

<Short Note>

지하수 유동 조건에서의 질산염과 인산염 동시 처리 기법 평가

강지영¹ · 진성욱^{1,2,*}

¹전북대학교 환경에너지융합학과

²전북대학교 지구환경과학과 & 지구환경시스템 연구소

요 약

지하수 내 질산염 및 인산염은 기저유출을 통해 지표수로 이동될 수 있으며 부영양화 등의 환경문제를 야기할 수 있다. 따라서 이들 오염물질을 지표수에서 관리하는 것뿐만 아니라 지하수에서 제거하는 것도 필요하다. 이번 연구는 칼슘-구연산염 착물을 이용하여 지하수 내 질산염과 인산염을 동시에 제거하는 기법에 대한 지하수 유동 조건에서의 적용성을 칼럼실험을 통해 평가하고자 하였다. 총 2개의 칼럼 중 하나의 칼럼은 순수 모래로 구성하고 나머지 칼럼은 전주시 덕진 연못 부근에서 채취한 토양으로 구성하였다. 칼럼의 유입수에는 오염물질인 질산염 및 인산염과 반응물질인 칼슘-구연산염 착물이 포함되었으며, 실험을 통해 지하수 유동에 따른 지하학적 변화를 평가하였다. 실험 결과는 두 칼럼 모두에서 질산염과 인산염의 농도가 감소함을 보여주었다. 질산염은 순수 모래와 토양 칼럼에서 각각 평균 0.5일과 0.8일 이내에 제거되었다. 인산염은 칼럼 내에서 완전히 제거되진 않았지만 두 칼럼을 통과하면서 지속적으로 감소하였으며, 첫 13일까지 88-100% 그리고 688일 지난 후에는 40-45%의 감소율을 보였다. 질산염은 탈질 박테리아의 탈질과정에 의해, 그리고 인산염은 수산화인회석의 침전에 의해 주로 제거되었을 것으로 생각된다. 결론적으로 칼슘-구연산염 착물을 이용하여 지하수의 유동 조건에서도 질산염과 인산염을 동시에 제거할 수 있음을 확인하였다. 실험을 통해 얻어진 결과는 칼슘-구연산염 착물을 실제 지하수 현장에 적용할 때의 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

주요어: 질산염, 인산염, 정화, 지하수, 칼슘-구연산염 착물

Jiyoung Kang and Sung-Wook Jeon, 2021, Evaluation of simultaneous removal of nitrate and phosphate in groundwater under flow-through conditions. Journal of the Geological Society of Korea. v. 57, no. 3, p. 353-363

ABSTRACT: Nitrate and phosphate in groundwater can be transferred to surface water through base flow, causing environmental problems such as eutrophication. Therefore, it is necessary not only to manage these contaminants in surface water, but also to remove them in groundwater. This study aimed to evaluate the applicability of a treatment method, which uses Ca-citrate complex to simultaneously remove nitrate and phosphate in groundwater, and column experiments were conducted under flow-through conditions. A total of two columns were operated: one column was composed of pure sand and the other was composed of soil, which was collected near Deokjin pond in Jeonju-si, Korea. The influent of the columns contained nitrate and phosphate as contaminants and Ca-citrate complex as a reagent, and changes in geochemistry under flow-through conditions were evaluated. Experimental results showed that nitrate and phosphate were removed in both columns. Nitrate was removed within averages of 0.5 and 0.8 days in the pure sand and soil columns, respectively. Phosphate was not completely removed within the columns; however, it decreased steadily for 88-100% in the first 13 days and 40-45% after 688 days while passing through the columns. It is considered that nitrate was removed by denitrification process, and phosphate was mainly removed by precipitation of hydroxyapatite. In conclusion, nitrate and phosphate can be simultaneously removed under flow-through conditions using Ca-citrate complex. The results from the experiments can be used as a basis for applying Ca-citrate complex to actual field sites.

Key words: nitrate, phosphate, remediation, groundwater, Ca-citrate complex

(Jiyoung Kang and Sung-Wook Jeon, Department of Environment and Energy, Jeonbuk National University, Jeonju 54896, Republic of Korea; Sung-Wook Jeon, Department of Earth and Environmental Sciences & The Earth and Environmental Science System Research Center, Jeonbuk National University, Jeonju 54896, Republic of Korea)

* Corresponding author: +82-63-270-3429, E-mail: sjeen@jbnu.ac.kr

1. 서 론

지하수에 존재하는 질산염과 인산염은 부영양화와 같은 환경 문제를 야기하는 오염물질로 알려져 있다. 부영양화는 녹조류의 폭발적인 성장을 촉진시킴으로써 수생태계를 파괴하는 등 환경에 부정적인 영향을 가져온다(McComb and Davis, 1993). 질산염과 인산염은 그 자체만으로도 인간의 건강에 악영향을 주는 오염물질이다. 질산염은 고농도에서 상당한 독성을 띄며, 유아가 질산염을 흡입할 경우 청색증과 같은 질병이 유발될 수 있다(Klaassen, 2007). 인산염은 성인에게 신장 질환을 야기하며, 230 mg L⁻¹ 이상의 고농도 인산염에 노출된 어린이는 호흡 곤란 증상을 보인다고 보고된다(Razzaque, 2011; Komaba and Fukagawa, 2016).

환경과 인체에 부정적인 영향을 주는 이 두 오염물질은 생활 및 산업 폐수나 특히 농축산 폐수에 다량으로 포함되어 있다(Novotny, 1999). 국내외 많은 연구들은 농업활동에 의한 질산성 질소의 오염이 심각한 수준인 것으로 보고하였다(Kim and Woo, 2003; Holman *et al.*, 2008; Lee and Choi, 2012; Ki *et al.*, 2013; Kim *et al.*, 2015; Lasagna *et al.*, 2016; Górski *et al.*, 2019). 국내에서는 전국적으로 11%의 지하수수질측정망에서 질산성 질소의 농도가 수질 기준을 초과하였고, 최대 74 mg L⁻¹의 질산성 질소가 검출되었다(Ministry of Environment, 2018). 이처럼 지하수 내 질산염의 오염은 빈번하게 발견되고 있으나, 지하수에서 인산염이 고농도로 검출되는 상황은 흔하지 않다. 하지만, 선행 연구에 따르면 지하수에서도 인산염이 고농도로 검출될 수 있고, 42 mg L⁻¹의 고농도로 보고되는 지역도 존재한다(Roy and Bickerton, 2014; Kim *et al.*, 2015; Choi *et al.*, 2021). 또한, 지하수에서 두 오염물질이 동시에 검출되는 사례도 보고되고 있다(Smolders *et al.*, 2010). 이 두 오염물질은 오염원으로부터의 직접적인 유출 외에도 지하수에 포함되어 기저유출의 형태로 지표수로 이동할 수 있다. 따라서 지표수에서의 관리뿐만 아니라 지하수 내 존재하는 오염물질의 제거도 필요하다.

