

분리공정 개발을 위한 테트라사이클린 흡착 특성 연구 A Study on the Adsorption Characteristics of Tetracycline for the Development of Separation Processes

박경덕* · 김일규***
Kyeong-Deok Park* and Il-Kyu Kim***

(Received 3 August 2020, Revision received 17 September 2020, Accepted 3 December 2020)

Abstract : The purpose of this study was to investigate the adsorption efficiency, adsorption kinetics and isotherm of tetracycline adsorption by the type of adsorbent materials, particle size, and dosage. The batch test was performed for all experiments, and zeolite, coconut-based and coal-based activated carbon were used as adsorbents. The ranges of particle sizes of all adsorbents were prepared from 850 to 250 μm and 250 to 75 μm . The adsorption efficiency was higher in the order of coal-based, coconut-based, and zeolite. Furthermore, the adsorption was proportional to the dosage and inversely proportional to the particle size. The results of kinetic and isotherm of adsorption reaction indicated that the most of adsorption reaction of coal-based activated carbon and zeolite were physical-adsorption. At the same time, the reaction of coconut-based activated carbon had the higher proportion of chemical-adsorption compared to the other adsorbents. These results implied that the study of adsorption characteristics based on the various material of adsorbents is inquired.

Key Words : Activated carbon, Isotherm model, Kinetic study, Tetracycline, Zeolite

1. 서 론

수질오염은 기술의 발달과 인구 증가에 따라 이를 유발하는 오염물질의 종류가 점차 다양화 되었으며, 산업의 발전과 함께 생산된 수많은 유기화합물들이 자연계로 유출됨에 따라 생태계 파괴와 환경오염을 유발한다.¹⁾ 최근에는 인간생활이나 가축 사육 등에 사용된 후 수계로 유입되는 다

양한 종류의 미량오염물질에 관심이 커지고 있다. 항생제는 질병의 치료와 예방을 목적으로 인간뿐만 아니라 축산업이나 양식업계에서도 널리 사용되는 물질이다. 그러나 항생제는 수생 생물들에게 독성을 일으킬 뿐만 아니라 항생제에 강한 내성을 가지는 내성균의 출현을 야기함으로써 인간의 건강과 생태계를 위협하고 있다.²⁻⁴⁾

그러나 그 종류가 매우 많고 각각의 물질에 대

*** 김일규(ORCID:http://orcid.org/0000-0002-9859-2475) : 교수, 부경대학교 환경공학과

E-mail : ikkim@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6528

*박경덕(ORCID:http://orcid.org/0000-0002-5032-6370) : 대학원생, 부경대학교 지구환경시스템과학부

*** Il-Kyu Kim(ORCID:http://orcid.org/0000-0002-9859-2475) : Professor, Department of Environmental Engineering, Pukyong National University.

E-mail : ikkim@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6528

*Kyeong-Deok Park((ORCID:http://orcid.org/0000-0002-5032-6370) : Graduate student, Division of Earth Environmental System Science, Pukyong National University.

한 수치적인 위해성 자료가 미미하여 아직 배출 허용기준과 같은 법적 근거가 마련되지 않았다. 이러한 이유로 대부분의 하수처리장에서는 배출 허용기준이 정해져 있는 COD, T-P와 같은 유기물을 대상으로 하는 생물학적 처리를 위주로 한다. 그러나 항생제는 미생물에 대한 내성이 강해 잘 분해되지 않으며, 일부 항생제는 생물학적 공정에서 처리되지 못하고 수계로 이동하게 된다.^{5),6)}

그러므로 국내외 기관에서는 배출허용기준을 세우는 대신 사용량을 모니터링하고 항생제 사용을 제한하는 방식으로 대응해 왔다. 국내에서는 2000년대 초반부터 항생제 사용을 관리하여 왔다. 축산용 항생제를 대상으로 2004년부터는 가축사료에 배합되는 항생제의 사용을 제한하다가 2011년부터 전면 금지하였다.⁷⁾ 이로 인해 전체적인 항생제 판매량은 감소하였으나, 자가치료 및 예방용으로의 판매량이 증가하였다.⁸⁾ 또한 2016에는 WTO에서 주관하여 국가 간 항생제 내성 자료를 공유할 수 있는 국제항생제내성감시체계(Global Antimicrobial Surveillance System; GLASS)에 가입하는 등 항생제 사용에 대한 감시체계를 구축하고 있다.⁹⁾ 그러나 일일사용량(Defined Daily Dosage; DDD)과 1인당 판매액은 증가하는 추세를 보여 실질적으로 항생제 사용량을 줄이기는 어려운 것으로 나타났다.¹⁰⁾

