



강변여과에서의 은나노입자의 영향 : 실험실규모 컬럼 실험

Effect of silver nanoparticles on the performance of riverbank filtration: Column study

이동현¹·노진형¹·김현철²·최재원³·최일환³·맹승규^{1,*}

Donghyun Lee¹·Hyun-Chul Kim²·Jae-Won Choi³·Il-Hwan Choi³·Sungkyu Maeng^{1,*}

¹세종대학교 건설환경공학과, ²세종대학교 물자원연구소, ³K-water 수질분석연구센터

¹Department of Civil and Environmental Engineering, Sejong University,

²Water Resources Research Institute, Sejong University, ³Water Analysis and Research Center, K-Water

ABSTRACT

Soil column experiments were evaluated effects of silver nanoparticles (i.e., 0, 2.5, 5, and 10 mg/L) on the microbial viability which is strongly associated with the degradation of organic matter, pharmaceutically active compounds(PhACs) and biological oxidation of nitrogenous compounds during river bank filtration. The addition of silver nanoparticles resulted in almost no change in the aqueous matrix. However, the intact cell concentration decreased with addition of silver nanoparticles from 2.5 to 10 mg/L, which accounted for 76% to 82% reduction compared to that of control (silver nanoparticles free surface water). The decrease in adenosine triphosphate was more pronounced; thus, the number and active cells in aqueous phase were concurrently decreased with added silver nanoparticles. Based on the florescence excitation-emission matrix and liquid chromatograph - organic carbon detection analyses, it shows that the removal of protein-like substances was relatively higher than that of humic-like substances, and polysaccharide was substantially reduced. But the extent of those substances removed during soil passage was decreased with the increasing concentration of silver nanoparticles. The attenuation of ionic PhACs ranged from 55% to 80%, depending on the concentration of silver nanoparticles. The attenuation of neutral PhACs ranged between 72% and 77%, which was relatively lower than that observed for the ionic PhACs. The microbial viability was affected by silver nanoparticles, which also resulted in inhibition of nitrifiers.

Key words: Riverbank filtration, Silver nanopartilces, Microbial activity, Flow cytometry, Pharmaceutically active compounds

주제어: 강변여과, 은나노입자, 미생물 활성도, 유세포분석기, 잔류의약품질

1. 서 론

강변여과 방식은 하천수를 하천변의 퇴적토층을 이용하여 물리화학적, 생물학적 기작에 의해 자연여과함으로써 용존성 유기물질 및 병원성 미생물 그리고 특정 잔류의약품까지 제거 가능한 자연정화 방식이다

(Maeng et al., 2010; 2011a). 그리고 계절에 따른 온도 변화의 폭이 적어 동절기에 정수장에서 사용되는 응집제 사용량을 저감시키고, 결빙으로 인한 취수중단 문제를 해결 가능하다는 장점으로 국내에서 낙동강을 중심으로 강변여과 방식의 간헐취수개발 및 이용이 늘고 있다(Table. 1). 강변여과수 개발에 대한 설계능력 기술수준은 미국과 유럽에 근접하고 있는 반면 학술적 연구는 부족한 실정이다.

Received 22 December 2014; Revised 06 February 2015; Accepted 10 February 2015

*Corresponding author: Sungkyu Maeng (E-mail: andrew.maeng@gmail.com)

pp. 1-9
pp. 11-21
pp. 23-31
pp. 33-38
pp. 39-46
pp. 47-55
pp. 57-63
pp. 65-75
pp. 77-88
pp. 89-96
pp. 97-106
pp. 107-122
pp. 128-131
pp. 133-138

Table 1. Riverbank filtration facility in Korea

Site		Capacity (ton/day)	Water source
Changwon	Daesan water intake plant	130,000	Nakdong-river
	Bookmyeon water intake plant	10,000	
Haman	Chilseo water intake plant	20,000	
Gimhae	Changam water intake plant	270,000	
Changnyeong	Jeungsan-ri Gilgok-myeon	680,000	
Gapyeong	Gapyeong water intake plant	20,000	Han-river

수계에서의 자연유기물은 수중 중금속 및 소수성 유기오염물질과 결합하여 수환경 내 오염물의 이동성을 증가시킬 뿐 아니라 생물이용도를 감소시켜 오염물질의 거동과 그 독성에도 큰 영향을 미치는 것으로 알려졌다(Hur and Schlautman, 2003). 또한 자연유기물의 일부구조가 염소소독부산물의 전구체 역할(Son et al., 2004)을 하기 때문에 강변여과에서 용존유기물의 거동을 파악하는 것이 매우 중요하다.

최근 이슈가 되고 있는 잔류의약품물질의 경우 ‘환경중 의약품물질 분석방법 연구 및 노출실태조사 1차년도 보고서’에 따르면 국내 하천 및 하수처리장 유입수, 방류수, 축산폐수처리시설의 유입수 및 유출수에서 항생제 물질을 포함한 의약품물질이 잔류하는 것으로 조사되었다. 농도범위는 대상시설 및 분석 대상물질의 종류마다 다르나 하/폐수처리장 유입수의 경우 불검출에서 12.8 ppb의 농도 범위로 분포하는 것으로 나타났다(National Institute of Environmental Research, 2006). 또한 몇몇 의약품물질은 하/폐수처리장에서 불완전하게 저감되고, 이 화합물들은 보건 및 수생생물에 영향을 미칠 수 있다 (Kümmerer, 2009). 또한 내분비계 장애물질, 농약 그리고 몇몇 의약품물질은 물고기, 개구리, 독수리 등 각각에 위협적인 영향을 보여주고 있다(Oaks et al., 2004; Hayes et al., 2010). 이를 통하여 수계에 노출되어 있는 의약품물질이 상수원수에 영

향을 미쳐 수돗물에 직·간접적인 영향을 미칠 수 있으므로 이에 대한 국내에서의 연구가 더욱 필요한 실정이다. 이러한 의약품물질을 저감하는데 효과적인 방안으로 고도산화, GAC, 막여과 등의 고도처리시설이 있으나 단일공정으로 사용시 높은 에너지 소비와 2차 생성물로 인한 지속적이지 못하다는 단점이 있어 강변여과 방식을 결합한 다중벽 개념적용에 중요성이 대두되고 있다(Sudhakaran et al., 2013).

강변여과에서 생물학적 기작은 미량오염물질의 거동을 평가하는데 중요한 특징으로 알려져 있으며. (Cunningham, 2008) 지속가능한 공정이고 최종 분해산물로 무기물의 형태를 띠고 있어 가장 바람직한 제거 기작으로 평가되고 있다(Howard, 2000). 강변여과에서 유기물의 상당부분은 여과층의 상부에 존재하는 생물막(schmutzdecke)에 의해 제거되는 것으로 알려져 있어 이 층의 거동을 파악하는 것이 매우 중요하다 (Westerhoff and Pinney, 2000). 따라서 미생물 활성변화에 따른 미량오염물질의 제거 변화를 보는 것이 중요하다. 미생물 활성을 제어하는 방법은 여러 가지가 있다.

가장 보편적으로 미생물 억제제로 사용되는 Sodium azide (NaN_3)는 미생물의 호흡 과정에서 억제제로 작용하여 미생물을 비활성화시키는 것으로 알려져 있으나(Trevors, 1996), 이는 원수의 수질 특성 중 전기전도도를 인위적으로 변화시켜 화학적 흡착 거동에 영향을 미칠 수 있다(Stevens-Garmon et al., 2001). 비화학적 미생물 비활성화 방법(동결-건조 및 가열-건조)이 제시되고 있으나(Kerr et al., 2000) 강변여과를 모사한 연구에는 효율적이지 못하다.

은나노입자(Silver nanoparticles)는 생태계에서 미생물의 adenosine triphosphate (ATP) 생산과 DNA 복제를 방해하고, 세포막에 직접적인 손상을 주어 독성으로 작용하는 것으로 알려져 있다(Catalina and Hoek, 2010). 100 nm 이하의 은나노입자는 높은 촉매 성능 및 활성산소의 발생능과 같은 독특한 물리화학적 성질을 가지고 있으며(Limbach et al., 2007), 이에 따른 독성은 작은 크기의 나노입자가 세포막을 투과할 수 있고 세포 내 축적으로 인하여 세포의 비활성화로 이어진다 (Morones et al., 2005). 또한 은나노는 종속영양미생물과 독립영양미생물의 성장억제에 작용하며 특히 독립영양미생물 중 질산화 미생물의 성장억제에 민감하게 작용한다(Choi and Hu, 2008).



