

## 부산 하수처리장에서 공정별 용존 희토류 원소의 농도 및 인위적 기원 가돌리늄의 배출량 평가

임이진<sup>1,2</sup> · 류종식<sup>1,3</sup> · 이준엽<sup>1,4</sup> · 이준호<sup>5</sup> · 조형미<sup>6</sup> · 김태진<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>부경대학교 지구환경시스템과학부, 48513, 부산광역시 남구 용소로 45

<sup>2</sup>부경대학교 해양학과, 48513, 부산광역시 남구 용소로 45

<sup>3</sup>부경대학교 지구환경과학과, 48513, 부산광역시 남구 용소로 45

<sup>4</sup>부경대학교 환경공학과, 48513, 부산광역시 남구 용소로 45

<sup>5</sup>부경대학교 실습선 나라호, 48513, 부산광역시 남구 용소로 45

<sup>6</sup>인하대학교 해양학과, 22212, 인천광역시 미추홀구 인하로 100

## Assessments of Dissolved Rare Earth Elements and Anthropogenic Gadolinium Concentrations in Different Processes of Wastewater Treatment Plant in Busan, Korea

Ijin Lim<sup>1,2</sup>, Jong-Sik Ryu<sup>1,3</sup>, Joonyeob Lee<sup>1,4</sup>, Jun-Ho Lee<sup>5</sup>,  
Hyung-Mi Cho<sup>6</sup>, and Taejin Kim<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>Division of Earth Environmental System Science, Pukyong National University, Busan 48513,  
Republic of Korea

<sup>2</sup>Department of Oceanography, Pukyong National University, Busan 48513, Republic of Korea

<sup>3</sup>Department of Earth and Environmental Sciences, Pukyong National University, Busan 48513,  
Republic of Korea

<sup>4</sup>Department of Earth and Environmental Sciences, Pukyong National University, Busan 48513,  
Republic of Korea

<sup>5</sup>Department of Environmental Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Republic of Korea

<sup>6</sup>Training Ship NARA, Pukyong National University, Busan 48513, Republic of Korea

<sup>6</sup>Department of Ocean Sciences, Inha University, Incheon, 22212, Republic of Korea

**Abstract:** Gadolinium, commonly used as a contrast agent for magnetic resonance imaging (MRI), is discharged into aquatic environments without removal after treatment in wastewater treatment plants (WWTPs) because of its high stability. In this study, we collected water samples from Suyeong WWTP, Busan, to investigate the dissolved rare earth element (REE) removal capacity of each wastewater treatment process and to evaluate the discharge of anthropogenic Gd ( $Gd_{anth}$ ) from effluents. As wastewater passed through each stage of treatment, the concentrations of light REEs (La-Eu) decreased, whereas those of heavy REEs (Tb-Lu) were relatively consistent. Negative Sm anomalies ( $<1$ ) were observed in several samples, indicating that Sm can be removed by adsorption onto particles or phosphate during the biological removal process. Positive Gd anomalies ( $149 \pm 50$ ,  $n=9$ ) were observed in all samples. The ratios of  $Gd_{anth}$  concentrations to measured Gd concentrations in all wastewater treatment processes were higher than 97%. This indicates that  $Gd_{anth}$  was

\*Corresponding author: tkim@pknu.ac.kr

Tel: +82-51-629-6578, Fax: +82-51-629-6568

discharged to the Suyeong River without removal during the wastewater treatment process. Considering the daily treatment capacity in each process, the total flux of  $Gd_{anth}$  was estimated to be 259 mmol/day. Our results suggest that mid- and/or long-term monitoring of Gd is needed because  $Gd_{anth}$  is continuously discharged into Suyeong Bay through WWTPs.

Keywords: Rare earth elements, Gadolinium, wastewater treatment plant, Busan

**요약:** 자기공명영상(MRI) 장비의 조영제로 흔히 사용되는 가돌리늄(Gd)은 매우 안정된 상태로 하수처리과정에서 거의 제거되지 않고 수환경으로 유입된다고 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 세 가지의 공법으로 하수처리를 하는 부산 수영 하수처리장에서 채취한 하수 시료의 공정별 용존 희토류 원소의 제거율 및 수환경으로 배출되는 인위적 기원 Gd ( $Gd_{anth}$ )의 배출량을 평가하고자 하였다. 용존 희토류 원소는 공정별 처리 단계에 따라 무거운 희토류 원소(Tb-Lu)에 비해 가벼운 희토류 원소(La-Eu)에서 농도가 감소하는 경향을 보였다. 또한 일부 시료에서 나타난 음의(negative) Sm anomaly (<1)는 생물학적 제거 과정에서 Sm이 입자나 인산염과 흡착되어 함께 제거되었을 가능성을 시사한다. 모든 시료에서 양의(positive) Gd anomaly ( $149 \pm 50$ ,  $n=9$ )를 보였으며, 공정별로 측정된 Gd의 총 농도 중  $Gd_{anth}$ 은 약 97% 이상을 차지하는 것으로 나타났다. 이는 하수처리과정에서  $Gd_{anth}$ 이 거의 제거되지 않고 수영강 하류로 배출된다는 것을 의미한다. 일별 처리용량을 고려하여 각 공정에서 배출되는  $Gd_{anth}$ 의 배출량은 259 mmol/day로 추정할 수 있다. 본 연구의 결과는 하수처리장을 통해 수영만 연안으로  $Gd_{anth}$ 이 지속적으로 배출될 것으로 예상되며, 향후 Gd의 중장기적인 관측이 필요함을 시사한다.

