

Research Article



CrossMark

Open Access

수중 테트라사이클린의 미세플라스틱에 대한 흡착 특성

서유진, 이루리, 조은혜*

전남대학교 농생명화학과

Sorption Characteristics of Tetracycline in Water on Microplastics

Yu Jin Seo, Ruri Lee, Eun Hea Jho* (Department of Agricultural and Biological Chemistry, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea)

Received: 31 October 2022/ Revised: 28 November 2022/ Accepted: 2 December 2022

Copyright © 2022 The Korean Society of Environmental Agriculture

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ORCID

Yu Jin Seo

<https://orcid.org/0000-0001-6864-5743>

Ruri Lee

<https://orcid.org/0000-0002-8158-7848>

Eun Hea Jho

<https://orcid.org/0000-0003-0098-7338>

Abstract

BACKGROUND: Plastics that are used in our daily lives largely end up in the environment. In agricultural environments, plastic wastes and microplastics can be found due to the uses and improper management of plastic products (e.g., vinyl greenhouses and mulching vinyl). Microplastics can also interact with contaminants in the agricultural environment. Therefore, this study was set to investigate the sorption characteristics of tetracycline, one of widely used antibiotics, on microplastics.

METHODS AND RESULTS: The sorption tests were carried out with the tetracycline solutions (0-30 mg L⁻¹) and microplastic films prepared from low density polyethylene (LDPE) and polyvinyl chloride (PVC). The residual tetracycline concentrations were analyzed and fitted to the Freundlich and Langmuir isotherm models. The tetracycline sorption patterns on LDPE and PVC films were described better with the Freundlich isotherm model than the Langmuir isotherm model. The isotherm model parameters suggested that the maximum sorption amount of tetracycline was greater for PVC, while the sorption affinity was greater for LDPE.

CONCLUSION(S): Different types of microplastics can have different sorption characteristics of tetracycline. Therefore, there is a need for continuous research on the interaction of various types and shapes of microplastics and contaminants in the environment.

Key words: LDPE, Microplastics, PVC, Sorption, Tetracycline

서론

플라스틱은 온도와 압력을 가해 원하는 형태로 변형하기 용이하여 일상생활에서 광범위하게 사용된다[1]. 이로 인해 사용 후 환경으로 유입된 플라스틱 및 이로부터 발생하는 미세플라스틱에 대한 관심이 증가하고 있다. 미세플라스틱은 크기가 5 mm 이하인 플라스틱을 말한다. 이러한 미세플라스틱은 생활용품(예: 섬유 유연제, 치약, 바디 스크럽 등)에 직접 사용되고 하고, 일반 플라스틱 제품 사용 후 폐기되는 플라스틱의 풍화에 의해서도 발생할 수 있다.

농업환경에서는 사용한 비닐하우스 비닐, 멀칭 비닐 등과 같은 플라스틱 제품을 사용 후 적절히 처리하지 않아 잔류 플라스틱이 농경지에 존재할 수 있고, 이로 인해 농업환경이 미세플라스틱에 노출될 수 있다[2]. 국내 한 지역의 농경지 토양 중 미세플라스틱을 조사한 결과, 폴리프로필렌(polypropylene; PP), 폴리에틸렌(polyethylene; PE), 발포폴리스티렌(expanded polystyrene; EPS) 유형의 미세플라스틱이 검출되었다. 주로 파편(fragment)과 필름(film) 형태의 미세플라

* Corresponding author: Eun Hea Jho
Phone: +82-62-530-2134; Fax: +82-62-530-2139;
E-mail: ejho001@jnu.ac.kr

스틱이 검출되었고, 섬유질(fiber) 형태도 검출되었다[3]. 또 다른 지역의 국내 농경지 경우도 PE와 PP가 검출되었고, 폴리스티렌(polystyrene; PS), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate; PET), PVC가 추가로 검출되었다[4]. 마찬가지로 중국의 농경지 토양에서도 PE, 레이온(rayon; RY), PP 등 다양한 유형의 미세플라스틱이 검출되었다[5].