지금까지 질산염과 인산염을 처리하는 다양한 방법들이 제안되어 왔지만, 대부분의 방법들은 현장 처리보다 하수처리장 시설에 적용되어 왔다. 질산염의 처리 공법으로는 탈질 과정에 의한 생물학적 공

법, 역삼투압 방법, 이온 교환 방법이 있다(Ahn *et al.*, 2008; Fernández-Nava *et al.*, 2010; Hekmatzadeh *et al.*, 2013). 지하수 내 질산염에 대해서는 바이오숯(biochar)을 이용한 흡착(Yin *et al.*, 2018)이나 탈질 과정(Su and Puls, 2007)이 제안되었다. 한편, 처리장 시설에서 사용되는 인산염의 처리 공법으로는 침전 및 흡착과 같은 물리학적 처리 공법부터 생물학적 처리 공법까지 다양하다(De-Bashan *et al.*, 2004; Hussain *et al.*, 2014; Zou and Wang, 2016; Mukherjee *et al.*, 2020). 간혹 지하수에 존재하는 인산염은 칼슘이 풍부하고 물이 포함된 오일 셰일(Ca-rich hydrated oil shale)이나 스틸슬래그(steel slag)에 흡착되기도 하지만(Köiv *et al.*, 2010; Penn *et al.*, 2020), 널리 응용되지는 않았다. 두 오염물질을 동시에 제거하고자 한 선행 연구도 있으나(Yang *et al.*, 2018; Gao *et al.*, 2019), 이들 방법은 하수처리장 시설에 국한되어 있고 지하수에 직접 적용하는 방법은 드물다(Terry, 2009; Kang and Jeon, 2021).

선행연구에서 Kang and Jeon (2021)은 지하수 내 존재하는 질산염과 인산염을 동시에 제거하는 기법으로서 칼슘-구연산염 착물을 이용하는 방법을 제안하였다. Kang and Jeon (2021)의 연구에서 질산염은 구연산염(citrate)을 전자공여체로서 사용하는 탈질 박테리아의 탈질 과정에 의해 제거되고, 인산염은 칼슘 이온과의 침전 반응으로 제거될 수 있음을 배치실험을 통해 보여주었다. 하지만 배치실험은 반응 물질의 반응성을 파악할 수는 있지만 공극을 따라 흐르는 지하수 환경을 반영하기는 힘들다. 따라서 이번 연구에서는 지하수 유동 환경에서 칼슘-구연산염 착물을 이용하여 두 오염물질의 처리가 가능한지 확인하고 실제 지하수 환경에서의 적용가능성을 평가하고자 하였다. 지하수 유동 환경을 구현하기 위해 칼럼실험을 수행하였고, 지속적인 반응여부를 확인하기 위해 약 2년간 지화학적 변화를 평가하였다.

2. 연구방법

2.1 칼럼 및 칼럼 반응 매체와 유입수

실험에 사용한 칼럼은 원통 모양이며 아크릴로 제작되었다. 칼럼의 총 길이는 40 cm이고 지름은 7.62 cm이다. 칼럼의 유입수가 고르게 퍼질 수 있도록 칼

럼의 반응 매체 위와 아래에 각각 약 1 cm의 실리카 층(silica)을 두었고, 따라서 반응 매체만의 길이는 약 38 cm이다. 칼럼 내부의 공간적인 변화를 관찰하기 위해 칼럼의 옆면에 샘플링 포트를 설치하였다. 칼럼의 아래 부분부터 15 cm까지 2.5 cm 간격으로 총 6개의 포트를 설치하였고, 15 cm부터 35 cm까지는 5 cm 간격으로 총 4개의 포트를 설치하였다. 샘플링 과정 중 칼럼 내부의 반응 매체가 빠져나오는 것을 방지하기 위해 각 샘플링 포트에 위치한 16G의 바늘(BD Science, USA)에 유리 섬유(Ohio Valley Co., USA)를 채웠다. 칼럼의 하단에 위치한 유입구로부터 칼럼의 유입수가 연속해서 주입되었고, 연동 펌프(ISMATEC, USA)를 이용하여 일정한 유속(표 1)을 유지해 주었다. 칼럼을 통과한 유입수는 칼럼의 상단에 연결된 폐수통에 모였다. 그림 1은 칼럼의

모식도를 보여준다.

Kang and Jeon (2021)은 인산염의 제거 기작으로서 침전과 흡착을 제시하였다. 이번 연구에서는 흡착에 의한 인산염의 제거 정도를 알아보기 위해 두 칼럼의 반응 매체를 각각 다르게 준비하였다. 칼럼 1의 반응 매체로는 0.063~2 mm의 크기로 체질한 모래(대부분 실리카 성분으로 구성된 순수 모래)를 사용하였고, 박테리아 접종을 위해 전라북도 전주시에 위치한 덕진 연못에서 채취한 토양을 약 5~10 g 정도 5 cm 간격으로 넣어주었다. 칼럼 2의 반응 매체로는 칼럼 1에서 박테리아 접종을 위해 사용한 토양을 이용하였다. 두 칼럼의 공극 부피(1 pore volume; 1 PV)는 각각 535 mL와 695 mL이었다.

칼럼의 유입수는 오염물질로서 질산염과 인산염, 그리고 반응물질로서 칼슘-구연산염 착물을 포함하

Table 1. Flow history of columns 1 and 2 during the experimental period.

Column No.	Column material	Profile No.	Cumulative operational period (days)	Cumulative pore volumes (PVs)	Average flow rate (mL day ⁻¹)
Column 1	Pure sand	1	13	4.2	148.7
		2	289	78.7	240.7
		3	688	246.6	284.7
Column 2	Soil	1	13	3.5	179.8
		2	289	73.7	323.1
		3	687	324.8	320.7