본 연구에서는 은나노입자를 미생물 활성의 저해요소로 사용하여 유입수 내 미생물 활성도를 감소시켜 그에 따른 용존유기물 및 잔류의약품질 그리고 질산화를 비교하고자 하였다.

은나노입자로 인한 유입수 내 미생물의 활성 평가를 위하여 ATP 측정과 유세포분석기를 이용하여 세포 당 ATP를 정량적으로 측정하였으며, 강변여과에서 용존유기물의 구성과 거동 연구를 위해 fluorescence excitation-emission matrix (EEM)과 liquid chromatograph organic carbon detection (LC-OCD)를 이용하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 재료

2.1.1 잔류의약품질

실험에 사용된 13개의 잔류의약품질(gemfibrozil, diclofenac, bezafibrate, ibuprofen, fenoprofen, naproxen, ketoprofen, clofibric acid, carbamazepine, phenacetine, pentoxifylline, acetaminophen, and caffeine)은 모두 Sigma-Aldrich사의

analytical standard grade를 사용하여 PLC-grade의 methanol (J.T. Baker, USA)에 녹여 1 g/L의 농도로 만들어 -20°C 암소에 보관하였다. 각각의 유입수에 선택된 잔류의약품질 농도는 0.5~3.5 µg/L의 농도를 보였다. Table. 2에 13개의 잔류의약품질을 친수성과 소수성 그리고 사용처에 따라 분류하였다.

2.1.2 은나노입자

유입수에 주입한 은나노입자 농축액은 Sigma-Aldrich사에서 polyvinylpyrrolidone를 분산제로 사용한 입자크기 100nm 이하의 99.5%인 은나노입자를 사용하여 초순수 1L에 은나노입자 1 g을 넣고 Cole-Parmer 8890 sonicator (vernon Hills, IL) 장비를 이용하여 출력 130 Kwatt로 1시간 교반 후 1시간 sonication을 5회 반복하여 제작하였다. 제작된 농축액은 4°C에서 보관하며 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 컬럼운전

본 연구에 사용된 실험실 규모의 강변여과를 모사

Table 2. List of PhACs studied and their properties

Compound	USE	MW ^a (g/mol)	pKa ^b	log K _{ow} ^c	log D ^d (pH=7.4)	Classification ^e (pH=7.4)
Ibuprofen	Analgesic	206.3	4.53	3.97	0.80	Hydrophilic-Ionic
Naproxen		230.3	4.50	3.10	0.47	Hydrophilic-Ionic
Phenacetine		179.2	-4.11	1.67	1.63	Hydrophilic-Neutral
Acetaminophen		151.2	-4.16	0.27	0.34	Hydrophilic-Neutral
Gemfibrozil	Anti-cholesterol	250.3	4.48	4.77	1.77	Hydrophobic-Ionic
Bezafibrate		361.8	3.73	4.25	-0.14	Hydrophilic-Ionic
Clofibric acid		214.6	3.61	2.84	-0.90	Hydrophilic-Ionic
Carbamazepine	Anti-convulsant	236.3	-4.17	2.25	2.67	Hydrophobic-Neutral
Fenoprofen	Arthritis	242.3	4.18	3.90	0.75	Hydrophilic-Ionic
Ketoprofen		254.3	4.35	3.00	-0.25	Hydrophilic-Ionic
Diclofenac		296.2	4.12	4.02	0.95	Hydrophilic-Ionic
Pentoxifylline	Blood viscosity control	278.3	-4.83	0.56	0.32	Hydrophilic-Neutral
Caffeine	Stimulant	194.2	-3.65	0.16	-0.13	Hydrophilic-Neutral

a. MW : Molecular Weight

b. pKa calculated from SPARC (<https://archemcalc.com/sparc.html>) values given for -OH, -COOH or highest NHx groups

c. log K_{ow} values reported for neutral molecule form; based upon U.S. environmental protection agency, 2005, log K_{ow} calculation, EPI Suite KOWWIN Program (<http://www.epa.gov/opptintr/exposure/pubs/episuitedl.htm>)

d. Chemspider searchand share chemistry (<http://www.chemspider.com>)

e. For acidic pharmaceuticals : hydrophobic: log D > 1, hydrophilic: log D < 1 at pH 8; for neutral pharmaceuticals: hydrophobic: log K_{ow} > 2, hydrophilic: log K_{ow} < 2

pp. 1-9

pp. 11-21

pp. 23-31

pp. 33-38

pp. 39-46

pp. 47-55

pp. 57-63

pp. 65-75

pp. 77-88

pp. 89-96

pp. 97-106

pp. 107-122

pp. 128-131

pp. 133-138

한 모래 컬럼 장치는 Fig. 1와 같은 방식의 조건으로 운전하였고, 장치의 직경 5 cm, 높이 2 m의 원기둥 컬럼을 사용하여 16~22°C의 온도와 암실을 유지하였다. 각 컬럼은 유출수를 제외한 4개의 샘플링 구간을 모래층의 상층부에서 10 cm, 30 cm, 55 cm, 105 cm에 두었다. 사용된 여재는 컬럼 하부 10 cm 까지 직경 5-25 mm의 자갈층을 두었고, 그 위로 180 cm 까지 직경 0.45~1.25 mm의 실트질 모래를 충전하여 공극율은 약 45%로 측정되었다. 모래는 충전 전 초순수를 이용하여 여러 번 세척하여 탁도가 30 NTU 이하인 것을 확인한 후 105°C로 약 24시간 건조시킨 후 데시케이터에서 방랭하여 보관 후 사용하였다. 사용된 유입수는 서울시 일원동에 위치한 광평교 부근의 탄천에서 채수한 하천수를 사용하였고, SC1의 유입수는 은나노입자를 주입하지 않은 상태에서 운전하였고, SC2, SC3, SC4의 유입수는 은나노입자를 각각 2.4±0.04 mg/L, 4.9±0.05 mg/L, 9.9±0.07 mg/L의 농도로 주입하여 운전하였다. 컬럼운전은 탄천수를 이용하여 SC1에서 SC4 4개의 컬럼을 같은 조건에서 약 60일 동안의 순응기

간을 거친 후 유입수에 은나노입자를 이용한 미생물 활성 감소에 따른 실험을 약 120일 동안 진행하였다.

2.2.2 미생물 활성 평가

은나노입자의 농도에 따른 미생물의 활성을 관찰하기 위해 탄천수 ATP와 온전한 세포 개체수 분석을 통하여 세포 당 ATP를 측정하였다. 유입수 샘플은 SYBR Green I과 propidium iodide (PI)를 혼합한 시약으로 염색 후 온전한 세포와 손상된 세포를 측정하였다. SYBR Green I은 온전한 세포의 막을 투과하여 DNA 및 RNA에 결합할 수 있는 반면 PI는 세포의 막 투과성이 없어 온전한 세포는 염색이 되지 않아 손상된 세포와 구분이 가능하다. 유세포분석에 의한 염색 방법은 Berney et al. (2008)에 설명된 방법을 사용하였다. 온전한 세포의 개체수 측정에는 Partec CyFlow Cube6 flow cytometer (Partec GmbH, Germany)로 20 mW blue diode pumped solid-state laser와 488 nm 파장을 이용하여 각 샘플 200 µL의 형광을 측정하였다. 측정된 결과는 FCS4 Express Cytometry software (De Novo)를

