

양식장 배출수에 첨가된 항생제 제거 위한 수중 비열 유전체장벽 방전 플라즈마 처리 효과

조규석, 강한승^{1,*}

충북내수면산업연구소, ¹엠에스바이오랩

Effect of plasma treatment using underwater non-thermal dielectric barrier discharge to remove antibiotics added to fish farm effluent

Kyu Seok Cho and Han Seung Kang^{1,*}

Inland Fisheries Industrial Research Institute of Chung Cheong Buk-do, Chungju 27432, Republic of Korea

¹MS BioLab, Daejeon 34576, Republic of Korea

*Corresponding author

Han Seung Kang

Tel. 042-632-9753

E-mail. hanseungkang66@gmail.com

Received: 3 December 2022

Revised: 27 December 2022

Revision accepted: 30 December 2022

Abstract: The purpose of this study was to compare the efficiency of air and oxygen injected into the underwater non-thermal dielectric barrier discharge plasma (DBD plasma) device used to remove five types of antibiotics (tetracycline, doxycycline, oxytetracycline, clindamycin, and erythromycin) artificially contained in the fish farm discharge water. The voltage given to generate DBD plasma was 27.8 kV, and the measurement intervals were 0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 16 and 32 minutes. Tetracycline antibiotics significantly decreased in 4 minutes when air was injected and were reduced in 30 seconds when oxygen was injected. After the introduction of air and oxygen at 32 minutes, 78.1% and 95.8% of tetracycline were removed, 77.1% and 96.3% of doxycycline were removed, and 77.1% and 95.5% of oxytetracycline were removed, respectively. In air and oxygen, 59.6% and 83.0% of clindamycin and 53.3% and 74.3% of erythromycin were removed, respectively. The two antibiotics showed lower removal efficiency than tetracyclines. In conclusion, fish farm discharge water contains five different types of antibiotics that can be reduced using underwater DBD plasma, and oxygen gas injection outperformed air in terms of removal efficiency.

Keywords: underwater non-thermal DBD plasma, effluent, antibiotics, air, oxygen

서 론

2017년 세계 양식업에서 항균제 소비량은 10,259톤으로 집계되었고, 2030년에는 13,600톤으로 33% 정도 증가할 것으로 예상된다(Schar *et al.* 2020). 농림축산식품부에

서 발간한 2021년도 국가 항생제 사용 및 내성 모니터링 (동물, 축산물)을 보면, 국내 수산용 항균제 판매실적은 2018년 242톤, 2019년 158톤과 2020년 159톤으로 감소했다가 2021년에는 다시 226톤으로 증가하는 것으로 보고되었다. 2021년에 판매된 수산용 항균제 순위는 penicillin

(31.1%), tetracyclines (27.8%), macrolides (11.6%), aminoglycosides (9.5%) 및 phenicols (7.5%) 등으로 집계되었다.

내수면양식장에서 사용된 수산용 항생제는 배출수를 통해 하천으로 방류되는데, Kim *et al.* (2008)의 조사에 따르면 한강수계 상류 지역의 동물용 항생제 잔류 실태를 조사한 결과, 최고 검출 농도는 tetracycline $2,096 \text{ ng L}^{-1}$ 및 oxytetracycline $1,236 \text{ ng L}^{-1}$ 까지 이르는 것으로 보고되었다. 또한, 설파메톡사졸은 평균 67 ng L^{-1} 로 검출되어 설파계 항생제 중 가장 높은 수치를 보였으며, 설파계 항생제와 같이 사용하는 트리메토프림도 평균 202.3 ng L^{-1} 로 비교적 높은 농도를 나타냈다고 보고되었다. 세균성 질병의 치료목적으로 사용되는 항생제는 생물에 완전히 흡수되거나 대사되는 약물은 거의 없으므로 접종한 약물을 전부 회수하는 것은 불가능하다 (Kim 2010). 이는 항생제의 자연계 유출 위험성이 높음을 의미하며, 항생제 내성 병원균의 출현 가능성 또한 증가한다고 볼 수 있다. 특히, 동물의 장(intestine)은 항생제 내성 세균의 병원소(reservoir of infectious agents) 중 하나이고 (Ash *et al.* 2002; Salyers *et al.* 2004), 동물 체외로 방출된 항생제 내성균은 그대로 하수종말처리장으로 유입되거나, 완벽하게 처리되지 않고 방류되어 하천 내 항생제 내성 미생물을 발생시킬 수 있다 (Cook *et al.* 1989; Iwane *et al.* 2001; Kim *et al.* 2007). 특히, 내수면양식장의 배출수는 침전조를 거쳐 바로 주변 하천으로 방류되기 때문에 기존 처리방법 외에 추가적인 처리방법이 요구된다 (Woodward 1996; Sim *et al.* 2010; Hwang 2011).

저온 플라즈마를 활용한 수처리 기술은 환경친화적이고, 안전성이 뛰어날 뿐만 아니라 비용 대비 효과가 우수한 것으로 알려져 있다 (Kim 2009). 그 가운데서 유전체장벽 방전 플라즈마 (Dielectric Barrier Discharge Plasma, DBD plasma)는 대기압에서도 고출력 방전이 가능하고 복잡한 펄스 전력 공급기가 없어도 되며 열 발생이 높지 않기 때문에 다양한 분야에서 사용되고 있다 (Kim *et al.* 2018). DBD plasma가 발생하면 자외선, shock wave, H_2O_2 , 오존 및 각종 라디칼 ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{O}_2$, $\cdot\text{HO}_2$) 등과 같은 많은 화학적 활성 종이 생성되는데, 특히 플라즈마의 수중 방전은 다양한 활성 종들이 물속의 오염물질에 직접 접촉되어 반응 효율성을 향상시킨다 (Locke *et al.* 2006; Joshi and Thagard 2013; Stratton *et al.* 2015; Shin *et al.* 2019).