미세플라스틱은 환경 중 오염물질을 흡착하여 오염물질의 거동에 영향을 줄 수 있다[6,7]. 예를 들어, 기존 연구에서 섬유질 형태의 나일론(nylon) 미세플라스틱이 중금속(Cu, Zn, Ni) 흡착 능력을 가지는 것을 확인하였고[6], 비드(bead) 형태의 PS 미세플라스틱이 항균제로 사용되는 트라이클로산(triclosan)을 2.26 mg g^{-1} 정도 흡착하는 것을 확인하였다[7]. 이렇게 흡착된 오염물질은 미세플라스틱과 함께 이동하기도 하고, 환경 중에서 다시 탈착 과정을 거치며 배출될 수 있다. 예를 들어, PS 비드에 흡착한 트라이클로산의 26.5%가 다시 탈착하였다[7]. 이러한 미세플라스틱의 오염물질 흡착 및 탈착 특성은 미세플라스틱 및 오염물질이 생태계에 미치는 영향에도 영향을 줄 수 있다.

농업환경에는 다양한 화학물질이 사용되기 때문에 농경지 토양에서는 농약, 항생제 등의 물질이 검출될 수 있다. 항생제는 질병의 치료, 예방을 위해 사용하는 물질 중 하나로 축산 분야에서도 많이 사용된다. 축산 분야에서 사용된 항생제는 대부분 가축 분뇨를 통해 배출되고, 이 분뇨를 퇴비로 사용하게 되면 항생제가 농업환경으로 유입될 수 있다[8]. 기존 연구에서 항생 물질 중 하나인 노르플록사신(norfloracin)의 PS, PE와 같은 플라스틱에 대한 흡착 정도가 플라스틱 유형, pH 조건, 이온 강도 조건에 따라 달라질 수 있음을 확인하였다[9]. 또한 칼럼 실험을 통해 토양 중 미세플라스틱의 양이 많을수록 옥시테트라사이클린의 이동성이 커지는 것을 확인하였다[10]. 테트라사이클린과 PS 사이의 흡착은 다분자 과정, 비평형 과정 모두 관련이 있고, 중금속 이온이 흡착 과정에 유의미한 영향을 미칠 수 있다[11].

다양한 유형의 플라스틱이 사용되고 있기 때문에 환경 중에도 다양한 유형과 형태의 미세플라스틱 존재할 수 있다. 유기 오염물질에 대한 흡착 거동은 미세플라스틱의 형태에 따라 달라질 수 있다. 미세플라스틱의 형태가 불규칙할수록 더 높은 흡착 용량을 가진다[12]. 하지만 기존 연구들은 대부분 섬유질 형태 또는 비드 형태의 미세플라스틱을 이용한 연구를 주로 수행하였다[13]. 농업환경에서는 비닐 형태의 플라스틱 제품이 많이 사용되기 때문에 비닐 형태의 미세플라스틱이 존재할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 농업 등 여러 분야에서 많이 사용하고 있는 플라스틱 유형 중 하나인 저밀도 폴리에틸렌(low density polyethylene; LDPE)과 염화폴리비닐(polyvinyl chloride; PVC)을 비닐 형태의 미세플라스틱으로 준비하여 축산 분야에서 많이 사용하여 퇴비를 통해 토양으로 유입될 수 있는 테트라사이클린(tetracycline; TC) 흡착 특성에 대한 연구를 수행하였다.

재료 및 방법

미세플라스틱 및 용액 준비

본 연구에서는 LDPE와 PVC를 대상 플라스틱 필름으로 사용하였다. 농업용으로 사용하는 LDPE 필름(한중화학, 대한민국)과 PVC 필름(화신산업, 대한민국)을 구매하여 면적이 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 이하가 되도록 잘라 미세플라스틱으로 준비했다. 테트라사이클린(98.0-102.0%, Sigma-Aldrich Co. Ltd., Louis, MO, USA)을 대상 항생제로 사용하였다. TC를 증류수에 녹여 30 mg L^{-1} 의 원액(stock solution)을 만든 후 희석하여 실험에 사용할 TC용액(초기농도 $0\text{-}30 \text{ mg L}^{-1}$)을 준비하였다.

