최우수상

도시 및 농촌지역 지하수내 질소화합물의 거동 예측 및 질소오염 관리모델 개발

서울대학교 자연과학대학원 이 미 선
서울대학교 공과대학원 지구환경시스템공학부 이 성 수

〈지난호에 이어〉

$$\frac{dX_2}{dt} = Y_2 r^2 - X_2 d_2$$

$$\frac{dX_3}{dt} = Y_3 (r^3 + r^4) - X_3 d_3$$

여기에서, Y_1, Y_2, Y_3은 각각 아질산균, 질산균, 탈질산균의 미생물생산계수(microbial yield coefficient) [mg biomass/ mg substrate], d_1, d_2, d_3은 각각 아질산균, 질산균, 탈질산균의 미생물의 죽음 혹은 유지 속도 상수(death or maintenance rate constant)[1/day]이다.

개발된 9가지 종들에 대한 수학모델은 사용자정의모듈로 coding 되었으며 직접적으로 그 거동을 RT3D software(Clement, 1997)내에서 모의(simulation)해 볼 수 있다.

Ⅲ. 개발된 질소 모델의 현장 질소오염 지하수 해석에 활용

RT3D(Reactive Transport in 3-Dimensions)는 다차원의 지하수 포화대에서 반응성이 있는 유동상(mobile)과 비유동상(immobile)의 다양한 종들의 거동을 나타내는 둘 이상의 연결된 편미분방정식을 풀기 위한 컴퓨터 code이다. 이는 일반적으로 해석적인 해와 수치적인 해를 풀기 위한 reactive transport solver로 개발되어 졌다(Clement et al., 1998; Sun and Clement, 1999; Sun et al., 1998, 1999). RT3D는 EPA-transport code인 MT3D의 1997-version인 DoD_1.5에서 advection solver와 dispersion solver를 사용한다(Zheng, 1990). RT3D code는 다양한 형태의 화학반응과 미생물반응을 모사하는데 적합한데, 이미 PCE, TCE와 같은 염소 용제와 BTEX로 오염된 지역을 모사하는데 이용한 결과 그 유효성이 입증되기도 하였다. MT3D와 함께 RT3D 또한 지하수 수위의 시간적·공간적 변화를 계산하기 위해 지하수 유동을 나타내는 code인 MODFLOW(McDonald and Harbaugh, 1998)를 이용한다. RT3D code는 operator-split strategy를 사용하고 있는데 이는 사용자정의반응모듈(user-defined reaction module)을 통하여 다른 반응 모델을 정의할 수 있음을 뜻한다.

따라서 본 연구에서는 지하수에서 질소의 거동 모델을 구현하기 위해 사용자정의반응모듈을 개발하였으며, 주

요 reactive species의 거동을 예측하기 위하여 모델을 질소화합물로 오염된 연구지역에 적용시켜 보았다.

1. 오염지역 현황과 현장

모의 지역은 서부 호주에서 남쪽인 Busselton의 'Vasse Research Station' 이다(그림 2-3). 이 지역은 도살을 위해 소를 사육하는 가축사육장으로 이 때문에 지하수가 질산성 질소를 비롯한 질소 화합물에 의해 심각하게 오염되었다. 이 때문에 2001년 5월에 이의 정화를 위해 Water Co.에서 trench를 설치하였다. 이 trench내에는 sawdust가 채워져 있으며 이는 토양과 배합되어 있다. sawdust는 미생물의 먹이 역할을 하여 질산성 질소를 질소기체로 환원시키는 탈질산화 작용을 촉진시켜 지하수내에서의 질산성 질소의 농도를 감소시키는 역할을 한다. 본 연구자는 이들의 data 분석을 통해 오염원이 주로 무엇인지를 파악하려 하였고, 기존에 보고된 paper와 문헌조사를 수행하였으며 개발된 수학모델을 이용하여 이에 관한 모델링과 해석을 수행하였다.