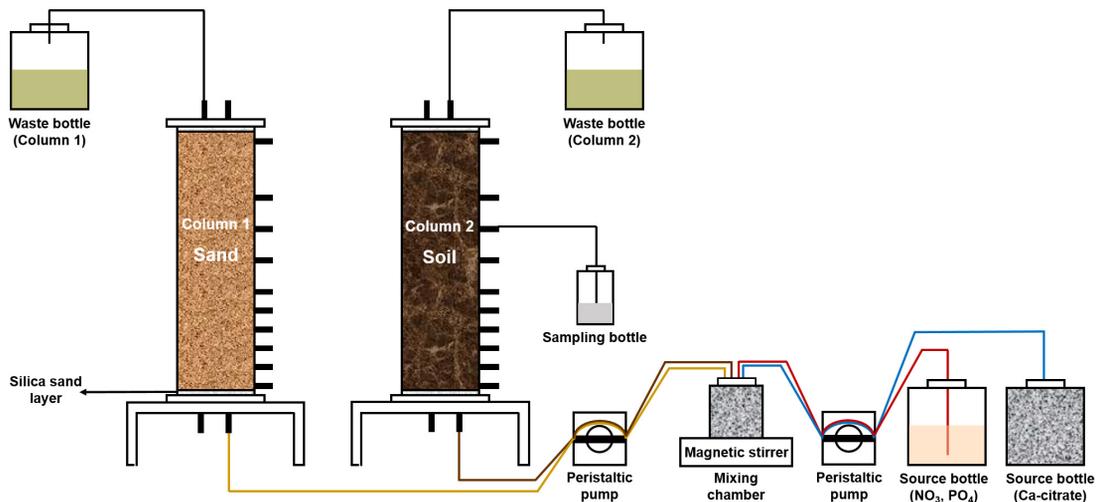


Fig. 1. Schematic diagram of the column setup.

Table 2. Concentrations of contaminants and reagents in the influent for each sampling occasion.

Sampling No.	Concentration (mmol L ⁻¹)			
	NO ₃	PO ₄	Ca	Citrate
1	0.15	0.15	0.35	0.35
2	0.3	0.3	0.7	0.7

도록 제조되었다(표 2). 질산염과 인산염을 제조하기 위해 사용한 시약은 각각 질산소듐(NaNO₃, Sigma-Aldrich, USA)과 인산수소포타슘(K₂HPO₄, Sigma-Aldrich, USA)이고, 칼슘-구연산염 착물은 염화칼슘(CaCl₂, Sigma-Aldrich, USA) 시약과 구연산소듐(Na-citrate, Shinyo Co., Japan) 시약을 이용하여 제조하였다. 질산염과 인산염의 농도는 첫 번째와 두 번째 샘플링에서는 0.15 mmol L⁻¹이었고, 세 번째 샘플링에서는 0.30 mmol L⁻¹이었다. 칼슘과 구연산염의 농도는 첫 번째와 두 번째 샘플링에서는 0.35 mmol L⁻¹이었고, 세 번째 샘플링에서는 0.70 mmol L⁻¹이었다. 칼럼에 유입되기 전에 오염물질인 질산염 및 인산염과 칼슘-구연산염 착물이 반응하는 것을 방지하기 위해 질산염 및 인산염 용액과 칼슘-구연산염 착물 용액을 각각 다른 유입수 용기에 준비하였다. 각각 준비된 두 용액을 칼럼에 동시에 주입하기 위해 혼합 장치(mixing chamber)를 제작하였다. 혼합 장치의 상단에는 2개의 유입구와 2개의 배출구가 있으며, 유입구는 각각 2개의 유입수 용기에 연결하였고 배출구는 각각 2개의 칼럼에 연결하였다. 실험 용액은 교반기(MS300, MTOPS, Korea)를 이용하여 계속해서 혼합하였다.

2.2 칼럼운동

칼럼 1과 2의 총 운영 기간은 724일이었고, 2년간 지속적으로 유입수를 주입하였다. 운영 기간 동안 총 3번의 프로파일(profile) 샘플링을 수행하였다. 프로파일 샘플링은 칼럼에 주입된 용액이 유출구까지 이동하면서 보여주는 공간적인 변화를 관찰하기 위한 샘플링이다. 표 1은 각 칼럼에 대한 프로파일 샘플링 시의 누적 운영기간, 누적 공극 부피, 평균 유속을 보여준다. 칼럼 1에서 프로파일 샘플링 시작 당시의 누적 공극 부피는 각각 4.2 PVs, 78.7 PVs, 246.6 PVs이고, 칼럼 2에서는 각각 3.5 PVs, 73.7

PVs, 324.8 PVs이다. 두 칼럼에서 첫 번째 프로파일 샘플링(4.2 PVs와 3.5 PVs)의 평균 유속은 각각 148.7 mL day⁻¹과 179.8 mL day⁻¹이다. 이후 샘플링에서의 평균 유속은 두 칼럼 모두에서 첫 번째 보다 더 빨랐다. 78.7 PVs와 246.6 PVs에서 칼럼 1의 평균 유속은 각각 240.7 mL day⁻¹와 284.7 mL day⁻¹이고 73.7 PVs와 324.8 PVs에서 칼럼 2는 각각 323.1 mL day⁻¹와 320.7 mL day⁻¹이다. 샘플링 기간별로 평균 유속의 차이가 나타나므로, 샘플링 포트의 위치가 같더라도 체류 시간(residence time)이 달라진다. 따라서 칼럼 내 이온의 농도 변화를 칼럼의 거리가 아닌 체류 시간에 따라 비교하였다.

2.3 분석

모든 시료에 대해 pH, 알칼리도(alkalinity), 산화-환원전위(oxidation-reduction potential; ORP), 음이온(NO₃⁻, PO₄³⁻), 양이온(Ca²⁺)을 분석하였고, 첫 번째 프로파일의 시료에 대해 구연산염과 아세트산염(acetate)을 분석하였다. 모든 분석 용액은 0.45 µm cellulose acetate (CA) 필터(Hyundai micro, Korea)를 이용하여 여과하였고, 유기산 분석을 위한 샘플에는 0.2 µm CA 필터(Hyundai micro, Korea)를 이용하였다. 양이온 분석을 위한 용액은 pH를 2 이하로 유지하여 양이온을 고정하기 위해 고순도 질산시약(HNO₃, Sigma-Aldrich, USA)을 첨가하였다. pH 측정에는 pH가 각각 4.01, 7.00과 10.01로 보정된 수질측정기(Orion VERSA STAR, Thermo Fisher Scientific, USA)를 이용하였다. ORP는 수질측정기(Orion STAR A215, Thermo Fisher Scientific, USA)를 이용하여 측정하였고, ZoBell solution을 이용하여 검증 후 Eh 값으로 환산하였다. 알칼리도는 브로모크레졸 그린-메틸 레드(bromocresol green-methyl red) 지시약과 디지털 적정기(Hach Co., USA)를 이용하여 0.16 N 황산으로 pH 4.5까지 적정한 후

mg L⁻¹ as CaCO₃ 값으로 환산하였다.