주요어: 희토류 원소, 가돌리늄, 하수처리장, 부산

## 서 론

희토류 원소(Rare earth element, REE)는 원자번호 57번부터 71번까지 15개의 란탄족 원소(La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)로 구성된다. 또한 희토류 원소 중 Ce(4+)과 Eu(2+)을 제외한 나머지 원소들은 +3가의 안정된 산화 상태로 존재하며, 지구환경에서 유사한 지화학적 특성을 가지고 있다(Nozaki, 2001). 희토류 원소는 그들의 독특한 화학적, 광학적, 전기적 특성 등으로 인해 전 세계적으로 첨단 산업 분야에서 수요가 급증하고 있으며(Pereao et al., 2018), 특히 영구자석, 배터리, 자동차 촉매제 등에서 주요 필수 자원으로 이용되고 있다(Chakhmouradian and Wall, 2012; Massari and Ruberti, 2013; Migaszewski and Gąsuzka, 2015). 이러한 사용량 증가로 인해 수질 오염과 같은 주변 환경으로의 인위적인 영향이 커지면서 희토류 원소가 새로운 오염 물질로 여겨지고 있다(Pereao et al., 2018).

희토류 원소 중 하나인 가돌리늄(gadolinium; Gd, 원자번호 64)은 자석, 형광체 등에 사용되고 있으며, 특히 자기공명영상(Magnetic Resonance Imaging, MRI) 장비를 이용한 진단검사에서 피검자에게 주입하는 조영제로서 활발히 사용되는 것으로 알려져 있다(Bau and Dulski, 1996; Kümmerer and Helmers, 2000). Gd의 자유 이온 상태인  $Gd^{3+}$ 의 경우 독

성을 가지기 때문에 Gadolinium-diethylenetriamine pentaacetic acid (Gd-DTPA)와 같은 착화합물 형태로 사용되는데, 매우 안정된 성질로 인하여 다른 대사작용 없이 체내에서 배출되며, 하수처리과정에서도 거의 제거되지 않고 수환경으로 유입되는 것으로 알려져 있다(Möller et al., 2002; Kulaksiz and Bau, 2007). 이렇게 자연배경농도보다 매우 높은 농도의 Gd는 독일 하수처리장의 유입수, 유출수 및 대도시 주변 강에서 처음으로 보고되었으며(Bau and Dulski, 1996), 이후 여러 주요 하천 및 하구역 연안 환경에서 높은 Gd 농도가 보고되었다(Nozaki et al., 2000; Bau et al., 2006; Kulaksiz and Bau, 2007; Lawrence, 2010; Hatje et al., 2016; Song et al., 2017; Kim et al., 2020a; Kim et al., 2020b). 또한 약 20년(1993-2013) 동안 샌프란시스코만에서 Gd 농도 변화를 조사한 연구에서는 MRI 검사의 조영제로 Gd 사용이 급격히 증가함에 따라 인위적 Gd (Anthropogenic Gd;  $Gd_{anth}$ )의 농도 또한 증가하는 것으로 나타났으며, 이러한 결과를 통해  $Gd_{anth}$ 이 향후 새로운 오염물질이 될 가능성을 제시하였다(Hatje et al., 2016).

하지만, 하수처리장에서 희토류 원소의 제거율 및  $Gd_{anth}$ 에 대한 연구는 상대적으로 보고된 바가 적다. 우리나라의 경우 한강 유역에 존재하는 하수처리장에서의 연구가 유일하며(Song et al., 2017), 아직까지도 우리나라에서 인구가 두번째로 많은 부산에서 하수처

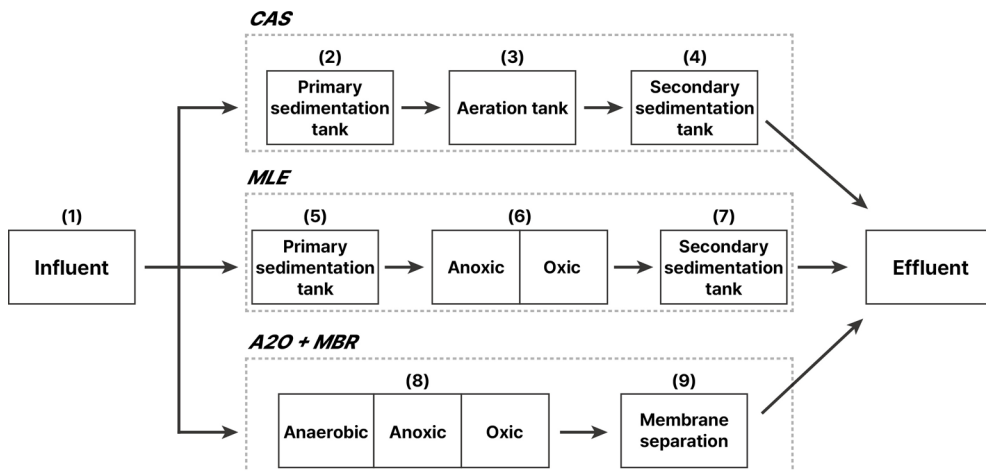
리장을 통한  $Gd_{anh}$ 의 제거 여부 및 수환경으로의 배출량에 대한 연구는 전무한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 부산의 인구 밀집지역에 위치해 있으며 순차적인 시설 확장으로 인해 세 가지의 다른 공법으로 하수처리를 진행하고 있는 수영 하수처리장의 각 공정에서 시료를 채취하여 용존 희토류 원소의 농도 분석을 진행하였으며, 이 결과를 통해 공정별 희토류 원소의 제거 여부 및  $Gd$  anomaly의 정도를 파악하고 최종적으로 수환경으로 배출되는  $Gd_{anh}$ 의 배출량을 평가하였다.