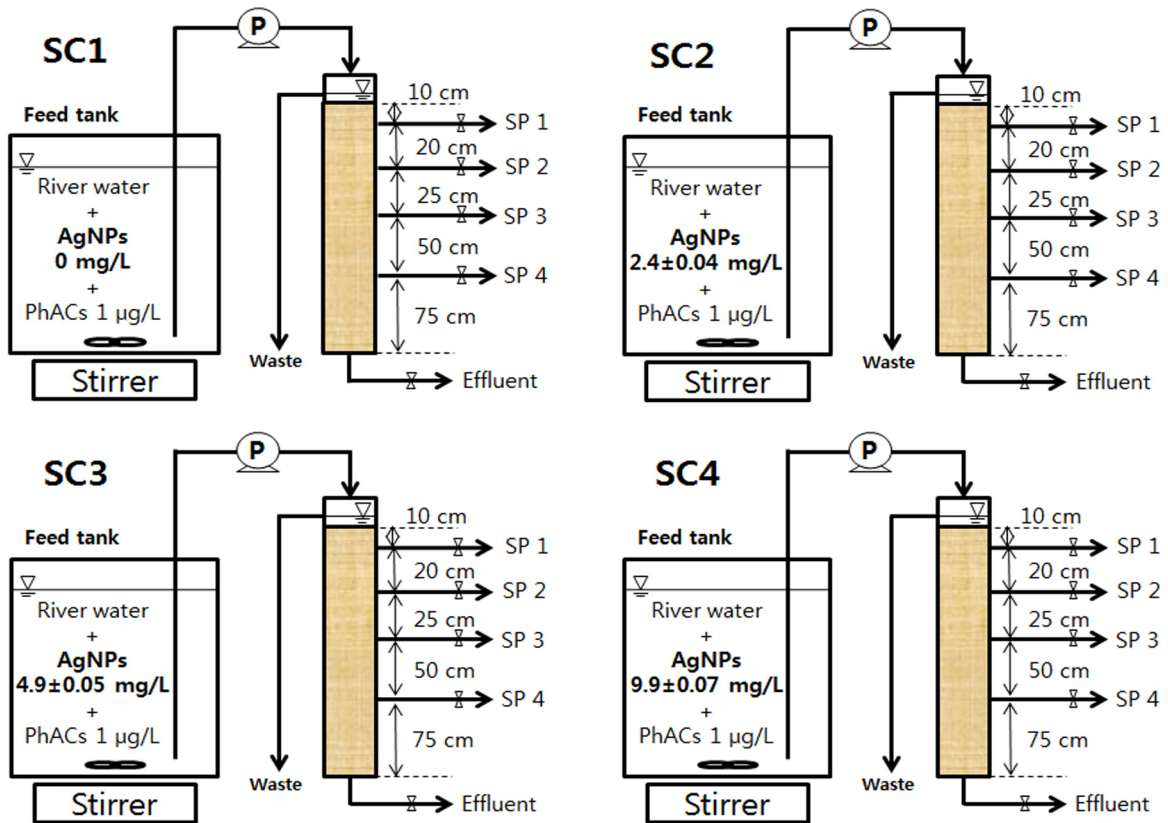


Fig. 1. Schematic diagram of the column experiment. Four identical soil columns.



이용하여 구간을 나누고 염색된 형광을 분리하였다. 각 샘플은 분석 전 0.2 μm 필터 된 초순수에 10배 희석하였다 (Vital et al., 2012).

총 ATP와 세포 내의 ATP 측정에는 BacTiter-Glo (Promega, USA) 시약을 이용하여 Luminometer (GloMax 20/20, Promega, USA)로 측정하였다(Hammes et al., 2008). 총 ATP에서 0.2 μm 필터 된 샘플의 ATP 값을 빼주어 세포 내의 ATP를 계산하였다. ATP 측정은 각 샘플을 3회씩 반복하였다. 그리고 각 샘플의 세포 내 ATP는 온전한 세포 개체수로 나누어 세포 당 ATP로 표현하여 정량적인 미생물의 활성도를 측정하였다.

2.2.3 모래유기물 추출

모래유기물 추출에는 물 추출법(water extraction)과 염기 추출법(base extraction)을 진행하였다. 물 추출법의 경우 Borisover et al. (2012)에 설명된 방법을 사용하였으며, 추출용매로 초순수를 사용하였다. 염기 추출법의 경우 You et al. (2006)에 설명된 방법을 사용하여 추출하였고 추출용매로 0.1 M수산화나트륨 (NaOH)을 사용하였다. 추출된 샘플을 1M의 염산을 사용하여 pH 2 이하로 낮추어 실온에서 하루 이상 침전시킨 후 그 상등액을 펄빅산 물질로 분류하였고, 침전물을 회수하여 0.1M의 수산화나트륨에 녹여 휴믹산 물질로 분류한 후, TOC Analyzer (TOC-V CPN, Shimadzu, Japan)을 이용하여 정량 하였다.

2.2.4 분석방법

각 컬럼의 유입수와 유출수의 은농도는 유도결합 플라즈마 방출 분광기(inductively coupled plasma - optical emission spectrometer; ICP-OES, 720-ES, Varian)을 이용하여 측정하였다. 유기물 특성 분석으로 DOC 측정에는 각 샘플을 0.45 μm 필터(Whatman, USA)를 이용하여 여과한 후 TOC Analyzer (TOC-V CPN, Shimadzu, Japan)을 이용하여 분석하였고, UV₂₅₄ (DR/5000, Hach, USA)를 측정하여 SUVA 값을 나타내었다. 모래의 총탄소 (Total carbon; TC) 측정에는 TOC Analyzer (TOC-V CPN, SSM-5000A, Shimadzu, Japan)을 이용하여 분석하였다. 형광강도는 EEM (LS50B, Perkin Elmer, USA) 장비로 Quartz cuvette (Hellma, USA)을 사용하여 측정하였다. 용존유기탄소의 분자량 별 분석을 위해 LC-OCD (DOC-LABOR, Germany)를 이용하여 retention time 순

서에 따라 biopolymers, humic substances, building blocks, 저분자량의 neutrals 그리고 저분자량의 유기산으로 분리하여 측정하였다. 그리고 총질소(TN)과 암모니아성 질소(NH₄-N) 분석에는 Standard methods (APHA, 2005)에 따라 분석을 하였고, 아질산성 질소(NO₂-N)와 질산성 질소(NO₃-N)는 Ion chromatography (ICS-900, Thermo Fisher Scientific Inc., USA)를 이용하여 분석하였다. 선택된 13종의 잔류의약품질 분석에는 시료의 전처리 방법으로 컬럼 스위칭 방식의 온라인 시료 농축방법을 적용하였다. 온라인 시료 농축 및 주입에 사용한 장비는 UPLC가 장착된 Equan Max (Thermo-Fisher Scientific Inc., USA) 모델이며, 농축 컬럼은 Hypersil Gold aQ(20 mm, 12 μm), 분석 컬럼은 Hypersil Gold C18 (50 mm, 1.9 μm)을 사용하였다. 시료 주입량은 1 mL로 설정하였으며 검정곡선용 표준물질 및 분석에 사용한 모든 시료는 0.2 μm 필터(Whatman, USA)를 사용하여 여과하였다. 기기분석은 고분해능 full scan 방식을 적용한 Orbitrap Exactive (Thermo Fisher Scientific Inc., Bremen, Germany) 모델을 사용하였다. 장비의 분해능과 질량 정확도(mass accuracy)는 각각 50,000 및 5 ppm 조건에서 측정하여 기기 분석 후, 정성 및 정량은 Quan Browser (ver 2.1)를 이용하였다. 모든 분석 결과는 컬럼별 차이를 조사하기 위해 일원분산분석 (ANOVA)를 사용하였다. EXCEL (Microsoft Office, 2013)의 데이터 분석을 이용하여 p value를 측정하였고 유의수준을 0.05로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미생물 활성도 평가

