

하수처리수를 이용한 대수층 함양관리 기술(Managed Aquifer Recharge)에서 유기물과 의약화합물 제거 Removal of Organic Matter and Pharmaceuticals in Wastewater Effluent through Managed Aquifer Recharge

임훈철 · 여인설 · 맹승규* · 최희철†
Huncheol Im · Inseol Yeo · Sung-Kyu Maeng* · Heechul Choi†

광주과학기술원 환경공학부 · *세종대학교 건설환경공학과
School of Environmental Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology
*School of Civil and Environmental Engineering, Sejong University

(Received February 12, 2015; Revised March 12, 2015; Accepted March 31, 2015)

Abstract : This study was conducted to evaluate the removal efficiencies of organic matter and pharmaceuticals and to identify the removal mechanism of pharmaceuticals using sand obtained from Hwangryong River in Jangsung. Batch and column studies were used to simulate managed aquifer recharge (MAR) systems. All experiments were performed using field effluent containing pharmaceuticals from Damyang Wastewater Treatment Plant as an influent. Based on the removal results of organic matter and pharmaceuticals from the batch and column experiments, soil organic matter (SOM) and microbial activity were found to effectively remove target contaminants. The removal of organic matter was found to increase under biotic conditions. Neutral and cation pharmaceuticals (iopromide, estrone, and trimethoprim) exhibited removal efficiencies higher than 70% from natural sand and baked sand media in batch and column studies. Carbamazepine persisted in the sand batch and column studies. Anion pharmaceuticals (ketoprofen, ibuprofen, and diclofenac) can be removed under conditions featuring high SOM and adenosine triphosphate (ATP) concentrations in the sand surface. Based on the experimental Batch and column results, biodegradation and sorption were found to be important mechanisms for the removal of pharmaceuticals within the simulated MAR systems.

Key Words : Managed Aquifer Recharge, Riverbank Filtration, Pharmaceuticals, Organic Matter, Batch Experiment, Column Experiment

요약 : 본 연구에서는 장성에 위치한 황룡강에서 채취한 모래를 이용하여 유기물질과 의약화합물 제거효율을 평가하고 의약화합물의 제거 메커니즘을 규명하고자 하였다. 회분식 실험 및 칼럼 실험으로 대수층 함양관리기술을 모사하였으며, 모든 실험은 담양 하수처리장의 의약화합물이 포함된 최종방류수를 원수로 하여 구동하였다. 회분식 실험 및 칼럼 실험을 통해 유기물질과 의약화합물은 토양 유기물질과 미생물 활성도에 영향을 받아 제거되는 것을 보였다. 유기물질 제거는 생물학적 조건에서 잘 되는 것으로 나타났다. 중성과 양이온 의약화합물(iopromide, estrone 및 trimethoprim)의 경우에는 일반 모래, 구운 모래를 사용한 회분식 실험 모두 70% 이상의 제거효율을 나타냈다. 반면, carbamazepine의 경우는 회분식과 칼럼 실험에서 제거가 잘 이루어지지 않았다. 음이온 의약화합물 (ketoprofen, ibuprofen 및 diclofenac)의 경우 모래 표면의 SOM과 미생물 활성도에 영향을 받아 제거가 되는 것을 보였다. 회분식과 칼럼 실험을 바탕으로 생물학적 영향과 수축이 대수층 함양관리 기술에서 의약화합물 제거에 주요한 메커니즘으로 나타났다.

주제어 : 대수층 함양관리 기술, 강변여과, 의약화합물, 유기물, 회분식 실험, 칼럼 실험

1. 서론

대수층 함양관리 기술(managed aquifer recharge, MAR)은 대수층에 물이 저장되고 이동하는 현상을 이용하여 수질을 개선하는 방법으로 대표적인 자연친화적인 기술로 알려져 있다. 이는 버려지는 다양한 수자원을 시간, 공간적으로 여유가 있는 지하공간에 저장해 두었다가 물부족 현상이 나타날 때 쓰는 방법으로 기후변화에도 대응이 가능한 수자원 확보 기술로 알려져 있다.¹⁾ 대수층 함양관리 기술은 강변여과(riverbank/bed filtration, RBF), 토양/대수층 처리기술(soil aquifer treatment, SAT), 인공함양 기술(artificial recharge, AR)

등이 포함되어 있으며, 이들 기술은 물리/화학적, 생물학적 방법을 통해 수중 오염물질을 효과적으로 제거한다.^{2,3)} 다양한 대수층 함양관리 기술 중 국내에서는 강변여과 공법이 낙동강 유역의 하천수를 이용하여 이뤄지고 있으며, 오염물의 흡착, 이동 및 대수층 내 지하수의 수리학적 특성에 관한 연구가 수행되었다.^{4,5)}

강변여과는 하천의 표류수가 강변의 하상으로 침투되어 물리적 또는 생물학적으로 오염물질이 여과 및 제거되는 기술이다. 투수계수가 낮고 하천의 하상계수가 큰 우리나라에서는 하천 가까이 설치된 수직정과 하상 밑에 설치된 수평집수관을 이용하여 하천수를 정화시킨다.⁵⁾ 상수원수의 대부분

† Corresponding author E-mail: hcchoi@gist.ac.kr Tel: 062-715-2441 Fax: 062-715-2434

을 하천수로부터 얻고, 질 좋은 상수를 얻기 위해 고도처리공정 및 간접취수법을 도입하고 있는 우리나라에서 간접취수법 중 하나인 강변여과 기술은 친자연형 수질정화기술로 각광 받고 있다.⁷⁾ 강변여과 기술은 DOC (dissolved organic carbon), 미립자, 병원균, 농약 등과 같은 수중 오염물질 등을 효과적으로 제거하는 것으로 알려져 있으며,⁸⁾ 최근 생활수준 향상과 건강에 대한 관심 증가로 인해 많이 사용되고 있는 의약화합물 및 인간과 동물에 존재하는 병원균 제거에 사용되는 항생제 물질 제거에도 효과가 있는 것으로 나타났다.⁹⁾

이에 본 연구에서는 대수층 함양관리 기술을 이용하여 DOC 및 최근 이슈가 되고 있는 의약화합물 제거효율을 알아보고 이들의 제거에 영향을 주는 수질인자의 영향을 조사하였다. 각 의약화합물의 생물학적 분해에 따른 제거특성을 알아보고자 일반 하상 모래 및 유기물이 제거된 모래를 이용하여 회분식 실험과 칼럼 실험 연구를 진행하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 회분식 실험