## 연구 방법

### 대상 시설 및 시료 채취

부산에 위치한 하수처리시설 중 수영 하수처리장은 동래구, 연제구, 금정구 전역과 부산진, 해운대, 수영구 일부 등 면적 42.66 km<sup>2</sup> 구역의 하수를 처리하고 있으며, 시설 확장에 따라서 새로운 공법을 순차적으로 도입한 결과, 현재는 1) 표준활성슬러지법(Conventional activated sludge, CAS), 2) MLE (Modified Ludzack-Ettinger)공법, 3) A2O (Anaerobic Anoxic Oxic)공법과 분리막 생물반응조(Membrane bioreactor; MBR) 공법을 결합한 A2O+MBR 공법, 이렇게 세 가지 공법으로 하수처리를 진행하고 있다(Busan Environmental Corporation, <http://beco.or.kr>; Fig. 1). 표준활성슬러지법은 1차 침전지(Primary sedimentation tank)에서 부

유물질을 제거한 후, 폭기조(Aeration tank)에서 활성슬러지와 산소를 이용한 유기물 제거가 일어나며, 2차 침전지(Secondary sedimentation tank)에서 고액분리(solid/liquid separation)된 상등수가 최종 처리수로 방류된다. 이러한 활성슬러지법은 전 세계적으로 널리 사용되고 있지만(Meerburg et al., 2015), 물 사용량의 증가와 수질 기준이 강화됨에 따라 많은 하수처리장에서 하수의 재사용을 위해 처리 시설을 개선하는 추세이다(Liang and Hu, 2012). 이러한 표준활성슬러지법을 개량한 MLE 공법은 1차 침전지 다음에 무산소조(Anoxic), 호기조(Oxic) 순서대로 배열하여 유기물과 질소를 제거하는 공법으로 호기조에서 유기물의 산화와 질산화가 일어나고, 유출수가 무산소조로 재순환된 후 탈질 작용을 통해 질소가 제거된다. MLE공법과 달리 A2O 공법은 혐기조(Anaerobic), 무산소조 및 호기조 순으로 배치하여 생물학적 질소와 인 제거가 가능한 공법이다. 수영 하수처리장에서는 이러한 A2O 공정에서 2차 침전지, 여과 및 소독 공정 대신 MBR을 설치하여 고액분리의 효율을 높이고 부지집약화 및 하수 재사용이 용이한 A2O+MBR 공법으로 하수처리가 진행되고 있다(Busan Environmental Corporation, <http://beco.or.kr>). 수영 하수처리장은 위의 세 가지 공법을 모두 이용하여 하수처리를 진행하기 때문에 각 공정에서 희토류 원소의 제거와 인위적  $Gd$  유출에 대한 비교 및 평가가 적합하다고 판단되어 연구 대상 시설로 선정하였다.



**Fig. 1.** Flow chart of wastewater treatment processes. Each dotted square indicates different waste treatment processes, Conventional activated sludge (CAS), Modified Ludzack-Ettinger (MLE), and Anaerobic Anoxic Oxic+Membrane bioreactor (A2O+MBR), respectively. Numbers on each stage of different processes indicate sample numbers. See Table 1 for sample information.

**Table 1.** List of sample number, abbreviation, and explanation of collected samples

Sample No.	Abbreviation	Explanation
1	WWTP-I	Wastewater treatment plant-influent
CAS (Conventional Activated Sludge)		
2	CAS-1	Primary sedimentation tank
3	CAS-2	Aeration tank
4	CAS-3	Secondary sedimentation tank
MLE (Modified Ludzack-Ettinger)		
5	MLE-1	Primary sedimentation tank
6	MLE-2	Anoxic/Oxic process
7	MLE-3	Secondary sedimentation tank
A2O (Anaerobic Anoxic Oxic) + MBR (Membrane Bioreactor)		
8	MBR-1	A2O (Anaerobic/Anoxic/Oxic) process
9	MBR-2	Membrane separation

자연에서 미량으로 존재하는 희토류 원소는 낮은 농도( $10^{-12}$ - $10^{-10}$  M)로 인해 오염되기 쉬우므로 시료 채취에 각별한 주의가 필요하다. 해당 시료는 2021년 4월에 수영하수처리장에서 최초 유입수와 하수처리 공정별 시료를 채취하였다. 시료는 미리 산(acid)으로 세척한 플라스틱(low-density polyethylene, LDPE) 용기를 이용하여 채취하였고, 채취한 시료는 연구실의 클린룸에서  $0.2 \mu\text{m}$  크기의 여과지를 이용하여 여과한 다음 별도의 산세척한 플라스틱 용기에 옮겨 담았으며, 이후 초고순도 질산(70%, ODLAB)을 첨가하여 pH 2 이하로 보관하였다. 각 공정에서 채취한 시료의 정보는 Fig. 1과 Table 1에 나타났다.

### 시료 전처리 및 기기 분석

미량으로 존재하는 용존 희토류 원소의 농도를 분석하기 위해서는 분석 전 컬럼을 이용한 시료 농축 과정이 필요하다. 이를 위해 시료 자동 농축 시스템(seaFAST SP3 system, ESI)을 이용하였다. 해당 농축 시스템은 물 시료의 분석을 위해 자동화된 농축 시스템으로, 고체상 컬럼을 이용한 자동 농축과 외부 표준물질의 자동 희석 기능이 있어 실험 과정에서의 오염 및 오차의 최소화를 가능하게 한다. 농축된 시료는 자동 농축 시스템과 바로 연결된 유도결합 플라즈마 질량분석기(Inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS, Thermo Element 2)를 이용하여 분석을 진행하였다(Hathorne et al., 2012; Seo and Kim, 2020). 시료 대신 증류수를 이용하여 동일한 방법으로 측정된 바탕값(procedural blank, n=5)은

모든 원소에서  $0.18 \text{ pM}$  (Yb) 보다 낮게 나타났으며, 표준편차(standard deviation,  $\sigma$ )를 이용하여 계산한 검출한계( $3\sigma$ )는 Lu ( $0.79 \text{ pM}$ )을 제외한 모든 원소에서  $\leq 0.49 \text{ pM}$ 의 값을 보였다. 분석법의 검증을 위해 인증표준물질(Certified Reference Material, CRM)인 SLEW-3 (National Research Council, Canada)를 측정된 결과, 원소별로 92.6% (Ce)~106.0% (Lu)의 회수율을 보였으며 이전 연구에서 보고된 결과와 오차 범위 내에서 일치하였다(Kim et al., 2020b).