음이온은 이온 크로마토그래피(ion chromatography; IC)(ICS-90, Thermo Fisher Scientific, USA)를 이용하여 분석하였다. 음이온 분석에 사용된 용리액과 표준 용액은 각각 Dionex AS14 eluent와 Dionex Seven Anion Standard II (Thermo Fisher Scientific, USA)이다. 양이온 분석은 전북대학교 공과대학 공동시험소에서 유도결합플라즈마 원자발광분광기(inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer; ICP-AES)(ICPS-7500, Shimadzu, Japan)를 이용하였다. 유기산 분석에는 서울대학교 농업과학공동기원에서 고성능액체크로마토그래피(high performance liquid chromatography; HPLC)(Ultimate 3000, Thermo Fisher Scientific, USA)를 이용하였다. 인산염의 제

거 기작을 평가하기 위하여 수산화인회석의 포화 지수(saturation index; SI)를 계산하였으며, PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 2013)와 MINTEQ V4 데이터베이스를 이용하였다. 포화 지수는 용액의 불포화, 포화 및 과포화 상태를 나타내는 지표이며, 이를 통해 용액 내 특정한 물질에 대한 침전 및 용해 상태를 파악할 수 있다.

3. 연구결과

3.1 지화학 인자 변화

그림 2는 칼럼 1과 2에서 체류 시간에 따른 지화학 인자들의 변화를 보여준다. 두 칼럼 모두에서 pH는 큰 변화가 없었으며, 칼럼 1에서 pH는 최소 7.0에

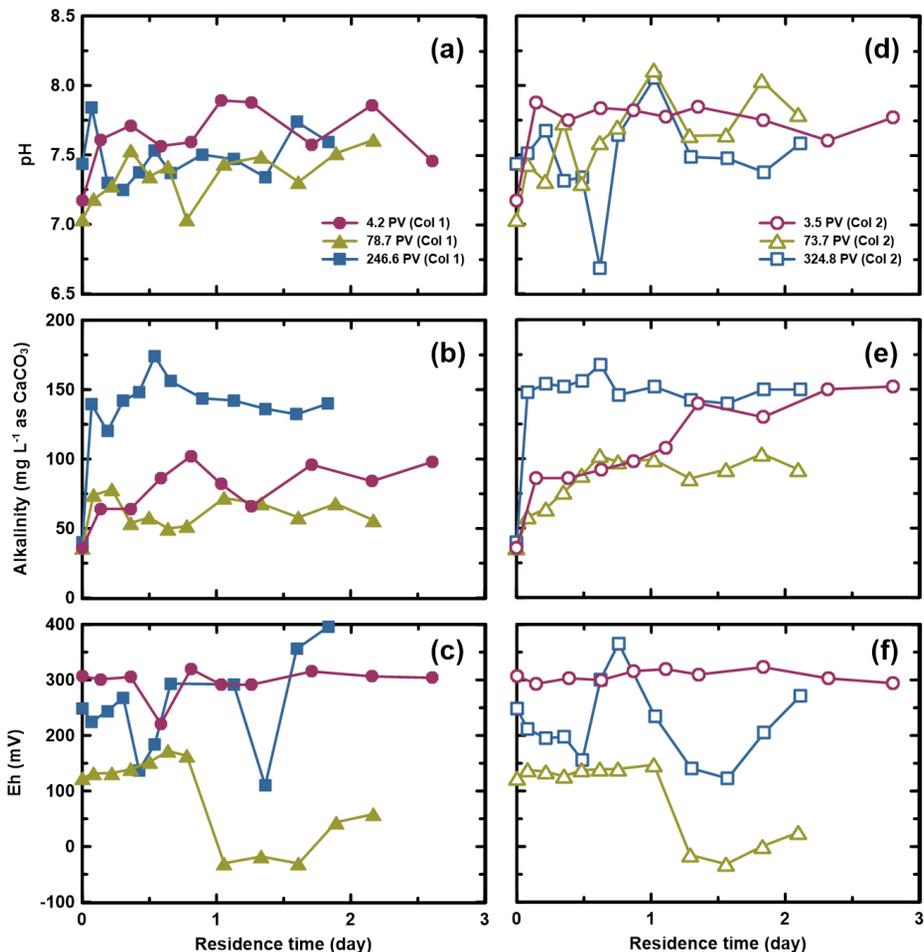


Fig. 2. Changes of geochemical parameters with respect to residence time: (a) pH, (b) alkalinity, and (c) Eh in column 1, and (d) pH, (e) alkalinity, and (f) Eh in column 2.

서 최대 7.9의 범위 내에서 변화하였고, 칼럼 2에서의 pH 범위는 최소 6.7에서 최대 8.1이다(그림 2a, 2d). 해당 pH 범위는 탈질 박테리아가 활동하기 적합한 범위이다(Zumft, 1997; Xue *et al.*, 2020). 알칼리도는 두 칼럼 모두에서 체류 시간에 따라 증가하는 경향을 보여주었다(그림 2b, 2e). 칼럼 1에서 알칼리도는 $35.9\sim 39.8 \text{ mg L}^{-1}$ as CaCO_3 에서 $78.0\sim 174.0 \text{ mg L}^{-1}$ as CaCO_3 까지 증가하였고, 칼럼 2에서는 칼럼 1과 같은 초기 값에서 $103.5\sim 167.9 \text{ mg L}^{-1}$ as CaCO_3 까지 증가하였다. 두 칼럼 모두 세 번째 샘플링인 246.6 PVs와 324.8 PVs에서 가장 높은 값을 보여주었으며, 이는 이 때 칼럼에 주입한 구연산염의 농도가 높기 때문인 것으로 생각된다. 알칼리도의 증가는 유기물이 분해됨에 따라 생성된 중탄산염 때문이며(Szecsody *et al.*, 2007), 이는 칼럼 내에서 박테리아에 의한 구연산염의 분해가 활발히 일어남을 나타낸다. 두 번째 프로파일의 일부 값을 제외한 모든 Eh의 값은 $+100\sim +400 \text{ mV}$ 의 범위 내에서 변화하며, 이 Eh 범위는 탈질 과정에서 나타나는 범위이다(Watanabe and Furusaka, 1980).