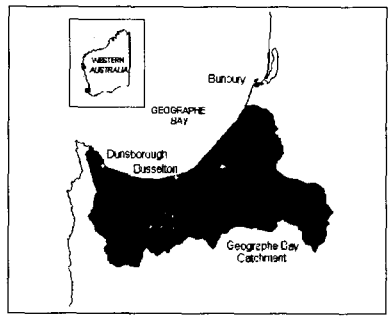


Figure 2. Location of Vasse Research Station within the Geographe Bay Catchment(shaded)

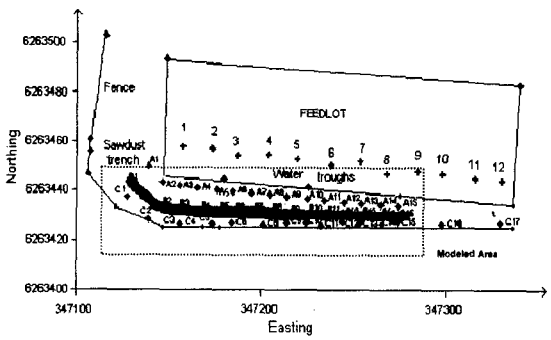


Figure 3. GPS location of sawdust trench, feedlot and groundwater monitoring bores. Water troughs (crosses) in the feedlot are numbered 1-12. Groundwater monitoring bores (diamonds) are numbered A1-A15, B1-B15, C1-C6, C8-C17.

2. 지하수유동모의(Groundwater Flow Simulation)

2.1. 입력조건

지하수유동(groundwater flow)을 모의하기 위해서 MODFLOW(A MODular 3-dimensional finite-difference groundwater FLOW model)를 이용하였다. 포화된 지하수의 유동 속도는 예측된 지하수의 수위 값에서 계산되어 질 수 있다. 지하수 수위는 3차원 포화 지하수 유동식을 풀어서 계산할 수 있는데 지하수 유동 code인 MODFLOW를 사용하면 된다. MODFLOW는 미국지질조사소(USGS)에서 개발한 3차원 유한차분법 지하수 유동모델로 현재 널리 상용되고 있다.

전체 모의 대상 면적은 160m×28m 영역에 지하 20m 의 대수층까지로 하고, grid 간격을 x축 방향으로 2m, y축 방향으로 0.4m로 하였다(그림 3). trench내와 밖의 수평 수리전도도는 관측값을 사용하였고, 공극률과 토양의 밀도는 실내에서 column test를 하여 얻은 값을 이용하였다. DOC와 암모늄의 선형분리계수(linear partitioning coefficient)는 문헌(Jardine et al. (1992), Ceazan et al. (1989))에서 인용한 값이다. 구체적으로 지하수유동을 모의하기 위해 사용한 값들은 표 1에 상세하게 나타내었다.

Table 1. Summary of aquifer hydrology, geometry and transport parameters used for the Vasse Research Station simulation.

Parameter		Value
Hydraulic conductivity		
	Out trench	7m/day
	Within trench	21m/day
Porosity, ø		0.3
Soil bulk density		1.6×10^{6} mg/ l
Dispersivity		
	Longitudinal	5m
	Ratio of transverse to longitudinal	1.5
Linear partitioning coefficient of DOC, $K_{d_{DOC}}$ [1]		1.5×10^{-6} l /mg
Linear partitioning coefficient of NH_4^+, $K_{d_{NH_4}}$ [2]		0.34×10^{-6} l /mg

[1] Jardine et al. (1992), [2] Ceazan et al. (1989)