## 결과 및 토의

### 공정별 용존 희토류 원소의 농도 분포 비교

공정별 용존 희토류 원소의 농도는 Table 2에 나타났다. 각 공정의 첫 번째 처리 단계인 CAS-1, MLE-1 및 MBR-1에서 가벼운 희토류 원소(Light REE; LREE, La-Eu)의 총 농도( $\Sigma\text{LREE}$ )는 95.6, 204 및  $68.9 \text{ pM}$ 으로 나타났으며, 최종 처리 단계인 CAS-3, MLE-3 및 MBR-2에서  $\Sigma\text{LREE}$ 는 40.1, 67.5 및  $38.8 \text{ pM}$ 로 전반적으로 감소하는 경향을 보였다. 반면, 무거운 희토류 원소(Heavy REE; HREE, Gd-Lu)에서 Gd의 농도를 뺀 총 농도( $\Sigma\text{HREE}$ )는 126-134  $\text{pM}$ 의 비슷한 농도 범위를 보였다. 희토류 원소는 원자번호가 증가할수록 원자반지름이 작아지는 특성 때문에 가벼운 희토류 원소가 상대적으로 입자와의 반응성이 크다(Sholkovitz, 1993). 따라서 본 연구 결과에서 나타난 하수처리 과정 중 단계별 LREE의 농도 감소는 상대적으로 입자 반응성이 큰 LREE가 HREE보다

**Table 2.** The concentrations of dissolved REEs (pM) with  $Yb_{SN}/Nd_{SN}$  (HREE/LREE) ratio and Sm anomaly ( $Sm/Sm^*$ ) for each process obtained in the Suyeong wastewater treatment plant. 'SN' represents the PAAS (Post-Archean average Australian Shale)-normalization

Sample	Concentrations of dissolved REEs (pM)														$Yb_{SN}/Nd_{SN}$	$Sm/Sm^*$
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
WWTP-I	43.9	59.7	9.03	34.2	5.36	1.98	989	2.24	18.8	5.90	26.4	5.52	63.6	9.75	27	0.65
CAS-1	26.0	38.2	5.52	21.7	2.96	1.08	494	1.36	14.0	5.47	27.1	5.70	61.9	10.6	41	0.62
CAS-2	7.31	12.2	2.56	11.1	0.621	0.556	591	1.21	13.9	5.59	27.8	6.06	65.1	11.4	84	0.25
CAS-3	8.74	15.6	2.88	11.8	0.453	0.570	594	1.32	14.5	5.87	28.2	6.02	64.6	11.1	79	0.18
MLE-1	55.3	87.2	11.4	41.5	6.40	2.01	321	2.29	19.1	5.93	27.1	5.36	54.5	9.56	19	0.72
MLE-2	13.3	26.9	4.89	20.6	2.09	0.900	538	1.46	15.4	5.72	28.9	6.11	65.1	11.4	46	0.50
MLE-3	13.1	26.4	4.84	20.1	2.12	0.892	576	1.29	14.2	5.62	27.9	6.01	65.1	11.5	47	0.52
MBR-1	17.5	25.7	4.19	17.6	3.03	0.825	548	1.30	14.5	5.63	28.7	6.16	65.7	11.4	54	0.82
MBR-2	7.92	13.9	2.80	12.2	1.29	0.732	562	1.30	14.0	5.49	27.5	6.03	64.4	11.0	76	0.42

입자에 우선적으로 흡착되어 용존상에서 제거되는 것으로 판단되며, 입자와의 반응성이 비교적 작은 HREE의 경우 처리 단계에서 제거되지 않고 용존상으로 존재하는 것으로 보인다.

