

## 부산지역 수 환경 중의 항생물질 잔류 실태 조사 연구

정재은<sup>†</sup> · 임용승 · 조갑제 · 김주인 · 이경심 · 유평중  
수질분석과

### Monitoring of Antibiotics to Residue in Water Environment of Busan

Jeong Jae-eun<sup>†</sup>, Im Yong-seung, Cho Gap-je, Kim Chu-in, Lee Kyung-sim, Yoo Pyung-jong  
Water Analysis Division

#### Abstract

It has been reported recently that antibiotics are detected in aquatic environment such as river, drinking water and so on. However, the studies on residue of antibiotics in aquatic environment of Busan city were insufficient. So this study was conducted to monitor the concentration of 12 kinds of antibiotics in 22 main urban stream, the influent and effluent of 2 sewage treatment plant, 9 groundwater, 4 supplying maintenance water, the effluent of 1 wastewater treatment plant and 1 tap water. Samples were analyzed by automated SPE extract-LC/MS/MS method according to the EPA method 1694. The recovery rate and relative standard deviation were 18.6 % ~ 117.0 % and 1.0 % ~ 11.5 %, respectively. R<sup>2</sup> of calibration curve for quantitative analysis was in the range from 0.9979 to 1.000. Method detection limit(MDL) and Limit of quantitation(LOQ) were 0.2 pg/mL ~ 5.2 pg/mL and 0.7 pg/mL ~ 16.4 pg/mL, respectively. The results of monitoring were as follows. Three kinds of antibiotics such as Lincomycin, Trimethoprim and Erythromycin were detected at some urban stream. The concentration of Lincomycin, Trimethoprim and Erythromycin were 0.0058 ug/L ~ 0.0751(n=6) ug/L, 0.0043 ug/L ~ 0.0151(n=9) ug/L and 0.0010 ug/L ~ 0.0072(n=10) ug/L, respectively. These areas were influenced by sewage treatment plant or waste landfill. Most of detected antibiotics were for both human use antibiotics and veterinary antibiotics. Veterinary antibiotics were not detected at the urban area without livestock farms as well as the rural area such as Gi-jang gun and Gang-seo gu. The same kinds of antibiotics found at urban stream were detected at influent and effluent of sewage treatment plant. Erythromycin was detected at hospital wastewater and 12 kinds of antibiotics monitored in this study weren't detected at the other area including groundwater around waste landfill. These results indicated that current antibiotics residual in aquatic environment of Busan city was considered safe. But it will be necessary to continue monitoring of these antibiotics residues about mis-use and exposure of antibiotic. The expansion of sample matrix to soil and sediment and long term monitoring are also required in order to understand the movement characteristics and assess the residual characteristics of antibiotics in environment.

**Key words** : antibiotics, automated SPE extract-LC/MS/MS, sewage treatment plant

#### 서론

항생물질은 병원 미생물을 죽이거나 성장을 억제시키는 기능으로 인간 및 동·식물의 질병을 치료하고 증상을 완화하기 위해 사용되어지는 것으로 산업의 발달과 함께

건강에 대한 관심이 높아지면서 그 사용량이 급격하게 증가하고 있다. 의약품 통계연보<sup>1)</sup>에 따르면 2012년 기준 항생제의 국내 생산품목수는 1,346종, 생산금액은 1조 3천억여원으로 해마다 증가추세에 있다.

최근 분석기술의 발달로 인해 환경유해물질의 극미량

<sup>†</sup> Corresponding author, E-mail : jejung@korea.kr

Tel : +82-51-309-2942, Fax : +82-51-309-2929

농도까지 검출 가능해짐에 따라 환경 중 잔류하는 항생물질이 새롭게 대두되고 있고, 국내에서는 물론 미국, 프랑스 등 각국에서 하수처리장, 축산폐수처리장의 방류수 뿐만 아니라 하천수, 음용수에서 검출된다는 보고가 있다<sup>2)</sup>. 항생물질은 특정 생리적 기능을 가지며, 사람과 동물의 체내에 투여된 후 약리적인 역할을 수행하기 전까지는 생분해되지 않도록 제조되기 때문에 체내에서 완전히 대사되지 않고 체외로 배출된 의약품물질들은 수생태계로 유입되어 생물축적 및 독성을 유발한다<sup>3,4)</sup>. 항생물질의 환경으로의 유입경로는 Fig. 1에서와 같이 항생물질의 생산 및 저장과정에서의 유출 즉, 제약회사와 병원 폐수에 의해 강, 호소, 하천으로 유입되고, 가정과 병원을 비롯한 도시 하수, 오수 정화조, 축산폐수를 통해 주변 토양으로 유출 침출되어 지하수를 오염시킬 수 있으며, 썩크대, 변기 등을 통해 버려진 항생물질은 하수처리장으로 유입되지만 처리되지 않은 채 하천에 방류되거나, 하수슬러지에 함유되어 있던 처리되지 않은 잔류 항생물질이 토양, 강, 호소로 유입된다. 또한 사용하고 남아 쓰레기로 버려진 항생물질은 쓰레기매립장으로 유입되어 매립장 침출수를 통해 지하수 및 토양오염을 유발한다. 환경 중으로 배출된 항생물질을 비롯한 의약품물질은 낮은 농도로 높은 저항력을 유발하지 않으면서 장시간 동안 생물학적 활성을 가지면서 수중에 존재하기 때문에 지속적으로 위해를 가하는 것으로 알려져 있다<sup>5)</sup>.

환경부에서 2009년도에 실시한 “잔류의약품물질 분석방법 연구 및 실태조사(Ⅱ)” 내용에 따르면, 국내 4대강 유역 하천수, 퇴적물, 토양 등에 대해 항생제 등 의약품물질 30종을 대상으로 분석한 결과, 하천수에서 18종, 퇴적물 4종, 토양 4종의 의약품물질이 검출되었고, 하천수에서 검출된 18종의 의약품물질 중 항생물질은 9종으로 검출농도

는 ppb 수준으로 나타났다.

잔류의약품물질들이 환경 중에서 검출되는 비율을 평가하면 비스테로이드성 항염증제가 16 %로 가장 높은 비율을 차지하였으며, 다음으로 항생제가 15 %, 고지혈증 치료제와 호르몬류가 각각 12 % 정도 차지하고 있다. 이 중 항생물질은 다른 의약품물질들에 비해서 사람이나 동물에 높은 농도로 처방되기 때문에 환경으로 상대적으로 많은 양의 항생물질이 유입될 가능성이 높다고 볼 수 있고<sup>6)</sup>, 환경 중 잔류하는 항생물질은 다양한 경로를 통해서 생물내로 유입되어, 내분비계 교란 및 급만성 독성, 변이성 등을 유발 할 수 있다. 따라서 항생제의 지속적인 환경 노출로 인한 항생제 내성균의 출현과 이로 인한 항생제 치료 효과의 감소가 가장 큰 문제점으로 부각된다<sup>7)</sup>.