DBD plasma의 적용 사례를 살펴보면 염료공장 폐수

(Mok *et al.* 2007; Sun *et al.* 2008; Jin *et al.* 2013), 오일공장 폐수 (Gushchin *et al.* 2018), 병원 및 제약공장의 폐수 (Haixia *et al.* 2015; Nguyen *et al.* 2021) 처리에 효과적이었고, 농업 분야에서 사용되는 살충제 (Sarangapani *et al.* 2016; Xingmin *et al.* 2018), 살균제 (Misra *et al.* 2014) 및 제초제 (Feng *et al.* 2008; Jovic *et al.* 2014; Wardenier *et al.* 2019) 처리에 대해서도 분해 효과가 입증되었다. 최근에는 산업폐수에 널리 포함되는 페놀류 화합물 (Shin *et al.* 2019)과 같은 난분해성 물질의 제거와 병원 배출수 내 포함된 ciprofloxacin, cefuroxime, ofloxacin 및 amoxicillin과 같은 항생제 제거에도 탁월한 효과가 있는 것으로 확인되었다 (Nguyen *et al.* 2021). 그러나 수산양식 분야에서 양식장 배출수에 포함된 오염물질 처리에 관한 연구는 매우 드문 실정이다.

따라서, 본 연구는 양식장에서 많이 사용되고 있는 수산용 항생제인 tetracyclines계 3종 (tetracycline, doxycycline, oxytetracycline), lincosamides계 1종 (clindamycin) 및 macrolides계 1종 (erythromycin)를 대상으로 DBD plasma 처리에 의한 제거 효과를 규명하기 위하여 실시되었다.

재료 및 방법

1. 시료채취 및 수질분석

충북내수면산업연구소에서 사육 중인 향어 (평균 1,200 g)는 사각 콘크리트 수조 ($22 \text{ m} \times 22 \text{ m} \times 1 \text{ m}$, 484톤)에 1,962마리가 수용되었고, 1일 어체 중 1%의 사료(참와이드7S호, JeilFeed, Korea)를 1일 2회 (10시, 16시) 투여하였다. 수조로 유입되는 사육용수는 남한강 (충북 충주시 소재) 하천수를 사용하여 1일 30%씩 환수하는 지수식 방식으로 사육되었다. 사육 수조에서 나오는 배출수는 오후 사료투여 2시간 후인 18시에 침전조에서 채수하여 실험에 사용하였다.

수온 (Temperature), 수소이온 농도 (pH), 용존산소 (Dissolved oxygen, DO)는 수질측정기 (Multi 3410; WTW, Germany)로 현장에서 측정되었고, 화학적산소요구량 (Chemical oxygen demand, COD), 부유물질 (Suspended solid, SS), 암모니아성 질소 (Ammonium nitrogen), 아질산성 질소 (Nitrite nitrogen) 및 질산성 질소 (Nitrate nitrogen)는 수질오염공정시험기준 (국립환경과학원고시 제2022-12호, 2022.2.21.)으로 분석하였다. 본 실험에서

사용한 항생제는 UHPLC-MS/MS (Xevo TQ-XS, Waters Corporation, USA)로 분석하였고 실험결과는 Table 1에 나타내었다.

2. 항생제 표준용액 제조

항생물질을 분석하기 위하여 사용한 표준물질 (Dr. Ehr-

Table 1. Experimental conditions of aquaculture discharge water used in the test

Parameters	Value
Temperature (°C)	22.0
pH	8.2
Dissolved oxygen (mg L ⁻¹)	8.4
Ammonia-nitrogen (mg L ⁻¹)	0.3
Nitrite-nitrogen (mg L ⁻¹)	0.2
Nitrate-nitrogen (mg L ⁻¹)	6.5
Chemical oxygen demand (mg L ⁻¹)	4.2
Suspended solid (mg L ⁻¹)	3.7
Tetracycline (µg L ⁻¹)	N.D.
Doxytetracycline (µg L ⁻¹)	N.D.
Oxytetracycline (µg L ⁻¹)	N.D.
Clindamycin (µg L ⁻¹)	N.D.
Erythromycin (µg L ⁻¹)	N.D.

N.D.: No Detection

enstorfer GmbH, Germany)의 순도는 tetracycline 97.94%, doxycycline 98.0%, oxytetracycline 98.62%, clindamycin 94.1% 및 erythromycin 92.9%이었으며, 표준원액 제조 시 순도 보정을 실시하였다. 각 항생제는 methanol을 사용하여 표준원액을 만든 뒤 단계적으로 희석하여 농도별 표준용액을 제조하여 -30°C에 보관하였다. 표준용액의 농도는 1 mg L⁻¹이었고, 위에서 채수한 양식장 배출수로 10배 희석하여 사용하였다. 실험의 반복 횟수는 3 반복으로 하여 분석은 각 1회 실시하였다. 본 실험에 사용한 항생제의 화학구조는 Fig. 1에 나타내었다.

3. 시료의 전처리 및 기기분석 조건

본 연구의 시료 전처리 및 기기분석 조건은 Lee *et al.* (2018) 방법을 준용하였다. 시료 500 mL에 NA2-EDTA 500 mg을 첨가한 뒤, 6N-HCl로 pH를 2까지 조절하였다. 이를 미리 methanol 5 mL와 증류수 5 mL로 활성화한 Oasis HLB (200 mg / 6 cc) 카트리지에 가한 뒤 진공 감압장치에 장착하여 정제하였으며, methanol 4 mL로 2회 용출하였다. 용출액은 질소로 건조하고 methanol 1 mL로 재용해하여 분석시료로 하였다.