본 연구에서는 DOC, 수중 의약화합물 제거율을 알아보기 위해 회분식 실험을 실시하였다(Fig. 1). 영산강 지류인 황룡강에서 채취한 직경 0.8~1.25 mm 모래를 매질로 사용하였으며, 오염물질의 생물학적 제거 요인을 규명하기 위하여 muffle furnace로 550°C 온도로 24시간 동안 구워 유기물이 존재하지 않은 모래와 일반 모래를 사용하여 실험을 진행하였다. 다음 Table 1은 실험에 사용된 모래의 특성을 나타낸다. 원수는 전라남도 담양군에 위치한 하수처리장 최종 방류수를 사용하였으며, 수중에 존재하는 미생물의 영향을 없애기 위하여 모든 원수는 0.45 μm필터로 여과하였다. 회분식 실험은 25°C, 150 rpm으로 유지된 shaking incubator에서 50일간 진행하였다. 모든 실험은 암실 조건에서 진행하였으며, 실험 전후로 모래에 존재하는 유기물질(soil organic matter, SOM)과 미생물의 활성도(active microbial biomass)를 조사하였으며, 수중에 존재하는 DOC과 의약화합물의 농도도 함께 분석하였다.

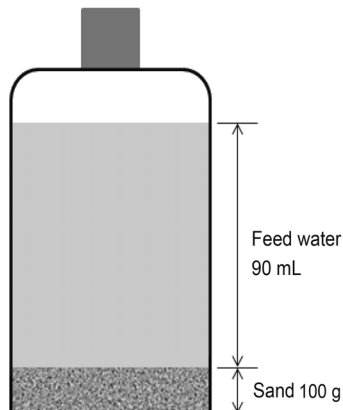


Fig. 1. Schematic diagram of batch experiment.

Table 1. Characteristics of the sand

	Sand	Baked sand
Source	Hwangryong River, Korea	
Media type	Grain size, 0.8-1.25 mm	
pH	7.93	7.58
Total organic content (%)	0.06	0

2.2. 칼럼 실험

칼럼 실험에 필요한 매질은 회분식 실험에 사용한 모래를 사용하였으며, 생물학적인 제거 효과를 알아보기 위하여 구운 모래를 비교군으로 사용하였다. 원수는 회분식 실험과 같이 담양군에 위치한 하수처리장 최종 방류수를 사용하였으며, 수중에 존재하는 미생물이 실험에 영향을 주지 않도록 실험 전 미리 0.45 μm필터로 여과하였다. 대수층 함양관리 기술을 모사하기 위하여 길이 300 mm, 내경 50 mm의 유리 칼럼을 제작하였으며 상향식 흐름으로 원수를 주입하였다. 실험에 관한 간략한 그림은 Fig. 2에 나타내었으며, 실험은 1년간 의약화합물이 빛에 의해 분해가 되지 않

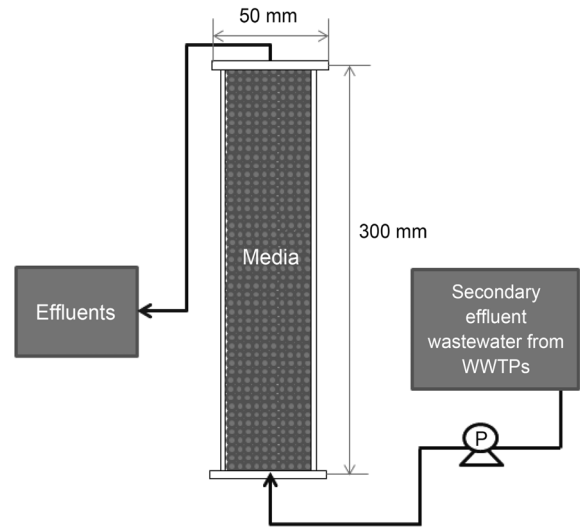


Fig. 2. Schematic diagram of column experiment.



도록 암실조건에서 진행하였다. 두 칼럼의 여과 속도는 우리나라 강변여과 여과수 흐름유속을 고려한 빠른 여과 속도를 적용해야 했으나 칼럼 안 물질 이동의 적당한 체류시간을 고려하여 0.64 m/day로 유지하였으며, 각 칼럼의 체류시간은 11시간, 온도는 16~18℃로 유지하였다. 실험 전 각 칼럼에 30일간 여과된 하수처리수를 주입하여 용존유기물의 제거율이 안정화된 조건에서 실험을 진행하였다. 실험 전후로 토양 유기물질(soil organic matter, SOM)과 미생물 활성도(active microbial biomass)를 조사하여 일반 모래와 구운 모래에서의 유기물질과 미생물 활성도 차이를 조사하였다.

2.3. 유기물 특성 분석

실험에 사용된 원수 및 처리수에 존재하는 유기물의 특성 분석을 위하여 DOC, UV₂₅₄, specific UV absorbance (SUVA)를 분석하였다. 모든 샘플은 초순수로 미리 세척한 0.45 μm 필터로 부유물질을 분리한 후에 측정하였다. DOC는 총유기물 측정장치(TOC-VCPH, Shimadzu, Kyoto, Japan)를 이용하여 측정하였으며, UV₂₅₄는 UV spectrophotometer (UV-1601, Shimadzu, Kyoto, Japan)를 이용하였다.

2.4. 토양 분석

실험 전, 후에 모래 내 존재하는 유기물 및 미생물 활성도를 분석하였다. 모래 내 존재하는 유기물은 고체 물질 분석이 가능한 총유기물 분석장치(SSM-5000A, Shimadzu, Kyoto, Japan)를 사용하였으며, 미생물 활성도는 ATP (adenosine triphosphate)를 이용하여 측정하였으며, Magic-Knezev¹⁰⁾의 실험 방법을 참고하여 수행하였다.