국내에서는 2006년 ~ 2007년 동안 국가차원의 환경 중 의약품물질 실태조사 및 2008년 ~ 20012년까지 정부합동으로 추진했던 “항생제 내성 안전관리 종합계획”의 일환인 환경 중 의약품물질 노출실태 조사를 통해 4대강 유역 하천수, 토양 등에서의 인체용/동물용 소염, 항생, 해열, 진통제 및 다수의 의약품물질을 검출한 바 있다. 또한 일부 연구에서 낙동강 수계 하천수에 대한 항생물질 잔류 실태 파악에 관한 연구는 진행되어 왔으나<sup>8)</sup>, 부산 지역의 도심 하천수 등에 관한 연구는 미비한 실정이다. 최근 국내 주요 하천의 항생물질 등의 의약품물질 검출 사례의 언론 보도가 잇따르고, 특히 부산 도심의 하천은 도시 개발 등으로 인한 건천화가 발생하여, 낙동강수, 하수처리장 방류수 등을 도수하여 하천 고유 기능을 유지하고 있고, 하수처리장 방류수 등이 항생물질의 주요 배출원임을 감안할 때 부산지역 하천수, 지하수 등에 잔류하는 항생물질의 농도 수준을 파악하고 향후 토양, 퇴적물, 먹은물 등에 대한 연구로 단계적으로 확대하여 항생물질 오염에 대한 시

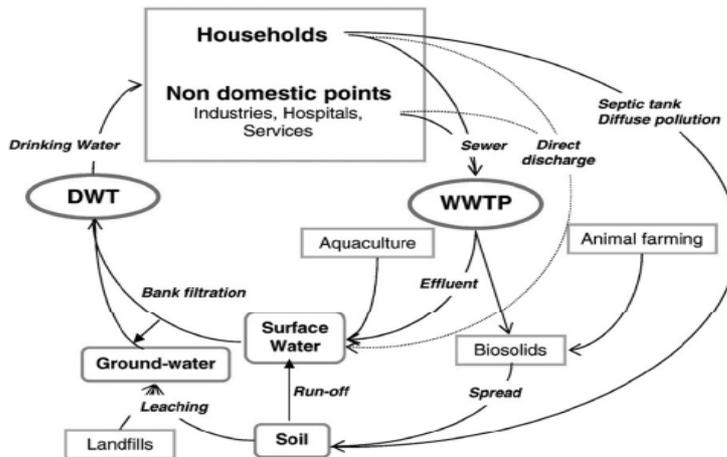


Fig. 1. Origin and routes of residual antibiotics<sup>9)</sup>.

민 불안을 해소하고 관리방안 마련을 위한 기초자료로 제공하고 이에 대한 지속적인 모니터링을 추진하고자 한다.

본 연구의 조사대상으로는 부산시내 주요 하천의 대표 지점 22개 지점과 2개 하수처리장 유입수·방류수, 쓰레기 매립장내 감시정·주변 지하수 9개 지점 및 하천 유지용수 4개 지점 등을 대상으로 하여 2014년도 6월 ~ 11월 중 1 ~ 2회씩 채수하였다. 시료채취 지점명을 Table 1에 수록하였고, 위치는 Fig. 2에 표시하였다.

**재료 및 방법**

연구 기간 및 대상

Table 1. Sampling sites for monitoring of antibiotics in Busan

	구분	시료채취 지점
하천수	감전천	부산콘크리트열, 업공교
	삼락천	강선교
	덕천천	덕천교
	석대천	새반송교, 반석교, 반석2호교, 매립장 주변 4개
	온천천	연안교, 원동교
	동천	범4호교
	춘천	춘천상류, 해운대신시가지입구, 동백교
	일광천	이천교
	죽성천	신양촌입구
	서부천	기장중학교앞
	만화천	예문교회앞
	좌광천	임랑교
	하수처리장	A, B 하수처리장
지하수	생곡쓰레기매립장	매립장 내 감시정
		매립장 주변 지하수 6개소
유지용수	온천천 유지용수	청룡교
	삼락천 유지용수	삼락1호교
	수영강 유지용수	회동 수원지
	석대천 유지용수	C 하수처리장 방류수
폐수 방류수	병원 폐수	



Fig. 2. Sampling locations in the Busan area.

**조사 대상 물질**

본 연구의 조사 대상물질은 설피아미드류 6종, 테트라 사이클린류 2종, 마크로라이드류 1종, 린코사미드류 1종, 피리미딘류 1종, 버지니아마이신 등 총 12종을 선정하였으며, 이들의 목록을 Table 2에 정리하였다.

**분석 방법**

본 연구에 사용된 실험 방법은 수 시료 중 분석대상물질을 고체상 추출법(SPE)를 사용하여, 추출, 정제, 농축하여 LC/ESI-MS/MS로 정성 및 정량 분석하는 방법으로 EPA method 1694<sup>9)</sup>와 환경 중 의약품물질 분석방법 매뉴얼<sup>10)</sup> 등을 참고하였다.

**1. 시약 및 표준물질**

본 연구의 조사대상물질인 설피아메톡사졸, 설피아메라진, 설피아클로로피리다진, 설피아디메톡신, 린코마이신, 트리메소프림은 Sigma-Aldrich사의 Fluka 제품을, 에리스로마이신은 Sigma-Aldrich사의 고순도 시약을 구입하여 사용하였고, 설피아메타진, 설피아티아졸, 옥시테트라사이클린, 클로로테트라사이클린은 Dr.Ehrenstorfer GmbH 사, 정제용 내부표준물질인 13C로 치환된 13C-설피아메타진과 내부표준물질인 터부틸라진은 ULTRA SCIENTIFIC 사의 고순도 시약을 사용하였다.

본 실험에 사용한 12종의 표준물질과, 2종의 내부표준

물질은 메탄올을 이용하여 약 1,000 mg/L으로 조제한 후 냉동 보관하였으며, 분석용 표준용액은 분석 당일에 메탄올을 사용하여 희석하여 사용하였다.

**2. 시료의 전처리**

채취된 시료(500 mL)는 유리섬유여과지(GF/C Filter, Ø47 mm, Whatman)로 여과한 후 증금속 방해 및 C18 과의 결합을 방지하기 위하여 1 µg/mL의 EDTA-2Na 500 µL를 첨가하였고, 정제용 표준물질로서 10 µg/mL의 13C-설피아메타진 10 µL를 첨가하여 혼합한 후 이 중 200 mL ~ 250 mL을 자동 SPE를 사용하여 추출하였다. 추출과정의 마지막 단계에서 최종 용출액으로 메탄올을 사용하여 기기분석용 시료 1 mL로 농축한 후, 내부표준물질로서 10 µg/mL의 터부틸라진 5 µL를 첨가하였다. 분석대상물질의 추출 및 정제를 위해 자동 SPE (SYMBIOSIS Environ, SparkHolland사)를 사용하였으며, 추출 카트리지는 PLRP-s를 사용하였다. 각 시료의 전처리 과정은 Fig. 3에 나타내었다.

