

CFCs 조사를 위한 지하수 시료채취방법 비교 및 평가

고동찬 · 이대하 · 성현정 · 강철희 · 고경석
한국지질자원연구원
dckoh@kigam.re.kr

요 약 문

Two sampling methods for chlorofluorocarbons(CFCs) in groundwater were compared and assessed with groundwater samples in Jeju Island. CFCs concentrations from copper tube method were widely variable among triplicates and higher than those from flame-sealed glass ampule method. For the copper tube method, this is aggravated by rubber packings in the faucet of discharge line of wells, which was removed for the glass ampule method. The poor reproducibility and apparent contamination of results by copper tube method is due to the improper sealing of copper tubes and materials in water discharge line. This suggests that it is more difficult to achieve complete isolation from the atmosphere in the copper tube method and that materials that could release CFCs should be avoided along the sampling flow lines. It seems that the flame-sealed glass ampule method is more relevant for groundwater sampling for CFCs though it requires more complicated equipments and procedures.

key word : environmental tracers, CFCs, groundwater sampling

1. 서론

Chlorofluorocarbons(CFCs)는 안정한 합성 할로젠화합물로 1930년대 초에 개발되었다. CFC 화합물 중에서 CFC-12 (CF_2Cl_2), CFC-11 (CCl_3F), 그리고 CFC-113 ($\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$)이 생산량의 대부분을 차지한다. CFC-11과 CFC-12는 냉매, 추진제 및 용제 등으로 이용되며, CFC-113은 반도체 생산에 주로 이용된다 (Plummer and Busenberg, 1999). CFCs는 1970년대 후반부터 해양의 순환, 대기와의 교환, 혼합등의 과정에 대한 추적자로서 이용되어 왔다. 지하수 조사에서는 1990년대 초부터 본격적으로 CFCs가 하나의 기법으로 이용되기 시작하였다 (Busenberg and Plummer, 1992). 이 후 많은 연구자들에 의해 지하수의 연령 측정 (Dunkle et al., 1993), 지하수의 유동 특성 해석 (Cook et al., 1995), 지하수와 지표수의 혼합 특성 분석 (Plummer et al., 1998), 질산성 질소에 의한 지하수의 오염 (Bohlke and Denver, 1995), 지하수 유동모델의 구축 및 검증 (Reilly et al., 1994)등의 다양한 분야에서 이 기법이 적용되었다.

CFCs는 완전히 인위적인 화합물로, 1930년대 이전에는 대기중에 존재하지 않았으나, 이후 급격히 증가하였다. CFCs는 성층권의 오존층 파괴의 주요 원인물질이다. 1987년에 CFCs의 방출을 제한하는 Montreal Protocol이 체결되고, 이후로 이 제한이 더욱 강화되었다. 이로 인해 대기중의 CFCs 농도는 1990년 중반을 기점으로 증가세가 멈추게 되었다. 따라서 지하수내의 CFCs를 조사할 때는, 현재 대기 중의 높은 CFCs농도에 의한 영향을 차단할 수 있는 시료 채취 방법이 필요하다.