2.5. 의약화합물 분석

수중에 미량으로 존재하는 의약화합물을 측정하기 위해 전처리를 분석 전에 실시하였다. 전처리 방법은 solid phase extraction (SPE)을 사용하였으며 시료를 100배 농축하였다. 의약화합물이 포함된 시료를 농축하기 위해 hydrophilic lipophilic fiber 카트리지(30 mg packing, Oasis, Waters, Milford, MA, USA)를 사용하였으며, 전처리 후 의약화합물은 Waters 2996 PAD, 질량분석기(Waters (Micromass) Quattro micro API)와 X-Terra MS C₁₈ 칼럼(Waters, 50 × 2.1 mm I.D., 5 μm, 125 Å, end-capped C₁₈ hybrid particles)을 포함한 HPLC Waters 2695 Separations Module를 갖춘 LC-tandem MS (Alliance 2695, Waters, Milford, MA, USA)를 이용하여 분석하였다. 의약화합물은 수중에서 자주 검출되는 11가지를 선택하였으며, 분석을 위한 표준 용액(standard solution)을 준비하기 위해 11가지 의약화합물과 9가지의 대체 물질(surrogate standard)을 준비하였다. 의약화합물 중, iopromide는 United States Pharmacopeia에서 구매하였으며, acetaminophen, carbamazepine, estrone, atenolol, trimethoprim, clofibric acid, sulfamethoxazole, ketoprofen, ibuprofen, 및 diclofenac은 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. 9개의 대체 물질 중 dihydrocarbamazepine과 cloprop은 Sigma-Aldrich에서 구입하였으며, 나머지 iopromide-d₃, acetaminophen-d₄, estrone-d₄, atenolol-d₇, trimethoprim-d₉, sulfamethoxazole-d₄ 및 ibuprofen-d₃은 Toronto Research Chemicals에서 구입하여 사용하였다. 모든 의약화합물의 순도는 98% 이상이었으며, 의약화합물의 특성, 실험에서의 방법검출한계(MDL) 및 정량한계(LOQ)는 Table 2에 나타났다. 아울러, 분석방법은 Bui¹¹⁾와 Vanderford¹²⁾의 논문을 참고하여 같은 방법으로 분석하였다.

Table 2. Summary of all pharmaceuticals studied with their properties

Compound	Use	MW	pKa ^{a)}	log K _{ow} ^{b)}	log D ^{c)} (at pH 7)	MDL ^{d)} (ng/L)	LOQ ^{e)} (ng/L)	Charge (at pH 7)
Iopromide	X-ray contrast media	791.1	10.62	-2.05	-1.54	1.48	5.35	
Acetaminophen	Analgesic	151.2	9.38	0.46	0.91	0.82	2.97	Neutral
Carbamazepine	Anti-epileptic	236.3	13.94	2.45	2.77	0.80	2.88	
Estrone	Steroid	270.4	10.25	3.13	4.54	1.59	5.74	
Atenolol	Beta blockers	266.3	9.43	0.16	-2.14	0.64	2.30	Cationic
Trimethoprim	Antibiotic	290.3	7.04	0.91	0.69	1.06	3.83	
Clofibric acid	Lipid regulator	214.7	1.39	2.88	-1.08	0.87	3.16	
Sulfamethoxazole	Antibiotic	253.3	5.50	0.89	0.11	1.11	4.02	Anionic
Ketoprofen	Pain reliever	254.3	4.23	3.12	0.01	0.69	2.49	
Ibuprofen	Pain reliever	206.3	4.41	3.97	1.12	1.20	4.34	
Diclofenac	Arthritis	296.2	4.18	4.51	1.06	1.74	6.30	

^{a)} Values calculated with ACD/Labs pKa dB v. 12 program.

^{b)} pH-dependent octanol - water coefficient; values calculated with ACD/Labs LogD v. 12 program at zero ionic strength.

^{c)} ADME/Tox WEB software (<http://www.acdlabs.com>)

^{d,e)} Method detection limit (MDL) and limit of quantitation (LOQ) were determined using LC-MS/MS with 5 ng/L and 10 ng/L of unlabeled standard (T value: 2,764 for n-1=10).

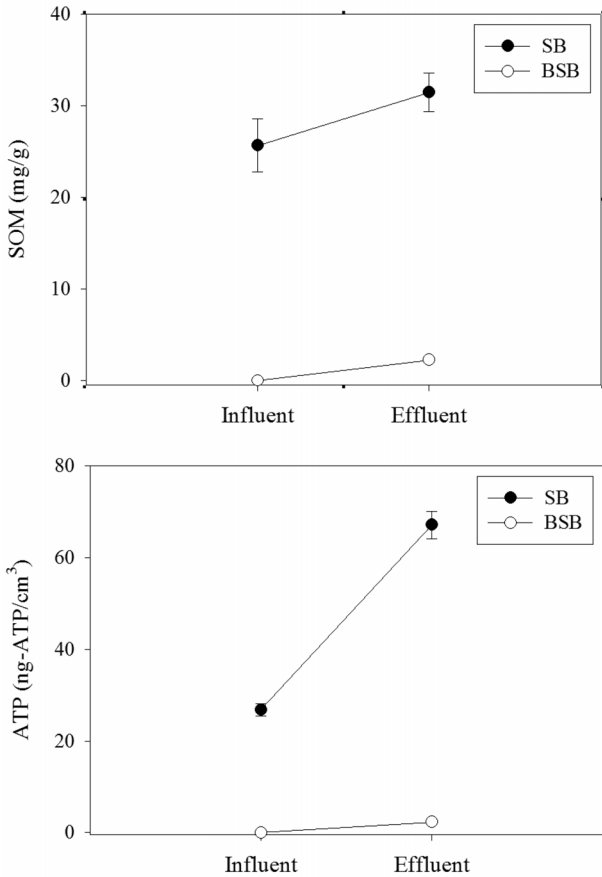


Fig. 3. Change in the SOM and ATP in the batch experiment.

3. 결과 및 고찰

3.1. 회분식 실험

3.1.1. 토양 분석

Fig. 3은 회분식 실험 전, 후의 모래 내 SOM과 ATP농도를 나타내는 그래프이다. 먼저 SOM을 살펴보면, 일반 토양 회분식 실험(SB)에서는 초기에는 25.68 $\mu\text{g/g}$ 에서 31.48 $\mu\text{g/g}$ 로 증가하였고, 유기물이 존재하지 않은 모래 회분식 실험(BSB)에서는 0 $\mu\text{g/g}$ 에서 2.26 $\mu\text{g/g}$ 로 모래 내 유기물이 SB에 비해 많이 존재하지 않음을 보였다. 미생물 활성도를 나타내는 ATP농도 역시 SB에서는 26.85 ng-ATP/cm^3 에서 67.12 ng-ATP/cm^3 로 미생물 활성도가 증가하였지만, BSB에서는 0 ng-ATP/cm^3 에서 2.27 ng-ATP/cm^3 로 미생물 활성도가 거의 없는 것을 확인하였다.

