

지하수 내 질산성질소의 처리방안

김재영 (서울대학교 공과대학 지구환경시스템공학부 조교수)
 박준범 (서울대학교 공과대학 지구환경시스템공학부 조교수)
 문희선 (서울대학교 공과대학 지구환경시스템공학부 박사과정)
 문세흠 (서울대학교 공과대학 지구환경시스템공학부 박사과정)

1. 서론

것으로 나타나고 있다.

따라서, 본 글에서는 우리나라의 지하수의 오염원

우리나라는 물 공급을 주로 지표수에 의존하여 왔다. 그러나, 지표수의 오염, 댐에 의한 용수 공급의 한계, 물 수요량의 증가 등으로 인해 지표수에 의한 물 공급의 문제점이 점차 심화되고 있다. 이러한 물 수요, 공급의 불균형을 해소하기 위한 방법으로 지하수를 효과적으로 이용하는 것이 고려되고 있다. 건교부의 1998년도 지하수 조사연보에 따르면, 1997년 말 기준 우리나라의 연간 지하수 개발 가능량인 133억 톤에 비하여 지하수 총 이용량은 24.5%인 22.8억톤에 머물러, 장래 물 부족에 대비한 수자원으로서 지하수의 이용가치는 매우 높다고 평가되고 있다. 특히 이러한 지하수의 이용가치와 관련하여 지하수의 수질 문제는 심도 있게 다루어져야 할 부분이다. 우리나라의 경우, 지하수의 오염원으로서 질산성 질소와 세균이 가장 대표적인

표 1. 한국 지하수 수질기준(환경부, 2000) (unit: mg/l)

검사항목	이용목적별	생활용수	농업용수	공업용수
일반	수소이온농도(pH)	5.8~8.5	6.0~8.5	5.0~9.0
	오염	화학적산소요구량(COD)	6이하	8이하
물질 (5개)	대장균수	5,000이하		
		(MPN/100ml)	-	-
	질산성질소	20이하	20이하	40이하
	염소이온농도	250이하	250이하	500이하
	카드뮴	0.01이하	0.01이하	0.02이하
특정	비소	0.05이하	0.05이하	0.1이하
유해 물질 (10개)	시안	불검출	불검출	0.2이하
	수은	불검출	불검출	불검출
	유기인	불검출	불검출	0.2이하
	페놀	0.005이하	0.005이하	0.01이하
	납	0.01이하	0.1이하	0.2이하
	6가크롬	0.05이하	0.05이하	0.1이하
	트리클로로에틸렌	0.03이하	0.03이하	0.06이하
	테트라클로로에틸렌	0.01이하	.01이하	0.02이하

주 : 1. 생활용수 : 가정용 및 가정용에 준하는 목적으로 이용되는 경우로서 음용수·농업용수·공업용수 이외의 모든 용수를 포함한다.
 2. 농업용수 : 농작물의 재배·경작 목적으로 이용되는 경우에 한한다.
 3. 공업용수 : 수질환경보전법 제2조 제5호의 규정에 의한 폐수배출시설을 설치한 사업장에서 사업활동 목적으로 이용되는 경우에 한한다.
 4. 지하수의 이용목적상 염소이온의 농도가 인체에 해가 되지 아니하는 것으로 환경부장관이 인정하는 용도로 지하수를 이용하는 경우 염소이온의 기준을 적용하지 아니한다.
 (※ 공통사항 : 농업용수·공업용수일지라도 생활용수의 목적으로도 함께 이용되는 경우에는 생활용수기준을 적용한다.)

으로 가장 문제가 되고 있는 질산성질소의 오염 현황 및 오염원에 대해 고찰하였으며, 지하수의 질산성질소 제거 기술 및 대책 사례를 기술하였다.

2. 본론

2.1. 지하수의 질산성질소 오염

환경부의 보고에 따르면, 1999년까지 우리나라 지하수의 오염도를 측정한 결과, 질산성질소로 인한 지하수의 오염이 가장 큰 것으로 보고되었으며, 농업용수 사용지역, 일반 및 지정 폐기물매립지역, 분뇨처리장 인근지역의 지하수 오염이 가장 두드러진 것으로 보고되었다. 환경부는 총리령 제461호(1994.

