

유류오염부지에서 자연저감기법 적용 사례연구 II. 지하수모니터링에 의한 자연저감 평가

윤정기^{1*} · 이민호¹ · 이석영² · 노회정¹ · 김문수¹ · 이강근³ · 양창술⁴

¹국립환경연구원, ²삼성건설 기술연구소, ³서울대학교, ⁴건국대학교

A Case Study of Monitored Natural Attenuation at the Petroleum Hydrocarbon Contaminated Site : II. Evaluation of Natural Attenuation by Groundwater Monitoring

Jeong Ki, Yun^{1*} · Min Hyo, Lee¹ · Suk Young, Lee² · Hoe Jung, Noh¹ · Moon Soo, Kim¹ · Kang Kun, Lee³ · Chang Sool, Yang⁴

¹National Institute of Environmental Research

²Research Institute of Technology, Samsung Engineering & Construction

³School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University

⁴College of Life and Environmental Sciences, Konkuk University

ABSTRACT

Natural attenuation of petroleum hydrocarbon was investigated at an industrial complex about 45 Km away from Seoul. The three-years monitoring results indicated that the concentrations of DO, nitrate, and sulfate in the contaminated area were significantly lower than the background monitoring groundwater under the non-contaminated area. The results also showed a higher ferrous iron concentration, a lower redox potential, and a higher (neutral) pH in the contaminated groundwater, suggesting that biodegradation of TEX(Toluene, Ethylbenzene, Xylene) is the major on-going process in the contaminated area. Groundwater in the contaminated area is anaerobic, and sulfate reduction is the dominant terminal electron accepting process in the area. The total attenuation rate was about 0.0017~0.0224day⁻¹ and the estimated first-order degradation rate constant(λ) was 0.0008~0.0106day⁻¹. However, the reduction of TEX concentration in the groundwater was resulted from not only biodegradation but also dilution and reaeration through recharge of uncontaminated surface and groundwater. The natural attenuation was, therefore, found to be an effective, on-going remedial process at the site.

Key words : biodegradation, petroleum hydrocarbon, groundwater, natural attenuation, TEX

요 약 문

TEX농도의 지속적인 감소 및 비오염지역에 비해 오염지역에서 용존산소(DO), 질산염(NO³⁻), 황산염(SO₄²⁻)농도의 뚜렷한 감소와 2가철(Fe²⁺)농도의 증가, 산화환원전위의 현저한 저하, pH 중성 등의 지화학적 인자의 분포특성으로 미루어 보아 대상부지는 혐기성 상태에서 토착미생물에 의한 오염물질의 생분해가 이루어지고 있는 것으로 판단되며, 또한 이와 함께 투수성이 큰 현장부지의 지질학적 특성상 강우에 의한 지하수의 재유입으로 인한 희석 및 분산도 TEX농도의 감소에 부수적인 요인이 되었을 것으로 추정된다. 한편, 연구대상부지에서의 생분해능(EAC)은 9.04~35.85 mg/L범위에 있으며, 평균 24.73 mg/L이었다. 그리고 연구대상부지에서 생분해에 가장 큰 영향을 주는 생분해과정으로는 황산염환원으로 기여도가 약 75%정도인 것으로 나타났으며, 다음으로는 질산염환원 그리고 산화철

*Corresponding author : jkyun@me.go.kr

원고접수일 : 2004. 2. 23 게재승인일 : 2004. 9. 1

질의 및 토의 : 2004. 12. 30 까지

(3가철)환원의 순으로 나타났다. 연구대상부지의 생분해능(EAC)를 기초로 연간 분해할 수 있는 TEX의 양을 계산해 보면 12.1~45.3 kg/year이며, 이 값은 연간 TEX의 지하수 부하량의 약 80%정도에 해당하는 것이다. 현장부지에서의 계산된 전체 자연저감율은 0.0017~0.0224day⁻¹(평균 0.0110day⁻¹)이며, 1차 생분해율은 0.0008~0.0106day⁻¹(평균 0.0051day⁻¹)이었다. 1차 생분해율에 근거한 연구대상부지에서 TEX의 반감기는 866.25~65.38일(2.37~0.18 years)로 계산되었다.

주제어 : 생분해, 석유계 탄화수소, 지하수, 자연저감, TEX

1. 서 론

자연저감은 토양 및 지하수오염을 제어하기 위한 하나의 전략으로 오염물질의 유출로 발생한 수용체에 대한 위해성을 감소시키고 관리하기 위해 자연적으로 발생하는 물리화학적 및 생물학적 저감기작을 이용하는 것이다^{1,2)}.

많은 현장연구, 실험실 연구와 모델 시뮬레이션 결과에서 이러한 자연저감은 탄화수소류의 유출로부터 발생한 잠재적인 위해를 감소시켜 잠재적인 수용체를 보호하고 오염물질의 이동을 제한하는데 상당한 역할을 할 수 있다는 것을 보여주었다.

예를 들어 benzene, toluene, ethylbenzene, xylene(BTEX)과 같은 탄화수소류는 지하환경에 유입되면 휘발에 의한 기체상, 지하수에 용해된 액체상 및 토양입자에 흡착된 잔류성 부분과 자유상(non-aqueous phase liquid, NAPL)으로 분배된다. 이때 이들 중 자유상 부분은 모세간극부분에 잔류성 물질로 존재하게 되고 지하수위의 수직변동에 따라 부분적으로 지하수에 용해되고 지하수의 흐름을 따라 하류구배쪽으로 이동하게 된다^{3,4)}.