3.1.2. 유기화합물

회분식 실험을 통해 SB와 BSB에서의 DOC, UV₂₅₄, 및 SUVA의 변화를 알아보았다. Fig. 4~6은 50일 동안 진행된 회분식 실험에서의 각각의 DOC, UV₂₅₄, SUVA 변화를 나타낸다. 먼저 Fig. 4를 보면, 원수에서 DOC 농도는 3.04 mg/L, SB와 BSB에서 각각 2.08 mg/L, 2.06 mg/L로 나타났으며, 각각의 제거율은 SB에서 약 31.6%, BSB에서 32.2%로 비슷한 제거율을 보였다. DOC는 방류수의 특성 및 대

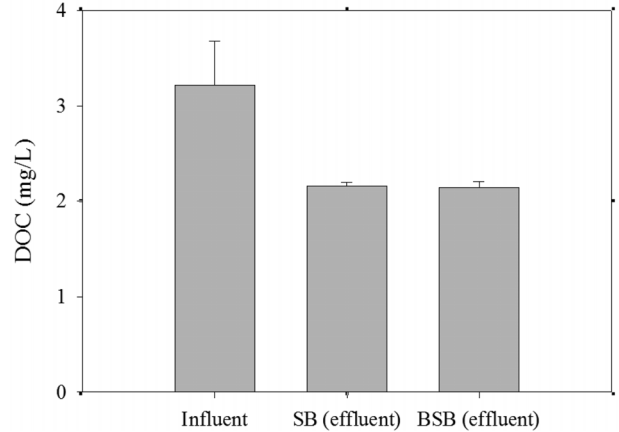


Fig. 4. DOC degradation in the batch experiment (n=3).

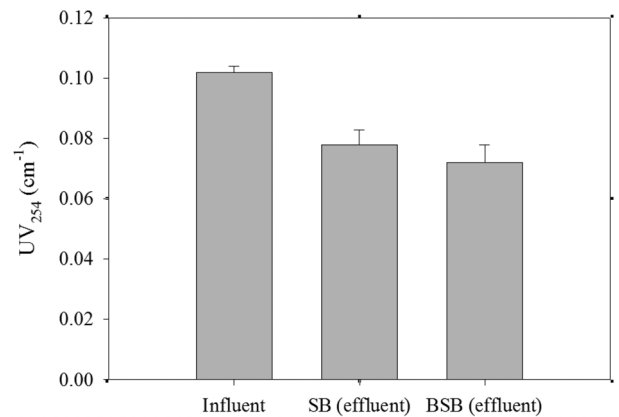


Fig. 5. Change in the UV₂₅₄ in the batch experiment (n=3).

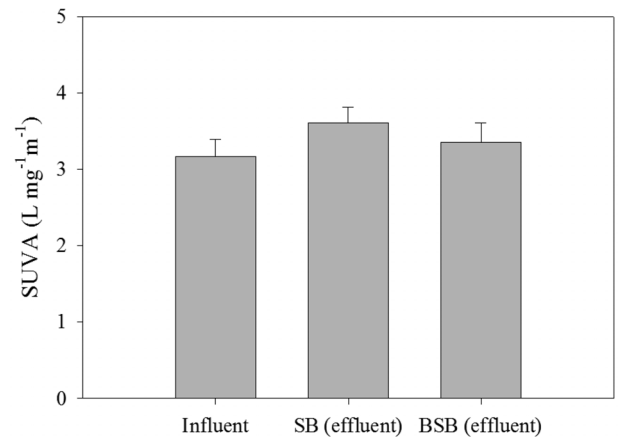


Fig. 6. Change in the SUVA in the batch experiment. (n=3)

수층 내 체류시간에 따라 영향을 받는 것으로 알려져 있는데,¹³⁾ 두 매질 모두 같은 원수와 체류시간이었으므로 제거율의 차이가 거의 없음을 확인하였다. Fig. 5는 실험 전후의 UV₂₅₄의 변화를 나타내는데, UV₂₅₄는 화합물의 방향성(aromaticity)을 나타내는 인자로 사용되며 일반적으로 소수성이고 생물학적 분해가 어려운 물질로 알려져 있다.¹⁴⁾ 회분식 실험에서 원수, SB, BSB에서 각각 0.102, 0.078, 0.072 cm^{-1} 을 보였으며 BSB에서 제거율이 높게 나타났는데, 이는

여기에 방향성 화합물 등이 흡착으로 인하여 SB에 비해 제거가 좀 더 된 것으로 보인다. UV₂₅₄ 값의 DOC 농도에 대한 비로 얻어진 SUVA 값의 변화는 Fig. 6에 나타내었다. 원수에서 3.36 L mg⁻¹ m⁻¹, SB와 BSB에서 각각 3.75 L mg⁻¹ m⁻¹, 3.50 L mg⁻¹ m⁻¹의 값을 보였으며, 이는 차 등¹³⁾ 결과와 비슷하게 생물학적 영향을 받는 SB에서 높은 SUVA 값을 나타냈다.

3.1.3. 의약화합물

하수처리장 최종방류수에서 총 11개의 의약화합물을 분석한 결과, clofbric acid는 검출되지 않았으며, 적게는 수 ng/L에서 많게는 수백 ng/L의 농도의 의약화합물이 검출되고 있음을 나타냈다. 의약화합물이 검출되는 하수처리장 최종방류수를 원수로 이용하여 50일의 HRT 기간 동안 회분식 실험을 진행한 결과는 Table 3에 정리하였으며, Fig. 6은 의약화합물의 제거율을 나타낸다. 먼저 중성, 양이온 의약화합물을 보면 이들 중, 낮은 K_{ow} (log K_{ow} < 2, Table 2)를 갖는 iopromide, acetaminophen, atenolol과 trimethoprim 모두 회분식 실험에서 제거가 되는 것을 보였다. 또한, hydrophobic-neutral을 보이는 estrone 역시 SB와 BSB에서 제거

가 되는 것으로 나타났다. 특히 이들 의약화합물 중 iopromide, trimethoprim 및 estrone은 SB와 BSB에서 모두 70%의 제거율을 보였다. 반면 carbamazepine은 회분식 실험에서 6%의 낮은 제거율을 보였다. Maeng¹⁵⁾에 따르면 carbamazepine이 토양 칼럼 실험에서 저항을 가지며, 폐수처리장에서도 생물학적 영향을 거의 받지 않고, 낮은 제거율을 보인다고 기술되었다. 반면, 음이온 의약화합물은 중성과 양이온 의약화합물에 비해 낮은 제거율을 보였다. 이는 미생물의 다양성(biodiversity of microorganisms), 생물 분해 가능한 탄소 제한 조건(biodegradable carbon-limiting conditions), 휴믹 물질과 의약화합물질 간의 경쟁 흡착¹⁶⁾ 또는 음이온 의약화합물과 음전하를 나타내는 토양 표면간의 정전기적 반발력으로 인하여 낮은 제거율을 가졌다. 그리하여, 중성과 양이온 의약화합물에서는 SB와 BSB가 비슷한 제거율을 보였지만, 음이온 의약화합물에서는 제거율이 차이를 보였다. 음이온 의약화합물인 sulfamethoxazole, ketoprofen, ibuprofen, 및 diclofenac 모두 SB에서 BSB보다 높은 제거율을 보였다. 이는 Fig. 3에서 보였던 SB내 존재하는 높은 유기물 및 미생물 활성도로 인하여 음이온 의약화합물과 토양 표면간의 정전기적 반발력 영향을 받는 BSB에 비해 SB에서 음이온 의약화합물이 높은 제거율을 보였다. 또한 소수성 상호작용(hydrophobic interaction)도 음이온 의약화합물의 제거에 영향을 주는 것으로 나타났는데, 음이온 의약화합물의 K_{ow} 값이 증가할수록 회분식 실험에서의 음이온 의약화합물의 제거율 증가함을 보였다. 또한, 제거율이 낮은 sulfamethoxazole의 경우, 이는 회분식 실험 조건이 호기성인데, 이 의약화합물은 호기성 조건보다는 무산소 조건에서 제거가 잘 되며, 이 의약화합물은 이동 시간(residence time) 및 이동 거리(travel distance)에 영향을 받는 것으로 조사되었는데, 이동 시간과 거리가 길수록 sulfamethoxazole의 제거율이 높은 것으로 나타났다.¹⁶⁻¹⁸⁾

