 증가

확립된 분석 방법은 감도와 회수율 등이 우수하여 매질이 매우 복잡한 축산폐수처리장내 유입수와 방류수에 존재하는 매우 낮은 농도(수 pg/mL)의 분석도 가능하였다.

이는 축산폐수처리장내 유입수 및 방류수에 대해, 상시로 미량의 의약품물질을 모니터링할 수 있는 기반이 될 수 있다.

감사의 글

본 연구는 원자력연구원의 2008년도 축산폐수내 의약품물질(Pharmaceuticals and Personal Care Products, PPCPs) 모니터링 및 방사선기술에 의한 처리연구1차년도 사업의 지원으로 이루어진 것이며, 경기대학교 특성화사업단의 LC/MS를 사용하였음.

참고문헌

1. V. M. Johnson, J. P. Allanson and R. C. Causon, *J. Chromatogr. B*, **2000**, 740, 71-80.

2. P. D. Hansen and H. H. Maurer, *Environ. Toxicol.*, **2004**, 19, 226-240 (2004).

3. S. J. Khan and J. E. Ongerth, *Chemosphere*, **2004**, 54, 355-367.

4. K. Fent, A. A. Weston and D. Caminada, *Aquat. Toxicol.*, **2006**, 76, 122-159.

5. J. B. Ellis, *Environmental pollution*, **2006**, 144, 184-189.

6. Y. H. Kim, K. H. Choi, J. Y. Jung and S. J. Park, *Environ. Inter.*, **2007**, 33, 370-375.

7. G. Siest, J. B. Marteau, S. Maumus, H. Berrahmoune, E. Jeannesson, A. Samara, A. M. Batt and S. Visvikis-Siest, *Eur J. Pharmacol.*, **2005**, 527, 1-22.

8. M. Isidori, M. Lavorgna, A. Nardelli, L. Pascarella, and A. Parrella, *Sci. Total Environ.*, **2005**, 346, 87-98.

9. S. Zhang, Q. Zhang, S. Darisaw, O. Ehie and G. Wang, *Chemosphere*, **2007**, 66, 1057-1069.

10. M. S. Diaz-Cruz and D. Barcelo, *Trends Anal. Chem.*, **2005**, 24, 645-657.

11. Z. Chen, J. Zhang, J. Yu, G. Cao, X. Wu and Y. Shi, *J. Chromatogr. B*, **2006**, 834, 163-169.

12. M. Kai, H. Kinoshita and M. Morizono, *Talanta*, **2003**, 60, 325-334.
13. US EPA method 8315A.
14. B. P. Andreini, R. Baroni, E. Galimberti and G. Sesana, *Microchemical J.*, **2000**, 67, 11-19.
15. T. Shibamoto, Rev., *J. Pharmaceut. Biomed. Anal.*, **2006**, 41, 12-25.
16. Y. Chi, Y. Feng, S. Wen, H. Lü, Z. Yu, W. Zhang, G. Sheng and J. Fu, *Talanta*, **2007**, 72, 539-545.
17. K. Takeda, S. Katoh, N. Nakatani and H. Sakugawa, *Anal. Sci.*, **2006**, 22, 1509-1514.
18. C. Zwiener, T. Glauner and F. H. Frimmel, *Anal. Bio. Chem.*, **2002**, 372, 615-621.
19. B. Delgado, J. H. Ayala, V. González and A. M. Afonso, *J. Liquid Chromatogr. Technol.*, **2008**, 31, 361-381.
20. H. S. Pyo, S. J. Park and O. S. Kwon, *Anal. Sci. Tech.* **2001**, 150, 1A-10A.