은나노입자 농도에 따른 미생물의 활성을 관찰하기 위해 유입수 ATP와 온전한 세포 개체수 분석 결과를 Fig. 2(a)에 나타내었다. 각각의 SC1, SC2, SC3, SC4의 유입수에서 세포 내의 ATP는 603 \pm 63 ng/L, 129 \pm 21 ng/L, 97 \pm 12 ng/L, 66 \pm 11 ng/L의 농도로 측정되어 은나노입자가 주입된 컬럼에서 미생물 활성도의 확인한 감소를 확인할 수 있었다. 반면 FCM을 이용한 온전한 세포 개체수는 SC1의 유입수에서 1.67 \pm 0.26 $\times 10^6$ cells/mL로 측정되었고, SC2, SC3, SC4 유입수에서 각각 1.37 \pm 0.15 $\times 10^6$ cells/mL, 1.27 \pm 0.09 $\times 10^6$ cells/mL, 1.33 \pm 0.07 $\times 10^6$ cells/mL로 측정되어 SC1에 비해 SC2, SC3, SC4유입수에서

pp. 1-9

pp. 11-21

pp. 23-31

pp. 33-38

pp. 39-46

pp. 47-55

pp. 57-63

pp. 65-75

pp. 77-88

pp. 89-96

pp. 97-106

pp. 107-122

pp. 123-131

pp. 133-138

감소함을 보였으나, SC2, SC3, SC4 유입수 간의 큰 차이는 보이지 않았다. 측정된 ATP 결과를 온전한 세포 개체수로 나누어 각각의 유입수 내에 온전한 세포 개체수 당 ATP를 측정하여 정량적인 미생물의 활성도를 Fig. 2(b)에 나타내었다. 그 결과 SC1에 비해 SC2 유입수에서는 약 73%, SC3 유입수에서 79% 그리고 SC4 유입수에서 87% 감소함을 보였다. 세포의 ATP값은 그 크기와 생물학적 활성도에 영향을 받는 것으로 알려져 있다(Hammes et al., 2010). 본 연구 결과 은나노입자가 유입수 내 미생물의 활성을 저하시키는 것으로 판단된다. 이는 수계에서 은나노 같은 조작된 나노물질이 유기체의 번식과 유동성을 저해한다는 기존의 논문들(Shoultz-Wilson et al., 2011; Stampoulis et al., 2009)과 유사한 결과로 나타났다. 반면 미생물 활성도의 감소를 위해 사용된 은나노입자의 농도에 따라 SC1, SC2, SC3, SC4의 유입수에서 DOC, SUVA, FEEM, LC-OCD 및 잔류의약품질 농도 그리고 총질소, 암모니아성 질소의 측정결과 p value 0.05 이상으로 차이가 없었다.

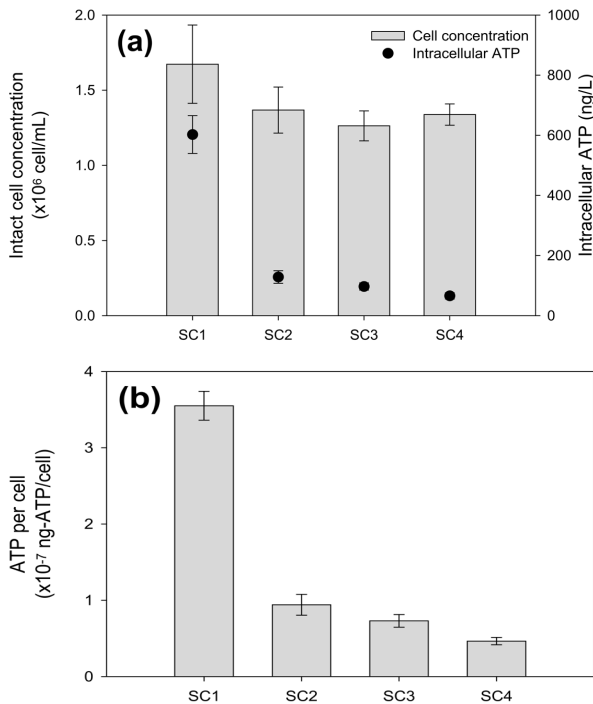


Fig. 2. Impact of microbial activity on AgNPs (SC1 : control, SC2 : AgNPs 2.4±0.04 mg/L, SC3 : AgNPs 4.9±0.05 mg/L and SC4 : AgNPs 9.9±0.07 mg/L)(n=3). (a) The intact cell concentration and the intracellular ATP level as a function of AgNPs concentration in the influents; (b) the intracellular ATP level normalized by the intact cell concentration.

3.2 미생물 활성도 감소에 따른 유기물 거동 영향

3.2.1 DOC 및 SUVA 분석

유입수의 DOC농도는 2.39~6.21 mg/L의 농도로 유입되었으며 각 컬럼의 평균 제거율은 SC1에서 34.8±1.6%, SC2에서 29.0±1.4%, SC3에서 25.4±1.4% 그리고 SC4에서 23.8±1.4%로 나타나 은나노입자 농도에 따른 DOC 제거에 영향을 나타내고 있다(p value 0.05 이하). 반면 SUVA 값의 경우 은나노입자 농도에 관계없이 모두 증가하였으나 SC1에서 33% 증가함에 비해 SC2에서 23%, SC3에서 16%, SC4에서 9%로 증가폭이 감소하는 경향을 보였다. 이는 상대적으로 생물학적 분해가 쉬운 지방족 유기물의 저감이 SC1에서 높게 나타난 것으로 판단된다. 각 컬럼의 깊이별 DO, DOC, SUVA 값 분석결과는 Fig. 3에 나타내었다. SC1의 10 cm 지점에서 DOC의 제거율은 약 29% 인 반면 SC2, SC3 그리고 SC4에서 각각 13%, 5%, 7%로 은나노입자 농도가 증가함에 따라 DOC 제거율이 감소하였다. DO의 측정결과 10 cm 지점에서 SC1에서 36% 감소하였으나 SC2, SC3, SC4에서 각각 35%, 24%, 23% 감소하였다. 이는 은나노입자 농도가 증가함에 따라 생물학적 분해로 인한 전자 수용체로서 사용된 DO 양이 감소된 것으로 판단된다. SC3과 SC4의 경우 55 cm 지점 아래부터 18~27%의 비교적 높은 DOC 제거율을 보인다. 이는 생분해도가 높은 상층부에서 은나노입자의 영향으로 DOC 제거율에 차이를 보이는 반면 상대적으로 은나노입자의 영향이 적은 55 cm 지점

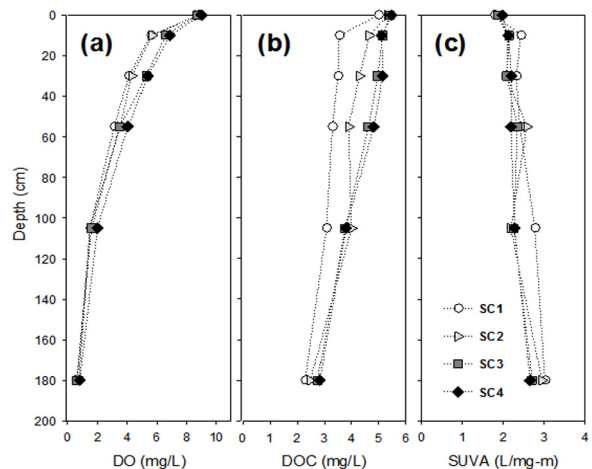


Fig. 3. Concentration profiles of (a) DO, (b) DOC, (c) SUVA taken from depth 0 cm, 10 cm, 30 cm, 55 cm, 105 cm, 180 cm in the soil columns.



아래의 DOC 제거율이 증가한 것으로 판단된다. SUVA 값의 경우 유입수에서 1.79~1.97 L/mg·m를 보이며 10 cm 지점에서 SC1은 36% 증가한 반면, SC2, SC3, SC4은 7~15% SUVA 값이 증가하였다. 이는 SC1의 10 cm 지점에서 지방족 유기물의 우선적 제거로 인하여 상대적으로 방향족 유기물이 증가한 것으로 판단된다.