2.본론

CFCs 조사를 위한 물시료 채취 방법은 크게 구리관법과 유리앰플법이 있다. 구리관법은 과거 해양학 연구에서 주로 적용되던 방법으로 pinch-off tool로 시료로 채운 구리관의 양단을 밀봉하는 방법이다 (Jean-Baptiste et al., 1994, Nativ et al., 1999). 이 방법은 비교적 채취과정 및 장비가 간단하지만 금속구리와 CFCs의 반응 가능성 때문에 채취된 시료의 장기보관이 어렵다. 그러므로, 이 방법을 적용하기 위해서는 시료채취 후 단기간에 분석을 수행할 수 있는 환경이 조성되어 있어야 한다. 또한 pinch-off tool과 구리관과의 접촉면은 완전하지 않을 수 있어, 적절히 설치되지 않을 경우 구리관의 밀봉을 완전히 보장하기 어렵다. 구리관법을 이용할 경우에는 시료 채취 후 밀봉상태를 점검할 필요가 있다. 이러한 어려움을 극복하기 위해 Busenberg와 Plummer (1992)에 의해 유리앰플법이 개발되었다. 이 방법은 CFC를 제거한 초고순도 N₂ 기체를 시료 채취 장비내에 순환시켜 시료와 대기와의 접촉을 막고, 시료가 채워진 유리앰플의 상단을 가스 토오치로 밀봉하는 방법이다. 이 방법은 구리관법에 비해 훨씬 우수한 밀봉성을 제공한다. 또한 borosilicate로 이루어진 용기벽과 CFCs는 거의 반응하지 않는다. 따라서 채취된 시료의 장기 보관이 가능하다. 그러나 이 방법은 구리관법에 비해 상대적으로 복잡한 시료채취 시설 및 과정을 필요로 한다. 현재 우리나라에는 지하수내의 CFCs를 분석할 수 있는 시설이 없으며, 또한 현장에서 이러한 시설을 운영하는 것이 매우 어려우므로, 우리나라에서 지하수의 CFCs를 조사하기 위한 시료채취법으로는 유리앰플법이 적절할 것으로 보인다.

이번 발표에서는 2001년 및 2002년에 제주도의 지하수에 대해 실시되었던 CFCs조사과정에서 적용된 위의 두 방법에 의한 조사결과를 비교 검토하고, 두 시료 채취방법을 평가하고자 한다. 2001년에는 구리관법을 이용하여 시료를 채취하였고, 시료 분석은 Univ. of Utah의 Noble Gas Laboratory에서 실시하였다. 2002년에는 유리앰플법을 이용하여 시료를 채취하였고, 분석은 CSIRO (호주)에서 실시하였다. 두 경우 모두 시료는 triplicate로 채취하고 분석하였다. 구리관법에 의한 CFC분석결과는 triplicate 시료 간에 일치성이 불량하였다. 그러나 유리앰플에 의한 CFC분석결과는 triplicate간의 일치성이 매우 우수하여 RSD(relative standard deviation)가 5% 이내였다. 동일한 지하수 관정에 대해 1년여의 차이를 두고 실시된 두 결과를 비교하여 보면 CFC-11 및 CFC-12 모두에서 구리관의 의한 결과가 유리앰플에 의한 결과보다 상당히 큼을 알 수 있다. 대기 중의 CFC 농도 증가율은 1970년대부터 1990년대까지 비교적 일정하다. 1978년부터 1988년 사이의 세계 여러 관측지점에서의 대기중의 CFCs 농도 증가율은 CFC-11 및 CFC-12 각각에 대해 9.2 및 17.3 pptv/yr이다 (Cunnold et al., 1994). 지하수가 해발 200m, 15°C에서 함양된다면 piston flow인 경우 지하수내에서의 CFCs농도 증가율은 CFC-11 및 CFC-12 각각에 대해 19.7 및 8.7 pg/kg/yr에 해당된다. 두 시료채취방법에 의한 CFCs 분석결과와의 차이는 모든 시료에서 1년 정도의 시간간격에 따른 대기중의 CFCs 증가율을 월등히 초과하고 있다. 이러한 결과는 구리관법에 의해 시료가 채취될 때 시료채취라인이 대기와 완벽하게 차단되지 못했거나, pinch-off tool에 의한 구리관의 밀봉이 완전하지 못해 대기에 의한 지하수 시료가 오염되었을 가능성을 시사하고 있다. 또 하나의 시료의 오염 가능성은 시료채취라인상에서 CFC를 방출할 수 있는 재질이다. 2001년에 구리관법에 의해 시료를 채취할 때는 관정의 출수구인 수도꼭지에서 지하수를 채수하였다. 수도꼭지 내의 고무패킹 등에 의해 CFCs가 채취되는 지하수내로 유입되었을 가능성도 배제할 수 없다 (Bohlke et al., 1999). 2002년에 유리앰플법으로 시료를 채취할 때는 수도꼭지를 제거하고 강관에 직접 금속피팅을 연결하여 지하수를 채수하여 이와같은 불확실성을 제거하였다.