결과적으로 이러한 NAPLs은 토양공극에 흡착되어 잔류성 NAPL로 smear zone에 존재하게 된다⁵⁾.

이렇게 토양과 대수층사이에 남아있게 되는 잔류성 NAPL은 지하수에 대한 잠재적인 오염원으로 작용하게 된다^{6,7)}. 이렇게 지하환경에 석유계탄화수소 물질이 누출되어 토양 및 지하수를 오염시키게 되면 생분해, 희석, 분산 및 흡착 등의 자연저감기작은 지하환경에서 오염물질의 이동을 제한하는 역할을 하게 된다. 이중 호기적 또는 혐기적 생분해과정은 희석, 분산 및 흡착 등의 기작과는 달리 오염물질을 분해하여 무해화(detoxification)하고 무기화(mineralization)시키는 역할⁸⁾을 하므로 오염원의 확장억제와 오염농도의 감소를 설명하는 주요한 기작으로 특히 중요하다¹⁾.

그러나 자연저감기작을 오염부지의 복원을 위한 하나의 전략으로 채택하기 위해서는 반드시 부지특성조사와 장기적인 모니터링이 수행되어야 하며⁹⁾, 만일 부지특성 조사와 모니터링 결과 해당 부지에서 발생하는 자연저감기작

이 오염물질의 저감에 효과적이지 못할 때는 다른 적극적인 복원방법을 찾아야 할 것이다.

본 연구에서는 현장연구부지의 특성 조사에 이은 지하수의 장기 모니터링을 통한 지화학적인지들의 분포특성 등을 분석하여 연구대상부지에서 자연저감기작의 특성, 특히 주요오염물질인 TEX의 생분해에 의한 자연저감능을 평가하였다.

2. 연구내용 및 방법

2.1. 연구대상부지

연구대상부지는 서울로부터 45 km떨어진 경기도에 위치한 공창부지로, 총면적은 119,36 m²이다. 연구대상부지에는 화학공장과 의류제조공장이 위치해 있다.

연구대상부지의 토양은 약간 풍화된 선캄브리아기의 변성암 위에 퇴적된 충적층을 모재로 하고 있으나 하천의 영향을 많이 받았으며, 1970년대에 공장 부지로 개발되면서 그 충적층위에 1 내지 2 m 정도 두께의 복토한 특성을 갖고 있다.

충적층은 점토광물이 거의 없고 산화철과 같은 산화광물로 이루어진 석영과 장석의 모래를 주성분으로 하고 있으나 복토에 사용된 토양은 주변의 변성암 풍화 잔적토로 토성은 양토이며, 운모 등 점토 광물이 많았다.

연구대상부지의 지하수위는 지표로부터 평균 3.5 m에 형성되어 있으며, 강우에 의한 지하수의 함양 그리고 주변지역으로부터의 지하수의 유입으로 인한 지하수위 변동은 수직방향으로 최대 2 m에 이르고, 강우에 의한 지하수위의 반응은 지연시간이 하루 이하로 매우 빠른 편이다. 그러나 모니터링기간(1999. 6~2001. 9)내의 전체 연구대상지역의 평균 지하수위의 변동은 1 m내외로 나타났다.

그리고 지하수의 평균 흐름방향은 오염원지역인 동쪽에서 서쪽으로 연구대상지역내에 있는 소하천과 거의 평행한 방향으로 흐른다. 평균 수리경사(hydraulic gradient)는 약 0.0075내외이고 우기에는 0.0014로 증가한다.

자갈이 혼재된 조립질 모래층의 수리전도도는 $5.2 \times 10^{-2} \sim 1.85 \times 10^{-1}$ cm/sec로 연구대상부지의 대수층 중 가장

크게 나타났고, 세립질 모래층의 수리전도도는 $1.5 \times 10^{-3} \sim 7.6 \times 10^{-3} \text{cm/sec}$ 로 비교적 작은 값을 나타내었다. 한편, 복토층의 수리전도도는 10^{-4}cm/sec 이하로 가장 작은 값을 보여주었다⁹⁾.

연구대상지역의 연평균 강수량은 약 1300 mm이다. 전체 강수량의 60% 이상이 6, 7, 8월에 집중되어 있으며, 12, 1, 2월에 내린 강수량은 5% 이하이다. 특히 1999년 9월과 2000년 9월에 상당량의 비가 내렸다. 이러한 강우 양상은 우리나라에서는 전형적인 것으로 이 지역의 지하학적 인자 및 오염물질 농도의 계절적 변화와 이들의 자연저감(natural attenuation)에 영향을 미칠 것으로 판단된다¹⁰⁾.

2.2. 지하수시료채취 및 지화학적 인자의 분석

이 지역의 오염현황을 정밀조사하기 위해 1998년 11월에 현장연구부지 41개 지점에서 토양 시료를 깊이별로 채취하였고 같은 장소에 지하수 관측정을 각각 설치하였다. 또한 오염물질과 반응산물 그리고 수리화학적 조건의 변화를 장기관측하기 위해 23개의 장기관측정을 1999년 5월에 더 설치하였다. 지하수 모니터링은 1999년 6월부터 2001년 9월까지 총 8회 걸쳐 이루어 졌으며, 현장연구부지와 관측정의 위치는 Fig. 1과 같다.