3.2 질산염 제거

그림 3은 칼럼 1과 2에서 각 칼럼의 샘플링 시기별 체류 시간에 따른 질산염의 농도 변화를 보여준다. 칼럼 1의 질산염은 4.2 PVs에서 0.6일, 78.7 PVs에서 0.4일, 그리고 246.6 PVs에서 0.4일 이내에 제거되었다(그림 3a). 칼럼 2에서는 질산염이 3.5 PVs에서 0.1일, 73.7 PVs에서 1.6일, 그리고 324.8 PVs에서 0.8일 이내에 완전히 제거되었다(그림 3b). 두 칼럼에서 각각 평균 0.5일과 0.8일 이내에 질산염이

제거되었고, 순수 모래와 토양 칼럼 사이에 질산염의 제거는 큰 차이가 없었다. 이는 순수 모래에서도 박테리아의 집종을 위해 같이 넣어준 토양에 의해 탈질 박테리아의 활동이 활발하게 일어났기 때문인 것으로 생각된다. 토양으로 채워진 칼럼 2에서는 운용 시간이 증가함에 따라 질산염의 제거 속도가 느리게 나타났다. 이는 칼럼 운용 시기별로 다른 질산염의 농도 때문인 것으로 생각된다. 324.8 PVs에서 유입수의 질산염 농도는 0.30 mmol L^{-1} 로 유입수 농도가 0.15 mmol L^{-1} 인 3.5 PVs와 73.7 PVs에 비해 높았다. 실험의 후반부에 더 높은 농도의 질산염을 제거하기 위해서 반응 시간이 더 필요했다고 생각된다. 하지만, 운용 기간 내내 질산염이 칼럼 내에서 완전히 제거되었으며 거의 2년 동안 비슷한 질산염 제거 능력을 유지하였다.

그림 4는 칼럼 1과 2의 각각 4.2 PVs와 3.5 PVs에서의 체류 시간에 따른 유기산의 농도 변화를 보여준다. 칼럼 1과 2 모두에서 구연산염이 0.4일 이내에 분해되었고, 구연산염이 감소함에 따라 아세트산염이 형성되었다(그림 4a, 4b). 형성된 아세트산염도 각각 1.3일과 0.6일 이내에 모두 분해되었다. 유기산 분석 결과를 통해 볼 때, 칼럼의 유입수에 포함된 구연산염은 칼럼 내부를 통과하면서 탈질 박테리아에 의해 분해되었고 구연산염의 분해로 생성된 아세트산염도 탈질 박테리아의 탄소원으로 사용된 것으로 생각된다. 체류시간 초반부에 집중된 질산염과 구연산염 및 아세트산염의 제거는 탈질 박테리아의 활동이 칼럼에서 매우 활발함을 나타낸다. Kang and Jeon (2021)은 이번 실험에 사용된 토양과 동일한 토양 시료에 대한 박테리아 분석을 통해 총 박테리아 중

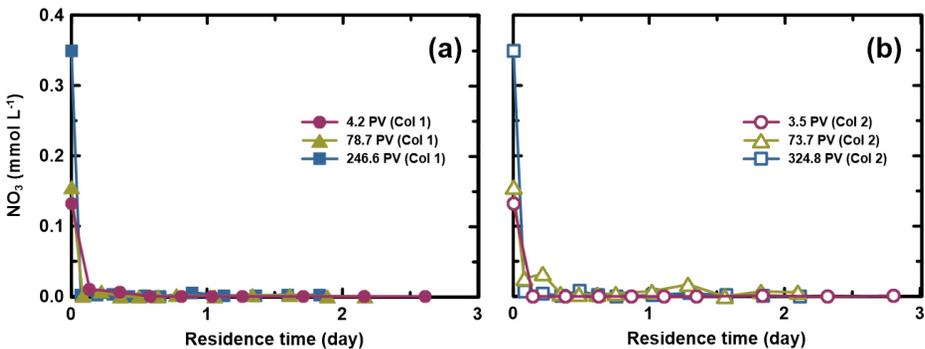


Fig. 3. Changes of NO_3 concentration with respect to residence time: (a) column 1 and (b) column 2.

약 69%가 탈질박테리아이며, *Enterobacteriales* (59%), *Lactobacillales* (19%), *Sphingobacteriales* (9%)가 가장 우세한 탈질 박테리아 목(order)임을 보여 주었다. 토양에 포함된 탈질 박테리아의 존재는 탈질과정에 의한 질산염과 구연산염 및 아세트산염의 분해를 뒷받침한다.

3.3 인산염 제거

그림 5는 칼럼 1과 2에서 각 칼럼의 샘플링 시기별 체류 시간에 따른 인산염의 농도 변화를 보여준다. 칼럼 1에서 인산염은 4.2 PVs에서 1일 이내에 완전히 제거되었다(그림 5a). 78.7 PVs와 246.6 PVs에서는 인산염이 칼럼 내에서 완전히 제거되진 않았지만, 각각 유출구까지의 체류시간인 2.2일과 1.6일 동안 농도가 각각 약 76%와 40% 정도 감소하였다(그림 5a). 칼럼 2에서 나타나는 인산염의 농도 변화는 칼럼 1과 전반적으로 비슷하였으나, 3.5 PVs에서 2.8일의 체류시간 동안 약 88%의 농도 감소가 일어

났다. 73.7 PVs와 324.8 PVs에서는 각각 2.1일과 1.7일 동안 인산염의 농도가 약 64%와 45% 정도 감소하였다(그림 5b). 두 칼럼 모두 마지막 프로파일에서 유입수와 칼럼 내 첫 번째 샘플링 포트 사이에 급격한 인산염 농도의 감소가 관찰되는데, 이는 유입수와 칼럼 입구 사이의 튜브에서의 인위적인 요인(튜브 내에서의 침전 또는 튜브에 의한 흡착)에 의한 것으로 생각된다. 실제로 세 번째 샘플링 당시 유입구 이전의 튜브에서 하얀색 침전물이 관찰되었으며, 이에 대한 영향일 수 있음을 뒷받침한다. 따라서 인산염 농도 감소율 계산에서 이 구간에서의 농도 감소는 제외하였다.

인산염의 제거 속도는 질산염의 제거 속도보다 비교적 느렸으며, 전체적으로 칼럼의 운용 기간이 길어질수록 인산염의 제거 효율이 점점 감소하는 것을 보여주었다. 이는 질산염의 제거 기작과는 다른 기작이 인산염의 제거에 관여하며 구연산염의 분해가 시간이 지남에 따라 천천히 이뤄졌기 때문인 것

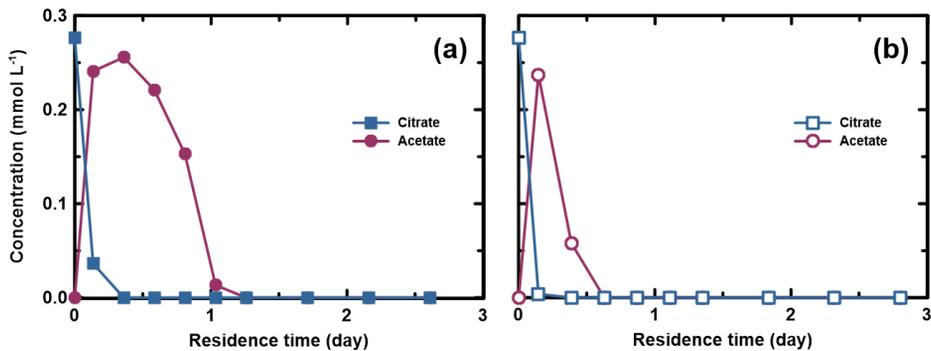


Fig. 4. Changes of concentrations of organic acids with respect to residence time: (a) column 1 (at 4.2 PVs) and (b) column 2 (at 3.5 PVs).