테트라사이클린계 항생제는 페니실린계, 설페닐아미드계와 함께 축산업계에서 질병 예방을 목적으로 사용되는 항생제이다. 특히 테트라사이클린계 항생제는 2013년부터 2017년까지 전체 축산용 항생제 판매량의 약 20% 정도에 육박할 정도로 널리 사용되는 물질이다.¹¹⁾ 그러나 가축의 체내에 투여된 항생제는 배설물 등의 형태로 배출되는데, Feinman and Matheson¹²⁾은 경구섭취한 테트라사이클린 및 그 대사체의 25%가 대변으로, 50~60%가 소변의 형태로 배출된다고 보고하였다. 이렇게 배출된 항생제는 토양으로 이동하며, 강우로 인한 지표유출 및 지하로의 침투로 인해 지표수 및 지하수로 이동하게 된다.^{13),14)} 특히 테트라사이클린계 항생제는 다른 항생제에 비해 비교적 토양에 잘 흡착되는 것으로 보고된 바 있다.¹⁵⁾

또한 토양에 흡착되어 있던 테트라사이클린이 양배추나 토마토, 당근, 오이와 같은 농작물에 흡수되어 식물 독성을 일으키며, 식물 내에 축적되어 인간에게까지 미칠 수 있을 것으로 우려된다.^{16),17)}

수중에 존재하는 항생제의 처리방법 중 가장 광범위하게 사용되는 방법은 흡착기술이며, 주로 활성탄이 사용되고 있다. 실제로 활성탄을 이용한 흡착공정은 국내외 많은 연구자들에 의해 난분해성 물질의 처리 방법으로 연구되고 있으며, 현재 운영되고 있는 수처리 공정에서도 많이 사용되고 있다. 그러나 테트라사이클린을 대상으로 한 흡착 특성에 관한 연구는 많지 않다. 또한 현재 활성탄으로는 재료에 따라 석탄계와 목질계로 나뉘나, 이 둘 사이의 흡착 효율에 관한 연구는 미미한 실정이다. 또한 일반적으로 흡착제의 입자크기가 작고 투여량이 많을수록 흡착되는 물질의 양이 더 많은 것으로 알려져 있으나, 이를 수치화하여 제시한 자료는 많지 않다. 본 연구에서는 석탄계 활성탄과 야자계 활성탄, 제올라이트를 이용하여 흡착제의 투여량과 입자크기 별 수중 테트라사이클린에 대한 흡착실험을 수행하고 그 특성을 구명하고자 한다.

2. 연구방법

2.1 시약 및 실험 재료

본 연구에서 사용된 흡착제는 야자계 활성탄(DY Carbon Corp., Korea)과 석탄계 활성탄(Calgon Carbon Corp., USA), 제올라이트(Daejeong, Korea)이며, 이들 활성탄은 현재 상용화되어 많이 사용하는 물질이므로, 비표면적은 기존의 측정자료를 참조하여 Table 1에 제시하였다. 실험 전 초순수로 세척 후 105°C에서 24시간 건조한 후 분쇄 및 체거름하였으며, 실험에 사용한 흡착제의 입자크기는 850~250 μm 와 250~75 μm 로 하였다.

흡착대상물질인 테트라사이클린은 순도 99%의 Alfa Aesar (USA) 사 제품을 사용하였으며, 테트라사이클린 수용액은 HCl과 NaOH 용액을 이용하여 pH 7.0±0.2의 범위로 하여 실험 직전에 제조하였다.

Table 1 Surface area of the adsorbents

	Surface area (m ² /g)	Ref.
Coconut AC	1111	Arbab et al. ¹⁸⁾
Coal AC	1100	Son et al. ¹⁹⁾
Zeolite	209	Mendoza et al. ²⁰⁾

기타 시약은 Junsei(Japan)사에서 제조한 시약을 사용하였으며, 특급 이상의 시약을 사용하였다.

2.2 실험방법

모든 흡착실험은 회분식으로 실시하였으며, 100 mL 삼각플라스크에 50 mL의 테트라사이클린 수용액을 넣고 흡착제를 투입한 후 항온수조에 25°C의 수온을 유지하며 150 rpm으로 교반하였다(Fig. 1).

일정 시간 간격으로 시료를 채취한 후 곧바로 0.2 μm 실린지 필터 (Hyundai, Korea)로 여과하고, UV-vis spectrometer (DR 5000, HACH)를 이용

하여 356 nm 파장에서 측정하였다.

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

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

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 건중량(g)이다.