실제 지하수의 정확한 화학적 특성을 얻기 위해 폴리에틸렌 호스로 연결된 저속의 수중 펌프를 관정에 투입하여 관정 부피의 3배에 해당하는 지하수를 먼저 양수하였다.

지상에서는 양수된 지하수가 대기와 반응하여 화학적 특성이 변하는 것을 막기 위해 폴리에틸렌 호스를 밀폐된 플로우셀(closed flow-through cell)에 직접 연결시켰다.

TEX분석용 시료는 테프론 가개가 달린 70 mL 유리병에 빈 공간이 없도록 물을 가득 채운 후 원자흡광광도계용 진한 염산을 일정량씩 넣어 pH 2이하가 되도록 하여 4°C에서 보존하였다.

한편 이온 분석용(NO_3^- , SO_4^{2-})시료는 0.45 μm 시린지용 필터로 여과하여 60 mL HDPE(high density polyethylene) 병에 각각 넣고 원자흡광광도계용 진한 염산을 일정량씩 넣어 보존하였다. 알칼리도 분석용 시료는 별도로 125 mL의 HDPE 병에 시료를 채수하였고, 이들 시료는 분석시까지 4°C에서 냉장보관 하였다.

실험실에서 분석을 위한 시료를 채취하기 전에 먼저 온도, pH, 전기전도도(electric conductivity), 산화환원전위(redox potential), 용존산소(dissolved oxygen)를 현장용 측정장비(Orion model250A 및 YSI DO meter)를 이용하여 현장에서 직접 측정하였다. 한편, Fe^{2+} 은 분광광도계(DR2010, HACH)를 이용하여 현장에 측정하였다.

지하수의 TEX는 EPA method 5035와 8015에 따라 분석하였다. 분석조건은 칼럼주입온도 210°C, 오븐 온도 프로그램은 초기 50°C에서 7°C/min로 승온시켜 130°C에 이르게 하였다. 검출기온도는 230°C로 설정하였으며 칼럼은 VOCOL(0.32 mm I.D×30 m)을 사용하였다.

NO_3^- , SO_4^{2-} 은 IC(DX-120, DIONEX)로 분석하였고

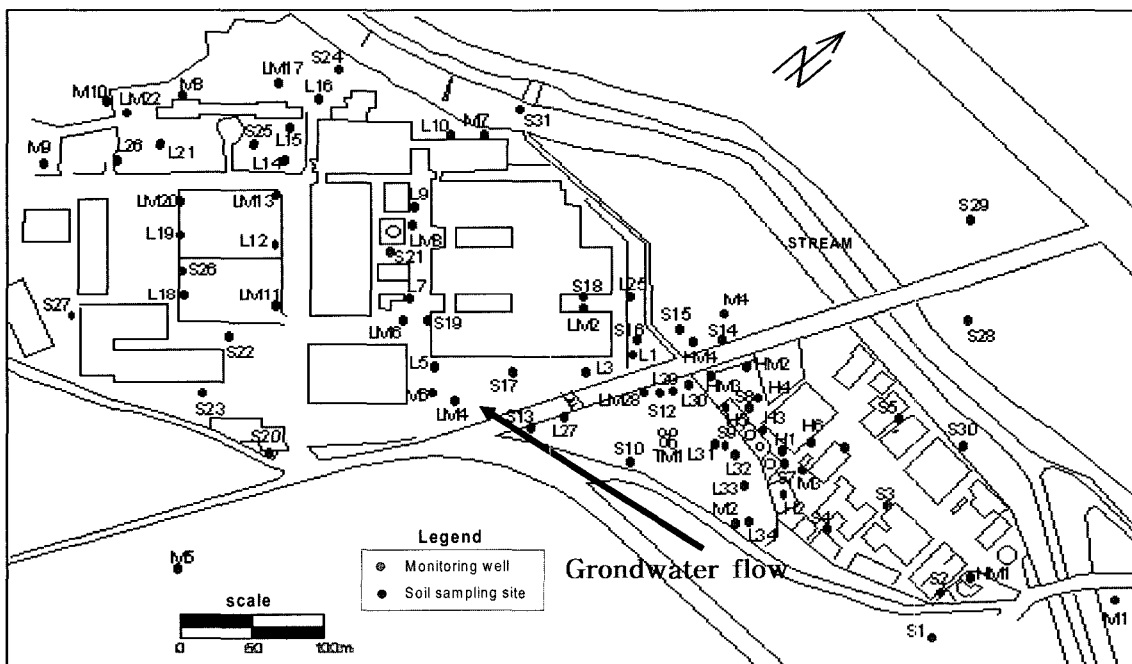


Fig. 1. Sampling sites and monitoring wells.

알카리도(alkalinity)는 electrometric titration 방법으로 측정하였다.

내에서 진행중인 미생물에 의한 자연저감의 특성을 간접적으로 알 수 있는 중요한 자료이다¹¹⁾.