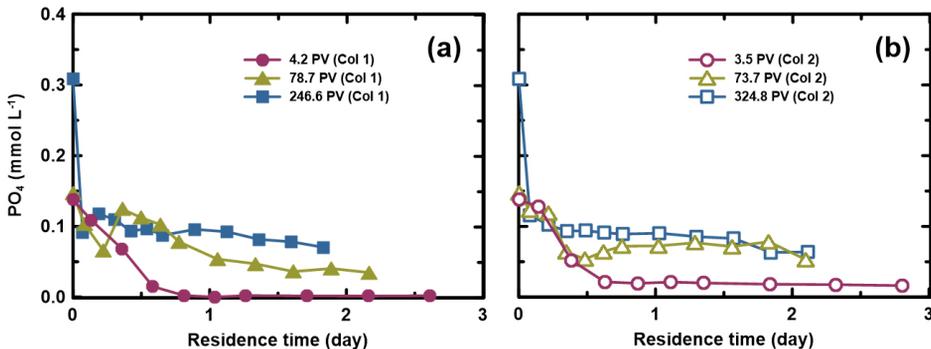


Fig. 5. Changes of PO₄ concentration with respect to residence time: (a) column 1 and (b) column 2.

으로 생각된다. 구연산염의 분해가 천천히 이뤄지면 칼슘-구연산염 착물로부터의 칼슘의 해리가 늦어지고 따라서 인산염과의 결합을 통한 침전 제거에 지연을 초래하기 때문이다. 마지막 샘플링인 246.6 PVs와 324.8 PVs에서 유입수에서의 구연산염의 농도는 0.70 mmol L⁻¹로, 직전 두 번의 샘플링에서의 0.35 mmol L⁻¹의 두 배였다. 따라서 높은 구연산염의 농도로 인해 분해가 느리게 이루어 졌을 것으로 생각된다.

인산염의 제거는 박테리아의 성장을 통한 소모, 미생물막(biofilm)이나 토양의 금속 산화물 또는 수산화물로의 흡착, 그리고 수산화인회석과 같은 인산염 광물의 침전에 의한 것일 수 있다(Lu *et al.*, 2009; Chintala *et al.*, 2014; Novillo *et al.*, 2014; Li, W.W. *et al.*, 2015; Li, M. *et al.*, 2016; Ahmed and Lo, 2020). Kang and Jeon (2021)의 연구에서는 흡착과 침전 중 침전을 가장 중요한 제거 기작으로 제시하였으며, 이번 칼럼실험에서도 비슷한 제거 기작이 작동하는지 확인하고자 하였다. 그림 6은 칼럼 1과 2에서 각 칼럼의 운용 기간별 체류 시간에 따른 수산화인회석의 포화 지수를 보여준다. 칼럼 1과 2 모두에서 전체 체류 시간에 대해 수산화인회석의 포화 지수가 양의 값을 나타낸다(그림 6a, 6b). 이는 칼럼 내부에서 수산화인회석에 대해 과포화 상태임을 보여주며, 수산화인회석의 침전이 일어날 수 있음을 지시한다. 한편 순수 모래와 토양으로 이루어진 두 칼럼에서 인산염의 제거 능력에 대한 큰 차이가 없었다는 사실은 토양에 의한 흡착이 주요 제거 기작이 아님을 지시한다. 박테리아에 의한 소모와 흡착도 어느 정도 인산염 제거에 기여를 할 수는 있으나, 칼럼 내의 지

화학적 조건과 유입수에 포함된 높은 농도의 칼슘, 그리고 2년간의 지속적인 인산염 제거를 통해 볼 때, 칼럼 내에서의 주요 인산염의 제거 기작은 칼슘과의 결합에 의한 인산염 광물의 침전인 것으로 생각된다.

3.4 실제 지하수 환경에서의 적용성 평가

선행 연구에서 Kang and Jeon (2021)은 지하수 내 질산염 및 인산염의 동시 처리 기법으로 칼슘-구연산염 착물을 대수층에 주입하는 방법을 제안하였고, 배치실험을 통해 제안된 처리 기법의 제거 능력을 확인하였다. 이번 연구에서는 칼럼실험을 통해 조성된 지하수 환경과 같은 유동 환경에서도 두 오염물질이 동시에 제거될 수 있음을 보여주었다. 배치실험과 칼럼실험의 반응 속도를 비교해보면, 배치실험에서는 질산염이 3~4일, 인산염이 10일 이내에 제거되었지만, 칼럼실험에서는 첫 번째 샘플링 때 질산염이 0.6일, 인산염은 1일 이내에 대부분 제거되었다. 칼럼실험에서 배치실험보다 오염물질의 제거가 더 빠르게 나타났으며, 이는 반응 매체와 용액의 비율에 의한 영향 때문인 것으로 생각된다. 배치실험에서 토양(g)과 용액(mL)의 비율은 1:20이었고 칼럼실험에서는 3:1~5:1이었다. 실제 대수층에서의 토양과 용액의 비율은 칼럼실험에서의 비율과 유사하며, 이는 배치실험보다 칼럼실험의 결과가 지하수 현장에서의 반응성을 더 잘 반영함을 나타낸다.

배치실험과 칼럼실험의 또 다른 차이점은 오염물질의 유입에 있는데, 초기 용액의 시간에 따른 반응 정도를 살펴보는 배치실험과 달리 칼럼실험은 오염물질이 계속해서 유입되는 환경이다. 본 연구에서 칼럼의 운용 시간이 경과함에도 불구하고 두 오염물

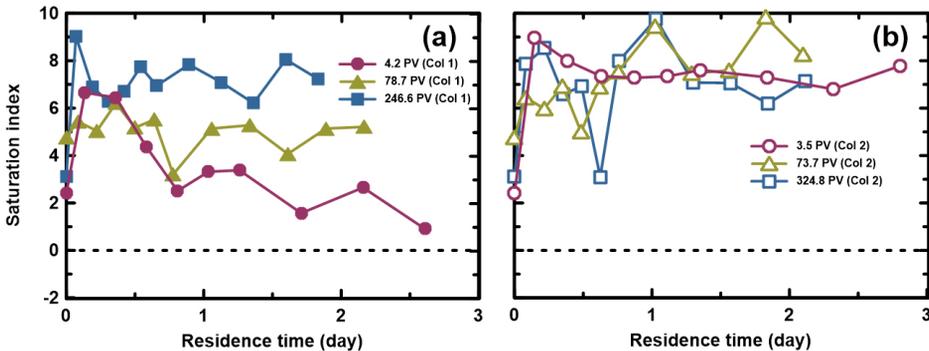


Fig. 6. Saturation indices for hydroxyapatite with respect to residence time: (a) column 1 and (b) column 2.