UHPLC-MS/MS (Waters Xevo TQ-XS, USA)를 이용하여 분석을 실시하였고, 분석용 컬럼은 ACQUITY UPLC

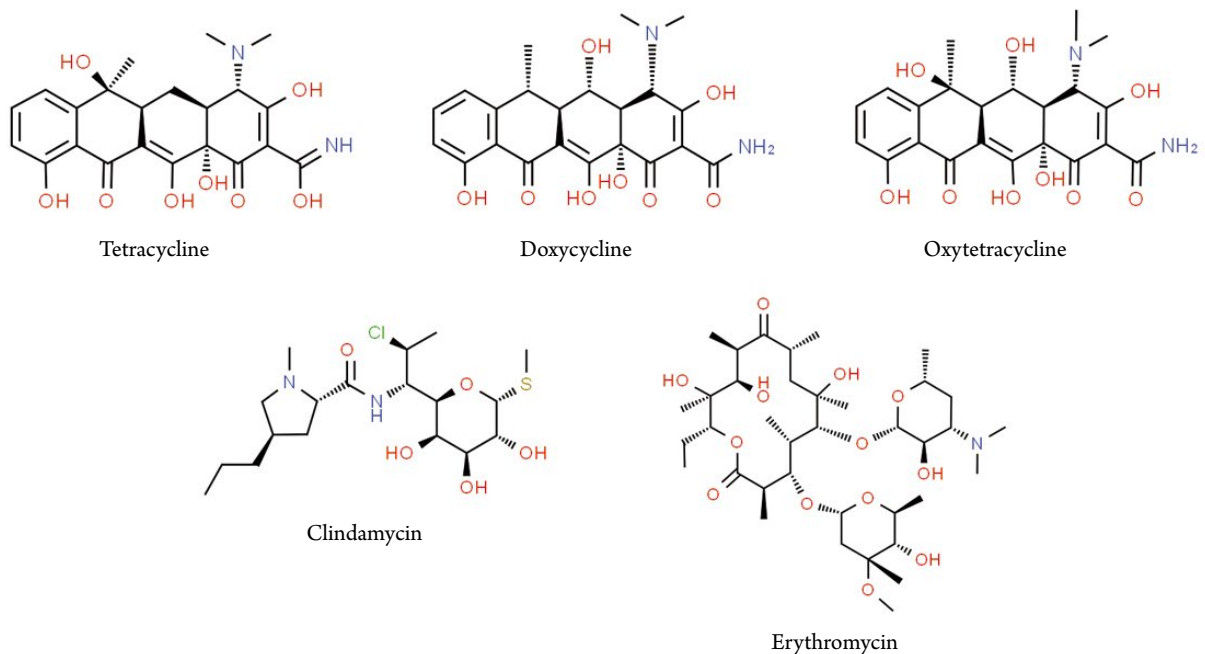


Fig. 1. Schematic representation of the molecular structure of five antibiotics.

BEH C18 (2.1 × 100 mm, 1.7 μm, Waters Coporation)를 사용하였으며, 컬럼 온도는 40°C를 유지하였다. 이동상 A는 0.1% Formic acid를 함유한 물, 이동상 B는 0.1% Formic acid를 함유한 Acetonitrile를 사용하였으며, 유속은 0.4

mL min⁻¹, 주입량은 10 μL로 하였다. 질량분석기 조건으로 ESI와 positive 방식으로 nebulization과 collision gas는 질소와 아르곤으로 분사 및 이온화시켰으며, capillary 온도는, capillary voltage는 각각 500°C와 3,800 V로 고정하였다. 기기분석 조건은 Table 2에 자세히 기술하였다.

Table 2. Operation condition of liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS)

LC system	Waters, UHPLC		
Column	Waters ACQUITY UPLC BEH C ₁₈		
Column temp.	40°C		
Injection vol.	10 μL		
Flow rate	0.4 mL min ⁻¹		
Mobile phase	A=0.1% formic acid in water B=0.1% formic acid in acetonitrile		
	Time (min)	Mobile phase	
		A (%)	B (%)
Gradient	0	90	10
	0.5	90	10
	3	85	15
	7	10	90
	8	0	100
	10	90	10
Mass spectrometry	Waters, Xevo TQ-XS		
Ionization mode	ESI positive		
Capillary temp.	500°C		
Capillary voltage	3.8 kV		
Nebulization, Collision	N ₂ , Ar		

4. 표준검정 곡선의 및 분석법 검증

각 항생제의 표준물질을 바탕시료에 첨가하고 전처리 및 기기분석 하여 검량식을 구하였다(Table 3). 검량곡선은 표준물질 5개 농도 범위(0.1, 1, 10, 100, 500 및 1,000 μg kg⁻¹)에서 측정 및 분석한 결과, 결정계수 R²은 모두 0.99 이상으로 높은 직진성을 보였다. 검출한계(limit of detection, LOD)는 신호 대 잡음비(signal to noise ratio)가 3인 값으로 계산하였고, 정량한계(limit of quantification, LOQ)는 신호 대 잡음비가 10인 값으로 계산하였다.

회수율은 바탕시료에 0.1 μg kg⁻¹, 0.2 μg kg⁻¹ 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 후, 전처리 과정을 거친 값과 거치지 않은 값의 농도 절대치를 비교함으로써 측정하였다(Table 4). 각 농도에서 측정된 회수율은 84.7~106.0%의 값을 나타냈다.

5. DBD plasma 장치 및 운전조건

DBD plasma 발생장치는 반응기, 전원공급기 및 가스공급장치로 구성되었다(Fig. 2). 반응기는 시료 300 mL을 처리할 수 있는 용량이며, 플라즈마를 발생시키는 전극봉을 시료 속에 잠기게 하여 수중 방전을 유도하였다. 전원공급기의 입력전압은 250 V, 출력전압은 27.8 kV로 설정하여 0 초, 30초, 1분, 2분, 4분, 8분, 16분 및 32분간 처리하였다. DBD plasma를 발생시키기 위하여 반응기 내로 공기 또는

Table 3. Calibration and sensitivity data of the target compounds

Compound	Calibration	R ²	LOD (μg kg ⁻¹)	LOQ (μg kg ⁻¹)
Tetracycline	y = 3480.97x + 488.955	0.9980	0.006	0.020
Doxytetracycline	y = 6605.56x + 102.745	0.9995	0.035	0.114
Oxytetracycline	y = 2877.67x + 58.2368	0.9977	0.051	0.166
Clindamycin	y = 18876.9x - 464.886	0.9996	0.034	0.111
Erythromycin	y = 2271.25x - 250.063	0.9967	0.012	0.039