2.2. 지하수유동모델링결과

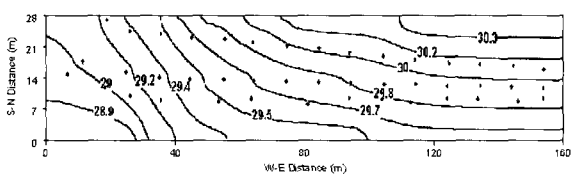


Figure 4. Simulated groundwater flow

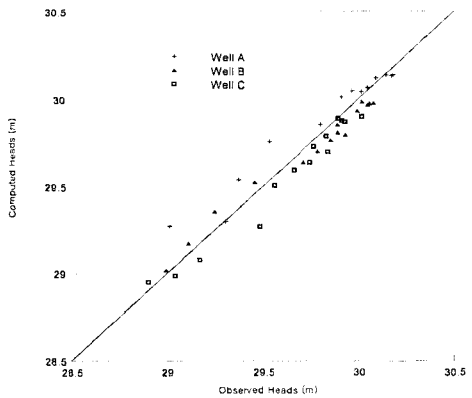


Figure 5. Correlation of observed vs. computed heads in 44 observation wells

지하수유동을 나타내는 2차원 모의결과는 그림 4과 같다. 결과를 보면 지하수 유동 방향이 북동쪽에서 남서쪽인 것을 확인할 수 있으며 이는 관측값과 일치한다. 지하수 속도 또한 0.28에서 0.71m/day로 관측값인 0.3에서 0.6m/day와 유사한 것을 알 수 있다.

또한 모델링 한 값이 현장값을 반영하는지를 알아보기 위하여 오차 분석을 실시하여 보았다. 그림 5에서 x축의 값은 현장의 44개의 관측정에서 측정하여 얻은 값이고 y값은 모델링 한 후의 결과값인데, 이 두 값들을 비교해 보면 거의 일치하는 것을 확인할 수 있다.

또한 관측값과 계산된 값 사이의 평균오차(mean error), 절대평균오차(mean absolute error), 제곱평균오차(root-mean-squared(RMS) error)는 각각 0.001m, 0.095m, 0.164m였다. 이와 같은 결과들로 볼 때 모의된 유동장(flow field)은 관측된 유동장을 비교적 잘 보여준다고 할 수 있다.

3. 지하수내 반응성물질의 거동모의(Reactive Transport Simulation)

3.1. 입력조건

지하수내 총 9가지 종에 대한 거동을 모의하기 위하여 6개의 biogeochemical reaction zone을 가정하였다(그림6). 이러한 접근법은 다량의 site-specific data를 반영하기 위한 것이다. 본 연구지역은 가축사육장에서 기원하는 가축분뇨로 오염되어 있지만 전체 가축 사육장이 그런 것은 아니며, 가축의 주된 서식처가 다르기 때문에 오염물의 농도 분포 또한 다르다고 고려되어 진다. 그래서 이와 같은 접근법이 필요하며 이에 따라 오염원(source) 지역을 5개의 zone으로 나눌 수 있다.

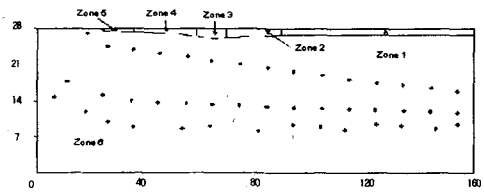


Figure 6. Biogeochemical reaction zones at the Vasse Research Station

여기서, Zone 1은 NH_4^+(20mg/ l), NO_3^-(20mg/ l), DOC(30mg/ l)을 함유하고 있고 Zone 5는 NH_4^+(10mg/ l), NO_3^-(70 mg/ l), DOC(20 mg/ l)를 함유하고 있는데 두 zone 모두 다른 zone 보다 비교적 덜 오염된 지역이다.

Zone 3는 가장 많이 오염된 지역으로, NH_4^+, NO_3^-, DOC 각각의 농도가 60 mg/ l , 110mg/ l , 50mg/ l 에 이른다. Zone 2와 Zone 4는 가장 많이 오염된 지역과 가장 덜 오염된 지역의 중간지대이며, Zone 6는 전혀 오염되지 않은 자연상태의 지하수 지역으로 고려하였다. NH_4^+, NO_2^-, NO_3^-, DOC 의 초기조건은 위에서 언급된 관측된 값들을 이용하였다. 표 2는 본 모델의 Monod식에서 사용한 반응상수들을 보여준다. 여기서 사용한 대부분의 생지화학적 동역학 상수들은 기존 연구자들의 연구에서 입증된 범위의 의미있는 값들을 선택하였으며, 이들은 대수층의 자료를 상당 부분 반영하고 있다.