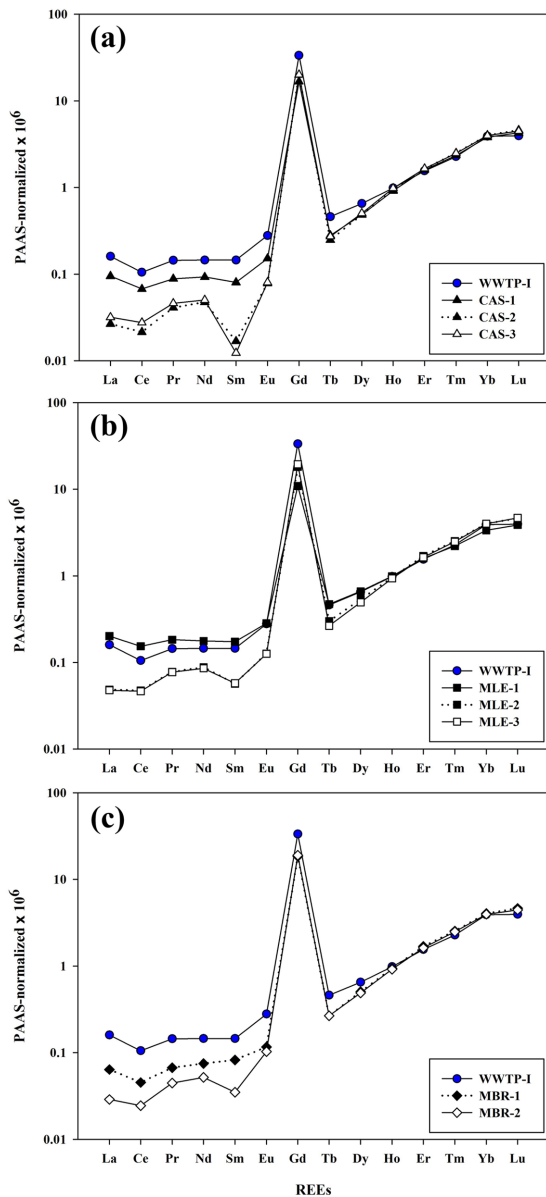
유입수(WWTP-I)를 포함한 세 공정에서 Gd의 농도 범위는 321-989 pM (평균:  $579 \pm 165$  pM,  $n=9$ )으로 나타났으며 다른 원소(예,  $Nd=11.1-41.5$  pM;  $Eu=0.556-2.01$  pM)에 비해 약  $10^1-10^3$ 배 이상 높은 농도를 보였다(Table 2). Gd 농도는 최초 유입수(WWTP-I)에서 989 pM로 가장 높았고, 각 공정의 첫번째 단계(CAS-1, MLE-2 및 MBR-1)에서 마지막 단계(CAS-3, MLE-3 및 MBR-2)로 갈수록 Gd 농도가 증가하는 경향을 보였다(Table 2). 하수처리의 각 단계에서 하수가 체류하는 시간이 항상 다르므로, 이렇게 처리 단계별로 Gd의 농도가 증가하는 것은 항상 같은 농도의 Gd를 포함한 하수가 유입되는 것이 아닌, 시기에 따라 상이한 Gd의 농도를 포함한 하수가 유입되었을 가능성을 보여준다(Möller et al., 2002; Telgmann et al., 2012). 또한 전체 용존 희토류 원소의 농도에 대한 Gd의 농도 비율( $Gd\% = Gd / \sum REE \times 100$ )은 유입수(WWTP-I)에서 78%로 계산되었으며, 공정별 처리 단계에서 CAS는 69%에서 78%, MLE는 50%에서 74%, 그리고 A2O+MBR에서는 73%에서 77%로 계산되어 최종단계로 갈수록 증가하는 경향이 나타났다. 공정별 처리 단계에서 Gd의 농도 증가는 앞서 언급한 바와 같이 상이한 Gd의 하수 유입으로 인하여 나타날 수 있으나, Gd% 또한 증가하는 것을 보아 Gd의 경우 LREE와는 다르게 하수처리장

에서 제거가 잘 이루어지지 않고 있음을 보여준다.

#### 표준화한 희토류 원소의 분포

일반적으로 자연환경에 존재하는 희토류 원소는 Oddo-Harkins rule에 의하여 짝수 번호의 원소가 홀수 번호의 원소보다 존재량이 많으므로 농도 분포를 그래프로 나타내면 지그재그(Zig-zag)형의 패턴을 보인다(Migaszewski and Gatuszka, 2015). 따라서 이러한 효과를 제거하고 지화학적 분별 작용을 더 잘 파악하기 위해 Post-Archean average Australian Shale (PAAS) 참조 물질로 표준화(normalization)하여 나타내었다(McLennan, 1989; Fig. 2).

PAAS 표준화 그래프를 보면 전반적으로 모든 시료에서 양의(positive) Gd anomaly가, 일부 시료에서는 음의(negative) Sm anomaly가 나타났다. 또한 각 공정에서 LREE에 비해 HREE가 상대적으로 더 부화된 경향을 보였다(Fig. 2). 부화된 정도를 공정별로 비교했을 때, MLE-1을 제외한 각 공정에서  $Yb_{SN}/Nd_{SN}$  (HREE/LREE) ratio는 최초 유입수(WWTP-I)보다 높게 나타났다(Table 2). 특히 CAS 및 MLE의 공정에서 1차 침전지(CAS-1 및 MLE-1) 이후 생물학적 처리 단계(CAS-2 및 MLE-2)에서 HREE가 부화된 경향을 보였으며, MBR-1과 MBR-2에서도 최초 유입수보다 더 부화된 경향을 보였다(Fig. 2). 이는 앞서 언급한 바와 같이, 상대적으로 입자 반응성이 큰 LREE가 생물학적 제거 공정에서 HREE보다 우선적으로 제거됨에 따라  $Yb_{SN}/Nd_{SN}$  ratio가 증가하는 것으로 판단된다.



**Fig. 2.** Post-Archean Australian shale (PAAS)-normalized patterns of dissolved REEs. (a) CAS process, (b) MLE process, (c) A2O+MBR process.

**Sm anomaly**

최초 유입수(WWTP-I)를 기준으로 CAS-1, CAS-2, CAS-3, MLE-2, MLE-3 및 MBR-2의 PAAS 표준화 그래프에서 Sm이 양 옆의 원소에 비해 낮게 나타났다(Fig. 2). Sm의 자연농도대비 상대적인 이상치(Sm anomaly)를 평가하기 위하여 아래의 식을 통해 Sm anomaly를 계산하였다(Kulaksiz and Bau, 2013).

$$\text{Sm anomaly} = \text{Sm}/\text{Sm}^* \tag{1}$$

$$\log \text{Sm}^* = (2 \log \text{Eu}_{\text{SN}} + \log \text{Nd}_{\text{SN}}) / 3 \tag{2}$$

식 (2)를 통해 PAAS로 표준화한 Eu와 Nd을 이용하여 각 시료의 Sm 배경 농도(Sm\*)를 계산한 후, 측정된 농도(Sm) 대 Sm\*의 비로 Sm anomaly의 계산이 가능하다(Table 2).