Table 3. Summary of pharmaceuticals in batch experiment (n=3)

	Influent (ng/L)	SB	BSB
		Effluent (ng/L)	Effluent (ng/L)
Iopromide	81.83 (±12.72)	23.68 (±1.65)	56.30 (±17.22)
Acetaminophen	32.38 (±15.24)	14.16 (±5.78)	14.78 (±3.33)
Carbamazepine	408.76 (±21.82)	382.49 (±11.76)	395.57 (±17.77)
Estrone	6.96 (±1.25)	1.80 (±0.60)	2.02 (±0.08)
Atenolol	11.52 (±8.02)	6.86 (±5.16)	6.15 (±8.47)
Trimethoprim	21.68 (±1.46)	4.99 (±6.04)	4.01 (±2.70)
Clofbric acid	N.D.	N.D.	N.D.
Sulfamethoxazole	10.98 (±9.48)	9.76 (±1.69)	13.0 (±6.62)
Ketoprofen	73.30 (±28.03)	48.55 (±13.73)	62.45 (±15.04)
Ibuprofen	7.61 (±2.60)	4.67 (±3.11)	6.09 (±1.98)
Diclofenac ^{a)}	106.13 (±25.33)	34.14 (±14.29)	77.20 (±10.45)

N.D., not detected. The errors indicate the standard deviation calculated from triplicate samples.

^{a)} n=2

3.2. 칼럼 실험

3.2.1. 토양 분석

회분식 실험 조건은 용액상의 부피가 고체상의 부피에 비해 너무 높아서 고체상 빈 간극에만 물이 차있는 실제의 인공함양 및 강변여과 조건보다 오염제거율이 낮을 것으로

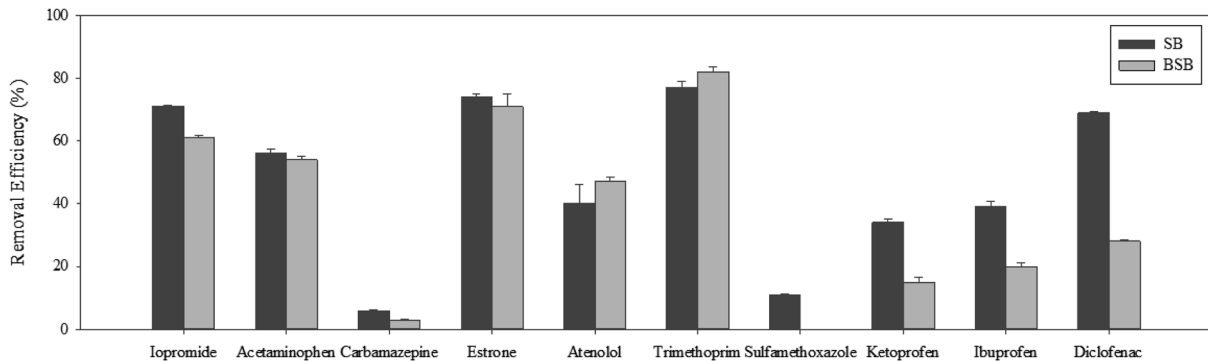


Fig. 7. Removal of pharmaceuticals in batch experiment (n=3).

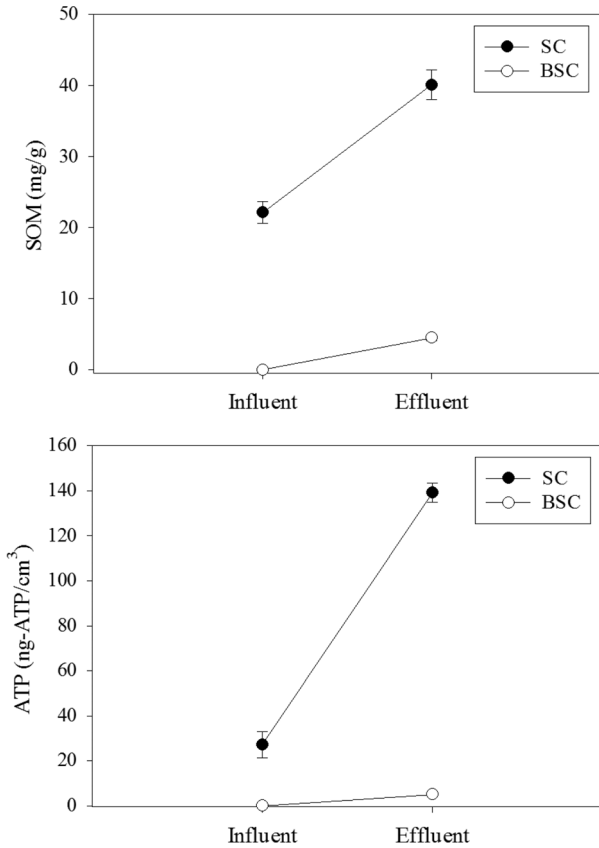


Fig. 8. Change in the SOM and ATP in the column experiment.