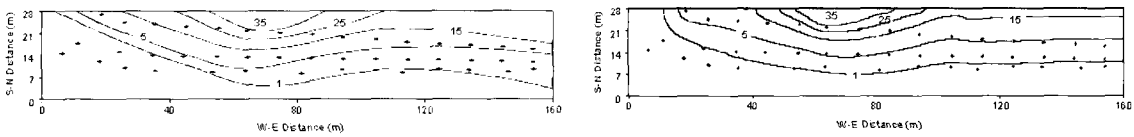
Table 2. Summary of Monod kinetics reaction parameters for the Vasse Research Station simulation

Parameter	Value	Reference(s)
$\mu_{max}^{NH_4}$	1 day^{-1}	regression equation of Leggett and Iskandar (1981)
$\mu_{max}^{NO_2}$	3.5 day^{-1}	regression equation of Leggett and Iskandar (1981)
μ_{max}^{denit}	10 day^{-1}	Henze et al.(1987), Kinzelbach et al.(1991)
μ_{max}^{oxid}	10 day^{-1}	Henze et al.(1987), Baek et al.(1989), Kinzelbach et al.(1991)
K_{NH_4}	0.1 mg/ l	regression equation of Leggett and Iskandar (1981)
K_{NO_2}	0.3 mg/ l	assumed value
K_{NO_3}	0.5 mg/ l	Henze et al.(1987), Kinzelbach et al.(1991)
K_{O_2}	0.77 mg/ l	Leggett and Iskandar (1981), Henze et al.(1987)
K_{CH_2O}	6 mg/ l	Henze et al.(1987), Kinzelbach et al.(1991)
K_{Cr}	0.01 mg/ l	Kindred and Celia (1989)
K_{I_1}	1 mg/ l	assumed value
K_{I_2}	1 mg/ l	assumed value
K_{I_3}	0.5 mg/ l	assumed value
y_{NO_2/NH_4}	2.5504	calculated value
y_{NO_3/NO_2}	1.3478	calculated value
y_{N_2/NO_3}	0.4518	calculated value
y_{O_2/NH_4}	1.7739	calculated value
y_{O_2/NO_2}	0.6955	calculated value
y_{O_2/CH_2O}	1.0657	calculated value
Y_1	0.5	Henze et al.(1987), Baek et al.(1989), Kinzelbach et al.(1991)
Y_2	0.5	Henze et al.(1987), Baek et al.(1989), Kinzelbach et al.(1991)
Y_3	0.5	Henze et al.(1987), Baek et al.(1989), Kinzelbach et al.(1991)
d_1	0.02 day^{-1}	assumed value
d_2	0.02 day^{-1}	assumed value
d_3	0.01 day^{-1}	assumed value

3.2. 지하수내 반응성물질의 거동모델링결과

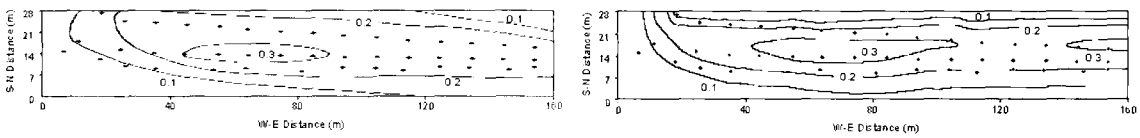
초기 정화(remediation)시행이후 모의시간(simulation time) 426일에 현장에서 측정한 암모늄, 아질산성질소, 질산성질소, 용존산소의 농도와 모델값을 비교해 보았으며, 모델링을 통하여 질소기체와 DOC, 그리고 3가지 종류의 미생물들의 분포를 예측해 보았다.

그림 7(a)-10(a)는 4가지 종들(NH_4^+, NO_2^-, NO_3^-, DO)에 대한 현장관측값이고, 그림 7(b)-10(b)는 각각에 대한 모델링결과값이다. (a)와 (b)사이의 비교결과, 모델은 일반적인 4가지 종들 각각에 대한 농도분포를 잘 보여주고 있음을 확인해 볼 수 있다.