3. 결과 및 토의

3.1. 지하수중 TEX와 지화학적인자의 모니터링 결과

3.1.1 TEX의 시기별 농도변화

Table 1은 지하수중 TEX의 자연저감을 평가하기 위해 1999년 6월부터 2001년 9월까지 조사한 지하수중의 지화학적 인자들의 농도를 분석한 결과이다. 생분해와 관련된 지하수중의 전자수용체 및 대사산물의 농도는 현재 부지

우선 1999년 6월에 조사된 지하수중 TEX의 농도는 1.7~1,440.1mg/L로 나타났다. 그러나 가장 높은 농도값의 경우 주 오염물질인 톨루엔의 수용해도가 515~537 mg/L 인 점을 감안하면 다소 비정상적인 수치로 이는 지하수 시료채취중에 LNAPL의 에멀전화에 따른 결과인 것으로 추정된다¹¹⁾.

2000년 4월에 분석한 지하수 시료의 경우 지하수중 TEX농도가 0.03~137.4 mg/L로 나타났으며, 평균농도는 42.0 mg/L으로 1999년 6월에 비해 상당히 감소한 것으로

Table 1. Comparison of chemical characteristics of groundwater by seasonal variation

Electron acceptor	Monitoring well	Jun-99	Sep-99	Jan-00	Apr-00	Sep-00	Feb-01	Jul-01	Sep-01
pH	HM1 ^a	7.2	6.8	6.8	7.5	6.6	6.5	6.5	6.0
	L3 ^b	6.5	6.5	6.6	7.0	6.2	6.6	6.3	6.3
	Mean ^c	6.6	6.5	6.6	7.1	6.4	6.4	6.3	6.1
TEX (mg/L)	HM1	2.0	1.3	0.8	0.04	0.4	0.0	0.2	0.2
	L3	371.2	308.1	234.5	122.7	116.1	43.6	28.5	110.9
	Mean	149.0	141.9	82.1	42.0	17.0	17.2	14.8	34.4
EC (μS/cm)	HM1	616.0	670.0	228.0	382.0	N.A	125.0	750.0	960.0
	L3	361.0	510.0	362.0	415.0	N.A	102.0	700.0	570.0
	Mean	399.3	536.8	327.3	403.8	N.A	566.2	564.8	530.9
Eh (mV)	HM1	172.9	268.5	214.8	65.1	87.9	73.0	-5.0	101.0
	L3	-124.2	-40.7	-54.6	-68.8	-4.7	-53.0	16.0	-57.0
	Mean	-142.6	-56.4	-55.6	-51.9	-34.8	-18.6	-39.0	-28.5
DO (mg/L)	HM1	0.6	1.3	2.7	2.7	0.5	4.6	4.3	2.2
	L3	0.6	0.4	0.7	0.7	N.A	2.3	0.5	1.4
	Mean	0.5	0.5	0.9	1.0	0.3	2.3	1.8	1.5
Nitrate (mg/L)	HM1	11.9	17.6	13.5	3.2	38.8	13.9	15.3	15.1
	L3	0.1	1.2	3.6	1.7	0.1	0.2	0.1	0.2
	Mean	3.5	2.6	3.2	0.9	2.6	1.3	1.8	1.8
Iron(II) (mg/L)	HM1	0.03	0.01	<0.01	<0.01	0.09	0.37	<0.01	<0.01
	L3	N.A	21.4	28.8	55.0	7.4	101.4	0.2	59.2
	Mean	52.3	50.6	50.9	54.7	47.3	56.7	44.0	51.9
Sulfate (mg/L)	HM1	83.2	143.6	67.2	33.7	123.8	97.6	72.5	118.8
	L3	0.6	17.5	12.9	4.0	16.9	2.9	18.4	1.2
	Mean	29.8	13.3	11.5	6.1	19.0	11.0	17.6	11.5

N.A. : Not Available

a : Background

b : Center of the plume

c : Mean of the contaminated area

나타났다. 그러나 주 오염물질인 톨루엔의 분포양상은 크게 변하지 않았으며, 최고농도는 오염원의 중심인 L1과 L3공에서 관측되었다.

2001년 2월에 조사한 지하수중 TEX의 농도분포는 0.04~61.4 mg/L으로 나타났으며, 평균농도는 17.2 mg/L으로 지난 2000년 4월에 비해 크게 감소된 것으로 나타났다.

한편, 2001년 9월에 조사한 지하수중 TEX의 농도분포를 보면 오염원의 분포형태는 변하지 않았으나 오염물질인 TEX의 농도는 0.2~110.9 mg/L으로 나타나 지난 2월의 결과와 비교해 다소 증가한 것으로 나타났다. 이는 생분해에 의한 영향이외에 강우의 영향으로 일시적으로 수위가 약 80 cm정도 상승하면서 토양중에 잔류하고 있는 TEX가 지하수로 용해되면서 생긴 결과로 판단된다.

이처럼 지하수 모니터링 기간중에 분석한 지하수중 TEX의 결과를 비교해 보면 오염원의 위치는 거의 변하지 않았으나 1999년 6월에 비해 오염원의 규모 및 지하수중 TEX의 농도는 감소하고 있는 것으로 나타났으며, 이와 함께 오염원의 중심농도도 1999년 326~837 mg/L, 2000년 100~157 mg/L, 2001년 43.6~110.9 mg/L으로 감소하고 있는 것으로 나타났다.

3.1.2 전자수용체 및 대사산물의 시기별 농도변화

Table 1에서와 같이 용존산소(DO)의 농도는 지하수관측점에서 1999년 6월에서 2001년 9월까지 주기적으로 측정되었으며, 측정된 결과를 비교하여 보면, 지하수중 TEX의 농도가 높은 지역에서는 DO의 농도가 낮아지는 것을 알 수 있으며, 이는 이 부지에서 호기성 생분해가 일어나고 있음을 알려주는 것이다.