등온 흡착 실험

등온 흡착 실험을 위해 50 mL 튜브에 0.5 g의 미세플라스틱(LDPE 또는 PVC)과 50 mL의 TC 용액을 담은 후 72시간 동안 수평 교반기(SH30L, FinePCR, 대한민국)에서 교반(45 rpm)하였다[14]. 실험은 상온에서 세 번 반복 수행하였다. 미세플라스틱 없이 TC 용액만 넣은 시료를 대조군으로 사용하였다. 72시간 후, 용액을 $0.45 \mu\text{m}$ 필터(SN25P045NL, 현대마이크로㈜, 대한민국)로 거른 후 High performance liquid chromatography (HPLC, LC-20AD, Shimadzu, Japan)를 이용하여 TC 잔류 농도를 분석하였다. 칼럼은 Capcell core C18 ($150 \text{ mm} \times 2.1 \text{ mm} \times 2.7 \mu\text{m}$)을 사용하였다. 분석 결과를 통해 미세플라스틱의 TC 흡착량을 식 1을 이용하여 계산하였다.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{W} \quad (1)$$

여기서 q_e : 항생제 흡착량(mg g^{-1}), C_0 : 초기 농도(mg L^{-1}), C_e : 평형상태 농도(mg L^{-1}), V : 용액의 부피(mL), W : 미세플라스틱의 무게(g)이다.

등온 흡착 모델

등온 흡착 실험 결과를 Freundlich 및 Langmuir 등온 흡착 모델에 적용하였다. 식 2는 Langmuir 등온 흡착 모델의 계산식이고, 식 3은 Freundlich 등온 흡착 모델의 계산식이다. Langmuir 등온 흡착 모델은 단층으로 흡착이 균질하게 이루어진다고 가정하고, 흡착된 분자 사이에 방해 및 상호작용이 없어야 한다고 가정한다[15]. Freundlich 등온 흡착 모델은 Langmuir 모델과는 다르게 다층 흡착이 이루어진다고 가정한다.