LOD: Limit of detection
LOQ: Limit of quantitation

Table 4. Recovery data of the target compounds

Compound	Spiked ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Recovery (%) (n=5)	RSD (%) (n=5)
Tetracycline	0.1	84.7	5.5
	0.2	89.2	16.3
Doxytetracycline	0.1	102.3	5.6
	0.2	106.0	3.0
Oxytetracycline	0.1	101.1	6.3
	0.2	101.9	7.1
Clindamycin	0.1	90.4	9.3
	0.2	99.5	7.5
Erythromycin	0.1	90.5	19.3
	0.2	103.2	9.1

RSD: Relative standard deviation

산소 가스를 2 L min^{-1} 로 주입하였고, 기타 DBD plasma 처리조건은 Zhang *et al.* (2018) 방법을 준용하여 실시하였다.

6. 용존오존 측정

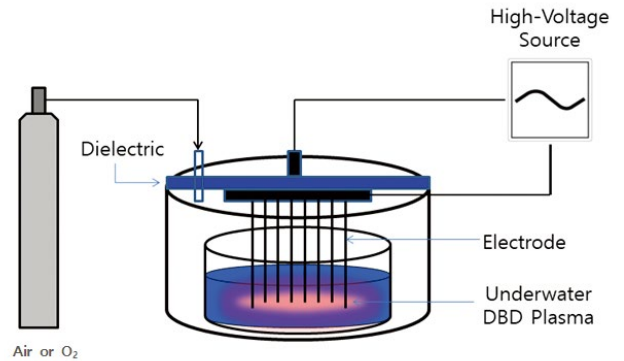
DBD plasma 발생장치의 반응기에 양식장 배출수 300 mL을 채운 후 위와 같은 조건의 전압 세기와 노출 시간을 주어 처리한 후 분광광도계 (PhotoLab 6100VIS; WTW, Germany)를 이용하여 오존측정키트 (Ozone test kit 10067; Merck, Germany)로 분석하였다.

7. 통계분석

실험결과는 Mean \pm SD로 나타내었고, 통계처리는 SPSS program (ver. 20)을 이용하여 신뢰도를 산출하였고, One-way ANOVA, Duncan's test로 $p < 0.05$ 수준에서 유의성을 검증하였다.

결과 및 고찰

저온 플라즈마 장치에서 서로 대향한 전극 사이에 교류 전기장을 인가하면 전기장에 의해 반응 가스 내 전자는 높은 에너지로 가속되고, 가속된 전자는 산소 분자와 충돌하여 산소 이온(O_2^+)을 만들거나 산소 원자 이온(2O^+)으로 분리된다. 이온 상태는 매우 불안정한 상태이므로 주위의

**Fig. 2.** Schematic representation of the underwater DBD (Dielectric barrier discharge) Plasma system.

전자와 결합하여 산소라디칼(O^*)이 되거나 다른 산소 이온과 결합하여 오존(O_3)을 만들게 된다 (Braithwaite 2000; Conrads *et al.* 2000). DBD plasma 반응기 내에 산소 함유량이 높을수록 활성종과 오존의 생성량이 많아져 난분해성 물질의 제거율이 높아지는 것으로 알려져 있다 (Sato *et al.* 2008; Park 2013). 그러나 DBD plasma에 의해 발생하는 활성 종들은 대부분 수명이 짧아 일반적인 분석기로는 측정이 어렵지만, 오존은 비교적 반감기가 길어 측정이 가능한 것으로 알려져 있어 (Jo *et al.* 2013), 본 연구에서는 플라즈마 처리에 따른 오존량 변화를 조사하였다. Magureanu *et al.* (2008)에 따르면 DBD plasma로 수중에 녹아있는 methylene blue 분해 효과를 연구한 결과, 플라즈마 발생장치에 산소를 주입하는 것이 최상의 결과를 나타내었는데, 산소를 30분간 주입한 결과 분해효율은 95%를 초과하는 것으로 보고하였다. 이러한 이유는 플라즈마 처리 시 무기질화 과정이 일어나게 되는데 처리시간이 경과할수록 이온성 물질과 유기산 함량은 증가하게 되며, 이러한 과정은 공기보다는 산소 가스를 주입했을 때 더 빠르고 더 많이 생성된다고 보고되었다 (Kim 2013).

본 연구의 전반적인 결과는 Magureanu *et al.* (2008)의 연구결과와 같은 경향을 보였다. 먼저, DBD plasma에 의해 발생한 오존량의 변화는 Fig. 3에 나타내었다. 공기 주입 시 노출 30초부터 유의하게 증가하기 시작하였고, 노출 8분째는 592.9%까지 상승하다가 16분째부터 다시 감소하기 시작하였다. 산소의 경우 노출 30초부터 유의한 증가를 보였으며, 8분째 1071.4%까지 높아졌다가 16분 이후부터 다시 감소하는 경향을 보였다. 즉, DBD plasma 반응기 내 오존이 발생하는 경향은 공기 주입과 산소 주입이 같았

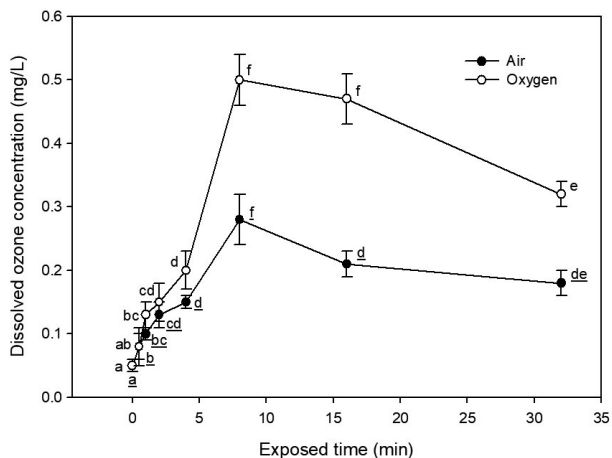


Fig. 3. Changes of dissolved ozone levels in the fish farm effluent treated by DBD (Dielectric barrier discharge) plasma 23.1 kV. The values compared the difference in dissolved ozone concentration according to the exposure time, and are expressed as the mean \pm standard deviation ($n=3$). Different letters above the bars indicate significant differences by Duncan's multiple range test ($p < 0.05$).