한편, DO의 시기별 농도분포를 보면 1999년 6월은 농도범위가 0.05~3.32 mg/L이며 평균농도는 0.49 mg/L이었고, 2000년 4월은 농도범위가 0.27~4.67 mg/L, 평균농도는 0.99 mg/L이었다. 한편, 2001년 2월에는 0.48~9.72 mg/L, 평균농도는 2.27 mg/L으로 상당히 증가하였다. 한편, 2001년 9월에는 농도범위가 0.6~5.93 mg/L, 평균농도는 1.35 mg/L으로 시간이 경과함에 따라 평균농도는 다소 증가하고 있는 경향이며, 산화환원전위 역시 같은 시기에 다소 증가하는 경향을 보이고 있다.

그러나 오염원의 중심은 0.4~0.6 mg/L으로 시기에 관계없이 일정한 수준으로 배경지역인 HM1의 1.27~4.59 mg/L에 비해 상당히 낮은 환원상태로 유지되고 있어 현재 해당지역에서는 토양미생물에 의한 오염물질의 혐기성 생분해가 우세하게 일어나고 있음을 알 수 있다.

TEX의 농도가 높은 곳은 배경농도에 비해 질산염

(NO₃⁻)의 농도가 상당히 낮게 나타나고 있는 것을 알 수 있으며, DO의 농도분포와 일치하는 경향을 보이고 있다. 이러한 관계는 토착미생물의 탈질작용에 의한 TEX의 혐기성 산화가 발생하고 있다는 것을 보여주는 것이다.

질산염의 시기별 농도분포를 보면 1999년 6월은 농도범위가 0.02~84.55 mg/L이며 평균농도는 3.47 mg/L이었으나 이 경우 LM22에서 관측된 84.55 mg/L을 제외한 전체평균은 1.44 mg/L이었다. 2000년 4월은 농도범위가 0.03~3.17 mg/L, 평균농도는 0.87 mg/L이었다. 한편, 2001년 2월에는 0.01~13.91 mg/L, 평균농도는 1.32 mg/L으로 상당히 증가하였으며, 2001년 9월에는 농도범위가 0.15~15.13 mg/L, 평균농도는 1.78 mg/L로 2월에 비해 약간 증가하였다.

한편 연구지역전체의 평균농도와 배경농도를 비교해 보면 배경농도를 제외한 전체평균은 1999년 6월에는 1.18 mg/L, 2000년 4월은 0.79 mg/L, 2001년 2월은 1.32 mg/L, 2001년 9월은 1.04 mg/L이었으며 배경농도 평가를 위해 선정된 HM1은 11.86 mg/L과 3.17 mg/L, 13.91 mg/L, 15.13 mg/L으로 나타나 전체연구대상부지의 질산염 농도가 배경농도에 비해 10%수준으로 크게 낮게 나타나고 있다. 이러한 결과로 볼 때 현재 연구지역내에서는 혐기성분해가 활발하게 일어나고 있는 것을 알 수 있다.

일반적으로 가용한 산소와 질산염 등이 지하수중에서 고갈되면 황산염환원균이 오염물질을 분해하는 과정에 참여하게 된다. 용존산소와 질산염이 고갈되고, 산화환원전위가 감소함에 따라 황산염환원에 좋은 환경이 조성되며, 이때의 산화환원전위는 -200mV이고 pH는 7정도인 것으로 보고된 바 있다¹²⁾.

황산염(SO₄²⁻)의 시기별 농도분포를 보면 1999년 6월의 경우 농도범위가 0.27~575.84 mg/L, 평균농도는 29.11 mg/L이었고, 2000년 4월은 농도범위가 0.44~37.63 mg/L, 평균농도는 6.22 mg/L로 1999년 6월에 비해 다소 감소하였다. 한편, 2001년 2월은 농도범위가 0.65~97.56 mg/L, 평균농도는 11.01 mg/L이었으며, 2001년 9월에는 농도범위가 0.17~118.77 mg/L, 평균농도는 11.50 mg/L으로 2월과 비슷한 수준이었다.

한편 연구지역전체 평균농도와 배경농도를 비교해 보면 연구지역 시기별 전체 평균인 27.76 mg/L, 5.24 mg/L, 6.69 mg/L, 5.55 mg/L에 비해, 배경농도를 위해 선정된 HM1은 83.19 mg/L, 33.68 mg/L, 97.56 mg/L, 118.77 mg/L으로 연구지역의 전체평균 농도가 배경농도에 비해 4.7%에서 33%로 크게 낮게 나타나 연구지역내에서 황산염환

원에 의한 TEX의 혐기성생분해가 활발히 일어나고 있는 것으로 판단된다.

한편, 오염물질의 혐기성산화과정에서 질산염 다음으로 최종전자수용체로 이용되는 물질인 제2산화철(3가)의 환원작용에 의한 지하수중 2가철(Fe^{2+})의 농도를 모니터링한 결과 처음으로 지하수시료를 채취한 1999년 6월은 농도 범위가 0.03~191.16 mg/L이고 평균농도는 52.31 mg/L, 2000년 4월은 농도범위가 0.3~165.90 mg/L, 평균농도는 53.59 mg/L, 2001년 2월은 농도범위가 0.14~130.56 mg/L, 평균농도는 56.66 mg/L이었으며, 마지막으로 조사한 2001년 9월의 경우 농도범위는 0.12~122.40 mg/L이었고 평균농도는 51.92 mg/L으로 시기별로 큰 변화가 없이 일정한 수준을 유지하고 있는 것으로 나타났다.