8.9 제정)로 지하수의 수질보전 등에 관한 규칙 제5조에 지하수의 수질을 정한 바 있다(표 1 참조). 지하수 수질 기준은 일반오염물질 5개와 특정 오염물질 10개에 대해 생활용수, 농업용수, 공업용수의 용도에 따라 나누어 그 기준을 명시하고 있다. 지하수를 생활용수와 농업용수로 이용하는 경우에는 질산성질소의 농도를 각각 20mg/l 이하로, 공업용수로 이용하는 경우에는 40mg/l 이하로 규제하고 있다. 우리나라의 먹는 물 수질기준 항목과 수질기준치는 표 2에 나타내었다. 우리나라는 먹는 물의 질산성질소 규제치를 10mg/l 이하로 정하고있다(환경부, 2000).

지하수에 포함된 질산성 질소는 주로 논밭에서 사

표 2. 한국 음용수 수질 기준(환경부, 2000)

검사항목	먹는 물 기준	검사항목	먹는 물 기준 (unit: mg/l)
색도	5도이하	카드뮴	0.01이하
탁도	1도이하	비소	0.05이하
냄새	무취	수은	불검출
맛	무미	세레늄	0.01이하
암모니아성질소	0.5이하	카바릴	0.07이하
질산성질소	10이하	다이아지논	0.02이하
수소이온농도	5.8~8.5	파라치온	0.06이하
경도	300이하	페니트로치온	0.04이하
염소이온	150이하	말라치온	0.25이하
과량간산칼륨소비량	10이하	디클로로메탄	0.02이하
증발잔류물	500이하	총트리할로메탄	0.1이하
불소	1.5이하	1,1,1-트리클로로에탄	0.1이하
시안	불검출	트리클로로에틸렌	0.03이하
페놀	0.05이하	테트라클로로에틸렌	0.01이하
세제	0.5이하	벤젠	0.01이하
황산이온	200이하	톨루엔	0.7이하
철	0.3이하	에틸벤젠	0.3이하
망간	0.3이하	크실렌	0.5이하
구리	1이하	1,1-디클로로에틸렌	0.03이하
아연	1이하	사염화탄소	0.002이하
납	0.05이하	일반세균	100이하
알루미늄	0.2이하	대장균군	음성
6가크롬	0.05이하		

용하는 질소비료의 다량 투입 및 부적절한 사용과 가축분뇨로 인한 요소 $[CO(NH_2)_2]$, 유안 $[(NH_4)_2SO_4]$ 그리고 유기질소 등에서 유래하며, 이들은 가수 분해, 암모니아화, 질산화, 탈질화 등의 여러 가지 반응에 노출되고 미생물에의 흡수, 미생물의 분해에 의한 방출, 토양 표면에서의 흡·탈착 등을 통해 변이 및 전이되기도 하지만, 작물에 흡수되고 남은 부분은 결국 탈질 및 휘산(volatilization)과 용탈(leaching) 등의 이송과정을 거쳐 대기중이나 지하수로 유출된다. 이 과정을 지배하는 인자는 온도, 식생 그리고 토양의 물리학적, 화학적, 생물학적 성질 등의 여러 가지가 있을 수 있지만, 토양의 수분 함량이 산소농도와 함께 결정적인 역할을 한다(Waggoner and Zuberer, 1996; Cho et al., 1997).

질산성질소는 인체 내에 들어 가면 혐기성조건에서 아질산성질

소로 환원되어 산소를 운반하는 적혈구내의 헤모글로빈과 결합한다. 특히, 유아의 경우는 일산화탄소에 중독된 것과 같은 산소결핍증, 소위 티아노제 증상을 일으키는 원인 물질이 된다. 또한, 강력한 발암성물질인 니트로소아민류의 생성에도 관여하는 것으로 알려져 있다(환경관리연구소, 1998). 이처럼 질산성 질소는 인체에 대한 독성이 크므로, 우리나라의 음용수 수질기준도 질산성 질소의 허용치를 10mg/l로 정하고 있다.

2.2. 질산성질소의 지하수 침투 메카니즘

토양에 유입되는 질소화합물에는 식물에 고정된 유기형태 질소, 비료와 축산폐기물에서 기원된 유기형태 질소 및 암모니아성질소, 강수에 의해 공급된 암모니아성질소, 질산성질소 등이 있다.