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

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1t}) \quad (2)$$

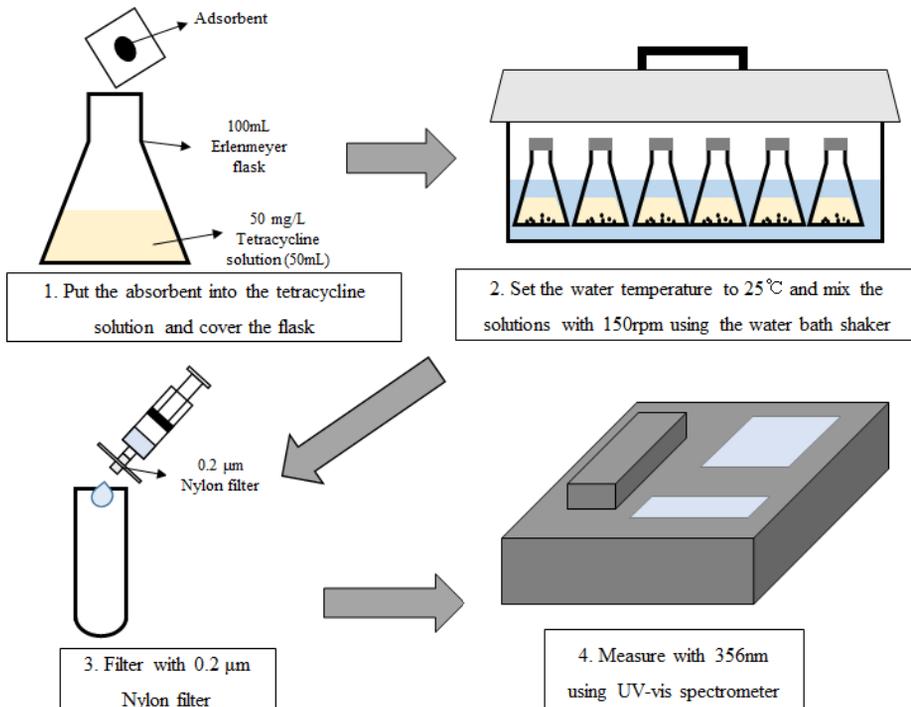


Fig. 1 Diagram for experimental procedure

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

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, Table 2와 같이 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.

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

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

식 (4)와 (5)에서 C_e 는 평형조건에서의 용액 내 테트라사이클린 농도 (mg/L)를 의미한다. Langmuir 식에서의 Q_0 는 흡착제 단위무게당 최대흡착량

(mg/g), b 는 흡착평형상수를 나타내며, Freundlich 식에서 사용되는 K_F 는 용량계수 (L/g), n 은 흡착형평상수를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1 흡착제 종류, 입자크기 및 투여량 별 수중 테트라사이클린 제거 효율

흡착제 종류, 투여량 및 입자크기에 따른 시간별 수중 테트라사이클린의 잔류 농도는 Fig. 2와 같다. 먼저 종류별 흡착 정도를 비교하여 보면, 석탄계 활성탄이 흡착력효율이 가장 높고, 제올라이트가 가장 낮은 것으로 나타났다. 석탄계 활성탄의 경우, 850 ~ 250 μm일 때 100 mg 투여 시 12시간 경과 후 수중의 모든 테트라사이클린이 제거되었으며, 입자크기가 250~75 μm일 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 μm인 경우, 24시간 후의 수중 테트라사이클린을 측정할 결과 50 mg 투여 시 25.96 mg/L, 100 mg 투여 시 10.37 mg/L의 테트라사이클린이 잔류하였으며, 입

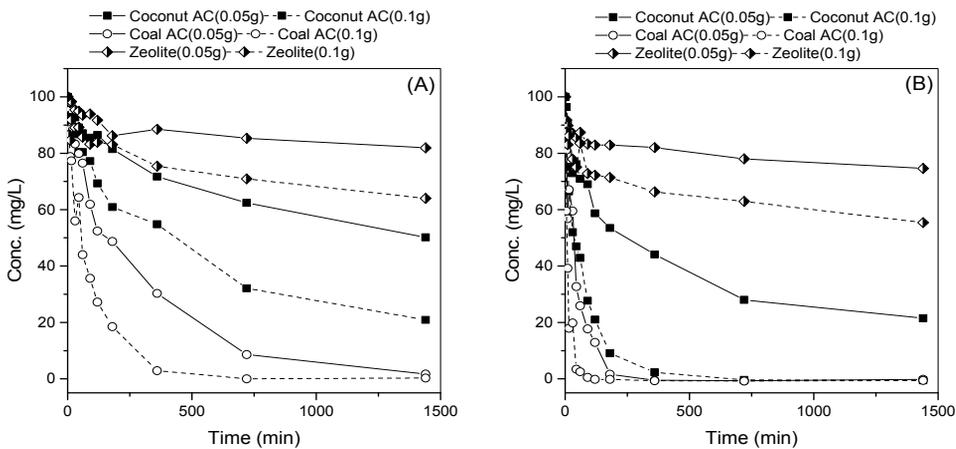


Fig. 2 Effect of type of adsorbents and dose on the adsorption of tetracycline (A: 850~250 μm, B: 250~75 μm)

자크기가 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.

3.2 흡착반응 속도론

Table 2에는 흡착결과를 토대로 하여 1차 및 2차 반응속도 모델 적용 시의 속도상수와 흡착용량, 그리고 모델의 결정계수를 제시하였으며, Fig. 3과 Fig. 4는 흡착제의 종류와 투여량, 그리고 입자크기에 따른 1차 및 2차 흡착속도 모델을 그래프로 표현하였다.