이때 연구지역전체의 평균농도와 배경농도를 비교해 보면 배경농도를 제외한 전체평균은 1999년 6월에 53.55 mg/L, 2000년 4월에 55.50 mg/L, 2001년 2월은 59.47 mg/L, 2001년 9월은 54.81 mg/L인데 비해, 배경농도를 위해 선정된 HM1에서는 시기에 관계없이 0.3 mg/L 이하 이었다 따라서 연구지역전체 평균농도가 배경농도에 비해 약 50배정도 높아, 3가철 환원에 의한 TEX의 분해가 활발하게 진행되고 있는 것을 알 수 있다.

또한 미생물에 의한 탄화수소의 생분해 속도에 영향을 미치는¹³⁾ 산화환원전위(Eh)를 모니터링한 결과 1999년 6월은 그 범위가 -273.20~-222.80mV이며, 평균은 -142.56mV 이었고, 2000년 4월은 그 범위가 -126.70~-65.10mV, 평균이 -45.69mV이었고, 2001년 2월은 그 범위가 -99.00~-114.00mV, 평균이 -18.60mV이었으며, 2001년 9월은 그 범위가 -96.00~-101.00mV, 평균이 -28.47mV로 다소 혐기적 상태로 나타났다. 반면, 배경지역인 HM1은 1999년 6월에 172.9mV, 2000년 4월은 65.1mV, 2001년 2월은 73.00mV, 2001년 9월은 101.00mV으로 호기성 상태에 있는 것으로 나타났다. 한편, 연구대상지역의 평균과 배경지역간을 비교해 보면 연구지역의 전체 평균 전위치는 1999년 6월은 -148.63mV, 2000년 4월은 -53.27mV, 2001년 2월은 -23.42mV, 2001년 9월은 -50.57mV으로 연구지역 전체의 평균값이 배경지역에 비해 상당히 환원된 상태에 있으며, 주로 3가철의 환원과 황산염환원 작용이 일어날 수 있는 범위인 -50~-220mV에 있는 것으로 나타났다. 이러한 산화환원전위에 대한 정보는 혐기성 생분해가 진행중인 오염원(plume)의 범위에 대한 실제적인 정보를 제공하는데 사용될 수 있다¹⁴⁾.

pH는 그 범위가 6.1~7.4의 중성상태로 시기에 따른 큰 차이는 보이지 않았다. 이 수준은 미생물의 생육에 pH가

제한요소로 작용하지 않는 수준이었다. 지하수온도는 평균이 10.6°C에서 23.1°C로 미생물의 생육에는 문제가 없을 것으로 판단된다.

3.2. TEX와 지화학적인자의 분포특성 평가

TEX 및 지화학적인자의 시기별 분포경향을 근거로 오염원이 정상 또는 안정상태에 있다고 판단하고, 오염원의 중심을 기점으로 거리별로 몇 개 지점을 선정하여 TEX와 생분해과정에 영향을 주는 지화학적 인자들의 분포특성 및 농도변화를 평가하였다.

오염물질인 TEX의 경우 Fig. 2에서 보는 바와 같이 시기가 경과할수록 그리고 오염원으로부터의 거리가 멀어질수록 농도가 감소하고 있다는 것을 분명히 알 수 있다. 또한 시기에 따른 연구대상부지내 전체 TEX 평균 농도와 오염원내에 위치한 관측점에서의 농도를 나타낸 Fig. 3에서 보면 오염원 중심부의 농도도 역시 시간이 경과함에 따라 점차 감소하고 있다는 것을 알 수 있다.

이러한 오염물질의 생분해과정은 오염지하수내의 전자수용체를 감소시키고 또한 대사산물의 농도 증가를 수반

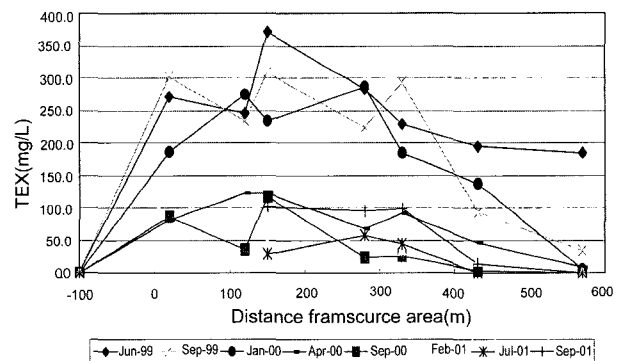


Fig. 2. Seasonal change of dissolved TEX according to the distance along plume center line.

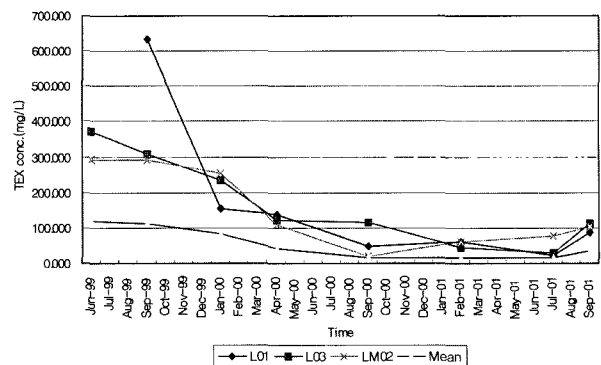


Fig. 3. Seasonal change of dissolved TEX concentration.