질의 제거 효율에는 큰 차이가 없었다. 이는 오염물질의 지속적인 제거가 가능하며 오염이 계속해서 유입되는 현장에 적용될 수 있음을 나타낸다. 또한 배치실험과 달리 칼럼실험은 오염물질의 공간적인 변화를 관찰할 수 있다는 장점이 있다. 배치실험은 오염물질의 시간에 따른 변화만을 보여주는 반면, 칼럼실험은 오염물질이 칼럼 내부를 흐르면서 칼럼의 거리에 따라 변화하는 양상을 보여준다. 칼럼의 거리는 체류시간으로 계산될 수 있고 따라서 시간적인 변화도 함께 보여줄 수 있다. 오염물질이 지하수를 따라 흐르면서 이동하는 실제 지하수 환경에서는 오염물질의 공간적인 분포를 파악하는 것이 중요하다. 따라서 칼럼실험은 지하수 현장에서처럼 공간과 시간적 변화에 대한 정보를 제공할 수 있으며, 실제 지하수 현장에 대한 적용 인자를 제시하는데 유용할 수 있다. 이번 연구에서는 총 2년 동안 질산염 및 인산염의 처리가 이뤄졌으며, 비교적 장기간임에도 불구하고 두 오염물질에 대한 제거 효율에는 큰 차이가 없었다. 이는 두 오염물질로 오염된 부지에서 칼슘-구연산염 착물을 적용할 때 지속적으로 제거 효율이 유지 될 수 있음을 시사한다.

4. 결론

이번 연구는 지하수 내 질산염 및 인산염을 동시에 처리하는 기법으로서 칼슘-구연산염 착물 적용을 통해 지하수 유동 환경에서도 두 오염물질을 제거할 수 있는지를 칼럼실험을 통해 평가하였다. 실험의 결과는 칼슘-구연산염 착물과 두 오염물질이 포함된 유입수가 칼럼을 통과하면서 두 오염물질이 동시에 제거됨을 보여주었다. 질산염은 탈질 과정에 의해 제거되었고, 인산염의 주요 제거 기작은 수산화인회석의 침전 작용인 것으로 판단된다. 구연산염은 탈질 박테리아의 탄소원으로 작용하였으며, 탈질 반응이 일어나는 과정에서 착물 형태에서 자유화된 칼슘 이온은 인산염과 침전 반응하였고, 이로 인해 인산염이 제거된 것으로 생각된다. 약 2년 동안의 칼럼실험은 장기간 제거 효율에 큰 차이가 없음을 보여주었으며, 결론적으로 지하수와 같은 유동 조건에서 지속적으로 오염물질이 유입되는 환경에서도 칼슘-구연산염 착물이 두 오염물질을 지속적으로 제거할 수 있음을 보여주었다. 이번 연구를 통해 얻어진 결

과는 이 처리 기법을 실제 지하수 현장에 적용할 때의 기초자료로 유용하게 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

이 연구는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행되었습니다(NRF-2019R1A2C1086667).

REFERENCES

- Ahmed, S. and Lo, I.M., 2020, Phosphate removal from river water using a highly efficient magnetically recyclable $Fe_3O_4/La(OH)_3$ nanocomposite. *Chemosphere*, 261, 128118.
- Ahn, J.H., Choo, K.H. and Park, H.S., 2008, Reverse osmosis membrane treatment of acidic etchant wastewater: Effect of neutralization and polyelectrolyte coating on nitrate removal. *Journal of Membrane Science*, 310, 296-302.
- Chintala, R., Schumacher, T.E., McDonald, L.M., Clay, D.E., Malo, D.D., Papiernik, S.K., Clay, S.A. and Julson, J.L., 2014, Phosphorus sorption and availability from biochars and soil/biochar mixtures. *CLEAN-Soil, Air, Water*, 42, 626-634.
- Choi, H., Kwon, H.-I., Yoon, Y.-Y., Kim, Y. and Koh, D.-C., 2021, A preliminary assessment of groundwater chemistry for agricultural water supply in the Mangyeong-Dongjin watershed. *Journal of Soil and Groundwater Environment*, 26, 65-75 (in Korean with English abstract).
- De-Bashan, L.E. and Bashan, Y., 2004, Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003). *Water Research*, 38, 4222-4246.
- Fernández-Nava, Y., Marañón, E., Soons, J. and Castrillón, L., 2010, Denitrification of high nitrate concentration wastewater using alternative carbon sources. *Journal of Hazardous Materials*, 173, 682-688.
- Gao, Q., Wang, C.Z., Liu, S., Hanigan, D., Liu, S.T. and Zhao, H.Z., 2019, Ultrafiltration membrane microreactor (MMR) for simultaneous removal of nitrate and phosphate from water. *Chemical Engineering Journal*, 355, 238-246.
- Górski, J., Dragon, K. and Kaczmarek, P.M.J., 2019, Nitrate pollution in the Warta River (Poland) between 1958 and 2016: trends and causes. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 2038-2046.