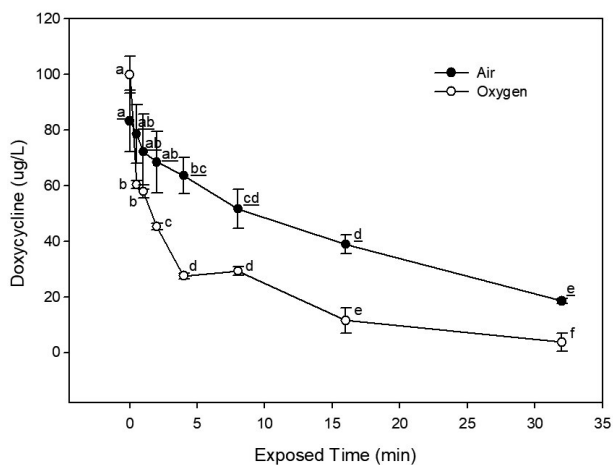


Fig. 5. Elimination effects of doxycycline added in fish farm effluent treated by DBD (Dielectric barrier discharge) plasma 23.1 kV when injected with air or oxygen gas. The values compared the difference in the doxycycline concentration according to the exposure time, and are expressed as the mean \pm standard deviation ($n=3$). Different letters above the bars indicate significant differences by Duncan's multiple range test ($p < 0.05$).

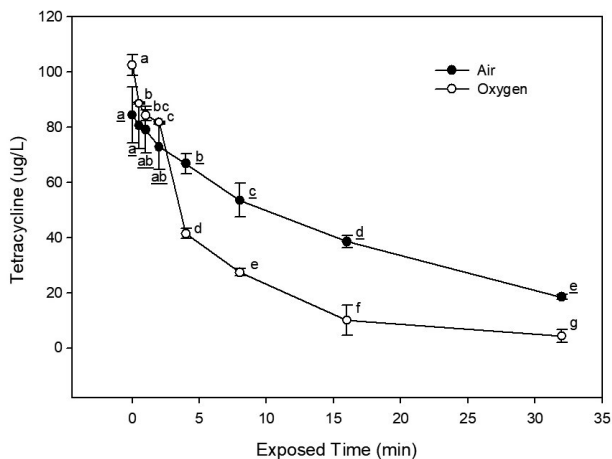


Fig. 4. Elimination effects of tetracycline added in fish farm effluent treated by DBD (Dielectric barrier discharge) plasma 23.1 kV when injected with air or oxygen gas. The values compared the difference in the tetracycline concentration according to the exposure time, and are expressed as the mean \pm standard deviation ($n=3$). Different letters above the bars indicate significant differences by Duncan's multiple range test ($p < 0.05$).

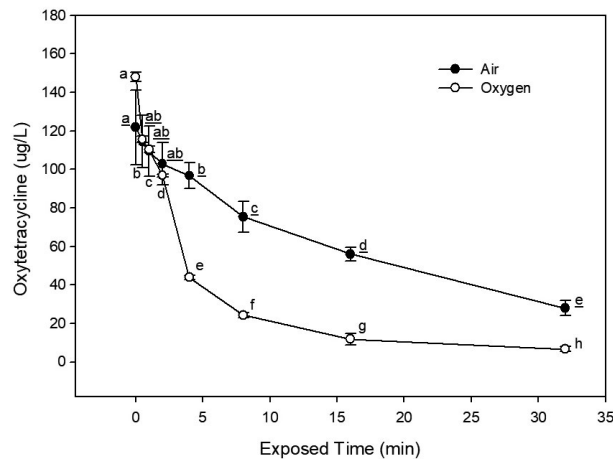


Fig. 6. Elimination effects of oxytetracycline added in fish farm effluent treated by DBD (Dielectric barrier discharge) plasma 23.1 kV when injected with air or oxygen gas. The values compared the difference in the oxytetracycline concentration according to the exposure time, and are expressed as the mean \pm standard deviation ($n=3$). Different letters above the bars indicate significant differences by Duncan's multiple range test ($p < 0.05$).

으나, 오존 생성량은 산소가 공기보다 1.8배 정도 더 많았다. 오존 생성량이 증가했다가 다시 감소하는 경향은 DBD plasma 처리 시 NO 및 NO₂ 등이 질소화합물로 산화되어 오존을 파괴하는 소거인자(scavenger)로 작용하였기 때문으로 알려져 있다(Pekarek 2003).

저온 플라즈마에 의한 tetracycline계 항생제의 분해는 hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$)과 오존에 의한 상호작용에 의한 것으로 보고되었다(Fang *et al.* 2022). Yao *et al.* (2022)은 ROS (Reactive Oxygen Species)와 Oxytetracycline의 핵심구조인 C₂ site의 acylamino, C₄ site의 dimethylamine,

C₁₀-C₁₂ structure 및 C_{12a} site의 tertiary alcohol의 상호작용으로 oxytetracycline 구조가 왜곡되거나 파괴된다고 보고하였다.