**3. 기기 분석의 조건**

환경 시료 중 미량으로 존재하는 분석대상물질의 매질에 의한 방해효과를 최소화하고 감도를 향상시키기 위하여 LC/ESI-MS/MS를 이용하여 분석하였다. 본 연구에 사용된 분석기기는 SHISEIDO SI-2 HPLC (SHISEIDO

**Table 2. Target antibiotics in this study**

Antibiotics	Compounds	Abbreviation	Primary usage
Sulfonamide	Sulfachloropyridazine	SCP	Animal
	Sulfadimethoxine	SDT	Animal
	Sulfamerazine	SMR	Animal
	Sulfamethazine	SMT	Animal
	Sulfamethoxazole	SMX	Animal
	Sulfathiazole	STZ	Animal
Tetracycline	Oxychlorotetracycline-HCl	OXY	Animal/Human
	Chlorotetracycline-HCl	CRT	Animal/Human
Lincosamide	Lincomycin	LIN	Human
Macrolide	Erythromycin	ERY	Human
	Virginiamycin	VIR	Animal
Pyrimidine	Trimethoprim	TMP	Human

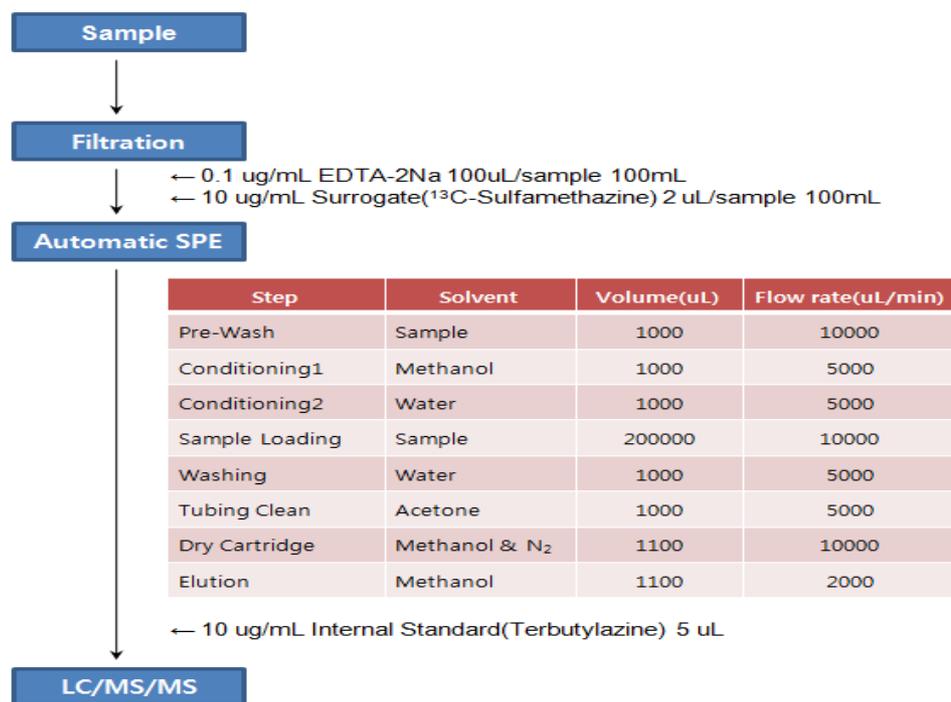


Fig. 3. Solid-phase extraction strategies.

Table 3. HPLC/MS/MS conditions for the determination of the antibiotics

Equipment	Method and Instrument			
Column	C18 Unison 75×2 mm, 3 μm			
Column temperature	40 °C			
Flow rate	400 μL/min			
Injection volumn	10 μL			
LC condition	Mobile phase	Group I	Group II	
		A 0.1 % Formic acid and 0.1 % Ammonium formate in HPLC water	1 % Formic acid in HPLC water	
	B 1:1 Acetonitrile:Methanol	1 % Formic acid in Methanol		
	Gradient	Time	B(%)	A(%)
		Init	10.0	90.0
		1.0 min	10.0	90.0
		9.0 min	90.0	10.0
		11.0 min	90.0	10.0
		12.0 min	10.0	90.0
	15.0 min	10.0	90.0	
MS condition	Ionization Mode	Positive ion electrospray		
	Spray Voltage	2800 V		
	Vaporizer Temperature	250 °C		
	Sheath Gas Pressure	40 arb		
	Aux. Gas Pressure	10 arb		
	Capillary Temperature	300 °C		
	Collision Gas pressure	1.5 mTorr		

**Table 4. Retention time, precursor ion, characteristic ion and collision energy of antibiotics by HPLC/MS/MS**

Antibiotics	R.T. (min)	Precursor ion(m/z)	Characteristic ion 1		Characteristic ion 2	
			(m/z)	Collision Energy(eV)	(m/z)	Collision Energy(eV)
Sulfathiazole	2.44	256	156	15	92	28
Sulfamerazine	2.98	265	156	18	172	17
Sulfamethazine	3.74	279	186	16	92	31
Sulfachloropyridazine	4.16	285	156	16	92	30
Sulfamethoxazole	4.32	254	156	16	108	23
Sulfadimethoxine	5.33	311.05	156	19	108	33
Lincomycin	3.02	407	126.2	28	359.2	17
Trimethoprim	3.62	291.1	230.1	23	261.1	24
Virginiamycin	7.19	526.2	231	36	355.3	15
Erythromycin	6.57	734.4	158	33	573	20
Oxytetracycline	4.27	461	426	20	365	30
Chlorotetracycline	5.30	479	444	21	154	32
Terbutyrazine (IS)	7.55	230	174	20		

사(JPN))와 결합된 TSQ Quantum Ultra 텐덤 질량분석기(THERMO사(USA))를 사용하였으며, HPLC 및 텐덤 질량분석기의 각 분석 조건은 Table 3에 정리하였다. 텐덤 질량분석기에서는 각 분석대상물질의 질량스펙트럼을 확인하여 선구이온을 선택하고, 충돌에너지를 조절하여 최적의 생성이온 조건을 확인 한 후 선택반응모니터링 방법을 사용하여 분석하였다. 분석대상물질의 확인 및 정량을 위하여 2개의 특성 이온을 선택하여 분석하였다. 각 분석대상물질의 선구이온, 생성이온 및 충돌에너지는 Table 4에 나타내었다.