3.2.2 EEM 분석

유입수와 유출수의 FEEM spectra를 통하여 형광특성을 가진 용존유기물의 특성을 측정하였다. 알려진 유기물의 특정 파장범위는 tryptophan 단백질계 피크 A (ex/em = 270~280 / 320~350 nm), aromatic 단백질계 피크 B (ex/em = 220~240 / 320~350 nm), 휴믹산계 피크 C (ex/em = 330~350 / 420~480 nm), 펄빅산계 피크 D (ex/em = 250~260 / 380~480 nm)이다 (Mobed et al., 1996; Westerhoff et al., 2003). 용존유기물의 제거율은 각 물질별 특정 파장에서의 강도의 변화를 통하여 확인할 수 있으며, 측정결과 강변여과 컬럼에서 은나노입자 농도에 상관없이 단백질계 물질(피크 A와 B구역)이 휴믹산계 물질(피크 C와 D구역) 보다 제거율이 높게 나타났다. SC1, SC2, SC3, SC4컬럼에서 tryptophan 단백질계 물질의 검출강도는 각각 41%, 41%, 29%, 24% 감소하였고, aromatic 단백질계 물질의 검출강도는 각각 49%, 43%, 38%, 29% 감소하였다. 반면 휴믹산계 물질과 펄빅산계 물질의 검출강도는 15%, 14%, 8%, 5% 그리고 13%, 13%, 3%, 0% 감소하였다. 이 결과 은나노입자 농도가 증가할수록 단백질계 물질의 제거율(p value 0.05 이하)이 감소함을 보였던 반면 휴믹산계 물질의 제거율(p value 0.05 이상)에서는 큰 변화를 찾아볼 수 없었다.

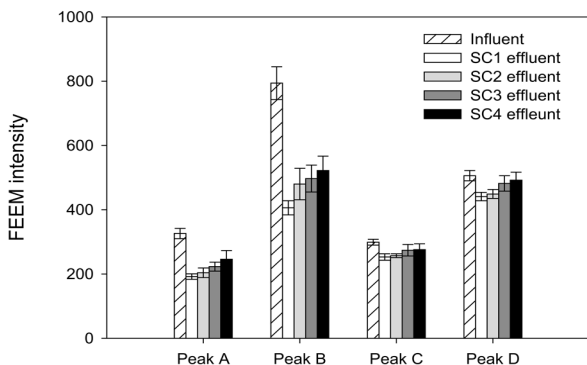


Fig. 4. FEEM intensities of peak A (tryptophan protein-like), B (aromatic protein-like), C (humic-like) and D (fulvic-like) for water samples from the soil columns. (n=6)

3.2.3 LC-OCD 분석

유기물의 분자크기에 따른 분리에서 retention time 순서에 따라 biopolymers (유기 콜로이드와 단백질 성분, polysaccharide; >20,000 g/mol), humics (치환된 페놀성분과 폴리카복실산의 혼합물; 1,200~500 g/mol), building blocks (폴리카복실산; 500~350 g/mol), 저분자량의 유기산 (<350 g/mol), 저분자량의 neutrals (아미노산, 알코올, 알데하이드 등; <350 g/mol)로 분리된다 (Huber et al., 2011). 유입, 유출수의 LC-OCD 측정결과를 Fig. 5에 나타내었다. 유입수에서 humics 물질이 40%를 차지하고 building blocks와 저분자량의 neutrals 물질은 23%씩 차지하며, biopolymers 물질은 15%, 저분자량의 유기산은 검출되지 않았다. Humics의 경우 유입수에서 가장 높은 비율로 나타난 반면 FEEM에서 낮은 검출강도를 보여 형광특성을 가진 휴믹산계 물질의 비율은 적은 것으로 판단된다. Biopolymers의 경우 SC1에서 95%의 제거율을 보였으나 미생물 활성도 감소에 따라 68~81%로 다른 물질들에 비해 제거율에 영향을 받는 것을 확인할 수 있었다. Biopolymers는 유기 콜로이드와 단백질의 생분해성 유기물, polysaccharide로 구성되어 기존의 컬럼실험에서 높은 제거율을 보였다 (Maeng et al., 2011a). 유입수의 biopolymers 부분에서 OCD 값에 시그널이 나타나는 반면 UVD에서는 시그널이 매우 낮게 검출된 것을 통하여 상당부분이 단백질 보다 polysaccharide에 더 가까운 물질이라 예상할 수 있다. 이는 polysaccharide가 방향족 이중고리가 없으므로, 254nm의 UV파장에 대한 흡광특성을 가지고 있지 않아 UVD에서 검출되지 않기 때문이다. 또한, polysaccharide는 미생물의 대사과정에서 생성된 세포 외중합물질(extracellular polymeric substances; EPS)중 상당부분을 차지하는 물질로(Flemming and Wingender, 2001) 하수처리장 방류수에서 가장 흔하게 발견되어 (Lee et al., 2006) 탄천 상류에 위치한 하수처리장 방류수의 영향 때문으로 판단된다. 그리고 humics, building blocks, 저분자량의 neutrals 물질은 SC1에서 각각 50%, 43%, 51%의 제거율을 보이고 SC2, SC3, SC4에서 각각 39~41%, 31~32%, 37~41%의 제거율을 나타내었다. 하수처리장 방류수의 경우 생물학적 분해는 질량이 큰 물질이 호기조건에서 쉽게 분해되고, 질량이 작은 물질이 무산소조건에서 제거가 잘 된다(Barker and Stuckey, 1999). 각각의 SC1에서 SC4의 컬럼은 모두 호기조건에서 실험을 진행하였으므로 상대적으로

pp. 1-9
pp. 11-21
pp. 23-31
pp. 33-38
pp. 39-46
pp. 47-55
pp. 57-63
pp. 65-75
pp. 77-88
pp. 89-96
pp. 97-106
pp. 107-122
pp. 123-131
pp. 133-138

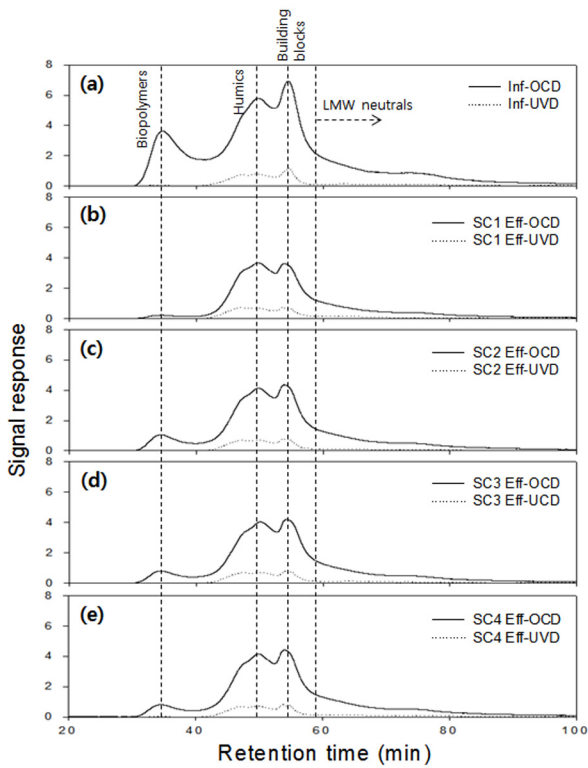


Fig. 5. LC-OCD chromatogram of (a)influent, (b)SC1(control) effluent, (c)SC2(AgNPs 2.4±0.04 mg/L) effluent, (d)SC3(AgNPs 4.9±0.05 mg/L) effluent, (e)SC4(AgNPs 9.9±0.07 mg/L) effluent.

질량이 큰 polysaccharide의 제거율이 높게 나타난 것으로 판단된다. 그리고 350 g/mol 이하 유기물의 제거율은 은나노입자 농도에 따른 영향이 적은 것으로 판단된다.