본 실험에서 DBD plasma에 의한 3종의 tetracycline계 항생제는 제거양상과 효율은 비슷하게 나타났다. 우선, 공기 주입 시 대조구에 비해 유의한 감소를 보인 구간은 노출 4분째이고 감소 수준은 20.6~23.6%이었다. 노출 8분째는 36.6~38.1%, 16분째는 53.3~54.3%로 낮아졌고, 노출 32분째는 77.1~78.1% 감소하였다. 산소를 주입한 결과, 대조구에 비해 유의한 감소를 보인 구간은 노출 30초째이고 13.7~39.5% 정도 감소하였다. 노출 4분째는 59.6~72.5%로 낮아졌고, 노출 8분째는 70.7~83.5%로 감소하였으며, 노출 32분째는 95.5~96.3%까지 제거되었다(Figs. 4~6).

Clindamycin에 대한 실험결과, 공기 주입 시는 노출 2분째부터 유의한 감소가 나타났으며, 노출 8분째는 42.1%, 노출 16분째 54.9% 그리고 노출 32분째는 59.6%로 감소하였다. 산소 주입 결과는 노출 1분 후부터 유의하게 감소하였고, 노출 4분째 54.8%, 노출 8분째 67.5%, 노출 16분째는 72.6%로 낮아지다가 노출 32분째 83.0%까지 감소하였다(Fig. 7). Erythromycin의 결과도 clindamycin과 비슷한 양상으로 나타났는데, 공기 주입 실험에서는 노출 2분째 대조구에 비해 유의한 감소를 나타내기 시작하였으며, 노출 4분째 21.2%, 노출 8분째 25.2%, 노출 16분째 43.5% 감소하다가 32분째는 53.3%까지 낮아졌다. 산소 주입의 경우, 노출 1분째 유의한 감소를 보이기 시작하였고, 노출 4분째는 51.4%, 노출 8분째 56.3%, 노출 16분째는 63.5%로 낮아졌으며, 노출 32분째는 74.3%로 감소되었다(Fig. 8).

따라서, DBD plasma 장치에 공기와 산소를 각각 주입하면 tetracycline계 항생제는 77.1~78.1%와 95.5~96.3%가 제거되고, clindamycin은 59.6%와 83.0%가 감소되며, erythromycin은 각각 53.3%와 74.3%가 감소되었다. Tetracycline계 항생제가 clindamycin 및 erythromycin보다 더 빠르게 제거되는 것으로 나타났고, 실험한 모든 항생제의 제거 효과는 공기 주입보다는 산소 주입 시 더 큰 것으로 나타났다.

가축분뇨 공공처리장의 방류수와 증류수에 oxytetracycline과 chlortetracycline 표준물질을 각각 혼합한 다음 DBD plasma (입력전압 21 W)로 발생시켜 처리한 결과, 방류수에서는 10~15분 만에 제거된 반면에 증류수에서는 30분 만에 제거되어 시료 속에 유기물이 많을수록 더 신

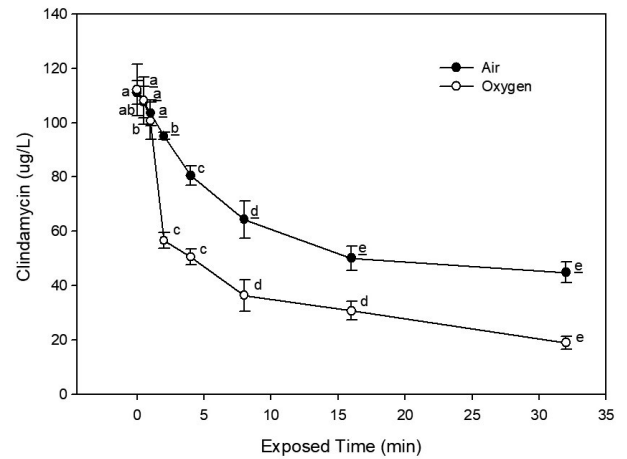


Fig. 7. Elimination effects of clindamycin added in fish farm effluent treated by DBD (Dielectric barrier discharge) plasma 23.1 kV when injected with air or oxygen gas. The values compared the difference in the clindamycin concentration according to the exposure time, and are expressed as the mean \pm standard deviation ($n=3$). Different letters above the bars indicate significant differences by Duncan's multiple range test ($p < 0.05$).

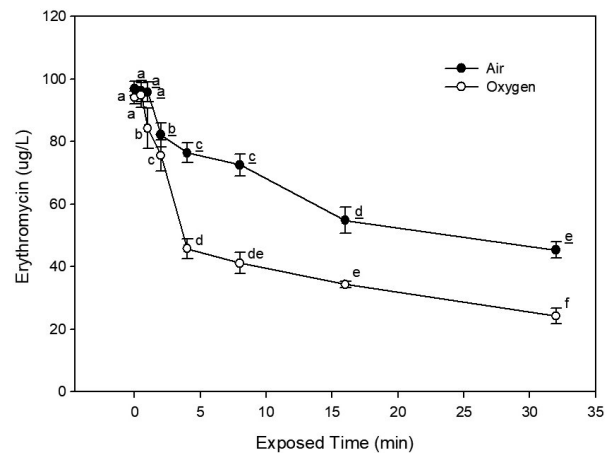


Fig. 8. Elimination effects of erythromycin added in fish farm effluent treated by DBD (Dielectric barrier discharge) plasma 23.1 kV when injected with air or oxygen gas. The values compared the difference in erythromycin concentration according to the exposure time, and are expressed as the mean \pm standard deviation ($n=3$). Different letters above the bars indicate significant differences by Duncan's multiple range test ($p < 0.05$).

속하게 제거되는 것으로 나타났고, 공기보다 산소 주입 시 분해 효과는 더 큰 것으로 보고되었다(Kim *et al.* 2011). 그 이유는 플라즈마 형성으로 만들어진 이온이나 라디칼 활성 종이 유기물이 많은 방류수 중에 존재하는 이온성 염류

등에 의하여 화학반응이 더욱 증폭된다고 추정되며, 수질 시료 내에 유기물이 많고 산소가 풍부할수록 항생제 처리 효과는 더 크다고 볼 수 있다.