**분석방법의 정도 관리**

본 연구에 사용된 분석방법의 신뢰도 검증을 위하여 증류수에 0.005 µg/L로 연구대상물질을 주입한 시료를 대상으로 방법검출한계, 정량한계, 절대회수율 등을 측정하였다.

**결과 및 고찰**

**부산시내 주요 하천의 항생물질 검출 현황**

부산 도심의 주요 하천 12개의 22개 지점에 잔류하는 항생물질에 대한 조사 결과는 연구대상물질 12종 중 린코마이신, 트리메소프림, 에리스로마이신 3종이 검출되었다.

검출된 농도 수준(n=검출횟수)은 린코마이신 0.0058 µg/L ~ 0.0751 µg/L(n=6), 트리메소프림 0.0043 µg/L ~ 0.0151 µg/L(n=9), 에리스로마이신 0.0010 µg/L ~ 0.0072 µg/L(n=10)이며, 그 외 항생물질은 전 지점에서 검출되지 않았다. 각 지점별 검출 현황을 Table 5에 나타내었다. 본 연구 결과에서 부산지역 하천수에서 검출된 항생물질의 농도와 종류를 환경부의 “잔류의약품질 분석 방법 연구 및 실태조사(IV)”에서의 국내 주요 4대강 수계에서 검출된 결과와 비교하면, 린코마이신과 트리메소프림은 4대강 유역 하천수에서 각각 0.016 µg/L ~ 0.139 µg/L, 0.003 µg/L ~ 0.032 µg/L 으로 검출되어 부산 도심 하천수에서의 검출농도가 4대강 유역 하천수의 검출농도 보다 1/2 수준으로 낮게 나타났고, 본 연구에서 0.0010 µg/L ~ 0.0072 µg/L로 검출된 에리스로마이신은 4대강 수계 하천수에서 검출되지 않았다. 설파메타진 등 설폰아미드계 항생물질은 동물용 항생제로서 4대강 수계 하천수에서는 수 ~ 수십 ng/L 수준이나, 본 연구 결과 부산 도심 하천에서 검출되지 않았다. 이는 축산농가, 축산폐수처리장의 영향을 받는 지점이 포함된 4대강 유역 하천수와는 달리 부산의 하천은 축산 시설이 없는 도시의 특성을 반영한 것이라 볼 수 있다. 또한 인체용/동물용 항생물질인 테트라사이클린계 항생물질은 본 연구에서와 4대강 수계 하천수 모두에서 검출되지 않았다<sup>11)</sup>.

국내 타 연구에서는 낙동강 중류 수계 하천수에서 린코

마이신이 ND ~ 0.074  $\mu\text{g/L}$ , 트리메소프림은 ND ~ 0.016  $\mu\text{g/L}$ 으로 검출되어 본 연구에서의 결과와 유사한 농도를 보였고<sup>8)</sup>, 부산 수계 하수처리장 말단 하천수에서는 린코마이신이 0.165  $\mu\text{g/L}$ , 에리스로마이신이 0.054  $\mu\text{g/L}$ 이 검출되었고, 트리메소프림은 검출되지 않았다. 그 외 설폰아미드계, 테트라사이클린계 항생물질은 검출되지 않았다<sup>12)</sup>. 이는 본 연구에서의 하천수에서의 조사 결과보다 다소 높은 농도 수준이었으나, 검출 물질의 종류에서는 유사한 경향을 보였다.

울산 수계 하천수에서 린코마이신이 0.013  $\mu\text{g/L}$  ~ 2.620  $\mu\text{g/L}$ , 트리메소프림이 ND ~ 0.043  $\mu\text{g/L}$  로 검출되었고, 부산지역 하천수는 이에 비해 1/30 ~ 1/3 정도의 낮은 농도 수준을 보였다<sup>13)</sup>.

국의 검출 사례와 비교하면, 본 연구에서의 도심 하천에서의 검출 수준은 미국 하천수의 린코마이신 ND ~

0.320  $\mu\text{g/L}$  의 1/5 수준으로 낮았으며, 트리메토프림 ND ~ 0.150  $\mu\text{g/L}$ 의 1/10, 에리스로마이신 ND ~ 0.040  $\mu\text{g/L}$ 의 1/6 정도로 낮은 농도 수준을 보였다<sup>2)</sup>.

본 연구에서 조사된 항생물질의 농도 수준은 미국 환경청(EPA)에서 제시한 방류수의 요구 농도(action limit) 1  $\mu\text{g/L}$ 와, 하천에서의 최소 희석률 10을 가정하여 산정한 0.1  $\mu\text{g/L}$ 에 만족하는 수준으로 검출되었다.

항생물질의 환경으로의 유출은 주로 체내에 투여된 항생물질 중 일부가 그대로 또는 생체 내에서 대사체로 변환되어 소변이나 대변으로 배설되어 도시 하수, 오수 정화조를 통해 환경 속으로 들어간다. 부산은 하수도 보급률(2012년 기준)이 99.2 %로써<sup>14)</sup>, 가정 또는 병원 등으로부터 배출된 항생물질을 함유한 대부분의 도시 오·하수는 하천으로 직접 유입되지 않고, 하수처리장으로 유입된다. 유입된 오·하수 중 하수처리공정에서 미처리된 물질이

Table 5. Concentration of antibiotics in the urban stream ( $\mu\text{g/L}$ )

지점명	STZ	LIN	SMR	SMT	TMP	SCP	SMX	SDT	VIR	ERY	CRT	OXY
감천천1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
감천천2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
삼락천	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
덕천천	ND	ND	ND	ND	0.0048	ND	ND	ND	ND	0.0010	ND	ND
새반송교	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
반석교	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
반석2호교	ND	ND~ 0.0262	ND	ND	0.0052~ 0.0081	ND	ND	ND	ND	ND~ 0.0038	ND	ND
석대천1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0037	ND	ND
석대천2	ND	ND	ND	ND	0.0133	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
석대천3	ND	0.0250	ND	ND	0.0049	ND	ND	ND	ND	0.0018	ND	ND
석대천4	ND	0.0751	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
연안교	ND	ND~ 0.0082	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
원동교	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
범4호교	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
춘천상류	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
춘천1	ND	ND	ND	ND	0.0151	ND	ND	ND	ND	0.0014	ND	ND
춘천2	ND	0.0162	ND	ND	0.0104	ND	ND	ND	ND	0.0018	ND	ND
일광천	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
좌광천	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
서부천	ND	ND~ 0.0058	ND	ND	0.0043 ~0.0059	ND	ND	ND	ND	0.0028~ 0.0069	ND	ND
만화천	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0072	ND	ND
죽성천	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0066	ND	ND
최대	ND	0.0751	ND	ND	0.0151	ND	ND	ND	ND	0.0072	ND	ND
최소	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
평균	ND	0.0071	ND	ND	0.0031	ND	ND	ND	ND	0.0016	ND	ND