본 연구에서 계산된 Sm anomaly 값의 범위는 0.18-0.82(평균: 0.52±0.20, n=9)로 음의 Sm anomaly (<1)를 보였다(Table 2). Song et al. (2017)은 하수처리 과정에서 철(Fe)이 산화되는 동안 콜로이드(colloids)나 나노입자(nanoparticles)와의 흡착에 의해 Sm이 함께 제거됨으로서 유출수에서 음의 Sm anomaly가 나타날 가능성을 제안하였다. 또한, 최근에는 희토류 원소(예, La 및 Ce) 기반 산화물 및 수산화물을 이용하여 하수에서 인의 제거 및 회수를 위한 연구가 활발히 진행되고 있는데(Kunhikrishnan et al., 2022; Zhi et al., 2020), Han et al. (2015)은 Sm 수산화물이 인산염과 높은 흡착 효율을 보이며, 이로 인해 Sm과 인산염이 하수처리수에서 함께 흡착되어 두 원소가 용존상에서 제거될 수 있다고 제안하였다. 따라서 본 연구에서 나타난 음의 Sm anomaly는 Sm이 하수처리 과정에서 입자 또는 하수처리수에 풍부하게 존재하는 인산염과 함께 제거되었을 가능성을 시사한다. 이런 음의 Sm anomaly는 MLE 및 A2O+MBR과 비교하여 특히 CAS의 공정에서 가장 크게 나타났으며(Fig. 2), Sm anomaly 값은 0.62에서 0.18로 감소하는 결과로 나타났다(Table 2). CAS 공정의 경우 생물학적 인 제거의 공정이 따로 존재하지 않아 다른 공정(MLE 및 A2O+MBR)에 비해 효율적인 인 제거가 이루어지지 않는다. 따라서 상대적으로 높은 농도로 존재하는 인과 Sm이 반응하여 두 원소가 용존상에서 제거됨으로서 음의 Sm anomaly가 크게 나타난 것으로 보인다. Sm을 포함한 LREE와 인산염 간의 보다 자세한 상호 제거 기작 및 관계성을 이해하기 위해서는 향후 인산염 분석을 통한 추가적인 연구가 필요하다.

**Gd anomaly**

Gd의 경우 모든 공정의 PAAS 표준화 그래프에서 양 옆의 원소에 비해 부화된 양상으로 나타났다(Fig. 2). Gd의 예상 자연농도대비 상대적인 이상치(Gd anomaly)를 평가하기 위하여 아래의 식으로 계산하였다.

**Table 3.** The concentrations of measured Gd ( $Gd_{meas}$ , pM) and anthropogenic Gd ( $Gd_{anth}$ , pM) with  $Gd_{anth}/Gd_{meas}$  ratio (%) and Gd anomaly ( $Gd/Gd^*$ ) for each process in the wastewater treatment plant.

Sample	$Gd_{meas}$ (pM)	$Gd_{anth}$ (pM)	$Gd_{anth}/Gd_{meas}$ (%)	Gd anomaly ( $Gd/Gd^*$ )
WWTP-1	989	981	99.2	129
CAS-1	494	490	99.2	126
CAS-2	591	588	99.5	228
CAS-3	594	590	99.4	176
MLE-1	321	312	97.2	36.1
MLE-2	538	533	99.2	132
MLE-3	576	572	99.4	184
MBR-1	548	544	99.3	153
MBR-2	562	558	99.4	178

$$Gd\ anomaly = Gd/Gd^* \tag{3}$$

PAAS로 표준화한 용존 희토류 원소(Ce 및 Eu 제외)의 값에 3차 다항식을 이용하여 Gd 배경 농도( $Gd^*$ )를 계산할 수 있다(Hatje et al., 2016; Kim et al., 2020b; Table 3). Gd anomaly 값의 범위는 36.1-228(평균:  $149 \pm 50$ ,  $n=9$ )로 계산되었다(Table 3). 최초 유입수(WWTP-1)와 비교하여 공정별 하수처리과정 중 최종 처리 단계(CAS-3, MLE-3 및 MBR-2)에서 Gd anomaly 값이 증가하는 것으로 나타났다. 이는 Gd를 제외한 다른 원소들을 이용하여 얻어진 배경 농도를 기준으로 Gd anomaly를 계산한 것이기 때문에 하수처리과정 중 일부 희토류 원소가 제거되면서 상대적으로 높은 Gd anomaly 값이 계산된 것으로 판단된다. 또한 수영 하수처리장의 최초 유입수(WWTP-1)와 최종 처리수(CAS-3, MLE-3 및 MBR-2)의 Gd anomaly는 각각 129와  $179 \pm 3$  ( $n=3$ )으로 이전에 보고된 한강 유역 하수처리장의 유입수( $102 \pm 103$ ,  $n=5$ )와 유출수( $157 \pm 72$ ,  $n=6$ ) 결과와 비교했을 때 유사한 수준을 보였으며(Song et al., 2017), 일본의 하수처리장의 유입수( $18.0 \pm 15.8$ ,  $n=25$ )보다 약 7배 높았고, 유출수( $176 \pm 259$ ,  $n=25$ )와는 유사한 수준을 보였다(Inoue et al., 2022).