유기형태 질소는 모두 유기물 중에 고정되어 있는데, 곤충과 미생물의 작용을 받아 서서히 무기형태 질소로 변환된다. 무기형태 질소는 토양 중에서 미생물의 작용을 받아 암모니아성질소, 질산성질소, 질소가스등의 형태변화를 반복한다. 이처럼 질산성질소는 질소화합물이 여러 가지 산화반응을 거쳐 만들어진 최종생성물이라고 생각할 수 있다. 밭에 비료로 공급된 암모니아성질소와 질산성질소는 작물이 흡수한다. 작물에 흡수되지 않고, 밭에 남아있는 암모니아성질소는 그 대부분이 토양입자와 토양유기물에 흡착된다. 한편, 남아있는 질산성질소는 토양입자에 거의 흡착되지 않고 빗물과 관개용수에 녹아 물과 함께 심층으로 침투해 지하수 층까지 도달하여 지하수

를 오염시킨다. 특히, 질산성 질소는 용해도도 높으므로 흙과의 반응성도 적어 지하수를 통해 빠른 시간 내에 광범위하게 이동하게 된다. 그럼 1은 질산성 질소가 지하수에 침투되는 메카니즘을 나타낸 것이다(환경관리연구소, 1998).

2.3. 질산성질소 제거기술

수자원으로서의 지하수이용과 관련하여 질산성 질소로 인한 지하수와 음용수의 오염은 그 심각성이 날로 증가하고 있으며, 질산성질소는 침전, 응집, 여과와 같은 전통적인 정수공정으로는 처리가 힘든 물질로 알려져 있다. 수중의 질산성질소를 처리하는 방법을 정리하면 다음과 같다.

2.3.1. 이온교환법

제거대상인 수중의 이온을 이온 교환체 이온과 교환함으로써 제거하는 방법이다. 수중에서는 질산염 1가 음이온인 질산이온 상태로 존재한다. 또한, 2가 음이온이 황산이온과 공존하는 경우도 많다. 이러한 음이온은 강염기성 이온교환수지에 대한 선택성이 강하기 때문에 질산성질소를 제거하는데 보통 염화물형(R-Cl형)인 강염기성 음이온 교환수지가 사용된다. 여기서 수산기형(OH-)강염기성 음이온교환수지가 아닌 염화물형을 이용하는 것은 처리수의 pH상승을 억제하기 위해서이다. 원수는 이온교환수지가 충전된 반응탑을 통과하여 처리된다. 최근 이온교환수지는 전문회사에 의해 질산성질소의 선택성이 높은 이온교환수지가 시판되기 시작했다. 일반적으로 ASB-1P/HP 또는 A-554와 같은 음이온 이온교환수지는 질산성질소 제거에 매우 높은 효율을 가지고 있다. 특히 이들 이온교환수지는 처리수중에 존재하는 다른 음이온의 영향, 특히 황산이온의 영향을 받기 쉬워 처리 용량이 감소하는 등의 결점도 가지고 있어 이에 따른 정량적인 평가가 요구되고 있다. 이온교환수지는 처리과정에 의해 이온교환능력이 저하되면 재생시켜야한다. 재생에는 주로 비용이 가장 저렴한 소금용액이 이용되며, 소모되는 소금양을 줄이기 위해 부분재생법이 연구되고있다(배병욱 등,

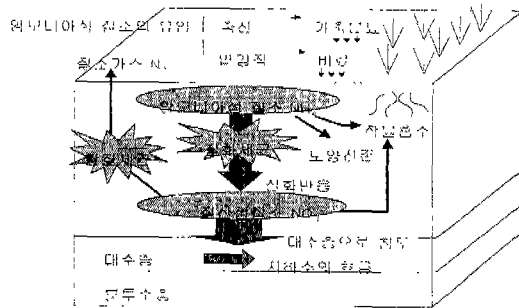


그림 1. 질산성질소의 지하수 침투 메카니즘 (환경관리연구소, 1998)

2001).

일본에서는 음료수로 사용되는 전용수도, 영농용 수도, 식품공장의 공업용수처리에 사용되고 있다. 미국 캘리포니아주 마크파랜드(Mc Farland)는 수도 수원을 모두 지하수에 의존하고있으며, 1983년에 직경 1.8m, 높이 3m의 이온교환탑 3기로 구성된 3,800m³/d의 능력을 가진 질산성질소 제거장치가 설치되었다. 프랑스의 블루타뉴(Bretagne)지방에 있는 수도의 정수장은 응집침전, 여과, 오존처리, 중화처리를 해도 질산이온농도가 기준을 초과해 1987년부터 질산성질소 대책으로 여과와 오존처리 사이에 이온교환처리를 추가했다(환경관리연구소, 1998).