하게 된다. 앞에서 언급하였듯이 현장연구부지에서도 이러한 생분해와 관련된 증거가 관찰되었다. 즉, 배경지하수(HM1)와 오염지역인 L3관정의 수질을 비교하여 보면 Table 1에서와 같이 최종전자수용체인 용존산소(DO), 질산염(NO₃⁻), 황산염(SO₄²⁻)의 농도가 모든 조사시기에서 배경지역에 비해 크게 감소되었으며, 2가철(Fe²⁺)의 증가와 산화환원전위의 현저한 저하, pH 중성 등 연구부지의 지화학적 인자의 분포특성으로 볼 때 TEX의 주요한 저감기작이 토착미생물에 의한 생분해에 기인된 것으로 판단할 수 있다.

이상의 지화학적 인자들의 분석결과 본 연구부지의 경우 용존산소의 결핍과 낮은 산화환원전위, 그리고 낮은 질산염 및 황산염 농도와 높은 2가철 농도 등으로 미루어 혐기성상태에서 자연적인 오염물질의 생분해가 이루어지고 있으며, 주도적인 분해과정으로는 아래절에서 기재하는 바와 같이 황산염 환원과정이 가장 큰 비중을 차지하고 있으며, 다음으로 철환원작용이 큰 작용을 하는 것으로 나타났다.

이러한 생분해 외에도 Lee(2001)¹⁰가 보고한 바와 같이 연구대상지역의 지질학적 특성과 강우에 의한 지하수의 함양으로 인한 희석 및 혼합도 영향을 주었을 것으로 판단된다. 그러나 이러한 영향들을 지하수 내의 산화환원에 민감한 물질들의 분포에 따라 하나씩 분리해 낼 수는 없다¹³.

3.3. 생분해능 평가

각각의 전자수용체에 의한 연구대상부지의 생분해능(EAC)을 Table 2에 정리하였다. 연구대상부지에서의 생분해능은 9.04~35.85 mg/L범위에 있으며, 평균 24.73 mg/L이었다. 그리고 연구대상부지에서 생분해에 가장 큰 영향

을 주는 과정으로는 Fig. 4에서와 같이 황산염환원으로 그 기여도가 약 75%정도인 것으로 나타났으며, 다음으로 질산염환원 그리고 산화철(3가철)환원의 순으로 나타났다.

이러한 생분해능(assimilative capacity)은 현장부지의 미생물에 의해 이용 가능한 개별 전자수용체의 상대적인 양을 생분해 반응 중에 소비되는 BTEX의 양으로 환산함으로써 계산할 수 있다. 생분해능은 지하수의 1 pore-volume이 오염된 중심을 지나면서 이론적으로 산화될 수 있는 오염물질의 양을 말하는 것이다. 전자수용체의 이용 결과의 대부분인, 약 70%이상은 BTEX의 산화로 부터 생긴 결과이며, 나머지 30%는 다른 유기물질의 산화에 의한 결과로 믿어진다¹⁵. 한편, 미공군 환경우수센터(AFCEE)¹⁶의 자연저감기법 적용에 대한 평가결과 전체 대상부지의 생분해능(EAC)은 23~892 mg/L범위이었으며, 평균 64 mg/L으로 전체 대상부지의 67%에서 오염최고농도를 초과하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 오염부지의 3/4이 생분해에 의해 오염원의 성장이 제한되고 있는 것을 보여주는 것이다. 또한 42개의 시험부지중 17개의 부지가 황산염환원이 가장 활발하게 일어나고 있는 상

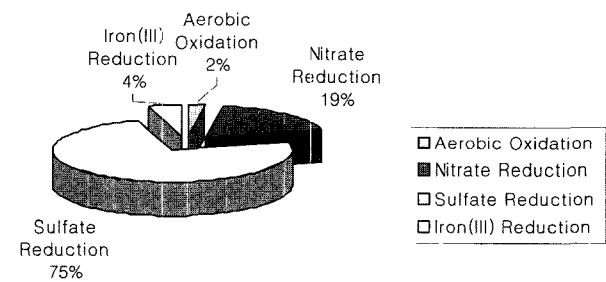


Fig. 4. Average relative contributions of TEX biodegradation processes in groundwater.

Table 2. The amount of available electron acceptors in groundwater by different sampling date at the study site and its expressed assimilative capacity (unit :mg /L.)

		Aerobic Biodegradation	Nitrate Reduction	Sulfate Reduction	Ferrous Iron Reduction	Total
'99	Jun.	0.32	3.53	17.12	0.43	21.39
	Sept.	0.30	4.95	28.22	0.66	34.12
'00	Jan.	0.69	3.31	12.39	0.87	17.26
	Apr.	0.50	0.59	6.38	1.57	9.04
	Sept	0.13	11.60	23.83	0.29	35.85
'01	Feb.	0.79	4.14	20.47	2.11	27.51
	Jul.	1.22	4.56	13.47	0.52	19.77
	Sept.	0.29	4.32	26.01	2.27	32.88
Average						24.73
Highest observed total TEX						110.87

대로 조사되었으며, 다음으로는 질산염 및 산화철(3가) 환원의 순으로 나타났다.