$$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (3)$$

여기서 Q_m : 단층 최대 흡착능(mg g^{-1}), K_L : 흡착세기와 관

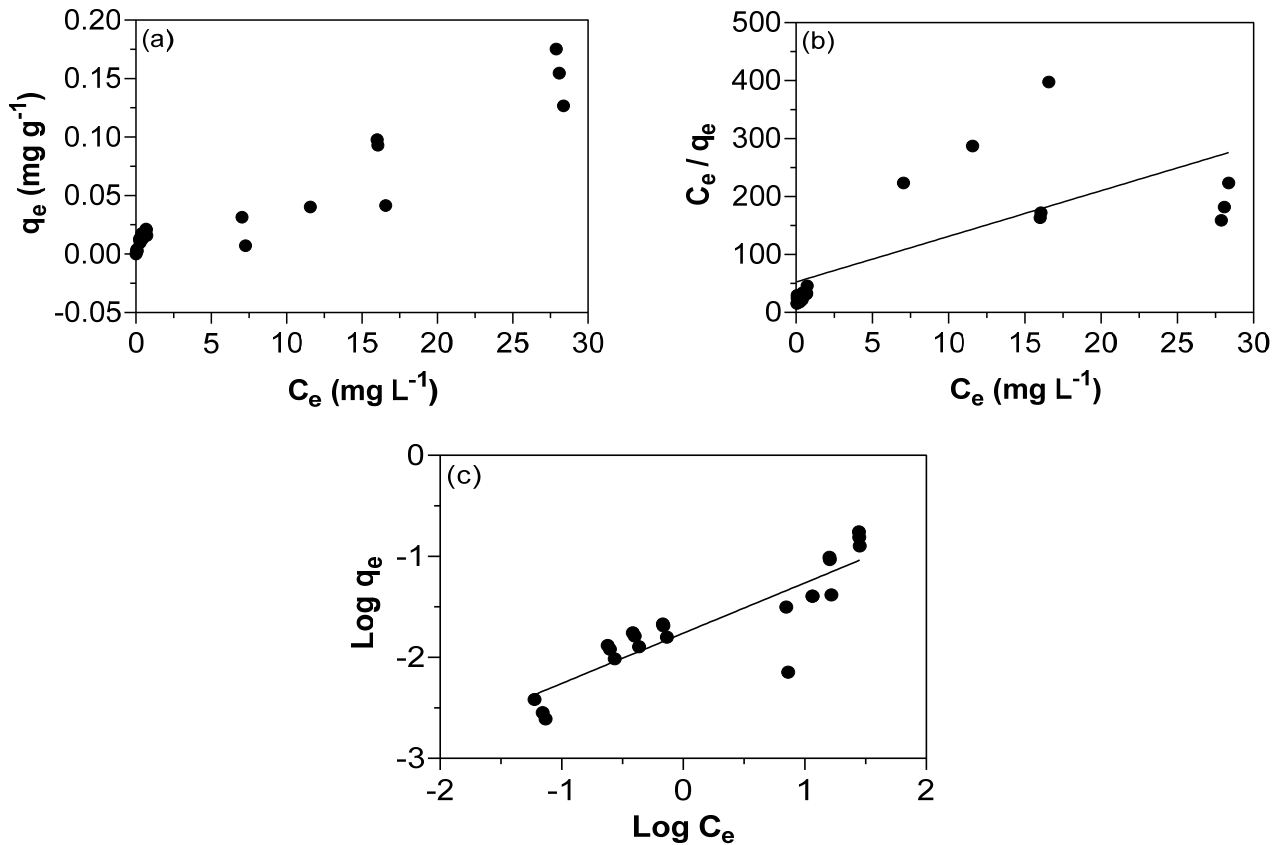


Fig. 1. (a) Data obtained from equilibrium sorption experiments, (b) fitted results to linearized Langmuir isotherm, (c) fitted results to linearized Freundlich isotherm for tetracycline(TC) sorption on low-density polyethylene (LDPE).

련된 흡착 상수($L \text{ mg}^{-1}$), K_F : 흡착능 관련 상수($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$), n : 흡착 강도 관련 상수(단위없음)이다.

결과 및 고찰

LDPE의 TC 흡착 특성

농업환경에서는 비닐하우스, 멀칭 비닐과 같은 형태의 플라스틱을 찾아볼 수 있고, 이들이 환경 중으로 배출되어 미세플라스틱을 생성할 수 있다. 미세플라스틱은 오염물질을 흡착한 후 농경지 토양에 잔류할 수 있고, 토양 환경 및 작물에도 영향을 줄 수 있다. 현재까지 진행된 연구들은 여러 형태의 미세플라스틱 중에서도 섬유질 형태와 비드 형태의 미세플라스틱을 많이 활용하였지만, 농경지에서 직접 사용하는 필름 형태의 미세플라스틱을 사용한 연구는 적은 편이다. 본 연구에서는 필름 형태의 LDPE, PVC를 사용해 항생제인 TC의 흡착 능력을 확인하였다. LDPE와 PVC 모두 Langmuir 등은 흡착 모

델보다 Freundlich 등은 흡착 모델이 흡착 특성을 설명하기에 더 적합하였다. 또한 농경지에서 사용하는 필름을 만드는데 사용하는 LDPE의 TC에 대한 흡착친화도는 높은 편이었지만 최대 흡착량은 PVC가 더 높았다. 이와 같이 다양한 유형의 미세플라스틱에 의한 오염물질의 흡착 특성은 다를 수 있다. 따라서 환경 중에서 검출되는 다양한 유형 및 형태의 미세플라스틱과 오염물질의 상호작용에 대한 지속적인 연구가 필요하다.

LDPE의 TC 흡착 실험 결과를 Fig. 1에 나타내었다. TC 용액의 농도가 높아질수록 LDPE의 TC 흡착량이 증가하는 것을 볼 수 있다(Fig. 1(a)). 흡착 결과를 Langmuir와 Freundlich 등은 흡착 모델에 적용하였고, 두 모델 모두 선형 관계를 가지는 것을 알 수 있다(Fig. 1(b)-1(c)). 두 모델을 통해 흡착 특성을 나타내는 매개변수를 구하여 Table 1에 나타내었다. 두 모델의 R^2 값을 비교해 보면, LDPE의 흡착 특성은 Langmuir 모델($R^2=0.497$)보다는 Freundlich 모델($R^2=0.783$)이 더 잘

Table 1. Parameters of different isotherm models for the sorption of tetracycline (TC) on low-density polyethylene (LDPE) and polyvinyl chloride (PVC)

Plastic type	Langmuir			Freundlich		
	Q_m (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	R^2	K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$)	n_F	R^2
LDPE	0.127	0.149	0.497	0.018	2.010	0.783
PVC	0.192	0.082	0.351	0.013	1.258	0.930

Table 2. Sorption isotherm parameters derived from other studies for sorption on polyethylene (PE) and polyvinyl chloride (PVC)