- Hekmatzadeh, A.A., Karimi-Jashni, A., Talebbeydokhti, N. and Kløve, B., 2013, Adsorption kinetics of nitrate ions on ion exchange resin. *Desalination*, 326, 125-134.
- Holman, I.P., Whelan, M.J., Howden, N.J., Bellamy, P.H., Willby, N.J., Rivas-Casado, M. and McConvey, P., 2008, Phosphorus in groundwater-an overlooked contributor to eutrophication?. *Hydrological Processes: An International Journal*, 22, 5121-5127.
- Hussain, S.I., Blowes, D.W., Ptacek, C.J. and Olding, D., 2014, Phosphorus removal from lake water using basic oxygen furnace slag: System performance and characterization of reaction products. *Environmental Engineering Science*, 31, 631-642.
- Kang, J. and Jeon, S.-W., 2021, Simultaneous removal of nitrate and phosphate in groundwater using Ca-citrate complex. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-13.
- Ki, M.G., Koh, D.C., Yoon, H. and Kim, H.S., 2013, Characterization of nitrate contamination and hydrogeochemistry of groundwater in an agricultural area of Northeastern Hongseong. *Journal of Soil and Groundwater Environment*, 18, 33-51 (in Korean with English abstract).
- Kim, G., Yoon, J., Park, K., Baek, J. and Kim, Y., 2015, Quantification of baseflow contribution to nutrient export from a agricultural watershed. *Journal of Korean Society of Water and Wastewater*, 29, 347-357 (in Korean with English abstract).
- Kim, K.H., Yun, S.T., Kim, H.K. and Kim, J.W., 2015, Determination of natural backgrounds and thresholds of nitrate in South Korean groundwater using model-based statistical approaches. *Journal of Geochemical Exploration*, 148, 196-205.
- Kim, Y.T. and Woo, N.C., 2003, Nitrate contamination of shallow groundwater in an agricultural area having intensive livestock facilities. *Korean Society of Soil and Groundwater Environment*, 8, 57-67 (in Korean with English abstract).
- Klaassen, C., 2007, Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons, 7th ed., McGraw-hill, New York.
- Köiv, M., Liira, M., Mander, Ü., Möttele, R., Vohla, C. and Kirsimäe, K., 2010, Phosphorus removal using Ca-rich hydrated oil shale ash as filter material-The effect of different phosphorus loadings and wastewater compositions. *Water Research*, 44, 5232-5239.
- Komaba, H. and Fukagawa, M., 2016, Phosphate-a poison for humans?. *Kidney International*, 90, 753-763.
- Lasagna, M., De Luca, D.A. and Franchino, E., 2016, Nitrate contamination of groundwater in the western Po Plain (Italy): the effects of groundwater and surface water interactions. *Environmental Earth Sciences*, 75, 240.
- Lee, I.G. and Choi, S.H., 2012, Hydro-geochemical Nature and Nitrates Contamination Characters of Groundwater in the Youngdong, Chungbuk Province. *Economic and Environmental Geology*, 45, 23-30 (in Korean with English abstract).
- Li, M., Liu, J., Xu, Y. and Qian, G., 2016, Phosphate adsorption on metal oxides and metal hydroxides: A comparative review. *Environmental Reviews*, 24, 319-332.
- Li, W.W., Zhang, H.L., Sheng, G.P. and Yu, H.Q., 2015, Roles of extracellular polymeric substances in enhanced biological phosphorus removal process. *Water Research*, 86, 85-95.
- Lu, S.G., Bai, S.Q., Zhu, L. and Shan, H.D., 2009, Removal mechanism of phosphate from aqueous solution by fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 95-101.
- McComb, A.J. and Davis, J.A., 1993, Eutrophic waters of southwestern Australia. *Fertilizer Research*, 36, 105-114.
- Ministry of Environment, 2018, Groundwater Water Quality Monitoring Network Operation Results in 2017 (in Korean).
- Mukherjee, D., Ray, R. and Biswas, N., 2020, Mining phosphate from wastewater: Treatment and reuse. In: Stagner, J. and Ting, D.K. (eds.), *Sustaining Resources for Tomorrow, Green Energy and Technology*, Springer, 67-81.
- Novillo, C., Guaya, D., Avendaño, A.A.P., Armijos, C., Cortina, J.L. and Cota, I., 2014, Evaluation of phosphate removal capacity of Mg/Al layered double hydroxides from aqueous solutions. *Fuel*, 138, 72-79.
- Novotny, V., 1999, Diffuse pollution from agriculture-a worldwide outlook. *Water Science and Technology*, 39, 1-13.
- Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J., 2013, Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *US Geological Survey*, 6-A43.
- Penn, C., Livingston, S., Shedekar, V., King, K. and Williams, M., 2020, Performance of field-scale phosphorus removal structures utilizing steel slag for treatment of surface and subsurface drainage. *Water*, 12, 443.
- Razzaque, M.S., 2011, Phosphate toxicity: New insights into an old problem. *Clinical Science*, 120, 91-97.
- Roy, J.W. and Bickerton, G., 2014, Elevated dissolved phosphorus in riparian groundwater along gaining urban streams. *Environmental Science & Technology*, 48, 1492-1498.
- Smolders, A.J., Lucassen, E.C., Bobbink, R., Roelofs, J.G. and Lamers, L.P., 2010, How nitrate leaching from agri-

- cultural lands provokes phosphate eutrophication in groundwater fed wetlands: The sulphur bridge. *Biogeochemistry*, 98, 1-7.
- Su, C. and Puls, R.W., 2007, Removal of added nitrate in the single, binary, and ternary systems of cotton burr compost, zerovalent iron, and sediment: implications for groundwater nitrate remediation using permeable reactive barriers. *Chemosphere*, 67, 1653-1662.
- Szecsody, J.E., Burns, C.A., Moore, R.C., Fruchter, J.S., Vermeul, V.R., Williams, M.D., Girvin, D.C., McKinley, J.P. and Phillips, J.L., 2007, Hanford 100N Area Apatite Emplacement: Laboratory Results of Ca-Citrate-PO₄ Solution Injection and Sr-90 Immobilization in 100N Sediments. Pacific Northwest National Lab. (PNNL), Richland, WA (United States), PNNL-16891.
- Terry, P.A., 2009, Removal of nitrates and phosphates by ion exchange with hydrotalcite. *Environmental Engineering Science*, 26, 691-696.
- Watanabe, I. and Furusaka, C., 1980, Microbial Ecology of Flooded Rice Soils. In: Alexander, M. (ed.), *Advances in Microbial Ecology*, Springer, 4, 125-168.
- Xue, D., Yu, H., Fang, Y., Shan, J., Xi, D., Wang, Y., Kuzyakov, Y. and Wang, Z.-L., 2020, ¹⁵N-tracer approach to assess nitrogen cycling processes: Nitrate reduction, anammox and denitrification in different pH cropland soils. *Catena*, 193, 104611.
- Yang, Y., Chen, T., Zhang, X., Qing, C., Wang, J., Yue, Z., Liu, H. and Yang, Z., 2018, Simultaneous removal of nitrate and phosphate from wastewater by siderite based autotrophic denitrification. *Chemosphere*, 199, 130-137.
- Yin, Q., Wang, R. and Zhao, Z., 2018, Application of Mg-Al-modified biochar for simultaneous removal of ammonium, nitrate, and phosphate from eutrophic water. *Journal of Cleaner Production*, 176, 230-240.
- Zou, H. and Wang, Y., 2016, Phosphorus removal and recovery from domestic wastewater in a novel process of enhanced biological phosphorus removal coupled with crystallization. *Bioresource Technology*, 211, 87-92.
- Zumft, W.G., 1997, Cell biology and molecular basis of denitrification. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 61, 533-616.

Received : May 28, 2021

Revised : June 21, 2021

Accepted : June 21, 2021