판단되어, 실제 강변여과 적용 시의 결과를 모사하기 위해 칼럼 실험을 실시하였다. Fig. 8은 칼럼 실험 전후의 토양 내 SOM과 ATP 농도를 나타낸다. SOM의 경우 실험 전에는 일반 모래 칼럼(SC)과 구운 모래 칼럼(BSC)에서 각각 22.15 $\mu\text{g/g}$ 과 0 $\mu\text{g/g}$ 이었으며, 1년 실험 후에는 각각 40.12 $\mu\text{g/g}$, 4.52 $\mu\text{g/g}$ 를 보였으며, 모래 내 유기물이 SC에서 많이 존재했으며, 회분식 실험 결과와 비슷하게 BSC에서는 많이 존재하지 않음을 보였다. 미생물 활성도를 나타내는 ATP 농도는 초기 SC에서 27.17 ng-ATP/cm^3 , BSC에서는 0 ng-ATP/cm^3 을 보였으며, 실험 후에는 각각 139.14 ng-ATP/cm^3 , 5.06 ng-ATP/cm^3 으로 SC에서 회분식 실험 결과보다 많은 증가를 보였다.

Table 4. Summaries of water characteristics of influent and effluent in column experiment (n=3)

	Influent	SC (effluent)	BSC (effluent)
pH	7.05 (± 0.1)	7.64 (± 0.1)	7.52 (± 0.1)
DOC (mgC/L)	2.93 (± 1.53)	1.54 (± 0.54)	2.27 (± 0.62)
UV ₂₅₄ (cm^{-1})	0.118 (± 0.009)	0.081 (± 0.001)	0.092 (± 0.005)
SUVA ($\text{L mg}^{-1} \text{m}^{-1}$)	4.03 (± 0.47)	5.26 (± 0.58)	4.05 (± 0.63)

* The errors indicate the standard deviation calculated from triplicate samples.

3.2.2. 유기화합물

칼럼 반응기 장기운전 실험을 통해, SC과 BSC에서의 DOC, UV₂₅₄, SUVA, 및 FEEM 변화를 알아보았다. Table 4는 칼럼 실험에서의 DOC, UV₂₅₄, 및 SUVA의 실험 전후 변화를 나타낸다. 1년 동안의 DOC 제거를 보면, 원수가 2.93 mg/L에서 SC를 통과 하면서 1.54 mg/L, BSC를 통과하면서 2.27 mg/L를 보였으며, 각 제거율은 47%, 23%였다. DOC는 회분식 실험에서 언급했던 미생물의 성장, 방류수의 특성, 및 토양 내 체류시간에 따라 영향을 받는 것으로 알려져 있으며,¹³⁾ 이로 인하여 각 칼럼에서의 제거율이 차이를 보였으며, 비슷한 제거율을 보였던 SB와 BSB 회분식 실험과 다른 결과를 나타냈다. 화합물의 방향성(aromaticity)을 나타내는 UV₂₅₄의 결과를 보면, 시간이 지남에 따라 제거가 되지만 모래의 종류에 따라 다른 것을 알 수 있다. 일반 모래를 쓴 SC에서 높은 UV₂₅₄ 제거율을 보였으며, 구운 모래가 매질인 BSC에서는 상대적으로 낮은 제거율을 보였다. 이 결과 역시 회분식 실험과 다른 결과를 나타내는데, 이는 미생물의 성장 및 모래의 특성이 UV₂₅₄ 제거율을 결정하는 인자가 되어 UV₂₅₄ 제거율에 영향을 준 것으로 보여진다. UV₂₅₄ 값의 DOC 농도에 대한 비로 얻어지는 SUVA 값을 보면, SC에서 높음을 보였다. 이는 각 칼럼에서 원수에 포함되어 있는 방향성 화합물의 분해특성의 차이와 DOC의 분해에 따라 영향을 받는 것으로 보인다.¹³⁾ 이에 따라 생물학적 영향을 받는 SC에서 높은 SUVA 값을 갖는 것으로 판단된다.

Fig. 9는 FEEM의 결과이며, FEEM을 분석하여 칼럼 실험 전후 수중에 존재하는 유기물 변화와 제거를 파악하였다. 원수 특성을 나타내는 Fig. 9(a)를 보면 Feed I과 Feed II에서 높은 피크를 보인다. Feed I은 휴믹성 물질을 대

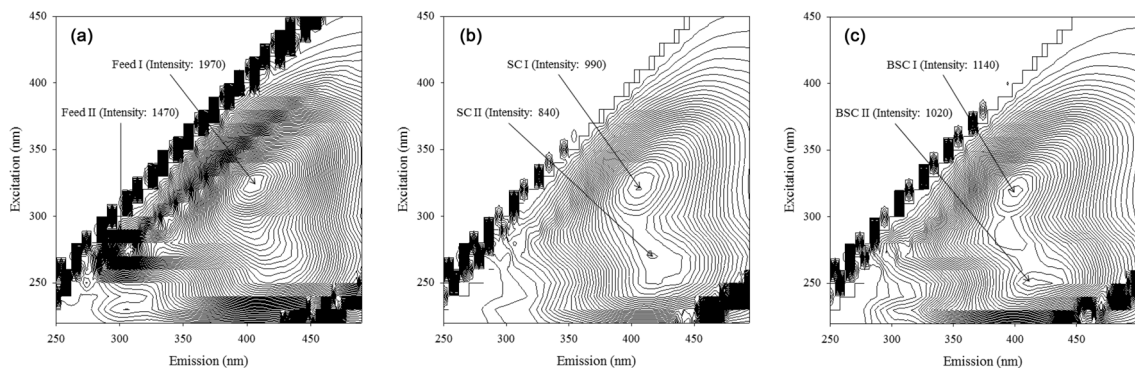


Fig. 9. Fluorescence plots of the feed and treated wastewater in the column experiments (a) feed, (b) SC, (c) BSC.

하는 부분이며, Feed II는 protein을 나타내는 지역으로 생물학적으로 분해가 쉬운 유기물이 보여진다.¹⁹⁾ 두 칼럼 모두 시간이 지남에 따라 피크가 감소함을 보였으며, SC에서 전체적으로 많은 감소가 이루어진 것으로 보였다. 실험 후의 SC와 BSC를 보면, 흡착이 DOC 제거에 주 메커니즘을 가지는 BSC에서도 BDOC (biodegradable dissolved organic carbon)가 제거가 되지만, 미생물 활성도가 높고 토양 내 유기물 함량이 높은 SC에서 좀 더 제거가 잘 되는 것으로 판단된다. 또한, Fig. 9(b)와 (c)를 보면 실험 후에 SC II와 BSC II와 같은 휴민성 계열을 보이는 새로운 피크가 나타났다. 이 부분에서도 SC에서 낮은 피크를 보였다.