방류수를 통해 하천으로 유입되므로 하수처리장에서의 항생물질 제거공정이 우선시되지 않는 현 상황에서는 도심 하천에서 검출되는 항생물질은 주로 하수처리장 방류수에서, 일부는 미차집된 하수에서 유래한다고 볼 수 있다. 본 연구에서는 항생물질이 검출된 지점이 하수처리장 방류수가 직접 유입되거나, 하천의 유지용수로 하수처리장 방류수를 이용하는 지점, 하수관거 미설치 지역으로 생활하수가 유입되는 지점으로 조사되었다. 춘천에서의 항생물질 검출은 A하수처리장 방류수의 영향으로, 석대천은 하천유지용수로 이용되는 C하수처리장 방류수, 서부천, 만화천, 죽성천은 D하수처리장 방류수에 기인한다고 볼 수 있다. 덕천천의 경우 하수처리장 방류수의 영향은 없으나, 하수관거의 미비로 인한 생활하수의 유입에 기인한다고 볼 수 있다.

**하수처리장에서의 항생물질 검출 현황**

부산시내 2개 하수처리장의 유입하수와 방류수에 대하여 분석한 결과는 Table 6과 같다.

총 12종의 분석대상물질 중 하천에서 검출되었던 항생물질과 동일한 종류의 물질이 검출되었고, 검출 농도는 린코마이

신은 유입수 0.0484  $\mu\text{g/L}$  ~ 0.0503  $\mu\text{g/L}$ , 방류수 0.0270  $\mu\text{g/L}$  ~ 0.0591  $\mu\text{g/L}$ 로, 트리메소프림은 유입수 0.0152  $\mu\text{g/L}$  ~ 0.0655  $\mu\text{g/L}$ , 방류수 0.0142  $\mu\text{g/L}$  ~ 0.0228  $\mu\text{g/L}$ , 에리스로마이신은 유입수 0.0064  $\mu\text{g/L}$  ~ 0.0123  $\mu\text{g/L}$ , 방류수 0.0061  $\mu\text{g/L}$  ~ 0.0077  $\mu\text{g/L}$ 로 나타났다.

타 연구 결과와 비교하면 부산지역 하수처리장에서의 항생물질 검출농도인 린코마이신 0.167  $\mu\text{g/L}$  ~ 0.399  $\mu\text{g/L}$ , 에리스로마이신 0.106  $\mu\text{g/L}$  보다 낮은 농도로 나타났다<sup>12)</sup>. 또한 본연구의 결과 하천에서 검출된 물질과 동일한 물질이 검출된 것으로 보아 하수처리장의 방류수가 하천의 항생물질의 근원지임을 알 수 있었다. 이는 부산 도심 하천은 낙동강수, 하수처리장 방류수 등의 하천유지용수에 의존하는 현실을 그대로 반영하고 있다.

본 연구에서 조사된 농도 수준은 미국 환경청(EPA)에서 제시한 방류수의 요구 농도(action limit)인 1  $\mu\text{g/L}$ 에 훨씬 못 미치는 수준이었다.

**기타 하천 유지용수, 지하수 및 폐수 처리수 등에서의 항생물질 검출 현황**

부산 주요 도심 하천의 대부분은 도시개발에 따른 불투

**Table 6. Concentration of antibiotics of sewage in STP**

( $\mu\text{g/L}$ )

	STZ	LIN	SMR	SMT	TMP	SCP	SMX	SDT	VIR	ERY	CRT	OXY
A	유입수	ND	0,0485	ND	ND	0,0655	ND	ND	ND	0,0064	ND	ND
	방류수	ND	0,0270	ND	ND	0,0228	ND	ND	ND	0,0077	ND	ND
B	유입수	ND	0,0503	ND	ND	0,0152	ND	ND	ND	0,0123	ND	ND
	방류수	ND	0,0591	ND	ND	0,0142	ND	ND	ND	0,0061	ND	ND

**Table 7. Concentration of antibiotics in the urban stream water, undergroundwater and hospital wastewater**

( $\mu\text{g/L}$ )

	STZ	LIN	SMR	SMT	TMP	SCP	SMX	SDT	VIR	ERY	CRT	OXY
하천 유지용수	삼락천	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	온천천	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	회동수원지	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	하수처리장방류수	ND	0,0228	ND	ND	0,0074	ND	ND	ND	0,0035	ND	ND
지하수	생곡감시정	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	지하수	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
상수도	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
병원폐수	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,0033	ND	ND

수 면적의 증가, 대규모 하수처리장 건설, 무분별한 지하수의 개발 등으로 인하여 건전화가 발생되어, 하천의 정상적인 기능 및 상태를 유지하기 위한 최소한의 유량인 하천유지유량을 타 유역으로 부터 도수하여 유지하고 있다. 주요 하천의 유지용수로서 낙동강수, 인근 하수처리장의 방류수를 이용하고 있어 이들이 하천수의 수질에 미치는 영향을 파악하기 위해 삼락 및 온천천에 도수하고 있는 낙동강수, 석대천에 도수하고 있는 유지용수에 대해 분석한 결과 하수처리장 방류수에서만 린코마이신 0.0228  $\mu\text{g/L}$ , 트리메소프림 0.0074  $\mu\text{g/L}$ , 에리스로마이신 0.0035  $\mu\text{g/L}$ 이 검출되었고, 나머지 하천유지용수에서는 모두 검출되지 않았다.

그리고 쓰레기매립장 내 지하수 3개소 및 인근 지하수 6개소에 대한 연구 결과, 연구대상 항생물질은 검출되지 않았다. 상수도에서도 검출되지 않았으며, 해운대구 소재 병원 폐수에서는 에리스로마이신이 0.0033  $\mu\text{g/L}$ 으로 검출되었다. 각 검출 현황을 Table 7에 나타내었다.

## 분석방법의 확립 및 정도 관리

### 1. 추출용 카트리지를 회수율

수 중에 존재하는 항생물질의 추출에는 액-액 추출법과 고체상 추출법이 사용된다. 액-액 추출법은 주로 비극성이나, 약한 극성을 띠는 물질의 추출에 주로 사용되는데, 평형상태에서 분석대상물질의 분배 차이를 이용한 것으로, 추출 용매 및 분석대상물질의 특성, pH 등이 중요한 인자로 작용한다. 반면에 고체상 추출법은 시료가 카트리지를 흡착제를 통과하면 대상물질이 카트리지에 흡착되고 이를 소량의 특정 용매로 용리시키는 방법으로

액-액 추출법을 대체하는 기법이다<sup>15)</sup>. 이러한 고체상 추출법은 액-액 추출법에 비해 시간, 노동력 및 용매의 사용량을 크게 줄일 수 있으며, 흡착제(카트리지)의 선택에 따라 다양한 물질의 추출이 가능해짐에 따라 최근 수질 중 미량유해물질의 추출에 폭넓게 활용되고 있다<sup>16)</sup>.