결론적으로 본 연구에서 실험한 DBD plasma 장치에 산소(2 L min⁻¹)를 주입한 상태 수중 방전(출력전압 27.8 kV)을 32분간 일으키면 tetracycline계 항생제는 95% 이상, clindamycin과 erythromycin은 각각 83% 및 74%를 제거할 수 있는 것으로 사료된다.

적 요

본 연구의 목적은 양식장 배출수 내에 포함된 5종의 항생제(tetracycline, doxycycline, oxytetracycline, clindamycin 및 erythromycin)를 제거하기 위해 사용한 수중 비열 유전체장벽 방전 플라즈마(Dielectric Barrier Discharge plasma, DBD plasma) 장치 안으로 공기와 산소를 각각 주입했을 때 항생제의 제거효율을 비교하는 것이다. DBD plasma를 발생시키기 위해서 주어진 전압은 27.8 kV이었고, 처리간격은 0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 16 및 32분이었다. 3종의 tetracycline계 항생제는 공기를 주입했을 때는 4분만에 유의하게 감소하였고, 산소를 주입했을 때는 30초만에 유의성을 나타내었다. 32분째 공기와 산소를 각각 주입한 결과, tetracycline은 78.1%와 95.8%, doxycycline은 77.1%와 96.3% 그리고 oxytetracycline은 77.1%와 95.5% 감소하였다. Clindamycin은 공기를 주입했을 때 59.6%가 감소되었고, 산소는 83.0% 감소되었다. 또한, erythromycin은 공기 주입 시 53.3%가 감소되었고 산소 주입 시 74.3%가 감소하여 두 항생제 모두 tetracycline계 항생제보다 낮은 제거효율을 보였다. 결론적으로 수중 DBD plasma는 양식장 배출수 내에 포함된 5종의 항생제를 감소시킬 수 있고, 제거효율은 공기보다 산소를 주입하는 것이 더 효과적이다.

CRedit authorship contribution statement

Kyu Seok Cho: Data curation, Writing-Original draft preparation. Han Seung Kang: Data curation, Writing-Reviewing and Editing.

REFERENCES

Ash RJ, B Mauck and M Morgan. 2002. Antibiotic resistance of

- gram-negative bacteria in rivers, United States. *Emerg. Infect. Dis.* 8:713-716. <https://doi.org/10.3201/eid0807.010264>
- Braithwaite NSJ. 2000. Introduction to gas discharges. *Plasma Sources Sci. Technol.* 9:517. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/9/4/307>
- Conrads H and M Schmidt. 2000. Plasma generation and plasma sources. *Plasma Sources Sci. Technol.* 9:441. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/9/4/301>
- Cook M, E Moloto and C Anerson. 1989. Fluorochrome labelling in roman period skeletons from Dakhleh oasis, Egypt. *Am. J. Phys. Anthropol.* 80:137-143. <https://doi.org/10.1002/ajpa.1330800202>
- Fang C, S Wang, H Xu and Q Huang. 2022. Degradation of tetracycline by atmospheric pressure non-thermal plasma: Enhanced performance, degradation mechanism, and toxicity evaluation. *Sci. Total Environ.* 812:15. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152455>
- Feng J, Z Zheng, Y Sun, J Luan, Z Wang, L Wang and J Feng. 2008. Degradation of diuron in aqueous solution by dielectric barrier discharge. *J. Hazard. Mater.* 154:1081-1089. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.013>
- Gushchin A, VI Grinevich, GI Gusev and EY Kvitkova. 2018. Removal of oil products from water using a combined process of sorption and plasma exposure to DBD. *Plasma Chem. Plasma Process.* 38:1021-1033. <https://doi.org/10.1007/s11090-018-9912-4>
- Haixia W, F Zhi and X Yanhua. 2015. Degradation of aniline wastewater using dielectric barrier discharges at atmospheric pressure. *Plasma Sources Sci. Technol.* 17:228-234. <https://doi.org/10.1088/1009-0630/17/3/10>
- Hwang IG. 2011. International Cooperation for Controlling Foodborne Antimicrobial Resistance. National Institute of Food and Drug Safety Evaluation. Cheongju, Korea.
- Iwane T, T Uruse and K Yamamoto. 2001. Possible impact of treated wastewater discharge on incidence of antibiotic resistant bacteria in river water. *Water Sci. Technol.* 43:91-99. <https://doi.org/10.2166/wst.2001.0077>
- Jin G, G Pingdao, Y Li and Z Fangchuan. 2013. Degradation of dye wastewater by ns-pulse DBD plasma. *Plasma Sources Sci. Technol.* 15:928. <https://doi.org/10.1088/1009-0630/15/9/18>
- Jo JO, SB Lee and YS Mok. 2013. Decolorization of Azo dyeing wastewater using underwater dielectric barrier discharge plasma. *Appl. Chem. Eng.* 24:544-550.
- Joshi RP and SM Thagard. 2013. Streamer-like electrical discharges in water: Part II. Environmental applications. *Plasma Chem. Plasma Process.* 33:17-49. <https://doi.org/10.1007/s11090-013-9436-x>
- Jovic MS, BP Dojcinovic, VV Kovacevic, BM Obradovic, MM Kurajica, UM Gašić and GM Roglic. 2014. Effect of different cat-

