

# 유류오염 지하수에 대한 자연저감법 적용성 평가

이진용 · 이강근\*

(주)지오그린21 대표이사 / \*서울대학교 지구환경과학부 교수

## 1. 서언

자연저감법(RNA)은 오염된 지하수를 정화하는 공법중의 하나이다. 자연저감은 분산, 혼합/희석, 미생물분해와 흡착 같은 다양한 기작에 의존한다(Barker et al., 1987; McAllister and Chiang, 1994; Wiedemeier et al., 1996; Cho et al., 1997; Chapelle, 1999; Suarez and Rifai, 2002). 일반적으로 미생물분해는 흡착, 희석, 증발과는 달리 파괴적인 기작이기 때문에 오염된 지역의 정화에 가장 중요한 방법중 하나로 여겨진다(Wiedemeier et al., 1996). 자연저감은 단독으로 정화에 사용되거나 더 적극적인 다른 정화 기술과 함께 사용될 수 있다(Nyer and Boettcher, 2001). 오염된 지하수를 정화하는 방법으로서 자연저감법을 성공적으로 적용하기 위해서는 자연저감능의 정량화가 반드시 필요하다. 만일 실험실 분석과 현장조사의 분석결과가 자연정화 방법의 적용성을 담보하지 못한다면 다른 적극적인 정화공법을 고려해야 할 것이다(McAllister and Chiang, 1994).

현재까지 다양한 종류의 자연정화 평가방법들이 논문에서 제안되었다(e.g., Wiedemeier et al., 1995, 1998, 1999; Lu et al., 1999; Clement et al., 2000; Nyer and Boettcher, 2001; Clement et al., 2002). Suarez와 Rifai(2002)는 오염물의 농도, 질량유동의 계산과 미생물 분해와 저감을 계산이 포함된 Mann-Kendall 경향분석으로 해안 시설에서의 BTEX의 자연저감을 정량적으로 평가했다. 근래에 한국에서 지하수가 유류로 오염된 현상이 극적으로 늘어났다. 양수 및 처리법(pump-and-treat)을 포함한 공기분사법(air-sparging), 토양증기추출법(soil vapor extraction)과 미생물정화법(bioventing) 등과 같은 몇 가지 적극적인 정화기술이 유류로 오염된 이런 현장에 적용되고 있다. 한편 최근 환경부가 발표한 지침에 따르면 오염지하수 조사에 있어서 최소한의 부가적인 개입으로 자생하는 미생물을 이용한 자연저감을 평가하도록 하고 있다(Lee et al., 2001a).

연구 지역은 강우에 의한 지하수위 변동의 폭이 비교적 큰 자유면 대수층이다. 현장에서 접근 가능한 대부분의 지역은 유류 오염물질인 톨루엔, 에틸벤젠과 자일렌(TEX)으로 지하수와 토양이 오염되어 환경기준치를 초과하였다. 이중 톨루엔의 오염도가 가장 심했다(Lee, 2001). 본 연구에서는 오염물질 분해능과 자연저감 가능성을 평가하였고 대안의 정화방법을 위한 정보를 제공하였다. 본 연구의 첫 번째 목적은 자연적인 미생물에 의한 오염저감의 가능성을 파악하는 것과 TEX와 다른 미생물분해와 관련된

지화학적인 인자들의 분포에 있어서 공간적·시간적 변화를 평가하는 것이었다. 두 번째 목적은 질량유동 및 오염원의 확장 등의 변화에 근거한 오염원의 안정성을 평가하는 것과 지하수영역에서의 TEX 오염물질의 감쇄/미생물 분해율을 정량화하는 것이었다.

## 2. 연구지역 및 연구방법

연구지역은 서울에서 남동쪽으로 약 45 km 떨어진 곳이다(그림 1a). 연구지역에서 최초로 유류에 의한 지하수 및 토양오염이 발견된 것은 현장의 중앙에 설치되어 있던 관정의 지하수가 1983년에 식수로 이용하지 못하게 되었을 때였다(Lee et al., 2001a,b). 이 관정은 이후 폐공처리되었다. 1990년에는 유류저장 탱크로부터 약 10-20 m정도 떨어진 잔디밭의 잔디가 고사하였다. 이로 인해 이 지역에 위치한 두 개의 회사 즉, 섬유회사와 페인트 공장의 주목을 끌었다. 페인트 공장의 지하저장 탱크와 지상저장 탱크가 섬유회사 소유부지와 인접해 있다(그림 1a 참조). 초기에 양수 및 처리법을 이용하여 지하수 오염에 대처하였다. 6개의 양수정을 이용하여 이 공법을 1994년 6월부터 1998년 10월까지 적용하였다. 지하수내의 유류와 자유상의 유류를 제거하기 위해 지하수를 양수하였다. 4년여의 가동으로 24,900 m<sup>3</sup>의 지하수를 양수하였고 약 2,350 kg의 유류를 제거하였다(Lee, 2001; Lee et al., 2001a,b).

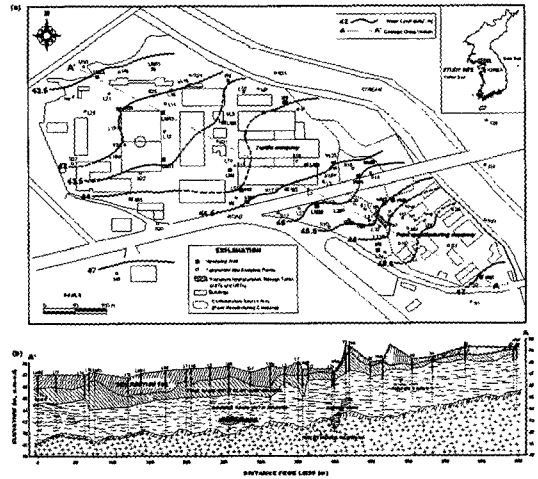


그림 1. 연구지역 및 수리지질

지하수 시료의 화학분석 결과 지하수에 녹아있는 오염물질의 주성분은 TEX라는 것이 밝혀졌다. 지하수내 벤젠 농도는 기준치 아래였다. 페인트 회사는 1973년 이래로 현재까지 가동되고 있다. 이 회사는 과거에 지상과 지하에 설치되어 있는 저장 탱크에 매년 500-800 톤의 톨루엔, 1,100-1,400 톤의 자일렌과 250-350 톤의 다른 유기용매를 저장·사용하였다. 지하에 설치되어 있는 것보다 더 큰 지상용 3기의 저장탱크는 저장용량이 140 kL이고 디젤, 자일렌, 톨루엔, 병커A유 그리고 병커C유를 저장하였다. 이들 탱크가 본 연구지역에서 지하수 오염의 주요한 오염원일 가능성이 제기되었다(Lee, 2001).