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 계산되어 2차 흡착모델에 더 적합한 것으로 나타났다.²¹⁾ 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.²²⁾ 또한 2차 모델의 결정계수가 0.95 이상으로 1차 모델에 비해 높게 나타난 것으로 미루어 볼 때 활성탄과 제올라이트를 이용한 흡착에는 화학 흡착보다는 물리 흡착으로 인한 영향이 더 큰 것으로 볼 수 있으며, 특히 재질이 석탄계

Table 2 Parameters of pseudo-first and pseudo-second order kinetic models for adsorption of tetracycline by coconut and coal based activated carbons and zeolite

	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} mg/g-min)	R^2
Coconut AC	850 ~ 250	50	24.04	26.52	1.60	0.9956	28.90	0.10	0.9519
		100	19.82	20.36	2.43	0.9944	21.74	0.23	0.9777
	250 ~ 75	50	40.39	40.64	3.29	0.9938	41.67	0.33	0.9936
		100	25.13	25.14	5.57	0.9384	25.58	2.00	0.9997
Coal AC	850 ~ 250	50	49.11	49.40	3.52	0.9976	57.47	0.08	0.9853
		100	24.98	25.05	4.61	0.7580	25.58	1.40	0.9997
	250 ~ 75	50	50.09	50.48	3.67	0.5638	51.02	1.00	0.9996
		100	25.13	25.19	4.02	0.4089	25.19	2.17	1.000
Zeolite	850 ~ 250	50	9.81	9.92	2.78	0.9408	10.00	1.40	0.9847
		100	9.19	9.51	2.13	0.9830	9.37	1.10	0.9808
	250 ~ 75	50	13.27	13.43	2.54	0.9612	13.21	2.50	0.9908
		100	11.69	11.84	2.53	0.9551	11.64	2.50	0.9906

Table 3 Parameters of Langmuir and Freundlich isotherm models for adsorption of tetracycline by coconut and coal based activated carbons and zeolite

Absorbent			Langmuir model			Freundlich model		
type	amount	size (μm)	Q _o (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

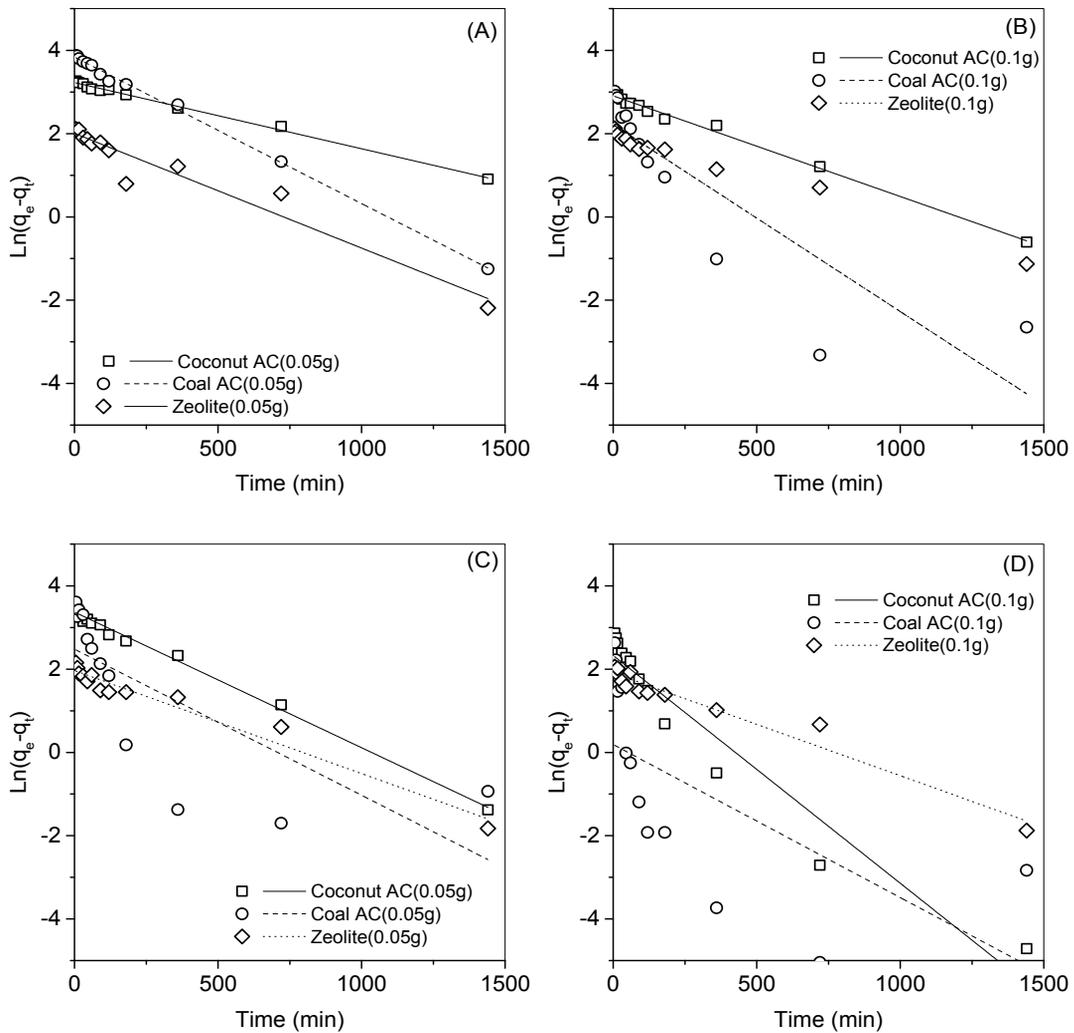


Fig. 3 Plots of pseudo-first-order kinetic model for tetracycline adsorption (A-B: 850~250 μm, C-D: 250~75 μm)