3.결론

지하수내의 CFCs를 조사할 경우에는 현재 대기중의 높은 CFCs 농도에 의한 오염을 최

소화해야 한다. 이를 위해서는 대기와의 차단성과 시료 용기의 밀봉성이 우수한 유리앰플법이 적절할 것으로 보인다. 동일 관정에 대해 구리관법과 유리앰플법에 의해 채취된 지하수의 CFCs 농도 비교는 이러한 점을 뒷받침한다. 또한 시료채취라인에서 CFCs를 방출할 수 있는 재질의 유무를 점검해야 하며, 금속이나 나일론 재질만을 시료채취장비에 이용하도록 해야 할 것이다.

4. 사사

본 연구는 21세기 프론티어연구개발사업인 수자원의 지속적 확보기술개발사업단의 연구비 지원 (과제번호 3-2-1)에 의해 수행되었습니다.

5. 참고문헌

- Bohlke, J.K. Denver, J.M., 1995. Combined use of groundwater dating, chemical, and isotopic analyses to resolve the history and fate of nitrate contamination in two agricultural watersheds, Atlantic coastal plain, Maryland. *Water Resour. Res.* 31, 2319-2339.
- Bohlke, J.K., Busenberg, E., Plummer, L.N., 1999. U.S. Geological Survey Western Region Workshop, Principles and applications of dating young ground water, Nov. 16-18, Sacramento, CA
- Busenberg, E., Plummer, L.N., 1992. Use of chlorofluorocarbons (CCl_3F and CCl_2F_2) as hydrologic tracers and age-dating tools: the alluvium and terrace system of central Oklahoma. *Water Resour. Res.* 28, 2257-2283.
- Cook, P.G. Solomon, D.K., Plummer, L.N., Busenberg, E., Schiff, S.L., 1995. Chlorofluorocarbons as tracers of groundwater transport processes in a shallow, silty sand aquifer. *Water Resour. Res.* 31, 425-434.
- Cunnold, D.M., Fraser, P.J., Weiss, R.F., Prinn, R.G., Simmonds, P.G., Miller, B.R., Alyea, F.N., Crawford, A.J., 1994. Global trends and annual releases of CCl_3F and CCl_2F_2 estimated from ALE/GAGE and other measurements from July 1978 to June 1991. *J. Geophys. Res.* 99, 1107-1126.
- Dunkle, S.A., Plummer, L.N., Busenberg, E., Phillips, P.J., Denver, J.M., Hamilton, P.A., Michel, R.L., Coplen, T.B., 1993. Chlorofluorocarbons (CCl_3F and CCl_2F_2) as dating tools and hydrologic tracers in shallow groundwater of the Delmarva Peninsula, Atlantic Coastal Plain, United States. *Water Resour. Res.* 29, 3837-3860.
- Jean-Baptiste, P., Messias, M.J., Alba, C., Charlou, J.L., Bougault, H., 1994. A simple copper tube sampler for collecting and storing seawater for post-cruise CFC measurements. *Deep-Sea Res.* 41, 1361-1372.
- Nativ, R., Gunay, G., Hotzl, H., Reichert, B., Solomon, D.K., Tezcan, L., 1999. Separation of groundwater-flow components in a karstified aquifer using environmental tracers, *Appl. Geochem.* 14, 1001-1014.
- Plummer, L.N., Busenberg, E., 1999. Chlorofluorocarbons. In: Cook, P. and Herczeg, A.L. (Eds.), *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Kluwer Academic Publishers, Boston, pp. 441-478.
- Plummer, L.N., Busenberg, E., Drenkard, S., Schlosser, P., Ekwurzel, B., Weppernig, R., McConnell, J.B., Michel, R.L., 1998. Flow of river water into a Karstic limestone aquifer. 2. Dating the young fraction in groundwater mixtures in the Upper Floridan Aquifer near Valdosta, Georgia. *Appl. Geochem.* 13, 1017-1043.
- Reilly, T.E., Plummer, L.N., Phillips, P.J., Busenberg, E., 1994. The use of simulation and multiple environmental tracers to quantify groundwater flow in a shallow aquifer. *Water Resour. Res.* 30, 421-433.