연구지역의 수리지질학적인 층서는 87개의 피에조메터와 관측정을 설치할 때 작성한 주상도로부터 얻었다. 이 지역은 선캠브리아대의 편마암위에 충적층과 메립토의 순으로 나타난다(그림 1b). 선캠브리아대의 편마암 최상부는 약간 풍화되었으며 지표로부터 5-6 m 아래에 있는데, 이 지역 천부 대수층의 실질적인 하부경계이다. 충적층은 가는 모래와 역이 섞인 굵은 모래 등 두 개의 주요한 층으로 구성되어 있다. 이 두 개의 층으로 된 충적층은 연구지역 전체에 걸쳐있다(그림 1b 참조). 가는 모래층과 역이 섞인 굵은 모래층의 두께는 각각 0.5에서 2 m와 2에서 6 m이다. 연구지역 내에서 이 두 층은 북서쪽에서 가장 두터우며 남동쪽에서 가장 얇다. 표토층은 메립토이거나 포장되어 있다. 연구지역은 부분적으로 포장되어 있는데 특히 수리경사가 아래쪽인 지역이 포장되어있다. 지하수의 주 흐름은 역이 섞인 굵은 모래층에서 발생한다(Lee, 2001).

지하수위는 지표 아래로 약 1.5~3.5 m에 있으며, 강우에 의한 지하수위의 수직적 변동은 연간 2 m이다. 지하수의 주요 흐름은 북서방향이다(그림 1a 참조). 계절적인 변화에 따른 수리경사도의 범위는 0.006에서 0.014이다. 연평균 강우량은 1,300 mm로 이중 60%가 우기(6월, 7월과 8월)에 집중된다. 수리지질학적 단위의 수리전도도는 70회의 순간수위변화시험, 두 번의 추적자시험, 두 번의 단기 양수시험과 75회의 체분석 결과로 계산하였다. 역이 섞인 굵은 모래층이 가장 높은 수리전도도 값을 보여

$5.0 \times 10^{-2}$ 에서  $1.85 \times 10^{-1}$  cm/s의 범위이다. 가는 모래 층은  $1.5 \times 10^{-3}$ 에서  $7.6 \times 10^{-3}$  cm/s로 약간 낮은 값을 보였다. 매립층은  $10^{-4}$  cm/s로 가장 낮은 값을 보였다. 추적자시험 결과, 유효공극률 0.33과 평균 수리경사도에 근거하여 계산한 굵은 모래층에서의 지하수 평균선형유속은 286에서 1,058 m/yr이다(Lee et al., 2001c).

연구지역의 오염도와 지하수 화학조성을 파악하기 위해 8회의 시료채취가 3년의 연구기간 동안 행해졌다. 시료채취 기간 동안에는 강우가 없었다. 시료를 채수하기 전에는 적어도 관정 세 부피 정도를 저속의 수중 펌프에 폴리에틸렌 호스를 연결하여 퍼내었다. 이는 플로스루 셀(flow-through cell)과 연결되어 있다. 실험실 분석전에 온도, 수소이온농도, 전기전도도, 산화환원전위와 용존산소를 셀안의 표준전극을 이용하여 측정하였다. 시료는 이들 값들이 안정적으로 되었을 때 채수하였다. 철이 이온은 현장에서 분광광도계를 이용하여 측정하였다. BTEX 분석을 위한 물시료는 40 mL 갈색 유리병에 테프론막으로 씌우고 빈 공간이 없도록 하여 연속적인 물 흐름에서 직접 채수하였다. 다중성분 분석을 위한 시료들은 0.45  $\mu$ m 필터로 여과하여 125 mL HDPE 용기에 질산을 가해 보존하였다. 음이온 실험실 분석을 위한 시료는 0.45  $\mu$ m 필터를 통과시킨 후 60 mL의 HDPE 병에 채수하였다. 알칼리도의 실험실 분석을 위해 125 mL의 물시료를 채취하였다. 모든 시료는 분석이 이루어질 때까지 4°C를 유지하였다. 매회마다 유기물질과 무기물질의 구성성분을 실험실 분석하기 위해 관측정에서 2일간 120 여개의 지하수 시료를 채취하였다.

이온 크로마토그래피를 이용하여 이온성분( $\text{NO}_3^-$ -N,  $\text{NO}_2^-$ -N,  $\text{NH}_4^+$ -N,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>)을 분석하였고 다른 구성성분(Al, Fe, K, Ca, Mn, Si, Mg, Na)은 ICP-MS, AA와 ICP를 이용하여 표준 방법에 따라 분석하였다. BTEX를 포함하는 유기화합물은 퍼지트랩 시스템을 이용하여 GC/MSD로 분석하였다. 알칼리도는 그랜플롯을 이용하여 측정하였다(Stumm and Morgan, 1996; Drever, 1997).

본 연구지역에서 오염원이 안정한지, 감소하는지 혹은 확장하는지를 평가하기 위해 오염물질 농도의 변화경향을 Mann-Kendall 시험을 이용하여 분석하였다. 이 시험은 비모수 통계 분석으로 각 관정 농도의 경향을 근거로 오염원의 안정도를 밝히는데 사용된다(Gilbert, 1987; Wiedemeier et al., 1999; Suarez and Rifai, 2002). 이 시험에서 오염원의 안정도는 주어진 신뢰도에서 감소, 감소 경향성 있음, 안정, 경향 없음, 증가 경향성 있음과 증가로 표현된다. 추가로 시공간적 오염 질

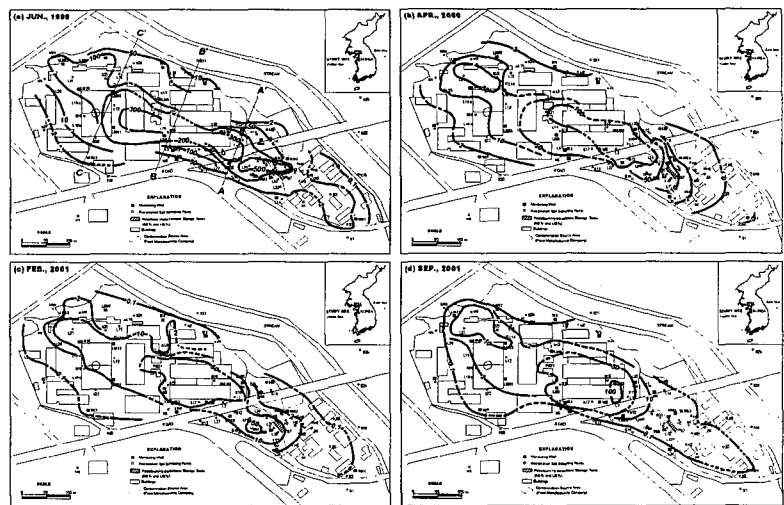


그림 2. 유류 오염물질농도의 시간적 변화

량 유동량을 계산하였다. 오염원 안정성의 다른 측정법으로서 지하수의 흐름에 수직하고 오염원으로부터의 거리가 다양한 횡단면에서 오염물질 총 질량을 분석하였다(Suarez and Rifai, 2002). 이 계산의 자세한 방법은 RTDF (1997)과 Wiedemeier et al. (1999)에 기술되어 있다. 본 연구에서는 주 오염원으로부터의 거리가 100 m, 240 m와 380 m인 세 개의 횡단면을 그렸다(그림 2a 참조). 질량 유동량은 8회의 다른 시료 채취시점에 대해 계산하였다.