3.2.4 모래 유기물 분석

컬럼의 깊이별 모래에 유기물 측정을 위하여 총탄소를 측정하고 염기 추출법 및 물 추출법을 통하여 휴믹산 물질과 펠빅산 물질로 분리 후 비교하여 Fig. 6에 나타내었다. 컬럼의 깊이에 따라 표층, 30 cm 지점, 180 cm 지점에서 모래를 회수하여 총탄소를 측정한 결과 표층에서 1.3~0.5 mg C/g soil, 30 cm 부근에서 0.31~0.27 mg C/g soil, 그리고 180 cm 부근에서 0.31~0.18 mg C/g soil로 모래에 총탄소 양이 감소하는 경향을 보였다. 염기 추출법에서 펠빅산 물질은 90% 이상 해당되며 휴믹산 물질은 1~6% 정도 해당되었다. 3차 증류수 추출법에서 펠빅산 물질은 93% 이상 해당되며 휴믹산 물질은 7% 이상 되었다. 컬럼의 깊이에

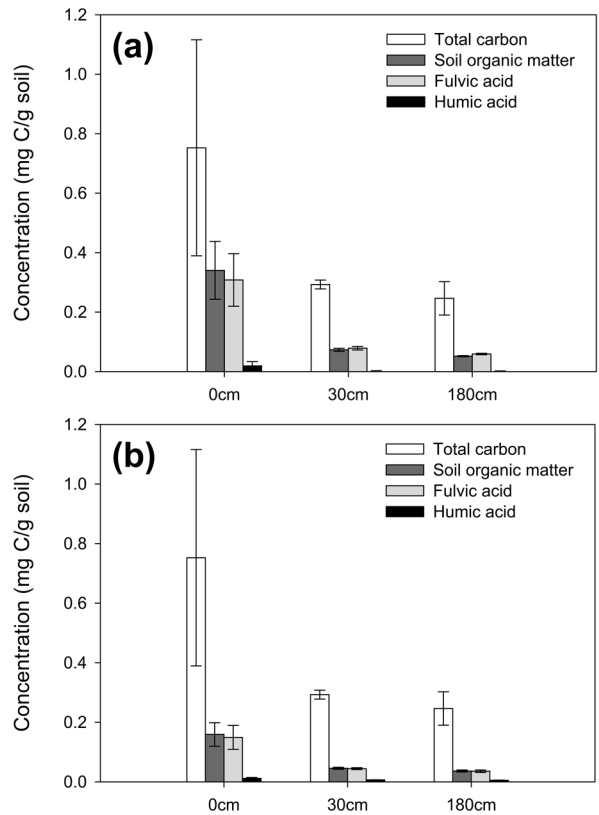


Fig. 6. Organic carbon(mg/g soil) concentration determined in the extracts from soil sample taken from depth 0 cm, 30 cm, 180 cm and total carbon (mg/g soil) concentration determined in the TOC-solid sample module (SSM) (n=2). (a) Base extract (b) Water extract.

따른 모래분석은 표층 모래에서 측정된 총탄소에 비하여 염기 추출법을 이용하였을 경우 깊이에 따라 45~21%까지 추출이 가능한 반면 물 추출법을 이용하였을 경우 12~15% 까지 추출된 것을 알 수 있었다. 물 추출법으로 추출된 유기물은 토양 미생물에 의해 쉽게 사용 가능한 물질로 총 모래유기물(total soil organic matter; TSOM)과 비교 시 그 양이 매우 적다 (McGill et al., 1986; Kalbitz et al., 2000). 반면 수산화나트륨 (NaOH)은 자연 상태에서 불용성인 유기물질 또한 용해시켜 물 추출법 보다 높은 회수율을 얻을 수 있었다 (Hayes et al., 1975).

3.3 미생물 활성도 감소에 따른 잔류의약품물질 저감 영향

선택된 13종의 잔류의약품물질(Analgesic : ibuprofen, naproxen, phenacetine, acetaminophen / Anti-cholesterol :



gemfibrozil, bezafibrate, clofibrac acid / Anti-convulsant : carbamazepine / Arthritis : diclofenac, fenoprofen, ketoprofen / Blood viscosity control : pentoxifylline / Stimulant : caffeine)의 저감율을 사용처에 따라 분류하여 Fig. 6에 나타내었다. 13종의 전체 잔류의약품물질 저감율은 SC1에서 78±6 %, SC2에서 73±7 %, SC3에서 68±7 % 그리고 SC4에서 60±7 %로 은나노입자의 농도가 증가할수록 그 저감율이 감소하였다. 잔류의약품물질의 사용처에 따른 저감율을 살펴보면 진통제로 사용되는 ibuprofen, naproxen, phenacetine, acetaminophen 4종은 각각 93~100%, 78~93%, 96~100%, 81~89%의 높은 저감율을 보이고 이 중 neutral한 성질의 phenacetine과 acetaminophen의 경우 낮은 옥탄올-물 분배계수(log K_{ow}) 값으로 흡착에 의한 제거율이 낮아 생물학적 저감에 대한 영향이 클 것이라는 예상과 달리 각 컬럼별 제거율에 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 이전에 보고된 연구(Maeng et al., 2011a)에 따르면 sodium azide (20 mM)을 이용한 강변여과 연구에서 neutral한 잔류의약품물질의 제거율이 17% 이하로 반대되는 결과를 나타내었다. Sodium 이온의 첨가로 높은 이온강도를 보이고 모래의 표면전하가 양의전하를 띠게 되어 흡착에 영향을 미쳤을 것으로 추측된다. 혈액점도 조절제로 사용되고 있는 친수성 neutral한 성질의 pentoxifylline의 경우도 98~100%의 높은 저감율을 보였으며 은나노입자 농도에 따른 저감율에서 큰 변화를 보이지 않았다. 반면 각성제로 사용되는 친수성 neutral한 성질의 caffeine의 경우 SC1, SC2, SC3, SC4에서 각각 98%, 96%, 88%, 73%로 옥탄올-물 분배계수 값이 0.16로 낮아 토양 유기물에 잘 흡착되지 않는 특성과 미생물 활성도 감소에 따른 생물학적 저감의 영향을 받은 것으로 판단된다. 고지혈증 치료제로 사용되고 있는 gemfibrozil, bezafibrate, clofibrac acid의 경우 친수성 ionic한 성질을 띠며 각각 22~90%, 65~92%, 3~44%의 저감율을 보였다. 이 중 clofibrac acid의 경우 SC1에서도 그 제거율이 44%로 생물학적 분해에 의한 높은 제거율을 기대할 수 없었다. 친수성 ionic한 성질의 관절염 치료제로 사용되는 fenoprofen의 경우 저감율이 85~94%를 보이며 생물학적 분해에 대한 영향이 적은 반면 ketoprofen과 diclofenac의 경우 저감율이 각각 49~100%와 36~65%로 생물학적 분해기작에 대한 영향을 받는 것으로 판단된다. 마지막으로 경련 진정제로 사용되는 carbamazepine의 경우

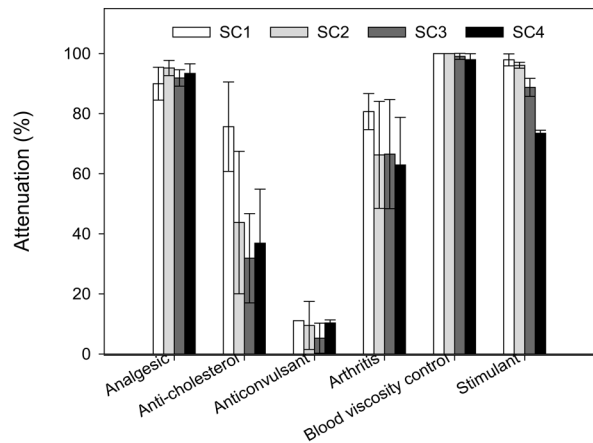


Fig 7. Effects of silver nanoparticles on the removal of selected PhACs during soil passage (n=2). (Analgesic : ibuprofen, naproxen, phenacetine, acetaminophen / Anti-cholesterol : gemfibrozil, bezafibrate, clofibrac acid / Anti-convulsant : carbamazepine / Arthritis : diclofenac, fenoprofen, ketoprofen / Blood viscosity control : pentoxifylline / Stimulant : caffeine).

11~5%의 제거율을 보이며 미생물 활성도에 관계없이 강변여과를 통하여 제거가 힘든 것을 확인할 수 있었다. 기존의 모래 컬럼실험에서도 carbamazepine의 제거율은 매우 낮았다(Heberer and Adam, 2004; Maeng et al., 2011a; 2012). 13종의 잔류의약품물질을 ionic과 neutral한 성질로 나누어 비교해 본 결과 8종의 ionic한 잔류의약품물질의 컬럼별 저감율은 SC1에서 80±6%, SC2에서 64±9%, SC3에서 57±8%, SC4에서 55±9%로 그 차이가 큰 반면 5종의 neutral한 잔류의약품물질의 컬럼별 저감율은 SC1에서 75±4%, SC2에서 76±6%, SC3에서 72±10%, SC4에서 73±4%로 그 차이가 크게 나타나지 않았다. 본 연구의 결과 caffeine을 제외한 neutral한 성질의 잔류의약품물질의 경우 생물학적 분해기작에 영향이 적게 받는 반면 ionic한 성질의 잔류의약품물질은 생물학적 분해기작에 큰 영향을 받는 것으로 판단된다.