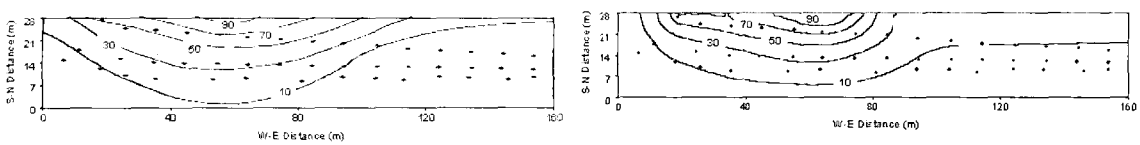
(a) (b)

Figure 7. Comparison of : (a) field-measured, and (b) model-predicted ammonium concentration contours in mg/ *l*



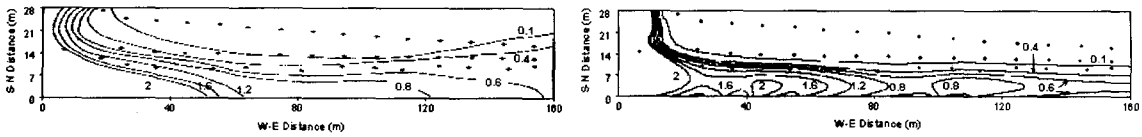
(a) (b)

Figure 8. Comparison of : (a) field-measured, and (b) model-predicted nitrite-nitrogen concentration contours in mg/ *l*



(a) (b)

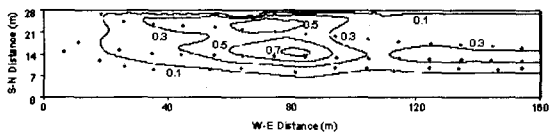
Figure 9. Comparison of : (a) field-measured, and (b) model-predicted nitrate-nitrogen concentration contours in mg/ *l*



(a) (b)

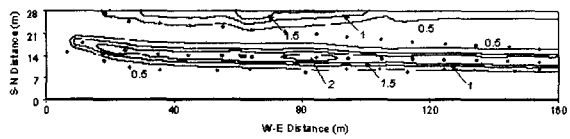
Figure 10. Comparison of : (a) field-measured, and (b) model-predicted dissolved oxygen concentration contours in mg/ *l*

그림 11-13은 모델링을 통하여 질소기체, DOC, 그리고 3가지 종류의 미생물들의 분포를 예측해 본 것이다.



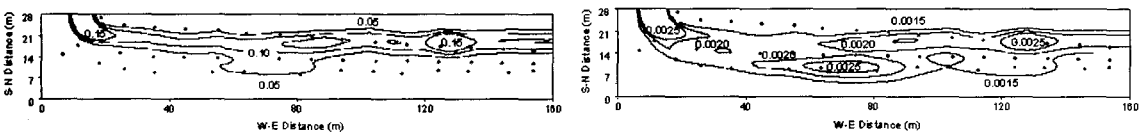
(b)

Figure 11. Model-predicted molecular nitrogen concentration contour in mg/ *l*

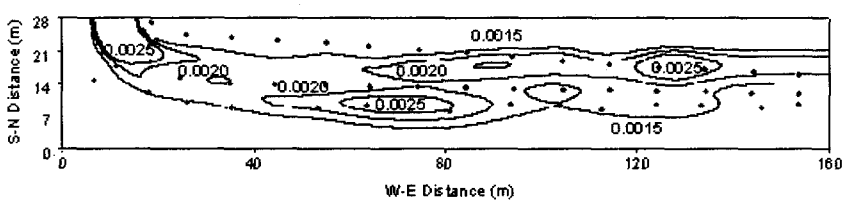


(b)

Figure 12. Model-predicted dissolved organic carbon concentration contour in mg/ *l*



(a) (b)



(c)

Figure 13. Model-predicted : (a) ammonia-oxidizing bacteria, (b) nitrite-oxidizing bacteria, and (c) heterotrophic bacteria concentration distribution in mg/ *l*

결과를 보면 암모늄의 질산화에 상응하여 아질산성질소의 농도가 증가하기 때문에 암모늄의 오염은 끝부분 특히 모의부분의 왼쪽부분에서 증가하고 있다. 용존산소의 농도는 오염원 부근이 유출수의 하류부분보다 상대적으로 더 고갈되었으며 이는 일반적인 현장자료와 개념을 모델이 잘 반영한다고 할 수 있다.