자연저감을 정량화하는 것은 관심 대상이 되는 현장의 정화목적을 달성하기 위해 요구되는 시간범위를 평가하기 위한 중요한 도구이다(Suarez and Rifai, 2002). 이러한 분석에서는 오염농도가 정화 목적에 도달할 정도의 충분히 빠른 속도로 감소하는가를 평가한다. 이 분석은 각각의 관측정 자료에 근거하

여 계산된 점 오염 감소율, 오염원 위치의 하위 방향으로 농도의 감소에 근거한 오염 부피 감소율과 Buscheck와 Alcantar (1995)의 방법을 사용한 미생물 저감율을 포함한다. 계산된 총동화능력은 현장에서 이미 발생되어 나타난 BTEX의 감소를 합리적으로 설명하는데 가장 적절하게 사용된다(USEPA, 1998). 본 연구에서 사용된 다양한 자연 저감을 계산법들의 비교를 통해 계산값과 관련된 불명확성을 감소시킬 수 있다.

### 3. 결과 및 토론

유류(TEX)에 의한 지하수오염 넓이는 본 연구지역 전역에 걸쳐 약 120,000 m<sup>2</sup>의 넓이인 것으로 확인되었다(그림 2a). 토양과 지하수의 TEX 오염은 현장에 있는 오염원(석유 또는 용매 탱크)에 의한 것이다(Lee et al., 2001d). 4년 간의 양수 가동에도 불구하고 많은 수의 관정은 여전히 TEX농도가 매우 높다. 북동 방향 구역의 몇 개 관정은 LNAPLs의 존재가 확인되었다. 하지만 이 비수용성 액체는 상당한 두께로 발견되지는 않았다. 1999년 6월에 연구 지역 지하수의 TEX 농도는 924 mg/L에서 1 mg/L 보다 작은 값 사이의 변화를 보이고 가장 높은 농도를 보이는 L29 관정은 유류 저장 탱크 근처에 있다. TEX 오염 농도의 분포 형태는 지하수의 흐름 방향과 평행하다. 1999년 6월 오염원의 중심(300 mg/L 등고선의 중앙)은 가장 높은 오염 농도를 보이는 저장 탱크 바로 주변을 제외하고 오염원으로부터 약 230 m 북서쪽에 위치한다. M7과 W5 관정의 오염농도와 지하수 흐름 방향을 고려할 때 용해된 TEX의 일부가 하천을 따라 이동되었음을 알 수 있다. 2000년 4월, 2001년 2월과 2001년 9월에 본 지역의 지하수에서 측정된 TEX의 분포는 TEX농도가 시간에 따라 상당히 감소하였음을 보여준다(그림 2b, c, d). TEX의 농도는 2000년 4월에는 0.04에서 137.43 mg/L, 2001년 2월에는 0.07에서 61.36 mg/L, 2001년 9월에는 0.16에서 110.87 mg/L의 범위를 보였다. 본 지역에서 고농도의 TEX 오염이 발견된 두 구역의 위치는 3년 간 지하수의 흐름을 따라 약 150 m 이동하였다. 2001년 9월에 높은 값의 TEX 오염 농도를 보이는 L3와 LM2는 부가적인 토양의 침출 및 탈착과 같은 현상으로 오염도를 다시 증가시키는 오염원으로서 주도적인 역할을 하였을 수 있다.

본 현장에서의 가용한 수위자료, 수리시험과 추적자시험과 같은 수리지질학적 자료를 검토한 결과 지하수는 295 m/yr의 비율로 이동하였다(Lee, 2001; Lee et al., 2001a). 이 평균선형속도를 고려하면 용해된 TEX 오염원은 1999년 6월과 2001년 9월 사이에 적어도 664 m를 이동하여야만 한다. 오염원의 이동을 지연하는 인자를 2.3으로 하여 유기물질의 흡착을 고려한다 하더라도 이동 거리는 적어도 같은 기간에 287 m가 되어야 한다. 하지만, 오염원의 중심은 오염원으로부터 하류방향으로 150 m 만 이동되었을 뿐이다. 더욱이 오염원의 확장도 실제로는 현저하지 않다. 흡착만으로는 오염원의 예측 이동 거리와 실제 이동 거리 사이의 차이를 설명할 수 없기 때문에 이러한 자료들은 미생물 저감을 포함한 자연 저감 기작이 현장의 용해된 TEX를 제거했다는 것을 지지한다.

관측정에서 TEX 농도의 감소경향은 TEX 농도의 박스플롯(box plots)에서 명확하게 드러난다(그림 3). 총 TEX 농도는 1999년 6월에서 2001년 사이에 점진적으로 감소한다. 흥미롭게도, 오염물질 확산과 저감 활동을 지지하는 농도 값의 차이는 시간에 따라 증가했다. 박스플롯에서 2001년 9월에 농도가 다시 증가한 것을 알 수 있다. 그림 4에서 지하수의 주 흐름 방향을 따라 TEX 농도의 변화를 볼 수 있

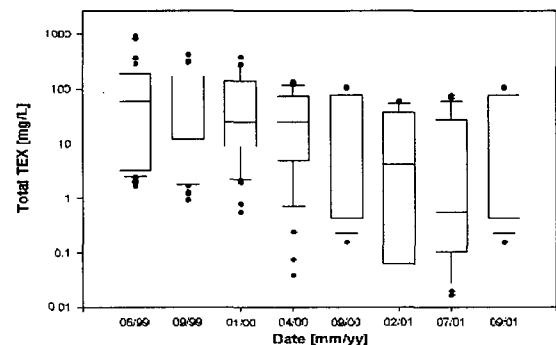


그림 3. 시간에 따른 TEX의 농도변화

다. 1999년 6월과 9월 사이의 3개월만에 급격한 오염 농도의 감소가 발생하였다. 이러한 사실은 이기간에 발생한 비정상적인 집중 강우에 의한 혼합과 희석으로 가능하였을 수 있다. 또한 어느 정도 범위에서, 강우에 의해 추가적인 전자수용체 공급의 증가와 하절기 기온 상승에 의한 미생물 활동성의 증가로 인해 발생된 강화된 미생물분해의 영향으로 사료된다(Lee et al., 2001b, d). 오염 농도의 감소 경향은 모니터링 기간을 통해 거의 일정했다.