활성탄이나 제올라이트와 같은 광물질이거나 입자의 크기가 작을수록 물리 흡착이 더 활발히 일어나는 것으로 판단된다.²³⁾

3.3 등온흡착 특성 평가

흡착제 별로 평형 상태가 될 때까지 수중의 테트라사이클린을 흡착하여 등온흡착 모델에 적용하였으며, 흡착평형상수 및 최대흡착량은 Table 3

에 정리하였다. 야자계 활성탄과 제올라이트는 850~250 μm 크기로 50 mg을 투여하여 실험하였으며, 석탄계 활성탄은 나머지 흡착제에 비해 흡착효율이 높아 250~75 μm 크기로 10 mg을 투여하였다.

야자계 활성탄을 이용한 테트라사이클린 등온흡착 결과는 Fig. 5와 같으며, Langmuir 모델의 R^2 는 0.9938, Freundlich 모델의 R^2 는 0.7741로, 야자

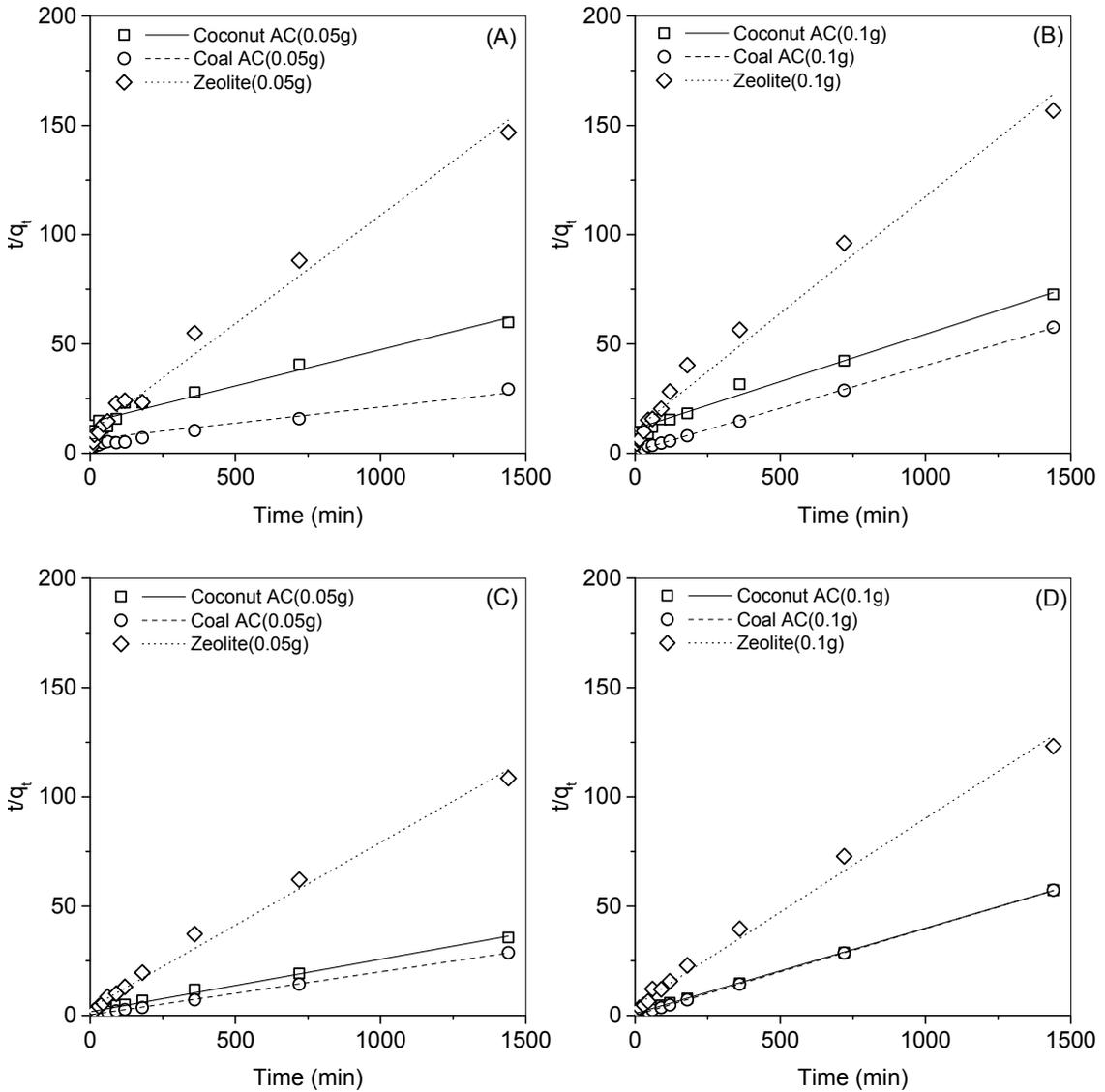


Fig. 4 Plots of pseudo-second-order kinetic model for tetracycline adsorption (A-B: 850~250 μm , C-D: 250~75 μm)