3.2.3. 의약화합물

Table 5는 칼럼 실험 전후의 의약화합물의 농도를 나타내며, Fig. 10은 1년 동안의 칼럼 실험에서 의약화합물 제거율을 보여준다. 원수인 하수처리장 최종 방류수에서는 수계에서 자주 검출되는 clofibric acid는 검출되지 않았으며, 나머지 10종의 의약화합물은 최대 수백 ng/L, 최소 ng/L 농도의 의약화합물이 검출되었다. 의약화합물 중 중성, 양이온 의약화합물의 제거효과를 보면 iopromide, acetaminophen, atenolol과 trimethoprim처럼 낮은 K_{ow} ($\log K_{ow} < 2$, Table 2)

Table 5. Summary of pharmaceuticals in column experiment (n=5)

	Influent (ng/L)	SC	BSC
		Effluent (ng/L)	Effluent (ng/L)
Iopromide	84.66 (±13.62)	13.03 (±5.36)	14.14 (±7.40)
Acetaminophen	45.58 (±8.39)	24.41 (±4.12)	26.07 (±8.66)
Carbamazepine	349.06 (±5.37)	348.59 (±2.11)	349.16 (±1.58)
Estrone	4.30 (±2.22)	0.73 (±0.18)	0.59 (±0.73)
Atenolol	12.31 (±5.87)	5.17 (±0.75)	5.94 (±4.48)
Trimethoprim ^{a)}	31.38 (±15.80)	7.41 (±4.19)	5.97 (±2.30)
Clofibric acid	N.D.	N.D.	N.D.
Sulfamethoxazole	20.25 (±9.49)	12.68 (±3.16)	19.07 (±2.79)
Ketoprofen	93.30 (±19.68)	7.25 (±2.17) ^a	68.11 (±25.41)
Ibuprofen	27.53 (±15.23)	12.79 (±8.16)	21.82 (±6.89)
Diclofenac	164.25 (±24.37)	44.65 (±13.74)	138.76 (±26.80)

N.D., not detected. The errors indicate the standard deviation calculated from quintuple samples.

^{a)} n=3

를 갖는 의약화합물은 칼럼실험에서도 제거가 잘 되는 것으로 나타났다. 각 칼럼에서의 제거율은 iopromide - SC (85%), BSC (83%); acetaminophen - SC (47%), BSC (43%); atenolol - SC (58%), BSC (52%); trimethoprim - SC (72%), BSC (79%)이다. Iopromide와 trimethoprim은 각 칼럼에서 70% 이상의 높은 제거율을 보였다. Hydrophobic-neutral 의약화합물인 estrone 역시 각 칼럼에서 80% 이상의 높은 제거율을 보이는 것으로 나타났다. 하지만, 또 다른 hydrophobic-neutral 물질인 carbamazepine의 경우 두 칼럼에서 모두 거의 제거가 되지 않았는데, 이는 해당 의약화합물의 경우 토양으로 잘 흡착되지 않을 뿐만 아니라 토양과 수중에 존재하는 미생물에 의해서도 10% 미만으로 잘 제거가 되지 않는다는 Maeng¹⁵⁾와 Stamatelatos²⁰⁾의 결과와 부합하였다. 의약화합물 제거는 전체적으로 대수층 함양기술을 적용한 회분식 실험 결과와 비슷한 제거 효과를 보이는 것으로 나타났다. SC와 BSC에서 중성과 양이온 의약화합물 제거율은 비슷하였다. 반면, 음이온 의약화합물인 sulfamethoxazole, ketoprofen, ibuprofen, 및 diclofenac에서는 회분식 실험과는 비슷한 제거율을 보였으나, 전체적으로 SC 내에서의 의약화합물 제거율이 회분식 실험에 비해 증가함을 보였다. SC에서의 음이온 의약화합물 제거율은 sulfamethoxazole (38%), ketoprofen (94%), ibuprofen (54%), 및 diclofenac (73%)으로 나타났으며, 이들은 Fig. 8에서 나타났던, SC 내 존재하는 유기물 함량과 미생물 활성도에 영향을 받아 제거가 증가한 것으로 판단된다. 의약화합물 제거율이 회분식 실험과 비교 시 증가한 것으로 나타났는데, 이는 회분식 실험과 다르게 칼럼 실험 조건이 고체상 입자의 빈간극에만 물이 차 있어서 오염물질 제거율이 증가하고, 미생물의 활동성도 증가하여 ketoprofen 등의 의약화합물 또한 제거율이 증가된 것으로 판단된다. 반면, BSC에서는 회분식 실험에 비해 비슷하거나 조금 낮은 제거율을 보였는데, 이는 음이온 의약화합물과 모래 표면간의 정전기적 반발력에 영향을 받아 제거율이 낮은 것으로 판단된다.

4. 결론

수리학적 체류시간 50일 동안 대수층 함양관리 기술을 모사한 회분식 실험 및 지난 2013년 5월부터 2014년 4월까지

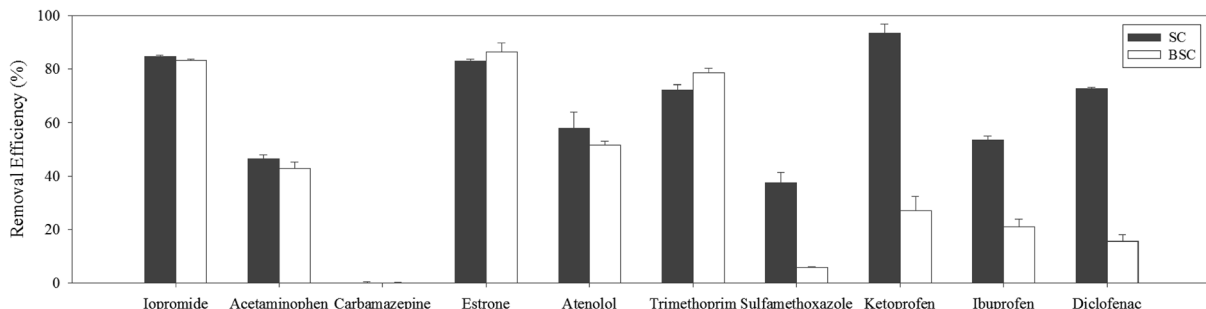


Fig. 10. Removal of pharmaceuticals in column experiment (n=5).

1년 동안 실시한 칼럼 실험을 통하여 하수처리장 최종방류수에 존재하는 유기물질과 의약화합물 제거에 관하여 알아 보았다. 이해 대해 다음과 같은 결론을 도출하였다

회분식과 칼럼 실험 전후로 측정된 모래 내 유기물질 농도와 미생물 활성도를 보면, 유기물과 미생물을 제거하지 않은 일반모래를 사용한 실험에서 유기물 함량과 미생물 활성도가 높았다.