지하수 내 유류오염물질의 미생물분해는 오염된 지역 지하수의 화학변화의 원인이 된다(Wiedemeier et al., 1999). 본 연구 지역 지하수에서 전자수용체에 대한 현장 특징적인 자료는 유류 탄화수소의 자연발생적인 생분해가 호기성 산화, 질산염 환원, 철이온(III) 환원과 황산염 환원에서 발생한다는 것을 지시한다. 이러한 사실은 배경 농도와 비교한 본 지역 TEX 농도의 지하수 지화학적인 변화에 의해 증명되었다. 그림 5는 1999년 6월의 용존산소, 질산염, 철이온과 황산염의 분포의 등치선도를 보여준다. S2 관정의 지하수는 용존산소의 농도가 비교적 높은( $\sim 3$  mg/L) 것으로 측정되었다. 용해된 TEX를 함유하고 있는 관정에서는 용존산소의 농도가 배경치 보다 낮았으며 특히 1 mg/L 미만이었다. 가장 높은 오염도를 보이는 저장용 탱크 인근 지역에서는 용존산소의 농도가 0.1 mg/L 보다 작았다. 이러한 자료들은 이 지역에서 호기성 생분해가 발생하고 있음을 지시하는 강력한 증거이다. 질산성 질소 농도의 감소도 역시 관측되었다. 오염의 영향을 받은 지역에서의 질산염 농도는 0.1에서 1 mg/L의 범위이고,  $\sim 10$  mg/L의 배경치와 비교되었다. 관측 시점에 오염되지 않았던 연구 지역의 북서쪽

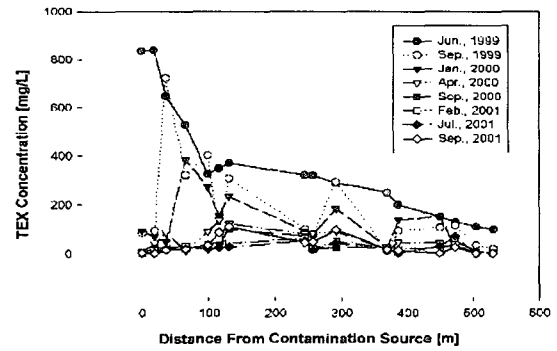


그림 4. 지하수 주흐름방향에 따른 오염물질의 농도

경계에서는 질산염의 농도가 100 mg/L로 관측되었다. 이러한 것은 질산염이 본 지역에서 중요한 전자수용체임을 말해준다(Phelps et al., 1994; Lovely, 1997). 1999년 6월에 지하수내의 철이온의 분포는 이와 유사한 결과로 관측되었다. 그림 5c에서 보듯이 이가철 이온농도의 배경치는 약 1 mg/L인 반면에 유류저장 탱크 가까이 있는 관정에서는 140 mg/L 정도로 높다. 흥미롭게도 본 지역의 북서쪽 경계에서 높은 철이온 농도( $\sim 120$  mg/L)가 관측되었다. 국지적인 지역에서 강한 환원환경이 있는 것으로 보인다. 이가철 이온 농도는 유류의 혐기성 저감의 지시자로 사용될 수 있으며, 이는 TEX 생분해가 철의 환원을 통해서도 발생하는 것을 의미한다(Phelps et al., 1994; Lovely, 1997).

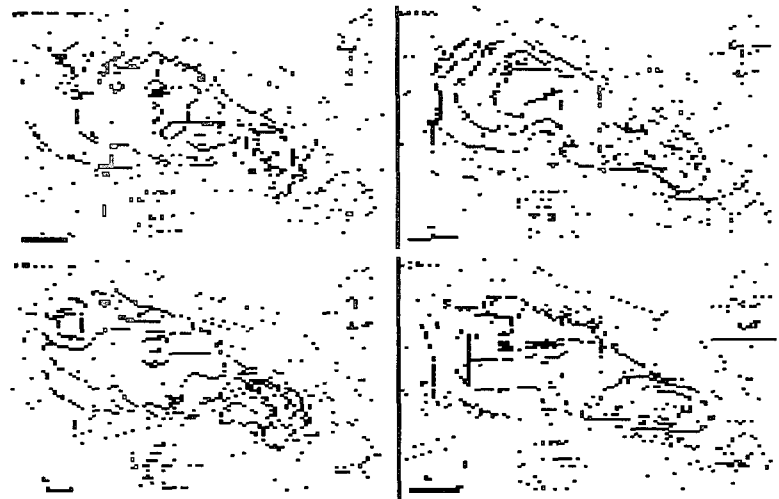


그림 5. 생분해 관련 파라미터의 분포

본 지역에서의 황산염 농도는 보통 0.1에서 500 mg/L의 범위를 보인다. 유류탱크 근처와 연구지역의 북쪽 부근에서 가장 낮은 황산염 농도( $\sim 1$  mg/L)가 관측되었고, 반면 S2와 L34 관정 근처의 배경 농도는 약 80-200 mg/L 이다. 이 중 한 관정(L15)에서 비정상적으로 높은 황산염 농도(약 500 mg/L)를 보이며, 이 관정의 지화학분석 역시 현저하게 다른 양상을 보인다. 이러한 비정상성의 근원은 밝혀지지 않았다. 이 자료를 제외하고 관측된 황산염 농도의 전체적인 분포는 황산염 환원을 통한 혐기성 생분해

를 지시한다(Phelps et al., 1994; Lovely, 1997). 오염된 지하수에서 알칼리도의 증가와 낮아진 산화환원전위 역시 유류 탄화수소의 미생물 분해와 일치한다. 알칼리도는 종종 오염원의 생물학적 활동 부분에 있어 미생물 분해가 일어나는 동안 발생하는 이산화탄소의 과잉에 의해 증가한다(Wilson et al., 1996; Schilling, 1999). 배경 알칼리도는 약 30 mg/L 인 반면에 오염된 지역에서는 91에서 544 mg/L의 범위를 보였다. 추가적으로 배경 산화환원전위는 100 mV(그림 6) 이상이었으며 오염원의 중심에서는 -130에서 약 -250 mV의 범위를 보였다. 본 지역에서 지하수 내의 메탄 농도는 측정하지 않았다. 그러나 유류 저장 탱크 근처에서는 토양 가스에서 높은 메탄가스 농도(15%까지)가 관측되었다(Lee et al., 2001e). 메탄은 배경치 관측 시점에 존재하지 않았으므로 산소의 소모와 수반되는 메탄의 존재는 유류의 혐기성 저감의 강력한 지시자로 여겨진다(Leeson and Hinchee, 1997; Mormile et al., 1994; USEPA, 1995). 그림 6에 각 관측점에서 채수한 지하수의 미생물 분해와 연관된 인자의 시간에 따른 변화를 도시하였다. 본 연구 지역에서 수리적으로 가장 상류부에 위치한 HM1 관점에서 지하수의 지화학 자료는 상대적으로 가장 산화환경임을 보여준다. 유기물질로 오염된 다른 관점에서의 지하수는 산화환원 정도의 변화와 함께 특징적인 지화학 자료를 보여준다. 약간의 계절적인 변동과 함께 관측기간을 통해 지속적인 산화환원에 민감한 이 인자의 값들은 본 연구 지역에서 탈질작용과 삼가철과 황산염의 환원 및 호기성 호흡을 통한 미생물분해가 유력한 것을 지시한다.