계 활성탄은 단층(mono layer)으로 균일한 흡착 패턴을 보였다.²⁴⁾ 제올라이트의 등온흡착 결과는 Fig. 6에 나타내었으며, Langmuir 모델의 R2는 0.6693인데 반해 Freundlich 모델의 R2는 0.8976으로 비교적 불균질한 흡착이 이루어지는 것으로 추정되나, 두 모델 모두 야자계 및 석탄계 활성탄에 비해 비교적 낮은 결정계수를 보였다. 석탄계 활성탄의 등온흡착 결과는 Fig. 7에 제시하였으며, 이 또한 Langmuir 모델의 R2는 0.9397인데 반해 Freundlich 모델의 R2는 0.9577로 Freundlich 모델이 근소하게 높은 것으로 나타났으며, Ce가 증가할수록 Qe가 증가하는 패턴은 Alvarez-Torrellas et al.²⁰⁾과도 유사하였다.

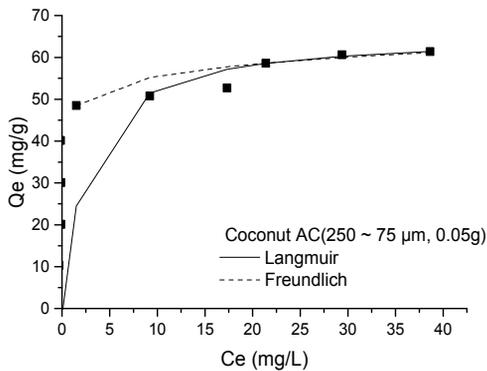


Fig. 5 Equilibrium adsorption isotherm of tetracycline by coconut-based activated carbon

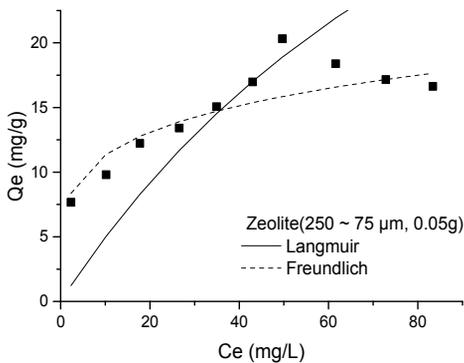


Fig. 6 Equilibrium adsorption isotherm of tetracycline by zeolite

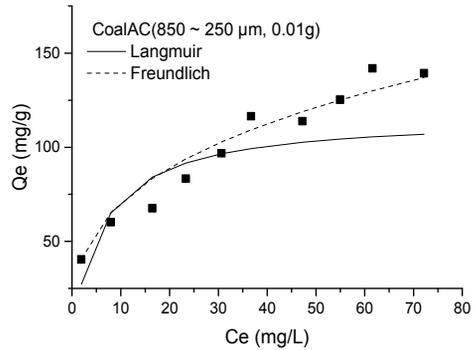


Fig. 7 Equilibrium adsorption isotherm of tetracycline by coal-based activated carbon

기존의 테트라사이클린 흡착 관련 논문에서는 Freundlich 모델을 따르는 경우가 많으며, 대부분 0.99 이상의 결정계수를 보였다.²⁵⁻²⁶⁾ 그러나 Guzel and Saygı²⁷⁾이 포도 열매의 껍질을 원료로 하여 제조한 활성탄과 Pourtedal and Sadegh²³⁾가 포도 나무(목재)를 원료로 제조한 활성탄을 적용할 경우 Langmuir 모델의 결정계수가 높게 나타났으며, Torres-Perez et al.²⁵⁾의 논문에서도 Langmuir 모델의 결정계수가 0.998로 나타났다. 본 연구 결과와 기존의 연구 결과를 종합하면 식물의 섬유질을 원료로 한 흡착제는 Langmuir 모델을 따르며, 단층의 균일한 흡착이 이루어지는 것으로 볼 수 있으며, 석탄계 활성탄이나 광물을 원료로 한 흡착제는 Freundlich 모델을 따르며, 다층(multi layer) 흡착이 이루어지는 것으로 판단된다. 또한 Langmuir 모델에 가까운 특성을 보이는 식물성 재질의 흡착제는 Freundlich 모델에 더 가까운 특성을 보이는 석탄계 활성탄 등에 비해 화학 흡착이 더 활발히 일어나는 것으로 판단된다. 이러한 연구는 활성탄의 원료에 따라 테트라사이클린에 대한 등온흡착특성이 달라질 수 있음을 시사하며, 추가적인 연구를 통해 흡착제 재질별 흡착특성 구명에 필요함을 의미한다고 볼 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 야자계 및 석탄계 활성탄, 그리

고 제올라이트를 이용하여 수중에 존재하는 테트라사이클린을 흡착제거하는 회분식 실험을 수행하였으며, 그 결과를 통해 흡착속도론 및 등온흡착특성을 구명하였다. 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 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.