본 연구에서는 분석대상 항생물질의 최대 추출 효율을 나타내는 카트리지를 선정하기 위해 카트리지별 분석대상물질의 회수율을 평가하였다. 일반적으로 항생물질의 추출용 카트리지에는 Oasis HLB, MCX, MAX, C18 (Octadecyl) 등이 사용되는데, 이는 매니폴더를 이용한 추출작업에 사용되어지는 것으로 본 연구에 사용되어진 자동 SPE 추출기에는 PLRP-s, HySphere-C18 HD, Resin Gp, Resin SH 등의 카트리지에 해당 장비에 규격화되어 사용되어진다. 본 연구에서는 주로 소수성 물질의 분석에 사용되어지나, 가장 광범위하게 사용되는 C18 카트리지와 C18 카트리지보다 열적 안정성이 우수하고, 적용되는 pH의 범위가 넓은 PLRP-s 카트리지의 추출 효율을 비교하였다. 증류수에 약 0.1  $\mu\text{g/L}$ 로 분석대상물질을 첨가한 후 비교대상 추출용 카트리지를 사용하여 시료와 동일한 방법으로 전처리하여 분석하였다. PLRP-s의 추출효율은 11.1% ~ 116.6%, C18의 경우 0% ~ 102.5%로 나타났고, 특히 C18 카트리지의 설폰아미드계 항생물질의 추출효율은 0% ~ 20.2%로써 극히 낮은 수준을 보였다. 따라서 연구대상 항생물질의 추출에는 PLRP-s 카트리지에 적합한 것으로 나타났고, 그 중에서 비교적 낮은 추출효율을 보인설파티아졸과 테트라사이클린계 항생물질에 적합한 카트리지의 선택은 추후의 연구과제에서 수행되어야 할 것이다. 각 성분별 카트리지의 추출 효

Table 8. Recoveries(%) of antibiotics by using extraction cartridge

	Antibiotics	PLRP-s	C18
Group I	Sulfathiazole	11.1	0.0
	Sulfamerazine	36.2	0.0
	Sulfamethazine	105.9	2.9
	Sulfachloropyridazine	103.0	0.0
	Sulfamethoxazole	98.7	0.0
	Sulfadimethoxine	96.3	20.2
	Lincomycin	67.2	19.5
	Trimethoprim	116.6	72.8
	Virginiamycin	93.8	98.0
	Erythromycin	89.7	102.5
Group II	Chlorotetracycline	38.9	18.0
	Oxychlorocycline	17.5	10.9

을 Table 8에 나타내었다.

2. 검정곡선의 작성

바탕시료에 해당 항생물질을 농축 배수(200 배 ~ 250

배)를 감안하여 농도별로 첨가한 후 각 성분들의 면적을 내부표준물질의 면적으로 나눈 비로 작성하여 검정곡선을 나타낸 결과는 Fig. 4와 같다.

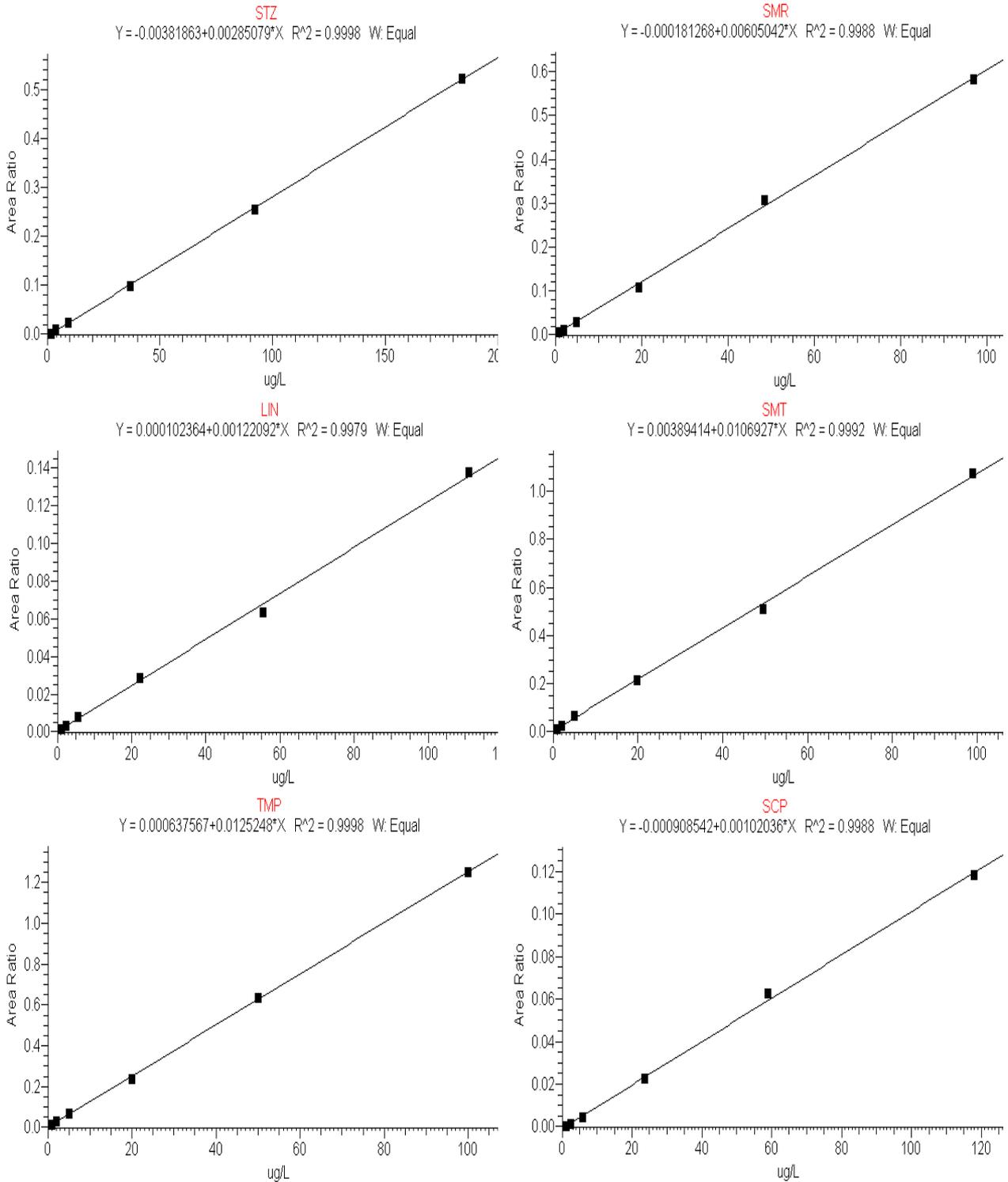


Fig. 4. Calibration curves of standard samples.