**인위적 기원의 가돌리늄( $Gd_{anth}$ )**

각 공정에서 인위적 기원의 Gd( $Gd_{anth}$ ) 농도는 아래의 식으로 계산할 수 있다.

$$Gd_{anth} = Gd_{meas} - Gd^* \tag{4}$$

실제 측정된 Gd의 농도( $Gd_{meas}$ )와 3차 다항식을 이용하여 계산된 Gd 배경 농도( $Gd^*$ )의 차이를 통해  $Gd_{anth}$ 의 농도를 추정할 수 있다(Hatje et al., 2016).  $Gd_{anth}$  농도는 312-981 pM (평균:  $574 \pm 165$  pM,  $n=9$ )로 계산되었다. 본 연구에서  $Gd_{meas}$  농도에 대한  $Gd_{anth}$  농도를 백분율로 나타냈을 때,  $Gd_{anth}$ 은 MLE-1 (97%)을 제외한 모든 하수처리 공정에서 약 99% 이상을 차지하였다(Table 3). 이는  $Gd_{anth}$ 이 하수처리과정에서 대부분 제거되지 않고 수영강 하류로 방류된다는 것을 의미한다. 본 연구에서 계산된  $Gd_{anth}$ 의 농도( $574 \pm 165$  pM)는 수영강 하천수가 유입되는 수영만 연안 해수에서 보고된  $Gd_{anth}$ 의 농도( $5.68 \pm 0.46$  pM,  $n=2$ ) (Lim et al., in preparation)와 비교하여 약 100배의 높은 농도 값을 보였으며 이를 통해 고농도의  $Gd_{anth}$ 이 자연환경으로 배출되고 있음을 알 수 있다.

하수처리장의 각 공정을 통해 자연환경으로 배출되는  $Gd_{anth}$ 의 일별 배출량을 산정하기 위하여 공정별 처리 용량을 조사한 결과 CAS, MLE 및 A2O+MBR의 각 공정에서 하수의 일별 처리 용량은 122,000, 230,000 및 100,000  $m^3/day$ 로서, MLE 공정이 전체 처리 용량의 약 50%를 차지하였다(Busan Environmental Corporation, <http://beco.or.kr>). 각 공정에서 최종적으로 방류되는 처리수를 CAS-3, MLE-3 및 MBR-2라고 가정하였을 때, 일별 처리 용량을 고려한 공정별(CAS, MLE 및 A2O+MBR)  $Gd_{anth}$ 의 배출량은 각각 72.0, 132 및 55.8 mmol/day로 계산되었다. 따라서 수영 하수처리장에서 하루 동안 수영강 하류로 방류되는  $Gd_{anth}$ 의 총 배출량은 259 mmol/day로 추정할 수 있다. 이는 수영만 연안( $Gd_{anth}=5.68 \pm 0.46$  pM,  $n=2$ ) (Lim et al., in preparation)에 비해 매우 높은 농도의  $Gd_{anth}$ 가 수영 하수처리장을 통해 지속적으로 수환경으로 배출되고 있다는 것을 시사한다. 또한, Hatje et al. (2016)이 제안한 바와 같이 MRI 검사를 통한 Gd 사용량이 계속해서 증가할수록  $Gd_{anth}$ 의 배출량은 현재보다 더욱 가속화되어 수환경에서 Gd의 급격한 농도 증가를 초래할 것으로 예상된다. 따라서 향후 하수처리장을 포함한 수환경에서 Gd의 농도 변화에 대한 중장기적인 관측이 필요하다.

## 결 론

본 연구에서는 부산 수영 하수처리장에서 하수처리 공정별(CAS, MLE 및 A2O+MBR)로 채취한 하수 시료 중 용존 희토류 원소의 농도를 분석하여, 각 공정에서 희토류 원소의 제거율 및 수환경으로 배출되는 인위적 기원의 Gd ( $Gd_{anth}$ )의 배출량을 평가하였다. 공정별 처리 단계에서 무거운 희토류 원소(Tb-Lu)에 비해 가벼운 희토류 원소(La-Eu)의 농도는 감소하는 경향을 보였으며, PAAS 표준화 그래프에서도 전반적으로 무거운 희토류 원소에서 부화된 경향을 보였다. 이는 무거운 희토류 원소보다 상대적으로 입자 반응성이 큰 가벼운 희토류 원소가 우선적으로 제거되기 때문인 것으로 판단된다. 일부 시료에서 음의(negative) Sm anomaly가 나타났는데, 이는 Sm이 생물학적 제거 과정을 통해 입자나 인에 흡착되어 함께 제거되었을 것으로 판단된다. Gd의 농도( $579 \pm 165$  pM,  $n=9$ )는 다른 원소들에 비해 약  $10^1$ - $10^3$ 배 이상 높았고, 모든 시료에서 양의(positive) Gd anomaly를 보였다. 각 공정의 처리단계에서 측정된 Gd 농도 중  $Gd_{anth}$ 이 약 97% 이상 존재하였고, 이러한 결과는 하수처리과정에서  $Gd_{anth}$ 이 거의 제거되지 않고 수영강 하류로 배출된다는 것을 시사한다. 또한  $Gd_{anth}$  농도( $574 \pm 165$  pM,  $n=9$ )는 수영만 연안에서 보고된 농도( $5.68 \pm 0.46$  pM,  $n=2$ )와 비교하여 약 100배 높은 농도를 나타내었고, 수영 하수처리장에서 공정별 처리 용량을 고려한  $Gd_{anth}$ 의 일별 배출량은 259 mmol/day로 추정할 수 있었다. 본 연구 결과는 수영 하수처리장을 통해 인위적 기원의 Gd가 수영만 연안에 지속적으로 배출될 수 있음을 의미하며, 향후 Gd의 중장기적인 관측이 필요하다는 것을 시사한다.

## 사 사

이 논문은 부경대학교 자율창의기술연구비(2021년)에 의하여 연구되었음.