3.4 미생물 활성도 감소에 따른 질산화 영향

총 질소의 경우 유입수 평균 8.9±0.6 mg/L의 농도로 유입되어 SC1, SC2, SC3, SC4의 유출수에서 각각 7.5±0.4 mg/L, 7.6±0.4 mg/L, 7.4±0.7 mg/L, 7.2±0.4 mg/L의 농도를 보여 15~20%의 제거됨을 확인할 수 있었다. 암모니아성 질소(NH₄-N)의 경우 각각의 유출수에서 81~91%의 제거율을 보였고, 아질산성 질소(NO₂-N)의

pp. 1-9
pp. 11-21
pp. 23-31
pp. 33-38
pp. 39-46
pp. 47-55
pp. 57-63
pp. 65-75
pp. 77-88
pp. 89-96
pp. 97-106
pp. 107-122
pp. 123-131
pp. 133-138

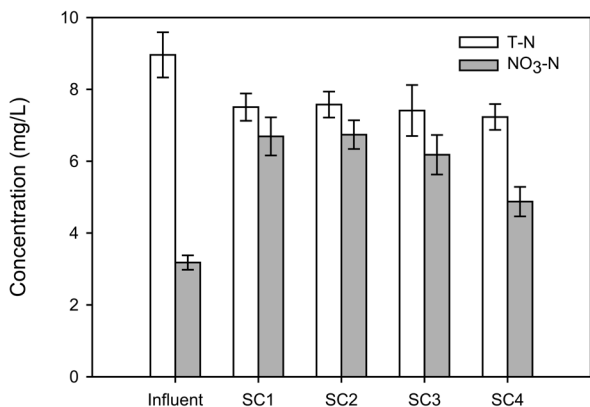


Fig. 8. Effects of AgNPs on the concentrations of TN and NO₃-N. (n=13)

경우 유입수에서 0.33 ± 0.07 mg/L, 각 유출수에서 0.03~0.14 mg/L가 검출되었다. 반면 유기질소의 경우 유입수에서 총 질소의 평균 23%를 차지하고 있으나 각각의 유출수에서 4%, 6%, 12%, 22%의 비율로 존재하여 은나노입자로 인한 컬럼 내의 유기질소의 생물 산화반응을 저감시키는 것으로 판단된다. 질산성 질소(NO₃-N)의 경우 유입수에서 3.2 ± 0.2 mg/L의 농도로 나타났고 각각의 유출수에서 6.7 ± 0.5 mg/L, 6.7 ± 0.4 mg/L, 6.2 ± 0.6 mg/L 그리고 4.8 ± 0.4 mg/L의 농도로 측정되었다. 특히 SC4의 경우 SC2와 SC3 에서 보다 질산성 질소로 질산화되는 양이 급격히 감소하였다. 이는 은나노입자가 안정화된 상태에서 자연유기물(NOM)과의 간섭효과가 발생한다는 기존의 연구내용(Kvitek et al., 2008; Smetana et al., 2008)을 토대로 은나노입자의 농도가 낮을 때에는 유기물과의 간섭으로 인하여 질산화 미생물에 영향이 적은 반면 농도가 증가할수록 질산화 미생물의 대사작용을 저해하는 것으로 판단된다. 이는 화학적 독성의 존재는 아질산염의 질산화 보다 암모니아의 질산화에 더 큰 간섭이 발생한다는 결과(Hu et al., 2002)와 넓은 표면적을 가진 은나노입자는 암모니아의 산화 효소가 있는 질산화 미생물의 세포막에 직접 작용한다는 결과(Choi and Hu., 2008)에 상응한 결과로 볼 수 있었다.

4. 결론

본 연구는 유입수 내 은나노입자 농도(SC1 : 0 mg/L, SC2 : 2.5 mg/L, SC3 : 5 mg/L, SC4 : 10 mg/L)에 따라 미생물의 활성도를 나타내는 ATP와 유세포분석기를

이용하여 미생물의 활성을 평가한 후 강변여과 컬럼에서 용존유기물, 잔류의약품질 그리고 질산화의 거동을 관찰하였다. 본 연구의 결과를 바탕으로 다음과 같이 정리하였다.

- 은나노입자 주입에 따른 유입원수의 물리·화학적 특성(유기물특성)의 변화는 미미하였다. 반면 은나노입자 농도가 증가함에 따라 ATP 농도가 급격하게 감소하였고, SC1에 비해 SC2, SC3, SC4에서 온전한 세포의 개체수가 감소하였다. 또한 은나노입자 농도가 증가함에 따라 온전한 세포 개체수 당 ATP (ATP/cell)가 감소하는 것으로 나타나 은나노입자가 유입수 내 미생물의 활성을 저하시키는 것으로 판단된다.
- DOC 제거율은 유입수 내 은나노입자 농도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였고, SUVA값의 증가폭이 감소하는 경향을 보여 지방족 유기물의 제거를 저하시키는 것으로 판단된다. 특히 은나노입자 농도가 증가함에 따라 상대적으로 biopolymers (단백질계열의 유기물)의 제거율 감소폭이 줄어드는 경향을 나타내었다. 또한 상대적으로 생분해도가 높은 표층부터 10 cm 지점에서 SC1의 DOC제거율은 29%인 반면, SC2, SC3, SC4의 DOC 제거율은 5~13%로 크게 감소하였다.
- 실험에 사용된 13종의 잔류의약품질은 은나노입자 농도에 영향을 받아 SC1에서 평균 78%의 저감율을 보인 반면 SC2, SC3, SC4에서는 저감율이 평균 60~73%로 감소하였다.
- 상대적으로 ionic한 성질의 잔류의약품질의 컬럼별 저감율은 SC1에서 평균 80%를 보였으나 SC2, SC3, SC4에서는 평균 55~64%로 감소하였다. 반면 neutral한 잔류의약품질의 컬럼별 제거율은 SC1에서 평균 75%이고 SC2, SC3, SC4에서는 평균 72~76%로 그 차이가 크지 않아, 상대적으로 은나노입자 농도에 따른 잔류의약품질의 저감율은 극성에 따라 영향을 받는 것으로 판단된다.
- 모래유기물은 물 추출법과 염기 추출법을 이용하여 추출실험을 진행하였고, 추출된 유기물의 90% 이상 펠빅산으로 존재하였다. 유기물 추출량은 3차 증류수 추출법에 비해 염기 추출법에서 더 많이 가능하였으나, 용매로 사용된 수산화나트륨은 모래가 가지고 있는 불용성인 유기물질 또한 용해시키므로 비교하고자 하는 대상에 따라 추출법



을 선택할 필요가 있다.

- 은나노입자 농도가 증가함에 따라 강변여과를 통하여 질산화되는 비율이 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 은나노입자가 중속영양미생물 뿐만 아니라 독립영양미생물 중 질산화 미생물의 대사 작용을 저해하는 것으로 판단된다.

사 사

이 논문은 2014년도 세종대학교 교내연구비 지원에 의해 연구되었습니다(20140071).