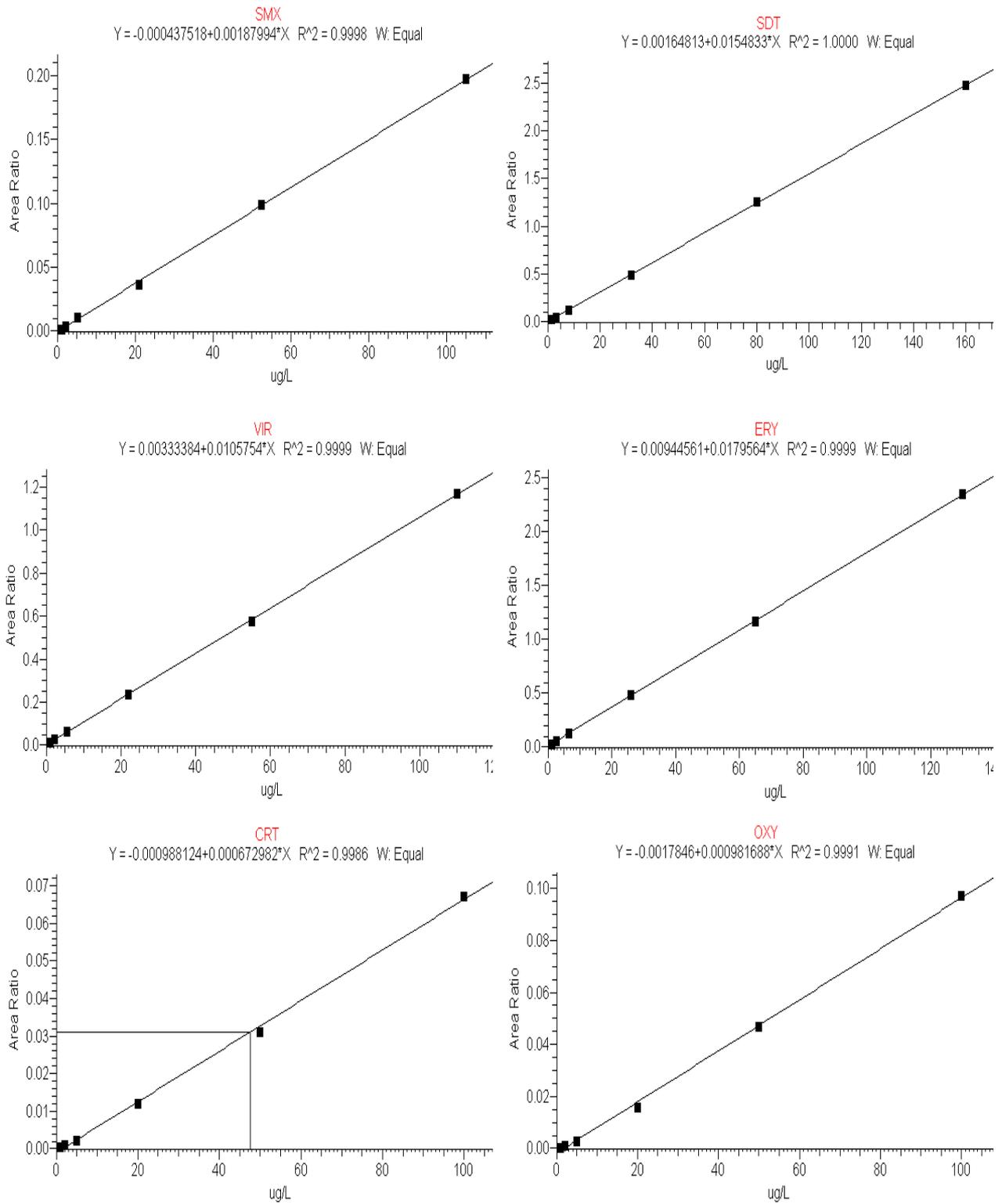


Fig. 4. Continued.

### 3. 방법검출한계 및 정밀도·정확도

본 연구에 사용된 분석 방법의 방법검출한계를 구하기 위하여 증류수에 표준물질을 예상 검출한계에 가까운 농도로 첨가한 후 시료와 동일하게 7회 반복 실험을 하였다. 측정값의 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10를 곱한 값을 정량한계로 표시하였고, 절대회수율은 전처리를 거친 값을 시료전처리를 거치지 않은 표준물질의 피크 면적과 비교하여 구하였다. 연구대상물질의 바탕 정수 중의 방법검출한계(MDLs)와 정량한계(LODs), 절대 회수율 및 정밀도(RSD)를 Table 9에 나타내었다. Group I의 각 성분별 방법검출한계는 0.2 pg/mL ~ 1.8 pg/mL, 정량한계는 0.7 pg/mL ~ 5.8 pg/mL로 산정되었고, 절대회수율은 27.4 % ~ 117.0 %, 상대표준편차(RSD) 1.0 % ~ 11.5 %을 나타내었다. Group II의 경우 방법검출한계 2.5 pg/mL ~ 5.2 pg/mL, 정량한계 7.8 pg/mL ~ 16.4 pg/mL, 절대회수율 18.6 % ~ 35.6 %, 상대표준편차(RSD) 3.5 % ~ 4.6 % 로서 Group I의 물질보다 높은 정량한계, 낮은 회수율을 보였다.

## 결 론

부산지역 하천수 22개 지점, 지하수 9개 지점, 2개 하수처리장 유입수·방류수 및 하천유지용수 4개소 등에 대한 국내 사용량이 많은 설피아미드류 6종, 테트라사이클

린류 2종, 마크로라이드류 1종, 린코사미드류 1종, 피리미딘류 2종 등 총 12종의 농도를 분석한 결과는 다음과 같다.