Microplastic (shape, size)	Antibiotics*	Langmuir			Freundlich			Reference
		Q_m (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	R^2	K_F ($\text{mg}^{1-1/n_F} \text{L}^{1/n_F} \text{g}^{-1}$)	n_F	R^2	
PE (particle, 0.15-0.425 mm)	CTC	0.356	0.035	0.667	0.024	1.746	0.956	[16]
	OTC	0.353	0.035	0.731	0.023	1.700	0.966	
	TC	0.254	0.040	0.784	0.019	1.790	0.973	
PVC (particle, 75-100 μm)	CIP	0.67	1.580	0.985	0.457	7.981	0.823	[17]
	TC	0.96	1.404	0.982	0.600	5.960	0.895	
PVC (particle, 1-74 μm)	OFL	2.472	0.315	0.947	1.783	0.361	0.948	[18]

나타낸다(Table 1). 이는 LDPE에 대한 TC 흡착이 단층보다는 다층으로 이루어진다는 것을 의미한다[15].

Table 2는 LDPE를 사용한 다른 연구들의 Langmuir와 Freundlich 등은 흡착 모델에 대한 매개변수 값을 보여준다. 기존 연구에서 PE를 이용하여 TC와 TC 계열 항생제인 옥시테트라사이클린(Oxytetracycline; OTC) 및 클로르테트라사이클린(Chlortetracycline; CTC)으로 흡착 실험을 수행하였고[16], 본 연구에서와 마찬가지로 세 물질 모두 Langmuir 모델보다 Freundlich 모델이 PE에 대한 테트라사이클린 계열 물질의 흡착 특성을 더 잘 설명하는 것을 알 수 있다(Table

2). Freundlich 모델의 경우 본 연구와 기존 연구의 TC 흡착능 관련 상수(K_F)와 흡착 강도 관련 상수(n_F)를 비교해보면 K_F 는 0.018-0.019 정도로 흡착능은 비슷한 수준이었고, n_F 도 1.790-2.010 정도로 흡착 강도도 비슷한 수준이었다(Table 2). Freundlich 모델에서 도출한 n_F 값이 1보다 큰 경우 화학적 흡착보다는 물리적 흡착이 일어났음을 의미한다[14,15].