2.3.2. 역삼투압법

역삼투막을 이용해 압력차에 의해 분리하는 방법이다. 실용 시스템으로 질산성질소를 제거하기 위하여 설치된 것은 아니지만 65~95%의 제거효과가 확인되었다. 일반적으로 질산이온의 제거율은 다른 이온에 비해 낮기 때문에 역삼투 모듈은 고압으로 제거율이 높은 타입이어야 하므로 비용면에선 불리할 것으로 생각된다(환경관리연구소, 1998).

2.3.3. 전기투석법/전기탈이온법

전기투석법은 아래 그림 2에 나타낸 바와 같이 양이온 교환막과 음이온 교환막을 교대로 배열시킨 양단의 전극실 간에 직류 전력을 구동력으로 하여 이온을 이동시켜 그 막이 가지는 선택성을 이용하여 탈염 및 농축을 하는 방법이다. 즉, 전위차를 추진력으로 전위 구배 하에서 물로부터 이온을 분리하는 공정으로 용액으로부터 염을 제거하는 방법이다. 따라서, 전기투석법은 제거된 염의 양에 비례하여 전력소모량이 증가한다.

양이온 교환막은 양이온을 선택적으로 투과시키고 음이온은 투과하기 어렵게 하며, 음이온 교환막은 음이온을 투과시키고 양이온은 투과하기 어렵게 한다. 일반적으로 전해질 용액 중에 전극을 설치하고 한쪽을 양극, 다른 한쪽을 음극으로 하여 그 사이에 전위

구배를 주어 전해질이 양극방향으로 이동되게 한다. 이러한 전기투석 장치의 회석조에 양이온과 음이온 교환수지를 혼합하여 채운 전기탈이온법은 이온교환수지와 이온교환막을 결합한 혼성 분리공정으로 연속 탈염 장치라고도 불린다. 전기탈이온 공정은 음용수와 같이 낮은 전해질 농도를 갖는 용액을 전기투석 장치를 이용하여 탈염시키고자 할 때 회석실내에 농도분극현상이 발생하는 단점을 극복하기 위해 적용되었다. 전기탈이온장치는 회석실에 이온교환수지를 채움으로서 회석조 내의 유입수가 탈염이 되어 전류를 운반할 이온이 부족하게되어도 이온교환수지 자체의 높은 전기전도도 때문에 실제적인 속도로 이온을 이동하게 된다. 또한 농도 분극현상이 발생하여 물의 전리가 일어나도 이온교환수지의 치환작용으로 상쇄되므로 농도분극현상을 억제할 수 있다(연경호와 문승현, 1999). 일반적으로 3,000mg/l 이하의 저농도 이온을 처리하는데는 적합하지 않으며, 비용이 많이 든다.

2.3.4. 생물학적 탈질법

생물학적 탈질법은 질산이온을 질소가스로 환원하는 탈질 세균의 능력을 이용한 방법이다. 종속영양세균의 경우 환원을 위해 수소공여체로 초산, 에탄올, 메탄올 이외에 셀룰로오스 등 광범위한 유기기질을 이용할 수 있다. 또한, 수소, 유황 등을 수소공여체로 이용하는 독립영양세균을 이용하는 방법도 알려져 있다. 또, 탈질세균의 체내에 축적된 유기물을 수소

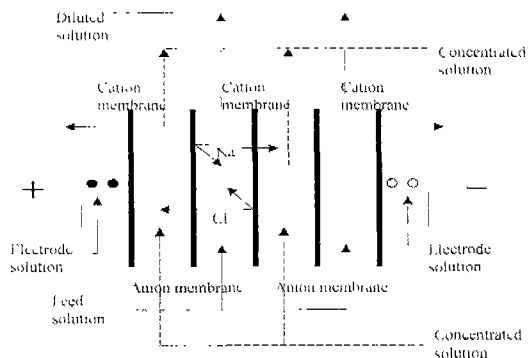
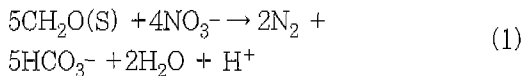


그림 2. 전기투석법의 원리(연경호와 문승현, 1999)

공여체로 이용하는 방법(내생탈질법)도 있다. 이는 수소공여체를 외부에서 넣어주지 않아도 된다는 장점이 있으나, 탈질속도는 보통의 1/10정도이다(환경관리연구소, 1998).

(1) 종속영양탈질법

종속영양세균에 의한 탈질법은 주로 *Pseudomonas group*의 미생물에 의해 일어나며, 유기탄소가 충분히 존재하고 혐기적 상태가 유지되면 질산성질소는 아래의 식(1)에 의해 질소가스로 전환된다.