본 연구 지역에서의 유류 탄화수소의 자연저감을 평가하고 정량화 하기 위해 오염물질 농도의 Mann-Kendall 경향분석, 3개 횡단면에서의 공간적·시간적 질량 유동량 계산, 미생물 저감 용량의 계산, 일차 감쇠와 미생물분해율이 계산하였다. 경향분석에는 최소한 네 번의 독립적인 지하수 시료 채수가 필요하다(Wiedemeier et al., 1999). 이 분석을 위해 45개 관측점의 TEX 농도 자료가 선택되었다. 표1에 Mann-Kendall 분석 결과를 요약하였다. 분석결과 45개 관측중 36개의 관점(80.0%)이 TEX 농도의 감소 혹은 감소 경향성 있음으로 분석되었고, 2개의 관점(4.4%)은 안정적, 7개의 관점(15.6%)은 경향없음으로 분석되었다. 어떤 관점의 오염물질 농도도 증가하는 경향을 보이지는 않았다. 감소 경향은 오염원의 가장자리와 유류저장 탱크에서 바로 하류부에 있는 관점들에서 가장 확실하였다(그림 7). 이러한 결과는 TEX 오염원이 안정적이거나 감소하고 있다는 결론을 뒷받침 해준다(Suarez and Rifai, 2002).

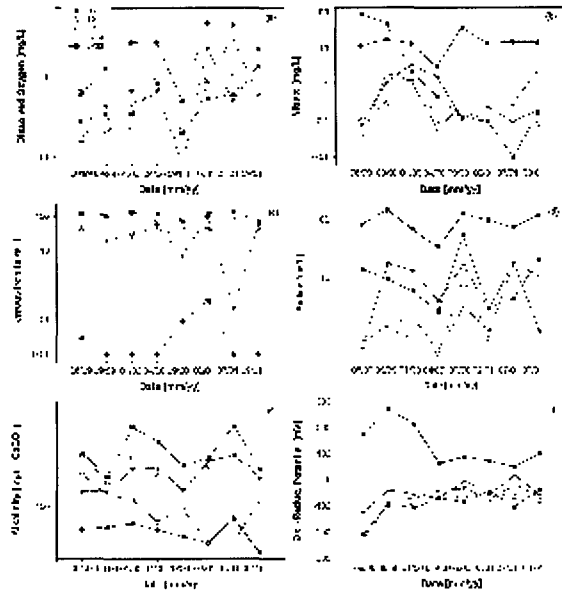


그림 6. 생분해 관련 인자의 시간적 변화

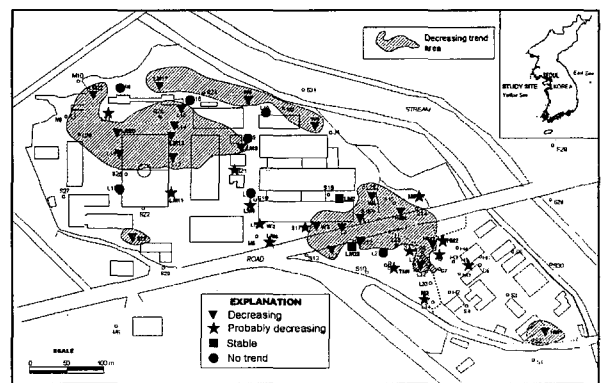


그림 7. 경향분석 결과 도시

표 1. Mann-Kendall 경향분석 결과

MW	Concentration trend	Confidence level (%)	MW	Concentration trend	Confidence level (%)
H05	Probably decreasing	93.2	LM11	Probably decreasing	94.6
HM1	Decreasing	98.4	L12	Decreasing	98.4
HM2	Probably decreasing	94.6	LM13	Decreasing	99.3
HM3	Decreasing	99.2	LM20	Decreasing	98.5
HM4	Decreasing	95.8	LM22	Decreasing	99.3
L01	Decreasing	96.5	LM28	Stable	88.3
L03	Decreasing	99.5	M02	Probably decreasing	94.6
L05	Probably decreasing	93.2	M04	Probably decreasing	94.6
L07	No trend	59.2	M08	No trend	61.4
L09	No trend	64.0	S09	Decreasing	99.2
L10	No trend	75.8	S11	Probably decreasing	91.1
L14	Decreasing	98.5	S12	Decreasing	99.2
L15	Decreasing	99.5	S17	Probably decreasing	93.2
L16	No trend	88.1	S21	Probably decreasing	91.1
L18	No trend	62.5	S23	Decreasing	95.8
L19	Decreasing	99.5	TM1	Probably decreasing	92.1
L21	Probably decreasing	94.6	H01	Probably decreasing	93.2
L27	Decreasing	95.8	W3	Decreasing	95.8
L29	No trend	88.3	W4	Decreasing	99.3
LM02	Stable	86.2	W5	Decreasing	98.5
LM04	Probably decreasing	93.2	W6	Decreasing	99.3
LM06	Probably decreasing	93.2	LM17	Decreasing	95.8
LM08	Decreasing	99.3			

지하수 내의 유류의 농도만이 아니라 양이 특정한 기간을 통해 감소하는 것을 확인하는 것이 중요하다 (Nyer and Boettcher, 2001). 세 개의 선택된 횡단면 (그림 2a 참조)에서 구한 질량 유동량을 그림 8a에 도시하였다. 일반적으로 TEX의 질량 유동량은 경향 분석에서 검증되었듯이 시간에 따라 감소하였다. 1999년 6월의 횡단면 A-A, B-B와 C-C에서 질량 유동은 순서대로 6,523, 6,495와 6,801 kg/yr였다. 2001년 6월의 질량 유동은 순서대로 540, 824와 31 kg/yr였다. 하지만, 2001년 9월에 TEX의 질량변동은 계산 값은 특이한 증가를 보였다. 이러한 것은 아마도 TEX 활동 오염원의 추가에 따른 것이거나 계절적인 수리경사도의 상승에 따른 것이다. 그림 8b는 오염원 넓이의 시간적인 변화를 도시하였으며 여기서 TEX의 농도는 2 mg/L 그리고 50 mg/L와 같거나 크다. 그림 8b에서 두 오염원 영역이 시간에 따라 감소하는 것을 보여준다. 2001년 9월 오염원 넓이 역시 일시적인 비정상적 증가가 발견된다. 그럼에도 불구하고, 모든 선행의 분석 결과는 TEX 오염원이 준평형