PVC의 TC 흡착 특성

PVC의 TC 흡착 실험 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 각 등

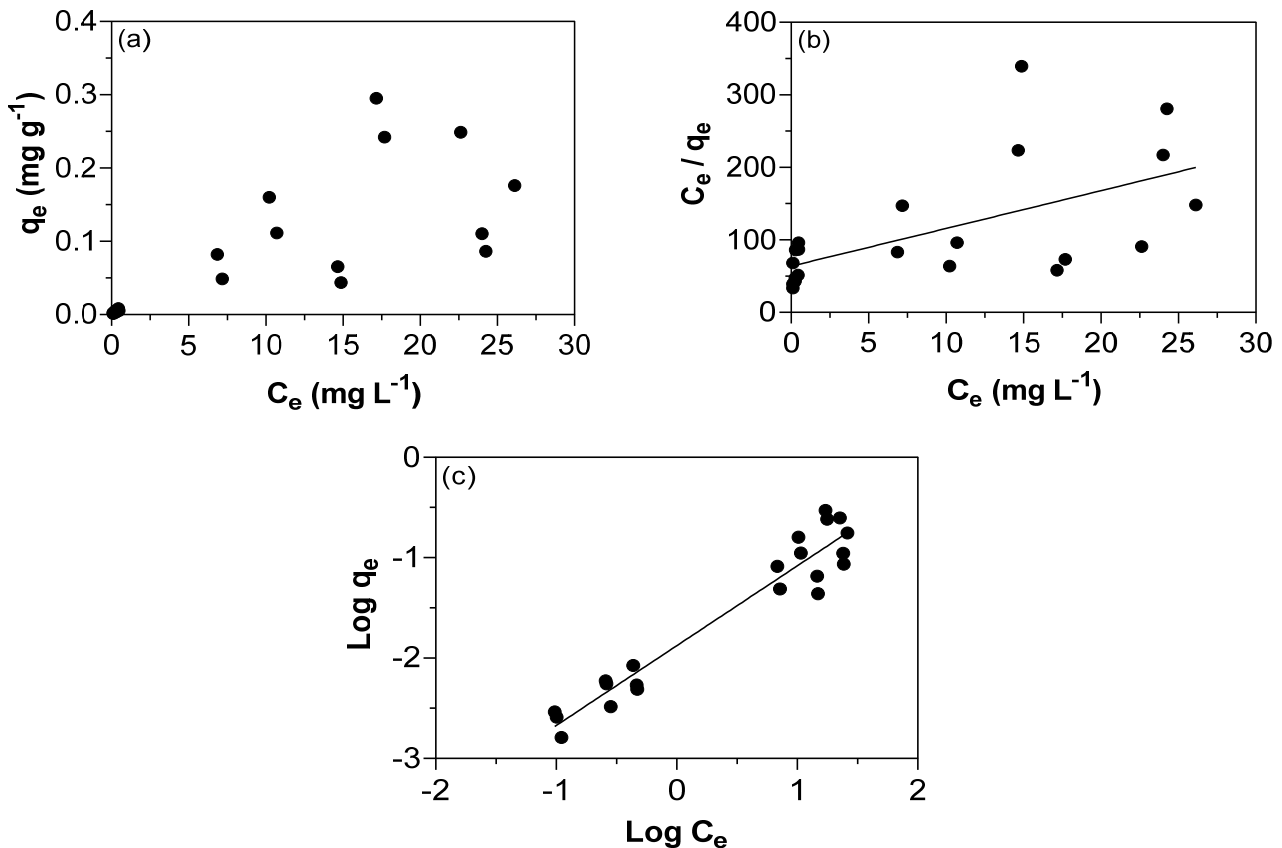


Fig. 2. (a) Data obtained from equilibrium sorption experiments, (b) fitted results to linearized Langmuir isotherm, (c) fitted results to linearized Freundlich isotherm for tetracycline(TC) sorption on polyvinyl chloride (PVC).

은 흡착 모델의 매개변수 값은 Table 1에 나타내었다. PVC도 LDPE와 마찬가지로 TC 농도가 높아질수록 흡착량이 늘어나는 경향을 보였다(Fig. 2(a)). 흡착 결과를 Langmuir와 Freundlich 등은 흡착 모델에 적용하였고, 이 등온흡착실험의 결과는 선형화된 두 모델로 잘 설명할 수 있었다(Fig. 2(b)-2(c)). Langmuir 모델의 R^2 값은 0.351이고, Freundlich 모델의 R^2 값은 0.930으로, Langmuir 모델보다 Freundlich 모델이 PVC의 TC 흡착 특성을 설명하기에 더 적합하였다(Table 1). 이는 PVC도 LDPE와 마찬가지로 다층 흡착을 한다는 것을 의미한다.

Table 2는 본 연구와 같은 항생제인 TC와 퀴놀론계 항생제인 레보플록사신(Levofloxacin; OFL)과 시프로플로사신(Ciprofloxacin; CIP)을 사용하여 PVC에 대한 흡착 실험을 진행한 연구에서 도출한 매개변수 값들을 보여준다. 기존 연구 [17]에서는 Langmuir 등은 흡착 모델이 PVC의 TC 흡착을 더 잘 설명하지만($R^2=0.982$), R^2 값을 볼 때 두 모델 모두 적합하다고 할 수 있다($R^2=0.895-0.982$) (Table 2). 퀴놀론계 항생제들도 Langmuir 모델과 Freundlich 모델 모두 흡착을 잘 설명할 수 있었다(Table 2).

LDPE와 PVC 흡착 능력 비교

LDPE와 PVC 모두 TC의 흡착은 Freundlich 등은 흡착 모델이 더 잘 설명하였다. Freundlich 모델의 K_F 값은 흡착능과 관련된 상수로, 이 값이 클수록 흡착능이 크다고 할 수 있다. LDPE와 PVC 중 K_F 값은 LDPE가 높은 편으로, LDPE의 흡착능이 PVC보다 크다고 할 수 있다(Table 1). 또한 LDPE와 PVC 모두 TC의 흡착에 대해 n_F 값이 1보다 컸고, 이는 TC의 화학적 흡착보다는 물리적 흡착이 더 선호된다고 할 수 있다[14]. Langmuir 모델의 경우, 최대 흡착량인 Q_m 값은 PVC가 더 높았고, 흡착친화도를 나타내는 K_L 값은 LDPE가 더 높았다(Table 1). 두 모델에서 도출한 매개변수 값들은 최대 흡착량은 PVC가 더 크지만, Freundlich 모델의 K_F 값과 Langmuir 모델의 K_L 값으로 볼 때 LDPE의 흡착친화도/흡착능이 더 크다는 것을 보여준다.

Note

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement

This study was financially supported by Chonnam National University (Grant number: 2022-2561). This work was also supported by the National Research Foundation of Korea (NRF-2021R1A2C4001746).