1. 도심 하천수에서 연구대상 항생물질 총 12종 중 인체용/동물용 항생물질 3종이 검출되었고, 검출항목은 국내 사용량이 가장 많은 린코마이신, 트리메토프림, 에리스로마이신 등 3종이며, 검출 농도는 린코마이신 0.0058  $\mu\text{g/L}$  ~ 0.0751  $\mu\text{g/L}$ (n=6), 트리메토프림 0.0043  $\mu\text{g/L}$  ~ 0.0151  $\mu\text{g/L}$ (n=9), 에리스로마이신 0.0010  $\mu\text{g/L}$  ~ 0.0072  $\mu\text{g/L}$ (n=10)으로 나타났다.
2. 부산시내 하수처리장에서는 검출된 항생물질과 하천수에서 검출되었던 동일한 종류의 물질이 검출되었고, 검출 농도는 하수처리장 유입수가 방류수보다 다소 높았고, 방류수의 경우 하천수에서의 검출 농도가 유사한 수준을 보였다.
3. 도심 하천으로 도수하고 있는 하천유지용수 4종에 대한 분석 결과 석대천의 유지용수인 D 하수처리장 방류수에서 하천수에서 검출된 동일한 종류의 항생물질이 비슷한 농도 수준으로 검출되었으며, 다른 하천유지용수에서는 검출되지 않았다.
4. 본 연구에서 항생물질분석을 위한 자동SPE-LC/MS/MS 분석방법의 확립을 위해 추출용 카트리지는 환경유해물질 추출에 광범위하게 사용되는 C18 카트리지와 PLRP-s 카트리지의 항생물질 회수율을 측정 한 결과 PLRP-s 카트리가 C18 카트리지보다 우수한 효율을 나타내는 것을 알 수 있었고, 그에 따라

Table 9. Absolute recoveries, LODs and MDLs of analysis for antibiotics

	Antibiotics	MDLs(pg/mL)	LODs(pg/mL)	Conc. (pg/mL)	Recovery (%)	RSD(%) (n=7)
Group I	Sulfathiazole	0.2	0.7	9.2	74.0	1.0
	Sulfamerazine	0.5	1.5	4.9	27.4	11.5
	Sulfamethazine	1.2	3.8	5.0	77.4	10.0
	Sulfachloropyridazine	0.4	1.3	5.9	86.0	2.7
	Sulfamethoxazole	0.4	1.4	5.3	45.4	5.8
	Sulfadimethoxine	0.5	1.5	8.0	117.0	1.6
	Lincomycin	0.5	1.4	11.1	50.9	2.9
	Trimethoprim	1.8	5.8	5.4	98.0	11.1
	Virginiamycin	1.3	4.3	5.5	100.6	7.7
	Erythromycin	1.0	3.2	6.5	98.6	5.0
Group II	Chlorotetracycline	5.2	16.4	100.0	35.6	4.6
	Oxychlorocycline	2.5	7.8	120.0	18.6	3.5

PLRP-s 카트리지로 추출한 후 LC/MS/MS 분석하여 상대표준편차(RSD) 1.0 % ~ 11.5 %, 검정곡선의  $r^2 = 0.9979 \sim 1.000$  로 양호한 결과를 얻을 수 있었다. 하지만 본 연구에서처럼 일회성 현황 조사로는 그 값의 대표성이나 신뢰성을 구축하기 어렵다. 따라서 지속적인 현황 조사와 배출원별 농도에 대한 심도있는 조사가 필요하다. 본 연구에서 도심 하천에서의 항생물질 검출은 하수처리장 방류수에 의한 영향이 매우 큰 것으로 조사되었고, 항생물질의 저감을 위해서는 궁극적으로는 주요 배출원인 하수처리시설을 통하여 제거하는 것이 바람직하다. 지금까지 제시된 수처리 공정에서의 항생물질 제거기작은 생물학적 분해, 흡착, 탈기, 화학적 산화 등이 있고, 그 중에서 오존 등을 이용한 고도산화기술, 활성탄공정, 막분리 기술 등에 대한 연구가 진행되고 있으며, 그 처리효율은 제거 대상물질에 따라 차이가 있지만, 90 % 이상으로 알려져 있다<sup>17)</sup>. 현재 국내 대표적인 하수처리공법인 활성슬러지공법은 항생물질의 종류에 따라 그 처리효율이 0 % ~ 90 % 이상으로 제거물질에 따른 차이가 크고<sup>18)</sup>, 따라서 국내 실정에 맞는 항생물질의 처리를 위한 처리기술 및 처리 공정의 개발 및 적용이 시급하다. 또한 사람 및 동물이 섭취한 항생물질은 모화합물 그대로 체외로 배출되기도 하면서, 일부는 몸속 대사과정을 거쳐 형태가 바뀐 물질로 배출되기도 한다. 따라서 향후 항생물질 및 그 대사산물에 관한 연구 또한 진행되어야 할 것으로 사료된다.

### 참고문헌

1. 식품의약품안전청, 식품의약품통계연보(2013).
2. 손희중, 장성호, “상수원에서의 잔류의약품물질 검출, 거동, 분포현황 및 특성”, *대한환경공학회지*, 33(6), pp.453~479(2011).
3. Fent, K., Weston, A. A. and Caminada, D., “Ecotoxicology of human pharmaceuticals,” *Aquatic Toxicol.*, 76, pp.122~159(2006).
4. Dorne, J. L. C., Ragas, A. M., Frampton, G. K., Spurgeon, D. S. and Lewis, D. F., “Trends in human risk assessment of pharmaceuticals” *Anal. Bioanal. Chem.*, 387, pp.1167~1172(2007).
5. Kim, Y., Choi, K., Jung, J., Park, S., Kim, P. and Park, J., “Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides and their potential ecological risks in Korea”, *Environ. Intl.*, 33, pp.370~375(2007).
6. Santos, L. H. M. L. M., Araujo, A. N., Fachini, A., Pena, A., Delerue-Matos, C. and Montenegro, M. C. B. S. M., “Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment” *J. Hazard. Mater.*, 175, pp.45~95(2010).
7. Baquero, F., Martinez, J. L. and Canton, R., “Antibiotics and antibiotic resistance in water environment”, *Current Opinion in Biotechnology*, 19(3), pp.260~265(2008).
8. 이순화, 정현궁, 정진영 등, “낙동강 중류수계에서 의약품물질의 분포특성”, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, 35(1), pp.45~56(2013).
9. EPA method 1694 (2008)
10. 환경 중 의약품물질 분석방법 매뉴얼, 국립환경과학원 (2007).
11. 잔류의약품물질 분석방법 연구 및 실태조사(IV), 국립환경과학원(2011).
12. 이은영, 심원진, 오정은, “고상추출법과 액체크로마토그래프 질량분석장치를 이용한 수질시료에서의 의약품물질분석”, *한국환경분석학회지*, 11(4), pp.130~143(2008).
13. 권혜옥, 심원진, 김희영 등, “울산지역 주요 하천에서의 의약품물질 및 개인관리용품 분포현황”, *한국환경분석학회지*, 14(3), pp.158~164(2011).
14. 2012 하수도 통계, 환경부 (2013).
15. T.A. Ternes, and A. Joss, “Human pharmaceuticals, Hormones and Fragrance”, IWA, pp.65~68, 203~203(2006).
16. T. Reemtsma, M. Jekel : Organic Pollutants in the Water Cycle. John Wiley & Sons Inc. pp.6~10, 105~108(2006).
17. 신선경, 황승률, 송기봉, 강영렬, “국내 환경 중 의약품물질 현황 및 향후 관리방안”, *Korean Journal of Environmental Agriculture*, pp.3~15(2008).
18. 환경 중 의약품물질 배출원 조사 및 거동연구(I), 국립환경과학원, (2008).