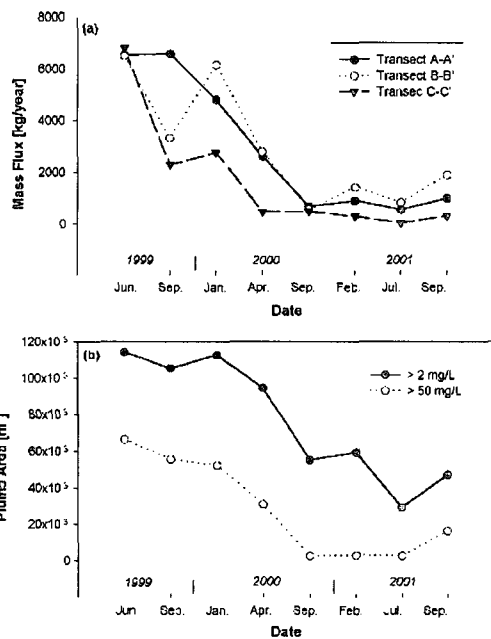


그림 8. 질량유동량 및 오염넓이의 변화

모든 선행의 분석 결과는 TEX 오염원이 준평형

상태에 이르렀거나 질량 유동량이 시간에 따라 감소하는 것을 알려준다. 미생물 분해 용량은 어떤 정해진 최종 전자 수용 기작이 지하수의 전자 수용 용량에 근거하여 분해할 수 있는 오염 물질의 양이다(Wiedemeier et al., 1999). 표 2는 3년의 모니터링 기간을 통해 분석한 8회의 지하수 자료를 이용해 계산한 미생물 분해 용량이다. 이것은 호기성 호흡, 질산염 환원, 삼가철 환원과 황산염 환원을 통한 평균 총 미생물분해 용량이 32.2 mg/L인 것을 보여준다. 이 계산된 용량은 관찰된 TEX 농도의 감소와 비교하여 매우 낮은 것으로 보여진다. 연구 지역에 걸쳐 있는 지하수시스템은 열린 계(open system)로 추가적인 전자 수용체를 지속적으로 받기 때문에 미생물분해 용량으로 표현된 것은 정성적인 도구로서만 쓰일 뿐이지 지하수 내의 오염 농도와 직접적으로 비교될 수 없다(Wiedemeier et al., 1999). 더욱이 계산된 미생물분해 용량은 앞으로 가능한 양이 아니라 표현된 능력이다. 각 자료군의 이 용량은 지하수의 미생물분해 용량을 더할 수 있다는 것을 의미하지 않는다. 본 연구 지역과 같이 열린 계에서는 전자수용체의 재충전량을 안다고 하더라도 이 계산으로부터 더 이상 미생물분해 용량을 정량화하기는 힘들다. 미생물분해 용량은 본 계산에서는 생략된(~5 mg/L) 매탄 생성작용(methanogenesis)을 고려한다면 약간 증가할 수 있다(Lee, 2001).

표 2. 연구지역의 지하수의 생물학적 분해능력(EBC)

Electron accepting process	Jun., 1999	Sep., 1999	Jan., 2000	Apr., 2000	Sep., 2000	Feb., 2001	Jul., 2001	Sep., 2001	Statistics
Aerobic respiration	1.0	0.9	0.8	0.8	0.4	1.3	1.3	0.7	0.9±0.3
Nitrate reduction	2.8	3.4	2.6	0.6	7.9	2.8	3.1	3.1	3.3±2.0
Iron reduction	8.8	5.9	7.1	7.6	6.5	6.0	6.7	5.6	6.8±1.0
Sulfate reduction	17.7	30.4	14.0	7.9	26.3	20.6	27.5	25.3	21.2±7.6
Total biodegradation capacity	30.3	40.6	24.5	16.9	41.1	30.7	38.6	34.7	32.2±8.4

TEX 감소와 미생물분해율의 산출은 현장 정화의 목적을 달성하기 위해 요구되는 시간 구성을 계산하기 위한 결정적인 방법이다(Suarez and Rifai, 2002). 본 연구에서 세 가지 종류의 저감율을 계산하였다. 첫째는, 각 관정의 TEX 농도자료에 근거한 점 감소율이고 둘째는, 지하수의 주 흐름을 따라 오염원 위치의 하위 방향으로 농도의 감소에 근거한 전체 감소율이며 셋째는, 시간에 따른 총 TEX 질량의 변화에 근거한 미생물 분해율이다. 표 3은 각 관측점에서 시간과 TEX 농도의 자연로그 값을 그린 선의 기울기로부터 얻어진 점 감소율을 보여주며 이것은 시간에 따른 오염원 강도의 변화를 주로 표시한다(Rifai and Newell, 2000). TEX에 있어 선형회귀분석은 점 감소율이 0.0006에서 0.0129 day<sup>-1</sup> 사이의 값이 나왔으며 평균값은 0.0048 day<sup>-1</sup>이다. 이것은 1155에서 54 일의 반감기와 일치한다. 이러한 점 감소율을 이용하여 특정 관측점에서 자연저감만을 통한 정화목표를 달성하는데 걸리는 시간을 계산할 수 있다. 1999년 6월에 시작하여 기준치 0.6 mg/L에 이르는데 소요되는 시간은 평균 4.29년으로 0.53년에서 19.8년의 범위이다. 이것은 본 지역에서 지하수 내 TEX 오염원의 자연저감이 20년 이내에 가능하다는 것을 의미하며, 이것은 RT3D 모델(Clement, 1997)을 이용해 계산한 정화 시간과 일치한다(Lee, 2001). 하지만, 이러한 계산은 토양에서 흡·탈착과 같은 추가적인 오염원에 의한 가능성은 설명할 수 없다. 이러한 요소를 제외한다면 본 연구 지역에서 자연저감만으로 용해된 오염원의 정화를 달성하는데는 20년 이상이 소요될 것으로 기대된다.