- alysts on mesotrione degradation in water falling film DBD reactor. *Chem. Eng. J.* 248:63–70. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.031>
- Kim DY. 2009. A study on the development of eco-plasma system and advanced wastewater treatment. MS Thesis, Seoul National University of Technology. Seoul. pp. 1–81.
- Kim ES. 2010. Oral antimicrobial therapy. *Korean J. Med.* 78:575–578.
- Kim JH, CK Park, MY Kim and SG Ahn. 2008. Contamination of veterinary antibiotics and antimicrobials in Han River Basin. *J. Korean Soc. Environ. Anal.* 11:109–118.
- Kim KY, NW Paik, YH Kim and KH Yoo. 2018. Bactericidal efficacy of non-thermal DBD plasma on *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. *J. Korean Soc. Occup. Environ. Hyg.* 28:61–79. <https://doi.org/10.15269/JKSOEH.2018.28.1.61>
- Kim S, JN Jensen, DS Aga and AS Weber. 2007. Tetracycline as a selector for resistant bacteria in activated sludge. *Chemosphere* 66:1643–1651. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.07.066>
- Kim SD, TH Hwang, SY Kim, SW Kim, CH Lim, HJ Song, CS Yang, KS Kim, DY Chang and DI Jang. 2011. Studies on Destruction of Refractory Organic Matter using Dielectric Barrier Discharging System. NIER-RP2011-1325. National Institute of Environmental Research. Incheon, Korea. pp. 1–33.
- Kim SK. 2013. A study on characteristics of antibiotics degradation using dielectric barrier discharge plasma reactor. MS Thesis, Jeju National University. Jeju, Korea. pp. 1–156.
- Lee HR, MH Chae, CG Lee, BJ Lim, JH Kim, YH Cho, SH Hong, JJ Lee, JH Yoon, JY Yoon, SU Kim, JY Mang, EA Tae, KG Min, HY Yoon, GB Kil, BN Seol, JY Choe and SU Cheon. 2018. Monitoring of Pharmaceutical Residues in Water Samples from the Livestock Area (I). Geum River Water Environment Research Center, National Institute of Environmental Research. Okcheon, Korea. pp. 1–33.
- Locke BR, M Sato, P Sunka, MR Hoffmann and JS Chang. 2006. Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45:882–905. <https://doi.org/10.1021/ie050981u>
- Magureanu M, D Piroi, F Gherendi, NB Mandache and V Parvulescu. 2008. Decomposition of methylene blue in water by corona discharges. *Plasma Chem. Plasma Process.* 28:677–688. <https://doi.org/10.1007/s11090-008-9155-x>
- Misra N, S Pankaj, T Walsh, F O'Regan, P Bourke and P Cullen. 2014. In-package nonthermal plasma degradation of pesticides on fresh produce. *J. Hazard. Mater.* 271:33–40. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.02.005>
- Mok YS, JO Jo, HJ Lee, HT Ahn and JT Kim. 2007. Application of dielectric barrier discharge reactor immersed in wastewater to the oxidative degradation of organic contaminant. *Plasma Chem. Plasma Process.* 27:51–64. <https://doi.org/10.1007/s11090-006-9043-1>
- Nguyen PTT, HT Nguyen, UNP Tran and HM Bui. 2021. Removal of antibiotics from real hospital wastewater by cold plasma technique. *J. Chem.* 2021:9981738. <https://doi.org/10.1155/2021/9981738>
- Park YS. 2013. Phenol removal using oxygen-plasma discharge in the water. *J. Environ. Sci. Int.* 22:915–923. <https://doi.org/10.5322/JESI.2013.22.7.915>
- Pekarek S. 2003. Non-thermal plasma ozone generation. *Acta Polytech.* 43:47–51. <https://doi.org/10.14311/498>
- Salyers AA, A Gupta and Y Wang. 2004. Human intestinal bacteria as reservoirs for antibiotic resistance genes. *Trends Microbiol.* 12:412–416. <https://doi.org/10.1016/j.tim.2004.07.004>
- Sarangapani C, N Misra, V Milosavljevic, P Bourke, F O'Regan and P Cullen. 2016. Pesticide degradation in water using atmospheric air cold plasma. *J. Water Process Eng.* 9:225–232. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.01.003>
- Sato M, T Tokutake, T Ohshima and AT Sugianto. 2008. Aqueous phenol decomposition by pulsed discharge on the water surface. *IEEE Trans. Ind. Appl.* 44:1397–1402. <https://doi.org/10.1109/TIA.2008.2002210>
- Schar D, EY Klein, R Laxmnarayan, M Gilbert and TPV Boeckel. 2020. Global trends in antimicrobial use in aquaculture. *Sci. Rep.* 10:1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-78849-3>
- Shin GW, SK Choi, SK Kim, Q Zhu, KG Weon and SI Lee. 2019. Characteristics of phenol degradation by using underwater dielectric barrier discharge plasma. *J. Korean Soc. Water Wastew.* 33:243–250. <https://doi.org/10.11001/jksww.2019.33.4.243>
- Sim WJ, JW Lee and JE Oh. 2010. Occurrence and fate of pharmaceuticals in wastewater treatment plants and rivers in Korea. *Environ. Pollut.* 158:1938–1947. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.10.036>
- Stratton GR, CL Bellona, F Dai, TM Holsen and SM Thagard. 2015. Plasma-based water treatment: Conception and application of a new general principle for reactor design. *Chem. Eng. J.* 273:543–550. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.059>
- Sun MY, JO Jo and HJ Lee. 2008. Dielectric barrier discharge plasma-induced photocatalysis and ozonation for the treatment of wastewater. *Plasma Sci. Technol.* 10:100–105. <https://doi.org/10.1088/1009-0630/10/1/21>
- Wardenier N, P Vanraes, A Nikiforov, SW van Hulle and C Leys. 2019. Removal of micropollutants from water in a continuous-flow electrical discharge reactor. *J. Hazard. Mater.* 362:238–245. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.095>
- Woodward KN. 1996. The regulation of fish medicines-UK and European Union aspects. *Aquac. Res.* 27:725–734. <https://doi.org/10.1016/j.aqures.1996.07.001>

doi.org/10.1046/j.1365-2109.1996.00782.x

Yao X, JS Guo and YT Zhang. 2022. Unveiling pathways of oxy-tetracycline degradation induced by cold atmospheric plasma. *AIP Adv.* 12:1–10. <https://doi.org/10.1063/5.0085605>

Zhang JJ, TH Kwon, SB Kim and DK Jeong. 2018. Plasma

farming: Non-thermal dielectric barrier discharge plasma technology for improving the growth of soybean sprouts and chickens. *Plasma* 1:285–296. <https://doi.org/10.3390/plasma1020025>