연구지역은 질산성질소의 오염이 특히 심한데 trench를 설치하여 정화작업을 한 후 431일 후에 질산성질소의 농도가 저감되는 것을 모델링을 통해 확인해 볼 수 있었으며 이러한 예측값은 현장값과 매우 유사하였다. 또한, 468일 후에는 trench 주변에서 질산성질소의 농도가 EPA 기준치인 10 mg/L 이하로 감소하는 것을 알 수 있었다. 이 같은 질산성질소의 저감은 질소기체의 모델링 결과를 통해 확인해 볼 수 있는데, 질산성질소는 탈질산화를 통해 질소기체로 환원되어 질소기체의 농도가 증가하기 때문이다. 그림 11을 보면, 질소기체의 농도가 trench 오염원 주변과 특히 trench 에서 높게 나타남을 볼 수 있다. 이는 이 지역에서 탈질화가 주로 나타나고 있기 때문이며, 특히 trench 에는 탈질산화를 돕는 탈질화 미생물의 먹이가 되는 유기탄소인 sawdust가 있기 때문이며, 실제로 모델예측결과인 그림 12와 그림 13(c)를 보면 확인해 볼 수 있다.

Table 3. The overall mass balance error at the end of 1000 days (unit : mg)

	IN	OUT
Constant Concentration	9708300.616	-3921652.470
Constant Head	0.000	-1744763.843
Decay of Biodegradation	7075829.946	-8000389.843
Mass Storage (Solute)	305656.398	-686047.675
Mass Storage (Adsorbed)	6084.335	-1168731.700
Total	17095871.295	-15521585.531
NET (IN - OUT)	1574285.764	
Discrepancy (%)	0.092	

전체 종들에 대한 질량수지오차(mass balance error)는 그림 3과 같으며, 대략 0.09%로 나타났다. 이러한 결과는 이 모델에서 질량이 대체적으로 잘 보존되었음을 보여 준다.

Ⅳ. 요약 및 결론

근래들어 깨끗한 식수원은 소중한 국가자원이라는 인식이 정착되었으며 앞으로 지표수와 지하수를 연계 이용하는 수자원의 종합관리가 이루어질 전망이므로 깨끗한 지하수자원의 보전관리가 더욱 절실히 요구되고 있는 실정이다. 또한 지하수는 그 부존 특성상 한번 오염되면 복구에 막대한 비용과 시간이 소요되므로, 오염초기에 오염원의 거동을 파악하여 신속하게 정화처리하여 오염원을 제거함으로써 더 이상의 확산을 방지하고 막대한 예산 절감 효과를 얻을 수 있다. 특히 질소는 아주 흔한 문제이고 지하수를 음용수로 이용하는 경우에는 더 큰 위협이 될 수 있다. 그러나 질소화합물의 지하수내 거동의 중요성에도 불구하고 포화대에서 질소화합물들의 체계적인 거동을 예측하기 위해 순차적인 동역학적 반응을 반영하는 모델이 없었다. 본 연구에서는 지하수내에서 일어나는 질산화와 탈질산화에 초점을 맞추어 질소 화합물 (암모니아, 아질산성질소, 질산성 질소, 질소기체)이 미생물에 의해 연속적으로 분해되어 지하수내에서 이동하는 과정에 대한 수학모델을 개발하고, 이를 수치적으로 계산하기 위해서 RT3D(Reactive Transport in three-Dimensions) code를 이용하였다. 또한 이를 실제 질소로 오염된 지역에 적용하기 위해서 RT3D를 기반으로 하는 사용자정의모듈(user-defined reaction module)을 개발하였다. 아울러, 모델의 실효성을 입증하고 그 적용성을 평가하기 위하여 실제 질소로 오염된 지역에서 모델링이 수행되어졌으며, 관측정을 통한 현장값과 모델결과 값은 매우 유사하였다. 물론 보정값(calibration problem)의 비선형적인 특성 때문에 여기서의 모델 결과가 유일한 해답은 아니지만, 보정된 값들이 다양한 오염물질의 일반적인 거동을 잘 묘사하고, 또한 모의에 사용된 반응 상수값들이 현장측정값과 문헌값의 범위내에 있기 때문에 모의 결과는 상당히 타당성있다고 결론내릴 수 있다.