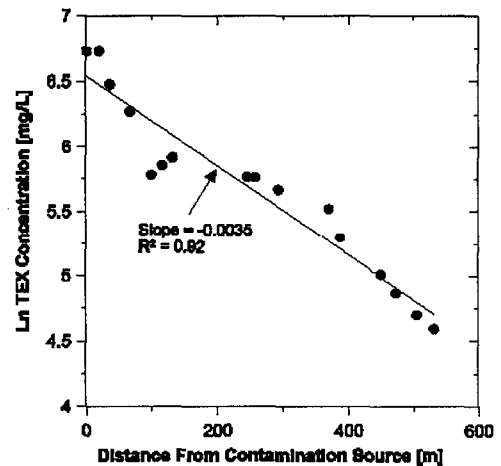


그림 9. 오염물질의 전체저감을 계산



표 3. 점 저감율(point attenuation rate)

MW	Point attenuation rate (day <sup>-1</sup> )	Half life (t1/2, days)	Remediation time (years)	MW	Point attenuation rate (day <sup>-1</sup> )	Half life (t1/2, days)	Remediation time (years)
H05	0.0073	95	2.72	LM13	0.0059	118	2.68
HM1	0.0032	217	1.05	LM20	0.0067	103	2.26
HM2	0.0030	231	2.32	LM22	0.0107	65	1.47
HM3	0.0129	54	1.10	M02	0.0012	578	8.66
HM4	0.0043	161	3.14	M04	0.0033	210	1.57
L01	0.0044	158	4.96	S9	0.0057	122	2.66
L03	0.0029	239	6.07	S11	0.0007	990	19.80
L05	0.0008	866	17.40	S12	0.0031	224	5.56
L14	0.0085	82	0.53	S17	0.0025	277	6.35
L15	0.0107	65	1.16	S21	0.0022	315	7.71
L19	0.0049	141	1.98	S23	0.0032	217	1.63
L21	0.0017	408	9.26	TM1	0.0038	182	4.48
L27	0.0111	62	1.24	H01	0.0006	1155	6.69
LM04	0.0083	84	0.94	W3	0.0043	161	1.64
LM06	0.0021	330	8.03	W4	0.0044	158	1.75
LM08	0.0078	89	1.30	W5	0.0040	173	0.98
LM11	0.0061	114	2.70	W6	0.0026	267	3.42
L12	0.0038	182	3.44	LM17	0.0048	144	2.01

TEX 농도의 자연로그와 지하수 흐름을 따르는 평균 거리를 그래프로 그린 것으로부터 구한 각 시료 채수 단계별 전체저감율을 그림 9와 표 4에 표시하였다. 부피감소율은 0.0028에서 0.0159 day<sup>-1</sup> 사이의 값을 보였으며 평균값은 0.0085 day<sup>-1</sup> 이다. 흥미롭게도, 이러한 값들은 시간에 따라 점차적으로 증가하였는데 이것은 시간에 따라 자연저감능이 증가되었다는 것을 의미한다. 이러한 자연저감능의 증가는 오염물질 농도의 감소와 동시에 일어난다. 표 5는 Buscheck과 Alcantar(1995) 방법을 이용하여 추정된 일차 미생물분해율을 보여준다. 표로부터 미생물 분해율은 0.0012에서 0.0057 day<sup>-1</sup>의 범위로 평균 0.0033 day<sup>-1</sup>인 것을 알 수 있다. 가장 흥미로운 것은, 1999년 6월과 2001년 9월 사이의 미생물 분해율은 약 5 배 증가하였는데 이것은 전체감소율의 경향과 일치한다.

표 4. 대표저감율(bulk attenuation rate)

Date	Regression slope (k/vx)	Bulk attenuation rate (day <sup>-1</sup> )
Jun., 1999	-0.0035	0.0028
Sep., 1999	-0.0057	0.0046
Jan., 2000	-0.0073	0.0059
Apr., 2000	-0.0071	0.0057
Sep., 2000	-0.0099	0.0080
Feb., 2001	-0.0116	0.0093
Jul., 2001	-0.0191	0.0155
Sep., 2001	-0.0197	0.0159
Statistics	-	0.0085±0.0048

표 5. TEX의 미생물 분해율

Date	Biodegradation rate (day <sup>-1</sup> )
Jun., 1999	0.0012
Sep., 1999	0.0019
Jan., 2000	0.0024
Apr., 2000	0.0023
Sep., 2000	0.0032
Feb., 2001	0.0037
Jul., 2001	0.0056
Sep., 2001	0.0057
Statistics	0.0033±0.0017

## 4. 요약 및 결론

본 연구에서 유류 탄화수소로 오염된 지하수계의 자연저감을 평가하고 정량화 하였다. 1999년 6월부터 2001년 9월까지 3년의 연구 기간 동안 8회 지하수 시료 채수를 하였다. 유류의 미생물분해를 지시하는 BTEX, 주요 양이온과 음이온, 그리고 다른 다양한 지화학적 요소들의 화학 분석을 하였다. 본 연구지역의 TEX 농도는 시간에 따라 감소하였으며, TEX 오염은 준평형상태에 있다. 호기성호흡, 질산염 환원, 삼가철 환원과 황산염 환원을 통한 지하수 지화학적 특성화는 예상되었던 미생물분해의 발생을 확인하였다. 관측정 내 오염물질 농도의 경향분석 결과는 45개 관정중 36개(80.0%) 관정에서 TEX 농도의 감소 혹은 감소 경향성 있음으로 분석되었다. 모든 관정에서 농도가 증가하는 경향의 증거를 찾을 수 없었으며 이러한 사실은 TEX 오염이 안정적이고 또는 더 이상 증가하지 않는다는 결론을 뒷받침해 준다. 세 개의 횡단면으로부터 구한 질량 유동량과 오염원 넓이의 변화 역시 TEX 오염이 준평형상태에 이르렀으며 이 질량 유동량이 감소하는 중이라는 것을 지시한다.

점 저감율이 0.0006에서 0.0129 day<sup>-1</sup> 사이의 범위로 산출된 것은 본 지역에서 지하수 오염의 자연저감은 20년 이내에 가능하다는 것을 지시한다. 하지만 이러한 계산은 토양에서 흡·탈착과 같은 추가적인 오염원에 의한 가능성은 설명할 수 없기 때문에 본 연구지역에서 자연저감만으로 용해된 오염원의 정화를 달성하는 데는 20년 이상이 소요될 것으로 기대된다. 더욱이 몇몇 관측정에서는 안정적이거나 농도 증가나 감소의 경향성이 없다. 전체감소율은 0.0028에서 0.0159 day<sup>-1</sup> 사이의 값으로 평균은 0.0085 day<sup>-1</sup> 이다. 흥미롭게도 이러한 값들은 시간에 따라 점차 증가하며 이러한 사실은 시간에 따라 자연저감능이 커지고 있음을 의미한다. 미생물분해율은 0.0012에서 0.0057 day<sup>-1</sup> 범위이며 1999년 6월과 2001년 9월 사이에 약 5배 증가하였는데 이것은 전체감소율의 경향과 일치한다. 계산된 저감율에 근거하여 본 연구 지역에서 자연저감만으로 정화하는데는 20년 이상이 소요될 것이다. 계산된 정화 시간을 확인하기 위하여 본 지역에서 앞으로 추가적인 모니터링이 요구된다.