2) 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.

3) 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 나타나 본 연구와 유사성을 가진다.

4) 또한 위의 연구 결과는 각 흡착제들이 주로 어떤 흡착특성을 보이는지를 판단할 수 있다. 야자계 활성탄은 1차 반응 속도에서의 결정계수가 석탄계 및 제올라이트에 비해 비교적 높고 Langmuir 등온흡착모델을 따르는 것으로 보아 화학 흡착이 석탄계 및 제올라이트에 비해 더 활발히 일어나는 것으로 보인다. 반면 석탄계 활성탄과 제올라이트는 2차 반응속도에서의 결정계수가 높고 Freundlich 등온흡착모델을 따르는 것으로 보아 물리 흡착이 주를 이루는 것으로 판단된다. 이

러한 연구결과는 재질별 흡착특성이 다를 수 있음을 시사하며, 향후 재질별 흡착특성 연구가 필요할 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 “부경대학교 자율창의학술연구비 지원사업(2019)”의 일환으로 수행되었음.

Author contributions

I. K. Kim; Supervision. K. D. Park; Investigation.

References

1. K. D. Park and L. K. Kim, 2016, "Development of on-site process for refractory 2,4-dichlorophenol treatment", Journal of the Korean Society for Power System Engineering, Vol. 20, No. 1, pp. 42-49.
(<https://doi.org/10.9726/kspse.2016.20.1.042>)
2. Y. Jang, Y. J., Yoo, W. J. Sul, C. J. Cha, O. J. Rhee and J. C. Chae, 2017, "Effect of antibiotic resistant factors in effluent of wastewater treatment plant on stream", Korean Journal of Microbiology, Vol. 53, No. 4, pp. 316-319.
(<https://doi.org/10.7845/kjm.2017.7083>)
3. L. Rizzotti, F. La Gioia, F. Dellaglio and S. Torriani, 2013, "Molecular diversity and transferability of the tetracycline resistance gene tet(M), carried on Tn916-1545 family transposons, in enterococci from a total food chain", Antonie van Leeuwenhoek, Vol. 96, pp. 43-52.
(<https://doi.org/10.1007/s10482-009-9334-7>)
4. C. Verraes, S. Van Boxstael, E. Van Meervenne, E. Van Coillie, P. Butaye, B. Catry, M. A. De Schaezen, X. Van Huffel, H. Imberechts, K. Dierick, G. Daube, C. Saegerma, J. De Block, J. Dewulf and L. Herman, 2013, "Antimicrobial

- resistance in the food chain: A review", *International Journal of Environmental Research and Public Health*, Vol. 10, No. 7, pp. 2643-2669. (<https://doi.org/10.3390/ijerph10072643>)
5. N. Prado, J. Ochoa and A. Amrane, 2009, "Biodegradation and biosorption of tetracycline and tylosin antibiotics in activated sludge system", *Process Biochemistry*, Vol. 44, No. 11, pp. 1302-1306. (<https://doi.org/10.1016/j.procbio.2009.08.006>)
 6. D. Li, T. Yu, Y. Zhang, M. Yang, Z. Li, M. Liu and R. Qi, 2010, "Antibiotic resistance characteristics of environmental bacteria from an oxytetracycline production wastewater treatment plant and the receiving river", *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 76, No. 11, pp. 3444-3451. (<https://doi.org/10.1128/AEM.02964-09>)
 7. K. H. Kim, E. S. Cho, K. S. Kim, J. E. Kim, K. H. Seol, J. C. Park and Y. H. Kim, 2015, "Investigation on changes in pig farm productivity after ban of antibiotics growth promoter in commercial mixed feed", *Korean Journal of Agricultural Science*, Vol. 42, No. 3, pp. 223-229. (<https://doi.org/10.7744/cnujas.2015.42.3.223>)
 8. S. K. Lim, J. E. Lee, H. S. Lee, H. M. Nam, D. C. Moon, G. C. Jang, M. J. Park, Y. G. Jung, S. C. Jung and S. H. Wee, 2014, "Trends in antimicrobial sales for livestock and fisheries in Korea during 2003-2012", *Korean Journal of Veterinary Research*, Vol. 54, No. 2, pp. 81-86. (<https://doi.org/10.14405/kjvr.2014.54.2.81>)
 9. I. H. Kim, S. H. Kim, K. J. Lee and C. Park, 2017, "Introduction of WHO Global Antimicrobial Surveillance System (GLASS) in Korea", *Public health weekly report, PHWR*, Vol. 10, No. 10, pp. 234-238. (<https://doi.org/10.2807/1560-7917.ES.2018.23.42.1700734>)
 10. OECD, 2019, "OECD Health Statistics 2019", <http://www.oecd.org/els/health-systems/health-data.htm> (December 31, 2019).
 11. Ministry of Agriculture, Food, and Rural Affairs, Animal and Plant Quarantine Agency, Ministry of Food and Drug Safety, 2018, "National monitoring of antibiotic usage and resistance in 2017: Livestock and food of animal origin", 11-1543061-000088-10, Ministry of Agriculture, Food, and Rural Affairs.
 12. S. E. Feinman and J. C. Matheson, 1978, "Draft environmental impact statement: subtherapeutic antibacterial agents in animal feeds, Bureau of Veterinary Medicine", Food and Drug Administration, Rockville, MD, USA.
 13. N. Kemper, 2008, "Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment", *Ecological Indicators*, Vol. 8, No. 1, pp. 1-13. (<https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2007.06.002>)
 14. R. P. Tasho and J. Y. Cho, 2016, "Veterinary antibiotics in animal waste, its distribution in soil and uptake by plants: A review", *Science of the Total Environment*, Vol. 563-564, pp. 366-376. (<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.140>)
 15. R. A. Figueroa-Diva, D. Vasudevan and A. A. MacKay, 2010, "Trends in soil sorption coefficients within common antimicrobial families", *Chemosphere*, Vol. 79, pp. 786-793. (<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.03.017>)
 16. M. Pan, C. K. C. Wong and L. M. Chu, 2014, "Distribution of antibiotics in wastewater-irrigated soils and their accumulation in vegetable crops in the Pearl River Delta, Southern China", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 62, No. 46, pp. 11062-11069. (<https://doi.org/10.1021/jf503850v>)
 17. M. Pan and L. M. Chu, 2016, "Phytotoxicity of veterinary antibiotics to seed germination and root elongation of crops", *Ecotoxicology and*