따라서 본 연구에서 개발된 모델은 질소가 주된 오염원인 지역의 오염 저감을 모의하는데 있어 상당히 실효를 거둘 것으로 예측된다. 개발된 모델은 질소의 전환 과정과 거동을 적절하게 정량화시킬 수 있으며, 질산화와 탈질

산화가 연결된 과정을 잘 묘사 해 줄 것으로 기대된다. 또한 이 모델을 이용하면 대수층에서 오염운의 진화에 대한 상세한 예측이 가능하고, 실제로 오염물질의 농도에 영향을 미치는 요인에 대한 체계적인 조사도 가능할 것이다. 특히 질산성질소로 오염된 지역을 정화하기 위해서 필요한 기법이나 비용을 평가하는데에도 본 모델이 이용될 수 있을 것이다.

마지막으로, 본 연구가 질소로 오염된 지하수의 문제를 해결할 수 있는 하나의 방안을 제시해 주리라 기대한다.

V. 참고문헌

- Chen, Y.M., Abriola,L.M., Alvarez,P.J.J., Anid,P.J., Vogel,T.M., 1992. Modeling transport and biodegradation of benzene and toluene in sandy aquifer material: Comparisons with experimental measurements. Water Resour. Res. 28(7), 1833-1847.
- Clement,T.P., Sun,Y., Hooker,B.S., Pertersen,J.N., 1998. Modeling multi-species reactive transport in groundwater aquifers. Ground Water Monit. Rem. 18(2),79-92.
- Clement,T.P., 1997. RT3D-A modular computer code for simulating reactive multi-species transport in 3-dimensional groundwater aquifers, Pacific Northwest National Laboratory Report, PNNL-11720(http://bioprocess.pnl.gov/rt3d.htm).
- DeSimone,L.A., Howes,B.L., 1998. Nitrogen transport and transformations in a shallow aquifer receiving wastewater discharge: A mass balance approach. Water Resour. Res. 34(2), 271-285.
- Essaid, H.I., Bekins,B.A., Godsy,E.M., Warren,E., Baedecker,M.J., Cozzarelli,I.M., 1995. Simulation of aerobic and anaerobic biodegradation processes at a crude oil spill site. Water Resour. Res. 31(12), 3309-3327.
- Jardine,P.M., Dunnuvant,F.M., Selim,H.M., McCarthy,J.F., 1992. Comparison of models for describing the transport of dissolved organic carbon in aquifer column. Soil Science Society of America J., 56, 393-401.
- Kindred,J.S., Celia,M.A., 1989. Contaminant transport and biodegradation 2. Conceptual model and test simulations. Water Resour. Res. 25(6), 1149-1159.
- Kinzelbach,W., Schafer,W., Herzer,J., 1991. Numerical modeling of natural and enhanced denitrification processes in aquifers. Water Resour. Res. 27(6), 1123-1135.
- Lee,M.S., 2003. Nitrogen transformations and transport model in the saturated zone, Master of Science thesis, School of Earth and Environmental Science, Seoul National University.
- MacQuarrie,K.T.B., Sudicky,E.A., 1997. Multicomponent simulation of wastewater-derived nitrogen and carbon in shallow unconfined aquifers. PhD thesis, Department of Earth Sciences. University of Waterloo, Waterloo, Ontario.
- McDonald,M.D., Harbaugh,A.W., 1988. A modular three-dimensional finite difference flow model, Techniques in Water Resources Investigations of the U.S.Geological Survey, Book 6.
- Molz, F.J., Widdowson,M.A., Benefield,L.D., 1986. Simulation of microbial growth dynamics coupled to nutrient and oxygen transport in porous media. Water Resour. Res. 22(8), 1207-1216.
- Schmidt, I., Bock,E., 1997. Anaerobic ammonia oxidation with nitrogen dioxide by Nitrosomonas eutropha. Arch. Microbiol. 167, 106-111.
- U.S. EPA, 1980. Nitrogen-ammonia/nitrite/nitrate, water quality standards criteria summaries. GPO: 1980-341-082/107. Washington,DC.
- Widdowson,M.A., Molz,F.J., Benefield,L.D., 1988. A numerical transport model for oxygen- and nitrate-based respiration linked to substrate and nutrient availability in porous media. Water Resour. Res. 24(9), 1553-1565.