이러한 미생물은 유기탄소를 산화하면서 질산성질소를 전자수용체로 사용한다. Vogan(1993)은 실험실 규모에서 저렴한 유기탄소원들을 이용하여 질산성질소를 처리하는 반응벽체의 가능성을 시험하였으며, 유기탄소로서 톱밥, 나무조각을 이용하였고, 질산성질소의 동화적 환원을 관찰하였고, 암모늄이온(NH_4^+)는 생성되지 않았다고 보고하였다.

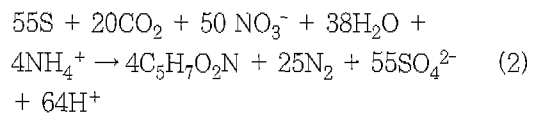
(2) 독립영양탈질법

독립영양세균에 의한 탈질은 이용되는 전자공여체로 수소를 이용하는 방법과 황화합물을 이용하는 방법으로 요약할 수 있다.

Till 등(1998)은 질산성질소를 제거하기 위하여 탈질 박테리아인 *Paracoccus denitrificans*와 Fe^0 를 함께 이용하여 독립영양성탈질반응(autotrophic denitrification)을 유도하였다. 즉, Fe^0 의 산화로 생성되는 수소는 질산성질소를 환원하기 위한 전자공여체로 이용된다. 연구결과, Fe^0 로서 steel wool을 이용한 경우, 미생물과 함께 이용하였을 때가 steel wool을 단독으로 이용한 경우보다, 질산성질소가 암모늄이온(NH_4^+)으로 전환되기보다는 질소가스로 전환되어 제거됨으로써, Fe^0 와 미생물을 함께 사용하는 것이 더 바람직한 것으로 나타났다.

황을 이용한 독립영양성 탈질반응공정은 *Thiobacillus denitrificans*와 같은 독립영양 탈질

미생물을 이용하여 질산성질소나 아질산성질소를 질소가스로 환원한다. 아래의 식(2)는 황에 기초한 독립영양 탈질 반응의 화학양론식으로 나타낸 것이다 (Joel and Tian, 1999).



독립영양 탈질미생물은 전자공여체로 공급되는 환원된 형태의 황의 산화환원반응으로부터 에너지를 공급받으며, 탄소원으로 이산화탄소와 같은 무기탄소화합물을 이용한다. 그 결과, 질산성질소는 질소가스로 환원되며, 수소이온이 생성되는데, 이는 반응에 의해 알칼리도가 소모됨을 의미한다.

지하수 중의 질산성질소를 생물학적으로 탈질 하는 방법과 관련된 실적은 유럽에서 많이 이루어지고 있는데, 음료를 공급하기 위한 상업규모의 탈질 플랜트가 가동되고 있다(환경관리연구소, 1998).

음료수의 탈질에 이용되는 가장 일반적인 생물학적 탈질 공정은 유동상, 충전탑, 생물막등의 바이오리액터를 이용한 것이다. 또한, 고정화미생물을 내포하는 알긴산비즈와 같은 다공질 담체 개발도 이루어지고 있다. 그리고, 이온교환수지를 재생하면서 생성되는 염류와 질산이온의 배출량을 줄이기 위해 생물학적 탈질법을 이온교환수지의 재생사이클에 적용하는 복합시스템도 연구되고 있다.

파일럿 플랜트와 상업규모의 플랜트의 실시 예는 다음과 같다. 음료수 공급용으로 처음 도입된 생물학적 탈질규모 플랜트는 1983년 프랑스의 에라그니에 건설되었다. 반응조에는 생물학적으로 활성이 있는 점토필터가 이용되었고, 탄소원으로는 에탄올이, 영양염으로 인산염이 공급되었다.

독립영양세균을 이용한 상업규모의 탈질 플랜트는 독일의 뮌헨 그라드바하 시에서 가동되고 있다. 이는 1986년에 건설된 것으로 가동능력은 $50\text{m}^3/\text{hr}$, 전자공여체로 수소가스를 이용하며 영양염으로 인산염, 무기탄소원으로 이산화탄소가 가해진다. 또한, 네덜

란드의 몬트퍼랜드 시에서는 1986년에 독립영양세균의 일종인 유허산화세균을 이용한 유허, 석회석 여과 플랜트가 건설되었다. 이 플랜트의 처리능력은 35m³/hr로써, 고농도의 질산성질소로 오염된 지하수가 처리되었다(환경관리연구소, 1998). 상술한 질산성질소 제거기술에 대한 특징은 다음 표 3과 같다.