- Environmental Safety, Vol. 126, pp. 228-237.
(<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.12.027>)
18. A. A. Arbab, K. C. Sun, I. A. Sahito, A. A. Memon, Y. S. Choi and S. H. Jeong, 2016, "Fabrication of Textile Fabric Counter Electrodes using Activated Charcoal Doped Multi Walled Carbon Nanotube Hybrids for Dye Sensitized Solar Cells", Journal of Materials Chemistry A Vol. 4, pp. 1495-1505.
(<https://doi.org/10.1039/C5TA08858E>)
 19. H. J. Son, J. M. Jung, Y. D. Hwang, J. S. Roh and P. J. Yu, 2008, "Effects of Activated Carbon Types and Service Life on Adsorption of Tetracycline Antibiotic Compounds in GAC Process", Korean Society of Environmental Engineers, Vol. 30, No. 9, pp. 925-932.
 20. J. A. Mendoza, D. H. Lee and J. H. Kang, 2016, "Photocatalytic removal of NOx using TiO₂-Coated Zeolite", Environmental Engineering Research, Vol. 21, No. 3, pp. 291-296.
(<https://doi.org/10.4491/eer.2016.016>)
 21. S. Alvarez-Torrellas, A. Rodriguez, G. Ovejero and J. Garcia, 2016, "Comparative adsorption performance of ibuprofen and tetracycline from aqueous solution by carbonaceous materials", Chemical Engineering Journal, Vol. 283, pp. 936-947.
(<https://doi.org/10.1016/j.ccej.2015.08.023>)
 22. N. Genc and E. C. Dogan, 2015, "Adsorption kinetics of the antibiotic ciprofloxacin on bentonite, activated carbon, zeolite, and pumice", Desalination and Water Treatment, Vol. 53, No. 3, pp. 785-793.
(<https://doi.org/10.1080/19443994.2013.842504>)
 23. H. R. Pouretedal and N. Sadegh, 2014, "Effective removal of Amoxicillin, Cephalixin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood", Water Process Engineering, Vol. 1, pp. 64-73.
(<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.03.006>)
 24. H. Kim, M. E. Lee, S. Kang and J. W. Chung, 2013, "Thermodynamic analysis of phenol adsorption by powdered activated carbon", Environmental engineering, Environmental engineering, Vol. 35, No. 3, pp. 220-225.
(<https://doi.org/10.4491/KSEE.2013.35.3.220>)
 25. J. Torres-Perez, C. Gerente and Y. Andres, 2012, "Sustainable activated carbons from agricultural residues dedicated to antibiotic removal by adsorption", Chinese Journal of Chemical Engineering, Vol. 20, No. 3, pp. 524-529.
([https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(11\)60214-0](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60214-0))
 26. X. Zhang, W. Guo, H. H. Ngo, H. Wen, N. Li and W. Wu, 2016, "Performance evaluation of powdered activated carbon for removing 28 types of antibiotics from water", Journal of Environmental Management, Vol. 172, pp. 193-200.
(<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.02.038>)
 27. F. Guzel and H. Saygılı, 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, Vol. 60, pp. 236-240.
(<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.10.003>)