유기물(DOC)의 경우, 두 회분식 실험 모두 제거율은 비슷 하였으나, SUVA 값은 생물학적 영향을 받는 SB에서 높게 나타났다. 칼럼 실험에서는 회분식 실험에 비해 일반 모래를 사용한 칼럼에서 높은 제거율을 나타냈으며(47%), 구운 모래를 사용한 칼럼에서는 23%의 제거율을 보였다. SUVA 값의 경우 생물학적 영향을 받는 일반 모래를 사용한 칼럼에서 높게 나타났다.

의약화합물의 경우 하수처리장 최종방류수에서 수 ng/L에서 수백 ng/L로 검출되었으며, clofibric acid의 경우는 검출되지 않았다. 중성, 양이온 의약화합물의 경우 회분식 및 칼럼 실험에서 iopromide, trimethoprim, 및 estrone은 70~80% 이상의 높은 제거율을 보였으며, 토양에서 잘 제거가 되지 않은 carbamazepine을 제외한 대부분의 의약화합물이 제거가 되는 것으로 나타났다.

음이온 의약화합물의 경우(sulfamethoxazole, ketoprofen, ibuprofen 및 diclofenac)는 모래 내 유기물질과 미생물 활성도에 영향을 받는 것으로 나타났다. 그리하여 일반모래를 매질로 사용한 실험에서 구운 모래를 매질로 한 실험에 비해 제거가 잘 되는 것으로 나타났다.

결론적으로, 수중의 유기물질 및 의약화합물이 대수층 함양관리 기술에 의해 제거가 잘 되는 것으로 나타났으며, 토양 내 생물학적 제거 및 수축이 오염물질 제거에 많은 영향을 주는 것으로 보여진다.

Acknowledgement

이 논문은 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단 중견연구지원사업, 사회문제해결형기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2012R1A2A2A03046711, NRF-2014M3C8A4030498). 또한 광주과학기술원의 지원을 받아 수행된 연구임.

KSEE

References

- Kim, Y. C. and Kim, Y. J., "A review on the state of the art in the management of aquifer recharge," *J. Geol. Soc. Korea*, **46**(5), 521~533(2010).
- Maeng, S. K., Sharma, S. K., Abel, C. D. T., Magic-Knezev, A., Song, K.-G. and Amy, G. L., "Effects of effluent organic matter characteristics on the removal of bulk organic matter and selected pharmaceutically active compounds during managed aquifer recharge: Column study," *J. Contam. Hydro.*, **140-141**, 139~149(2012).
- Ray, C., Grischek, T., Schubert, J., Wang, J. Z. and Speth, T. F., "A perspective of Riverbank filtration," *J. American Water Works Assoc.*, **94**, 149~160(2002).
- Kim, S. H., Park, Y. K. and Lee, C. H., "A Case Study on Optimum Design of Bank Filtration and Its Impacts on / of Environment at Iryong," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **21**(11), 2027~2039(1999).
- Choi, H. C., Kim, K. S. and Choi, J. S., Chung, K. J., Park, K. H., "Sorption and Transport of Contaminants in Dune Infiltration" *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **19**(10), 1307~1318 (1997).
- Kim, H. S. and Jeong, J. H., "Numerical Analysis of Horizontal Collector Well in Riverbank Filtration," *J. Soil Groundw. Environ.*, **19**(6), 1~10(2009).
- Kim, S. H., "Comparison of Riverbank and Riverbed Filtrations in Korea," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **29**(10), 1154~1162(2007).
- Li, D., Alidina, M., Ouf, M., Sharp, J. O., Saikaly, P. and Drewes, J. E., "Microbial community evolution during simulated managed aquifer recharge in response to different biodegradable dissolved organic carbon (BDOC) concentrations," *Water Res.*, **47**(7), 2421~2430(2013).
- Hoppe-Jones, C., Oldham, G. and Drewes, J. E., "Attenuation of total organic carbon and unregulated trace organic chemicals in U.S. riverbank filtration systems," *Water Res.*, **44**, 4643~4659(2010).
- Magic-Knezev, A. and Van der Kooij, D., "Optimisation and significance of ATP analysis for measuring active biomass in granular activated carbon filters used in water treatment," *Water Res.*, **38**(18), 3971~3979(2004).
- Bui, T. X. and Choi, H., "Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15," *J. Hazard. Mater.*, **168**(2-3), 602~608(2009).
- Vanderford, B. J., and Snyder, S. A., "Analysis of pharmaceuticals in water by isotope dilution liquid chromatography/tandem mass spectrometry," *Environ. Sci. Technol.*, **40**(23), 7312~7320(2006).
- Cha, W. S., Kim, J. W. and Choi, H. C., "Characterization of Biodegradable Dissolved Organic Carbon (BDOC) Contained in Wastewater Effluents," **25**(2), 253~257(2003).
- Drewes, J. E. and Fox, P., "Behavior and characterization of residual organic compounds in wastewater used for indirect potable reuse," *Water Sci. Technol.*, **40**(4-5), 391~398(1999).
- Maeng, S. K., Sharma, S. K., Lekkerkerker-Teunissen, K. and Amy, G. L., "Occurrence and fate of bulk organic matter and pharmaceutically active compounds in managed aquifer recharge: A review," *Water Res.*, **45**(10), 3015~3033(2011a).
- Maeng, S. K., Sharma, S. K., Abel, C. D. T., Magic-Knezev, A. and Amy, G. L., "Role of biodegradation in the removal of pharmaceutically active compounds with different bulk organic matter characteristics through managed aquifer re-

- charge: Batch and column studies,” *Water Res.*, **45**(16), 4722~4736(2011b).
17. Grünheid, S., Amy, G. and Jekel, M., “Removal of bulk dissolved organic carbon (DOC) and trace organic compounds by bank filtration and artificial recharge,” *Water Res.*, **39**(14), 3219~3228(2005).
18. Teerlink, J., Martínez-Hernández, V., Higgins, C. P. and Drewes, J. E., “Removal of trace organic chemicals in onsite wastewater soil treatment units: A laboratory experiment,” *Water Res.*, **46**(16), 5174~5184(2012).
19. Hudson, N., Baker, A., Ward, D., Reynolds, D. M., Brunsdon, C., Carliell-Marquet, C. and Browning, S., “Can fluorescence spectrometry be used as a surrogate for the Biochemical Oxygen Demand (BOD) test in water quality assessment? An example from South West England.” *Sci. Total Environ.*, **391**(1), 149~158(2008).
20. Stamatelatou, K., Frouda, C., Fountoulakis, M. S., Drillia, P., Kornaros, M. and Lyberatos, G., “Pharmaceuticals and health care products in wastewater effluents: the example of carbamazepine,” *Water Sci. Technol.*, **3**(4), 131~137(2003).