References

- National Institute of Environmental Research (2006) Development of analytical method and study of exposure of pharmaceuticals and personal care products in environment
- Son, H. J., Jeong C.W., Kang, L.S. (2004) The Relationship between Disinfection By-Product Formation and Characteristics of Natural Organic Matter in the Raw Water for Drinking Water, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 26(4), 457-466.
- Barker, D. J. and Stuckey, D. C. (1999) A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems, *Water Res.*, 33(14), 3063-3082.
- Berney, M., Vital, M., Hülshoff, I., Weilenmann, H. - U., Egli, T., Hammes, F. (2008) Rapid cultivation-independent assessment of microbial viability in drinking water, *Water Res.*, 42(14), 4010-4018.
- Borisover, M., Lordian, A., Levy, G. J. (2012) Water-extractable soil organic matter characterization by chromophoric indicators: Effects of soil type and irrigation water quality, *Geoderma*, 179-180, 28-37.
- Catalina, M. J. and Hoek, E. M. V. (2010) A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment, *Journal of Nanoparticle Res.*, 12, 1531-1551.
- Choi, O. and Hu, Z. (2008) Size dependent and reactive oxygen species related nanosilver toxicity to nitrifying bacteria, *Environ. Sci. Technol.*, 42(12), 4583-4588.
- Cunningham, V. L. (2004) Special characteristics of pharmaceuticals related to environmental fate," Springer, Berlin.
- Felming, H. - C. and Wingender, J. (2001) Relevance of microbial extracellular polymeric substances (EPSs)-Part I : structural and ecological aspects," *Eater Sci. Technol.*, 43(6), 1-8.
- Hammes, F., Berney, M., Wang, Y., Vital, M., Köster, O., Egli, T. (2008) Flow-cytometric total bacterial cell counts as a descriptive microbiological parameter for drinking water treatment processes, *Water res.*, 42(1-2), 269-277.
- Hammes, F., Goldschmidt, F., Vital, M., Wang, Y., Egli, T. (2010) Measurement and interpretation of microbial adenosine tri-phosphate (ATP) in aquatic environments, *Water Res.*, 44(13), 3915-3923.
- Hayes, M. H. B., Swift, R. S., Wardle, R. E., Brown, J. K. (1975) Humic materials from an organic soil: A comparison of extractants and of properties of extracts, *Geoderma*, 13(3), 231-245.
- Hayes, T. B., Hhoury, V., Narayan, A., Nazir, M., Park, A., Brown, T., Adame, L., Chan, E., Buchholz, D., Stueve, T., and Gallipeau, S. (2010) Atrazine induces complete feminization and chemical castration in male african clawed frogs (*Xenopus laevis*), *PNAS*, 107(10), 4612-4617.
- Heberer, T. and Adam, M. (2004) Transport and attenuation of pharmaceutical residues during artificial groundwater replenishment, *Environmental Chemistry*, 1, 22-25.
- Howard, P. H. (2000) Biodegradation, Handbook of property estimation methods for chemicals, Environmental health sciences CRC press LLC, Boca Raton.
- Huber, S. A., Balz, A., Abert, M., Pronk, W. (2011) Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography-organic carbon detection-organic nitrogen detection (LC-OCD-OND), *Water Res.*, 45(2), 879-885.
- Hu, Z., Chandran, K., Grasso, D., Smets, B. F. (2002) Effect of nickel and cadmium speciation on nitrification inhibition, *Environ. Sci. Technol.*, 36(14), 3074-3078.
- Hur, J. and Schlautman, M.A. (2003) Using selected operational descriptors to examine the heterogeneity within a bulk humic substance, *Environ. Sci. Technol.*, 37(5), 880-887.
- Kalbitz, K., Solinger, S., Park, J. H., Michalzik, B., Matzner, E. (2000) Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soil: a review, *Soil Science*, 165, 277-304.
- Kerr, K. M., Larson, R. J., McAvoy, D. C. (2000) Evaluation of an inactivation procedure for determining the sorption of organic compounds to activated sludge, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 47(3), 314-322.
- Kümmerer, K. (2009) The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use-present knowledge and future challenges, *Journal of Environ. Management*, 90(8), 2354-2366.

- Kvitek, L., Panáček, A., Soukupová, J., Kolář, M., Vecerová, R., Pucek, R., Holecová, M., Zboril, R. (2008) Effect of surfactants and polymers on stability and antibacterial activity of silver nanoparticles (NPs), *J. Phys. Chem. C.*, 112, 5825-5834.
- Lee, S., Ang, W. S., Elimelech, M. (2006) Fouling of reverse osmosis membranes by hydrophilic organic matter: implications for water reuse, *Desalination*, 187(1-3), 313-321.
- Limbach, L. K., Wick, P., Manser, P., Grass, R. N., Bruinink, A., Stark, W. J. (2007) Exposure of engineered nanoparticles to human lung epithelial cells: Influence of chemical composition and catalytic activity on oxidative stress, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 4158-4163.
- Maeng, S. K., Ameda, E., Sharma, S. K., Grützmacher, G., Amy, G. L. (2010) Organic micropollutant removal from wastewater effluent-impacted drinking water sources during bank filtration and artificial recharge, *Water Res.*, 44 (14), 4003-4014.
- Maeng, S. K., Sharma, S. K., Abel, C. D. T., Magic-Knezev, A., Amy, G. L. (2011a) Role of biodegradation in the removal of pharmaceutically active compounds with different bulk organic matter characteristics through managed aquifer recharge: Batch and column studies, *Water Res.*, 45 (16), 4722-4736.
- Maeng, S. K., Sharma, S. K., Abel, C. D. T., Magic-Knezev, A., Song, K. - G., Amy, G. L. (2012) Effects of effluent organic matter characteristics on the removal of bulk organic matter and selected pharmaceutically active compounds during managed aquifer recharge: Column study, *Journal of Contaminant Hydrology*, 140-141, 139-149.
- McGill, W. B., Cannon, K. R., Robertson, J. A., Cook, F. D. (1986) Dynamics of soil microbial biomass and water-soluble organic C in Breton L after 50 years of cropping to 2 rotations, *Canadian journal of soil Science*, 66, 1-19.
- Mobed, J. J., Hemmingsen, S. L., Autry, J. L., Mcgoen, L. B. (1996) Fluorescence characterization of HISS humic substances: Total luminescence spectra with absorbance correction, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 3061-3065.
- Morones, J. R., Elechiguerra, J. L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J. B., Ramirez, J. T., Yacaman, M. J. (2005) The bactericidal effect of silver nanoparticles, *Nanotechnology*, 16, 2346-2353.
- Oaks, L., Gilbert, M., Virani, M. Z., Watson, R. T., Meteter, C. U., Rideout, B.A., Shivaprasad, H. L., Ahmed, S., Chaudhry, M. J. I., Arshad, M., Mahmood, S., Ali, A., and Khan, A. A. (2004) Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan," *Nature*, 427, 630-633.
- Shoultz-Wilson, W. A., Reinsch, B. C., Tsyusko, O. V., Bertsch, P. M., Lowry, G. V., Unrine, J. M. (2011) Role of particle size and soil type in toxicity of silver nanoparticles to earthworms, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 75(2), 365-377.
- Smetana, A. B., Klabunde, K. J., Marchin, G. R., Sorensen, S. M. (2008) Biocidal activity of nanocrystalline silver powders and particles, *Langmuir*, 24(14), 7457-7464.
- Stampoulis, D., Sinha, S. K., White, J. C. (2009) Assay-dependent phytotoxicity of nanoparticles to plants," *Environ. Sci. Technol.*, 43(24), 9473-9479.
- Stevens-Garmon, J., Drewes, J. E., Khan, S. J., McDonald, J. A., Dickenson, E. R. V. (2011) Sorption of emerging trace organic compounds onto wastewater sludge solids, *Water Res.*, 45(11), 3417-3426.
- Sudhakaran, S., Maeng, S. K., Amy, G. L. (2013) Hybridization of natural systems with advanced treatment processes for organic micropollutant removals: New concepts in multi-barrier treatment, *Chemosphere*, 92, 731-737.
- Trevors, J. T. (1996) Sterilization and inhibition of microbial activity in soil, *Journal of Microbiological Methods*, 26, 53-59.
- Vital, M., Dignum, M., Magic-Knezev, A., Ross, P., Rietveld, L., Hammes, F. (2012) Flow cytometry and adenosine tri-phosphate analysis: Alternative possibilities to evaluate major bacteriological changes in drinking water treatment and distribution systems, *Water Res.*, 46(15), 4665-4676.
- Westerhoff, P. and Pinney, M. (2000) Dissolved organic carbon transformations during laboratory-scale groundwater recharge using lagoon-treated wastewater, *Waste Management*, 20, 75-83.
- Westerhoff, P., Chen, W., Leenheer, J. A., Booksh, K. (2003) Fluorescence excitation - Emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 5701-5710.
- You, S. - J., Thakali, S., Allen, H. E. (2006) Characteristics of soil organic matter (SOM) extracted using base with subsequent pH lowering and sequential pH extraction, *Environment International*, 32, 101-105.