사 사 : 본 논문 작성의 일부는 21세기 프론티어연구개발사업인 수자원의 지속적 확보기술개발 사업단의 연구비지원(과제번호 3-5-1)에 의해 수행되었습니다.

## 참고문헌

- Barker, J.F., Patrick J.F., Major, D., 1987. Natural attenuation of aromatic hydrocarbons in a shallow sand aquifer. *Ground Water Monit. Rev.* 7, 64-71.
- Buscheck, T.E., Alcantar, C.M., 1995. Regression technique and analytical solutions to demonstrate intrinsic bioremediation. *Intrinsic Bioremediation*. Battelle Press, Columbus, OH, pp. 109-116.
- Chapelle, F.H., 1999. Bioremediation of petroleum hydrocarbon-contaminated ground water: the perspectives of history and hydrology. *Ground Water* 37, 122-132.
- Cho, J.S., Wilson, J.T., DiGiulio, D.C., Vardy, J.A., Choi, W., 1997. Implementation of natural attenuation at a JP-4 jet fuel release after active remediation. *Biodegradation* 8, 265-273.
- Clement, T.P., 1997. A modular computer model for simulating reactive multi-species transport in three-dimensional ground water system. PNNL-SA-11720, Pacific Northwest National Laboratory, Richland Washington.
- Clement, T.P., Johnson, C.D., Sun, Y., Klecka, G.M., Bartlett, C., 2000. Natural attenuation of chlorinated solvent compounds: Model development and field-scale application. *J. Contam. Hydrol.* 42, 113-140.
- Clement, T.P., Truex, M.J., Lee, P., 2002. A case study for demonstrating the application of U.S. EPAs

- monitored natural attenuation screening protocol at a hazardous waste site. *J. Contam. Hydrol.* 59, 133-162.
- Gilbert, R.O., 1987. *Statistical Methods for Environmental Pollution Monitoring*. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Drever, J.I., 1997. *The geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments*. 3rd ed. Prentice-Hall Inc., New Jersey.
- Lee, J.Y., 2001. Hydrogeological investigation and attenuation characteristics for a petroleum contaminated site. Ph.D. Dissertation, Seoul National University, Korea.
- Lee, C.H., Lee, J.Y., Cheon, J.Y., Lee, K.K., 2001a. Attenuation of petroleum hydrocarbons in smear zones: a case study. *J Environ. Engrg.* 127, 639-647.
- Lee, J.Y., Cheon, J.Y., Lee, K.K., Lee, S.Y., Lee, M.H., 2001b. Factors affecting the distribution of hydrocarbon contaminants and hydrogeochemical parameters in a shallow sand aquifer. *J Contam. Hydrol.* 50, 139-158.
- Lee, J.Y., Cheon, J.Y., Lee, K.K., Lee, M.H., Yun, J.K., 2001c. A study on tracer transport in a shallow porous aquifer. *J Geol. Soc. Korea* 37, 153-168.
- Lee, J.Y., Cheon, J.Y., Lee, K.K., Lee, S.Y., Lee, M.H., 2001d. Statistical evaluation of geochemical parameters distribution in a ground water system contaminated with petroleum hydrocarbons. *J Environ. Qual.* 35, 1548-1563.
- Lee, J.Y., Lee, C.H., Lee, K.K., Choi, S.I., 2001e. Soil vapor extraction and bioventing pilot tests in a petroleum contaminated site in Korea. *Soil and Sediment Contam.* 10, 439-458.
- Leeson, A., Hinchee, R.E., 1997. *Soil Bioventing Principles and Practice*. CRC Press, Inc., New York.
- Lovely, D.R., 1997. Potential for anaerobic bioremediation of BTEX in petroleum contaminated aquifers. *J Ind. Microbiol. Biotech.* 18, 75-81.
- Lu, G., Clement, T.P., Zheng, C., Wiedemeier, T.H., 1999. Natural attenuation of BTEX compounds: Model development and field-scale application. *Ground Water* 37, 707-717.
- McAllister, P.M., Chiang, C.Y., 1994. A practical approach to evaluate natural attenuation of contaminants in ground water. *Ground Water Monit. Rem.* 14, 161-173.
- Mormile, M.R., Liu, S., Sufilta, J.M., 1994. Anaerobic biodegradation of gasoline oxygenates: extraction of information to multiple sites and redox condition. *Envir. Sci. Technol.* 28(9), 1727-1732.
- Nyer, E.K., Boettcher, G., 2001. Seven easy steps and three difficult steps to natural attenuation. *Ground Water Monit. Rem.* 21, 42-47.
- Phelps, T.J., Siegrist, R.L., Korte, N.E., Pickering, D.A., Strong-Gunderson, J., Palumbo, A.V., Walker, J.F., Morrissey, C.M., Mackowski, R., 1994. Bioremediation of petroleum hydrocarbons in soil column lysimeters from Kwajalein Island. *Appl. Biochem. Biotech.* 45, 835-845.
- Rifai, H.S., Newell, C.J., 2000. Importance of distinguishing different types of rates for natural attenuation. Research Brief, American Petroleum Institute.
- Schilling, K.E., 1999. Demonstrating localized intrinsic biodegradation of chlorinated aliphatic hydrocarbons using time series sampling. *Ground Water Monit. Rem.* 20, 115-124.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. *Aquatic chemistry*. 3rd ed. John Wiley and Sons, New York.
- Suarez, M.P., Rifai, H.S., 2002. Evaluation of BTEX remediation by natural attenuation at a coastal facility. *Ground Water Monit. Rem.* 22, 62-77.
- U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), 1998. *Seminars: Monitored Natural Attenuation for Ground Water*. EPA/625/K-98/001, USEPA, Ada, OK.
- Wiedemeier, T.H., Rifai, H.S., Newell, C.J., Wilson, J.T., 1999. *Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface*. John Wiley & Sons, Inc., New York.

- Wiedemeier, T.H., Swanson, M.A., Montoux, D.E., Gordon, E.K., Wilson, J.T., Wilson, B.H., Kampbell, D.H., Hass, P.E., Miller, R.N., Hansen, J.E., Chapelle, F.H., 1998. Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water. EPA/600/R-98/128, U.S. EPA, Washington, DC.
- Wiedemeier, T.H., Wilson, J.T., Kampbell, D.H., Miller, R.N., Hansen, J.E., 1996. Approximation of biodegradation rate constants for monoaromatic hydrocarbons (BTEX) in ground water. Ground Water Monit. Rem. 16, 186-194.
- Wilson, B.H., Wilson, J.T., Luce, D., 1996. Design and interpretation of microcosm studies for chlorinated compounds. USEPA Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water, 21-28, EPA/540/R-96/509, Washington DC, USEPA.