앞서 언급한 종속영양세균과 독립영양세균을 이용한 생물학적탈질은 지하수의 질산성질소를 제거하기 위해 반응벽체 기법(Permeable Reactive Barrier, PRB)을 이용한 원위치(in-situ) 공정에도 적용되어 연구되고있어 경제적으로 저렴한 공정으로 각광받고 있다(문희선 등, 2000). 반응벽체 기법이란 오염대가 존재하는 지반에 설치하여 지하수 오염대의 수리학적 흐름을 이용, 반응물질과 오염물질의 화학적 반응을 유도하여 오염물을 제거하는 방법이다. 기존의 차폐벽은 오염물의 확산을 불투수층의 벽을 이용하여 주변지역으로 유입되는 것을 막는 것이지만, 반응벽체는 오염된 지하수의 흐름을 유지한 채로 그 위치에서 정화할 수 있으므로 별도의 후처리가 필요 없는 장점이 있다(US EPA, 1998; 박준범 등, 1999). 특히, 단시일 내에 오염정화가 용이하지 않고, 지속적인 지하수 오염이 예상되는 경우, 지하수 흐름의 변

경없이 정화가 가능하다.

Robertson과 Cherry(1995)는 실제 현장에 이러한 반응벽체를 설치하여 지하수의 질산성질소를 제거하고자 하였다. 이들은 반응벽체의 반응물질로 톱밥을 이용함으로써 유기탄소원을 공급하여 종속영양 탈질반응을 유도하였으며, 1년동안의 운전기간을 통해 60-100%의 질산성질소 제거효율을 얻었다. 또한, 탄소원의 물질수지계산으로부터 수십년동안 반응물질의 교체없이 운전이 가능하다고 보고하였다.

2.3.5. 그 밖의 화학반응에 의한 탈질법

(1) 부산석회를 이용한 질산성 질소의 흡착

부산석회는 석회석, 소금, 물을 반응시켜 소다회를 생산할 때 발생하는 무기성 슬러지로서 약알칼리성을 띠고 있으며, 지질개량 효과가 높고, 중금속 제거능력이 탁월할 뿐 아니라, 염해지의 염해를 차단하는 능력이 뛰어나다. 또한 칼슘성분에 의한 양이온 교환 능력에 의해 연약지반의 가소성을 감소시켜 흙의 전단강도 증대에 의한 지반 안정제 역할을 하기도 한다. 부산석회를 이용한 지하수의 음이온 제거는 침강 슬러지와 탈수 슬러지에 음이온을 흡착시키는 원리이다. 일반적으로 토양에서 음이온이 흡착되는 기작

표 3. 질산성질소 제거기술의 특징(환경관리연구소, 1998)

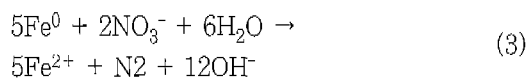
항목	역식투입법	이온교환법	종속영양세균에 의한 탈질법	독립영양세균에 의한 탈질법
NO ₃ ⁻ 의 분해	분해안됨	분해안됨	분해함	분해함
NO ₃ ⁻ 제거율	65~95%	95%	99%	99%
NO ₃ ⁻ 에 대한 특이성	없다	낮다	높다	높다
NO ₃ ⁻ 제거형태	NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	N ₂	N ₂
염수의 생성	생성	재생성시 생성	생성안됨	생성안됨
간섭물 및 저해물	없다	다른 음이온	O ₂ , SO ₃ , NO ₂	O ₂ , SO ₃ , NO ₂
막교환	필요	불필요	불필요	불필요
정기적인 재생	불필요	필요	필요	불필요
첨가물	pH 조정, 스케일 방지	pH조정	pH 조정, 인산염, 유기물	pH 조정, 수소, 유허, 산소
소요에너지	크다	적다	적다	적다
허용염소	0 mg/L	0.1 mg/L	0.1 mg/L	0.1 mg/L
적정온도	15~35 ℃	15~50 ℃	15~35 ℃	15~35 ℃
적정 pH	5~6	5~7	6~8	6~8
세정조작	자주필요	가끔 필요	드물게 필요	드물게 필요