References

1. Khant NA, Kim H (2022) Review of current issues and management strategies of microplastics in groundwater

- environments. *Water*, 14, 1020. <https://doi.org/10.3390/w14071020>.
2. Li S, Ding F, Flury M, Wang Z, Xu L, Li S, Jones DL, Wang J (2022) Macro- and microplastic accumulation in soil after 32 years of plastic film mulching. *Environmental Pollution*, 300, 118945. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.118945>.
3. Choi YR, Kim YN, Yoon JH, Dickinson N, Kim KH (2021) Plastic contamination of forest, urban, and agricultural soils: A case study of Yeosu City in the Republic of Korea. *Journal of Soils and Sediments*, 21, 1962-1973. <https://doi.org/10.1007/s11368-020-02759-0>.
4. Park SY, Kim CG (2022) A comparative study on the distribution behavior of microplastics through FT-IR analysis on different land uses in agricultural soils. *Environmental Research*, 215, 114404. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114404>.
5. Xu G, Yang L, Xu L, Yang J (2022) Soil microplastic pollution under different land uses in tropics, south-western China. *Chemosphere*, 289, 133176. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133176>.
6. Tang S, Lin L, Wang X, Yu A, Sun X (2021) Interfacial interactions between collected nylon microplastics and three divalent metal ions (Cu(II), Ni(II), Zn(II)) in aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 403, 123548. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123548>.
7. Rubin AE, Zucker I (2022) Interactions of microplastics and organic compounds in aquatic environments: A case study of augmented joint toxicity. *Chemosphere*, 289, 133212. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133212>.
8. Gros M, Mas-Pla J, Boy-Roura M, Geli I, Domingo F, Petrovic M (2019) Veterinary pharmaceuticals and antibiotics in manure and slurry and their fate in amended agricultural soils: Findings from an experimental field site (Baix Emporda, NE Catalonia). *Science of the Total Environment*, 654, 1337-1349. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.061>.
9. Sun M, Yang Y, Huang M, Fu S, Hao Y, Hu S, Lai D, Zhao L (2022) Adsorption behaviors and mechanisms of antibiotic norfloxacin on degradable and nondegradable microplastics. *Science of the Total Environment*, 807, 151042. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151042>.
10. Li J, Guo K, Cao Y, Wang S, Song Y, Zhang H (2021) Enhance in mobility of oxytetracycline in a sandy loamy soil caused by the presence of microplastics.

- Environmental Pollution, 269, 116151. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116151>.
11. Lin L, Tang S, Wang X, Sun X, Liu Y (2021) Sorption of tetracycline onto hexabromocyclododecane/polystyrene composite and polystyrene microplastics: Statistical physics models, influencing factors, and interaction mechanisms. *Environmental Pollution*, 284, 117164. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117164>.
 12. Medynska-Juraszek A, Jadhav B (2022) Influence of different microplastic forms on pH and mobility of Cu(2+) and Pb(2+) in soil. *Molecules*, 27(5), 1744. <https://doi.org/10.3390/molecules27051744>
 13. Huffer T, Hofmann T (2016) Sorption of non-polar organic compounds by micro-sized plastic particles in aqueous solution. *Environmental Pollution*, 214, 194-201. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.04.018>.
 14. Ju WJ, An J, Jho EH (2021) Adsorption characteristics of Cd and Pb on microplastic films generated in agricultural environment. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 43, 32-42. <https://doi.org/10.4491/KSEE.2021.43.1.32>.
 15. Al-Ghouti MA, Da'ana DA (2020) Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>.
 16. Chen Y, Li J, Wang F, Yang H, Liu L (2021) Adsorption of tetracyclines onto polyethylene microplastics: A combined study of experiment and molecular dynamics simulation. *Chemosphere*, 265, 129133. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129133>.
 17. Fan X, Zou Y, Geng N, Liu J, Hou J, Li D, Yang C, Li Y (2021) Investigation on the adsorption and desorption behaviors of antibiotics by degradable MPs with or without UV ageing process. *Journal of Hazardous Materials*, 401, 123363. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123363>.
 18. Yu F, Li Y, Huang G, Yang C, Chen C, Zhou T, Zhao Y, Ma J (2020) Adsorption behavior of the antibiotic levofloxacin on microplastics in the presence of different heavy metals in an aqueous solution. *Chemosphere*, 260, 127650. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127650>.