## References

- Bau, M. and Dulski, P., 1996, Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth and Planetary Science Letters*, 143(1-4), 245-255.
- Bau, M., Knappe, A., and Dulski, P., 2006, Anthropogenic gadolinium as a micropollutant in river waters in Pennsylvania and in Lake Erie, northeastern United States. *Chemie der Erde*, 66(2), 143-152.
- Chakhmouradian, A.R. and Wall, F., 2012, Rare earth elements: Minerals, mines, magnets (and more). *Elements*, 8(5), 333-340.
- Han, B., Chen, N., Deng, D., Deng, S., Djerdj, I., and Wang, Y., 2015, Enhancing phosphate removal from water by using ordered mesoporous silica loaded with samarium oxide. *Analytical Methods*, 7(23), 10052-10060.
- Hathorne, E.C., Haley, B., Stichel, T., Grasse, P., Zieringer, M., and Frank, M., 2012, Online preconcentration ICP-MS analysis of rare earth elements in seawater. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 13(1), 1-12.
- Hatje, V., Bruland, K.W., and Flegal, A.R., 2016, Increases in Anthropogenic Gadolinium Anomalies and Rare Earth Element Concentrations in San Francisco Bay over a 20 Year Record. *Environmental Science & Technology*, 50(8), 4159-4168.
- Inoue, K., Fukushi, M., Sahoo, S.K., Veerasamy, N., Furukawa, A., Soyama, S., Sakata, A., Isoda, R., Taguchi, Y., Hosokawa, S., Sagara, H., and Natarajan, T., 2022, Measurements and future projections of Gd-based contrast agents for MRI exams in wastewater treatment plants in the Tokyo metropolitan area. *Marine Pollution Bulletin*, 174, 113259.
- Kim, I., Kim, S.H., and Kim, G., 2020a, Anthropogenic gadolinium in lakes and rivers near metrocities in Korea. *Environment Science: Processes & Impacts*, 22(1), 144-151.
- Kim, T., Kim, H., and Kim, G., 2020b, Tracing river water versus wastewater sources of trace elements using rare earth elements in the Nakdong River estuarine waters. *Marine Pollution Bulletin*, 160, 111589.
- Kümmerer, K. and Helters, E., 2000, Hospital effluents as a source of gadolinium in the aquatic environment. *Environmental Science & Technology*, 34(4), 573-577.
- Kulaksiz, S. and Bau, M., 2007, Contrasting behaviour of anthropogenic gadolinium and natural rare earth elements in estuaries and the gadolinium input into the North Sea. *Earth and Planetary Science Letters*, 260(1-2), 361-371.
- Kulaksiz, S. and Bau, M., 2013, Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers. *Earth and Planetary Science Letters*, 362, 43-50.
- Kunhikrishnan, A., Rahman, M.A., Lamb, D., Bolan, N.S., Saggiar, S., Surapaneni, A., and Chen, C., 2022, Rare earth elements (REE) for the removal and recovery of phosphorus: A review. *Chemosphere*, 286, 131661.
- Lawrence, M.G., 2010, Detection of anthropogenic



- gadolinium in the Brisbane River plume in Moreton Bay, Queensland, Australia. *Marine Pollution Bulletin*, 60(7), 1113-1116.
- Liang, Z. and Hu, Z., 2012, Start-up performance evaluation of submerged membrane bioreactors using conventional activated sludge process and modified Luzack-Ettinger process. *Journal of Environmental Engineering*, 138(9), 932-939.
- Massari, S. and Ruberti, M., 2013, Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies. *Resources Policy*, 38(1), 36-43.
- McLennan, S.M., 1989, Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 21, 169-200.
- Meerburg, F.A., Boon, N., Van Winckel, T., Vercamer, J.A.R., Nopens, I., and Vlaeminck, S.E., 2015, Toward energy-neutral wastewater treatment: A high-rate contact stabilization process to maximally recover sewage organics. *Bioresource Technology*, 179, 373-381.
- Migaszewski, Z.M. and Gałuszka, A., 2015, The characteristics, occurrence, and geochemical behavior of rare earth elements in the environment: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(5), 429-471.
- Möller, P., Paces, T., Dulski, P., and Morteani, G., 2002, Anthropogenic Gd in Surface Water, Drainage System, and the Water Supply of the City of Prague, Czech Republic. *Environmental Science & Technology*, 36(11), 2387-2394.
- Nozaki, Y., 2001, Rare earth elements and their isotopes in the ocean. *Encyclopedia of Ocean Sciences*, 4, 2354-2366.
- Nozaki, Y., Lerche, D., Alibo, D.S., and Tsutsumi, M., 2000, Dissolved indium and rare earth elements in three Japanese rivers and Tokyo Bay: Evidence for anthropogenic Gd and In. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(23), 3975-3982.
- Pereao, O., Bode-Aluko, C., Fatoba, O., Laatikainen, K., and Petrik, L., 2018, Rare earth elements removal techniques from water/wastewater: A review. *Desalination Water Treat*, 130, 71-86.
- Seo, H. and Kim, G., 2020, Rare earth elements in the East Sea (Japan Sea): Distributions, behaviors, and applications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 286, 19-28.
- Sholkovitz, E.R., 1993, The geochemistry of rare earth elements in the Amazon River estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(10), 2181-2190.
- Song, H., Shin, W.J., Ryu, J.S., Shin, H.S., Chung, H., and Lee, K.S., 2017, Anthropogenic rare earth elements and their spatial distributions in the Han River, South Korea. *Chemosphere*, 172, 155-165.
- Telgmann, L., Wehe, C.A., Birka, M., Ku, J., Nowak, S., Sperling, M., and Karst, U., 2012, Speciation and Isotope Dilution Analysis of Gadolinium-Based Contrast Agents in Wastewater. *Environmental Science & Technology*, 46(21), 11929-11936.
- Zhi, Y., Zhang, C., Hjorth, R., Baun, A., Duckworth, O.W., Call, D.F., Knappe, D.R.U., Jones, J.L., and Grieger, K., 2020, Emerging lanthanum (III)-containing materials for phosphate removal from water: A review towards future developments. *Environmet International*, 145, 106115.

---

Manuscript received: January 17, 2022

Revised manuscript received: January 25, 2022

Manuscript accepted: February 3, 2022