은 layer silicate나 hydrous oxide mineral의 양전하로 음이온이 정전기적으로 붙는 것이다. 음이온의 정전기적 인력에 의한 흡착에 영향을 주는 변수에는 이온농도, 이온의 전하수, 짝이온, 교환 가능한 양이온의 종류 등이 있다. NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻는 일반적으로 정전기적 인력에 의해 흡착되는 음이온이다. 현재 혁 등(1999)의 실험에 의하면 SO₄²⁻이온이 흡착에 방해물 주어 SO₄²⁻의 농도가 높을수록 질산성 질소 제거율이 낮아짐을 보였으며, PO₄-P나 Cl⁻의 영향은 적은 것으로 나타났다. 실제 지하수에서의 공정에서 질산성질소 흡착 제거 시 pH 7에서 최고 83.5%의 제거율을 나타내었으나, SO₄²⁻/NO₃⁻(meq/meq)의 비가 3이상인 지하수에서는 25% 이하의 제거율을 나타내었다. 부산석회를 이용한 질산성 질소의 제거는 부산석회의 재활용 및 지하수 정화 공정으로서 활용 가능성을 보여준다.

(2) Fe⁰ 분말 이용한 질산성질소의 환원

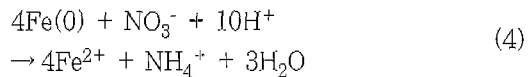
영가 금속을 이용한 화학적 처리 기술은 화학적 환원반응에 의해 지하수중의 TCE, PCBs 등 염소계 유기화합물들을 효율적으로 탈염소화하여 처리하는데 효과적인 것으로 알려져 있는데 최근에는 지하수 중 낮은 농도 범위의 NO₃⁻ 제거해도 높은 처리율을 나타내는 것으로 보고되고 있다. 오염된 지하수 처리에 이용되는 영가 금속으로는 니켈, 아연, 주석, 팔라듐, 철 등이 있는데 이 중에서 가격이 가장 저렴하면서 독성을 야기하지 않는다는 점에서 철을 이용한 기술이 가장 많이 연구, 실용화되고 있다. 그러나 적용되고 있는 기존의 순수 철 분말은 비교적 낮은 반응활성도로 인하여 과잉의 투입량과 장시간의 처리기간을 필요로 하는 한계를 지니고 있다.

주요 NO₃⁻의 제거반응은 Fe⁰가 내놓은 전자로 NO₃⁻의 제거반응은 Fe⁰가 내놓은 전자로 NO₃⁻가 환원이 되면서 탈질이 일어나는 것으로, 그 전체반응을 정리하면 다음 식(3)과 같다.



이 때 발생하는 OH⁻로 인하여 수중의 pH가 증가할 수 있으며, 최적 반응조건을 유지하기 위하여 pH의 조절이 필요하다(최승희 등, 1999). Huang 등(2001)의 실험에서 pH 5이상에서는 1시간 내에는 질산성질소의 제거가 이루어지지 않다가 pH 4이하에서는 질산성질소의 제거가 향상됨을 보였다.

철의 반응성은 철 입자의 크기, 즉 비표면적의 크기에 크게 좌우되는 것으로 알려져 있어 높은 비표면적 분포를 가진 철 분말을 사용함으로써 기존의 반응성을 크게 향상시킬 수 있는 가능성을 제시하고 있다. Cho 등(1997)의 회분식실험에서 마이크로 크기의 Fe⁰에 비하여 나노크기 Fe⁰의 높은 처리결과는 Fe⁰의 비표면적이 반응속도에 크게 영향을 준 결과이며, 이 때의 NO₃⁻의 환원제거반응은 주어진 NO₃⁻의 농도범위에서 NO₃의 농도에 대해 1차 반응임을 보였다. 또한 NO₃⁻의 환원제거반응속도는 Fe⁰분말의 양적인 증가에 대한 변화보다는 Fe⁰분말의 비표면적에 크게 좌우됨을 보였다. 또한 환원제거반응에서 충분한 교반으로 물질전달의 제한효과가 이루어지지 않도록 주의하여야 하며 이러한 결과를 고려하여 볼 때 반응의 혼합속도는 동력비와 연관되어 경제성과 관계가 있으므로 혼합속도의 적정점을 찾는 것이 필요하다. 또한, Fe⁰에 의한 NO₃⁻의 환원은 다음과 같은 식(4)에 의해 빠르게 일어날 수 있다.



이 반응은 일차반응으로 알려져 있으며, 암모늄이온이 생성된다는 단점이 있다.

3. 결론

지금까지 본 글에서는 우리나라의 지하수의 오염현황, 특히 질산성질소 오염문제의 원인 및 현황에 대해 고찰하였으며, 질산성질소 제거기술 및 대책 사례를 개관하였다.

현재까지 물 공급을 주로 지표수에 의존하였으나,

지표수의 오염, 댐에 의한 용수 공급의 한계 및 물 소비량의 증가가 점차 심화되고 있는 우리나라의 실정에서는 이러한 수자원의 수요 및 공급의 불균형을 해소하기 위해서 지하수의 이용은 매우 필수 불가결한 상황이다. 수량면에서의 지하수 개발과 더불어 지하수 수질 확보가 시급하다하겠다. 그러나, 우리나라의 지하수는 상당부분 질산성질소로 오염된 것으로 알려져 있으며, 질산성질소는 토양에 의한 지연(Retardation)효과가 작아 지하수에서의 유동성이 크기 때문에 단시간에 광범위하게 확산될 수 있다. 따라서, 지하수의 질산성질소 오염대책기술은 토양

에 의한 지연효과가 큰 유기화합물질의 오염대책 기술 마련과는 다르게 접근하여야 할 것이다.

지하수의 질산성질소를 제거하기 위한 기술은 물리, 화학적 방법을 비롯한 생물학적방법 등 다양한 방법이 있으나, 어느 한가지 방법을 절대적으로 이용하기보다는 지하수 오염지역의 상황과 환경에 적절한 기술을 선택하여 이용하는 것이 바람직할 것으로 사료된다. 특히, 지하수의 수질 보전을 위한 질산성질소 제거시스템은 지하수를 질적인 면에서 향상시켜 지하수를 효과적으로 이용할 수 있는 시스템이어야 할 것이라 생각된다. ㉓

〈참고문헌〉

문희선, 남경필, 김재영 (2000). "황을 이용한 강변여과수의 독립영양탈질." 한국지하수토양환경학회 추계학술대회논문집, pp. 209-212.

박준범, 김재영, 이재원 (1999). "매립지 침출수로 오염된 지반정화를 위한 반응벽체 기법 소개." 토목(대한토목학회지), 제47권, 제3호, pp. 33-47.

배병욱, 정유훈, 유우석, 권중천 (2001). "지하수 내 질산성 질소 제거를 위한 이온교환공정에서 부분 재생법의 적용." 대한환경공학회지, 제23권, 제3호, pp. 363-370.

연경호, 문승현 (1999). "전기투석과 전기탈이온법에 의한 음용수에서의 질산성질소 제거." 대한환경공학회지, 제21권, 제1호, pp. 87-99.

최승희, 김지형, 장윤영, 황경엽 (1999). "나노크기 Fe(0) 분말을 이용한 질산성 질소의 환원 발질 반응의 반응속도론." 한국물환경학회지, 제15권, 제2호, pp. 257-264.

현재혁, 정진홍, 백정선, 김원석, 조미영 (1999). "부산석회를 이용한 지하수에서의 질산성질소 제거와 음이온 방해 작용에 관한 연구." 한국폐기물학회지, 제16권, 제2호, pp. 91-98.

(주)환경관리연구소 (1998). "지하수의 질산성질소오염 대책기술." 월간 첨단환경기술, 제6권, 제12호, pp. 30-36.

환경부(2000). 환경기본통계편람.

Cho, C.M., Burton, D.L., and Chang, C. (1997). "Kinetic formulation of oxygen consumption and denitrification processes in soil." Canadian Journal of Soil Science, Vol. 77,

pp. 253-260.

Huang, C., Wang, W., and Chiu, P. (1998). "Nitrate reduction by metallic iron." Water Research, Vol. 32, No.8, pp. 2257-2264.

Joel, M.F. and Tian, C.Z. (1999). "Nitrate removal with sulfur-limestone autotrophic denitrification process." Journal of Environmental Engineering, Vol. 125, No.8, pp. 721-729.

Robertson, W.D. and Cherry, J.A. (1995). "In situ denitrification of septic-system nitrate using reactive porous media barriers : field trials." Ground Water, Vol.33, No.1, pp. 99-111.

Till, B.A., Weathers, L.J., and Alvarez, P.J.J. (1998). "Fe(0)-supported autotrophic denitrification." Environmental Science and Technology. Vol.32, No.5, pp. 634-639.

US EPA. (1998). Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation, EPA/600/R-98/125.

Vogan, J.L. (1993). "The use of emplaced denitrifying layers to promote nitrate removal from septic effluent." University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada.

Waggoner, P.J. and Zuberer, D.A. (1996). "Response of nitrification and nitrifying bacteria in mine spoil to urea or ammonium sulfate." Soil Science Society of America Journal. Vol.60, pp. 477-486.