Fig. 5는 연구부지에서 오염원 내에서 거리에 따른 생분해능(EAC)의 변화를 나타낸 것이다. 위에서 언급한 바와 같이 전체적으로는 황산염환원에 의한 생분해과정이 주요한 분해경로이지만 거리별로는 다소 다른 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 관측정 L3으로부터 150m이내의 지역은 황산염환원에 의한 생분해가 가장 큰 역할을 하지만 150m 이후에는 산화철 환원에 의한 생분해의 비중이 증가하는 것으로 나타났다. 반면, Lee(2001)¹⁷⁾ 등은 본 연구부지의 오염원 부근에서는 메탄생성작용이 우세한 생분해 경로임을 보고한 바 있다. 그러나 이러한 경향은 주로 오염물질의 농도변화에 따른 산화환원전위의 변화와 지하매질의 환경조건에 따라 영향을 받는 것으로 판단된다¹⁸⁾.

한편, 연구대상부지의 생분해능은 2001년 9월 현재 조사된 지하수중 TEX의 평균농도인 22.1 mg/L를 초과하는 것이지만 이 지역의 최고농도인 110.87 mg/L에는 미달하는 결과이다. 이러한 현장부지가 가지고 있는 이러한 생분해능은 오염원의 확장을 제한하는데 전자수용체의 이용성(availability)을 의미하는 중요한 인자라 할 수 있지만 TEX가 생분해되는 속도를 의미하는 것은 아니며, 현장부지의 생분해 기작에 따라 달라지게 된다.

연구대상부지의 생분해능(EAC)를 기초로 연간 분해할 수 있는 TEX의 양을 계산해 보면 12.1~45.3kg/year이다. 이 값은 연간 TEX의 지하수 부하량¹⁷⁾인 17.6~55.2kg/year의 약 80%정도에 해당하는 것이다.

한편 현장부지의 생분해능은 Fig. 6에서 보는 바와 같이 강우와 밀접한 관계가 있는 것으로 나타났으며, 이러한 현상은 강우로 인해 새로운 전자수용체가 지하수계로 공급¹⁹⁾되면서 현장부지내의 전자수용체농도가 높아지면서 생긴 결과로 판단된다.

이처럼 전체적인 생분해능은 강우에 비례하여 증가하지

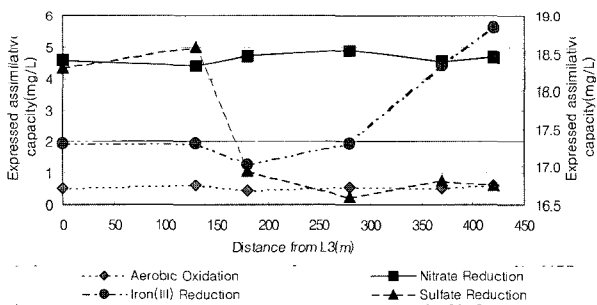


Fig. 5. Change of expressed assimilative capacity by distance from L3.

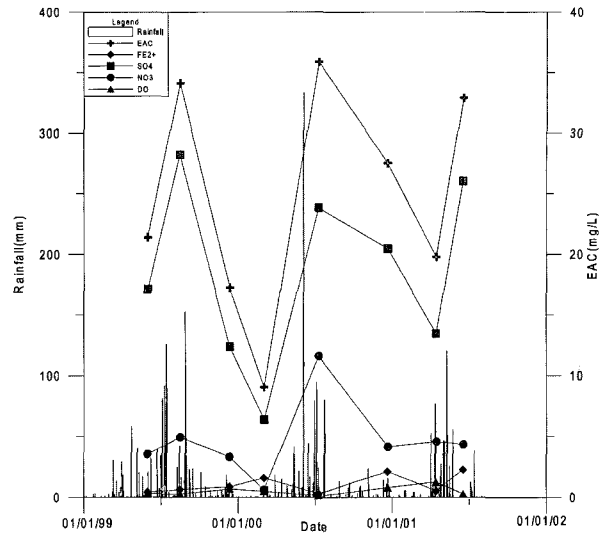


Fig. 6. Relationships between the rainfall and expressed assimilative capacity.

만 호기적 분해에서 효과적인 전자수용체로 작용하는 용존산소의 경우 강우와 관계없이 거의 일정한 수준을 유지하고 있는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 연구대상부지의 혐기성상태가 오랫동안 유지되어 강우에 의한 산소의 공급에 효과적으로 반응하지 못한 것으로 판단된다. 그러나 혐기적 분해에서 전자수용체로 이용되는 질산염이나 황산염은 강우에 비례적으로 반응하여 이들의 지하수중 농도가 강우와 상당한 연관성이 있음을 보여주고 있다. 또한 불포화대에 분포하고 있는 질산염이나 황산염 등의 전자수용체가 지하수위의 상승과 함께 지하수중으로 용해되면서 지하수중 전자수용체의 농도가 높아진 원인의 하나로 사료되나 이들 전자수용체의 계절적 변화 등에 대한 좀더 자세한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

한편, Montgomery(1987)²⁰⁾ 등은 자유면대수층에서 질산염의 계절별 농도변화는 주로 지하수위의 변화에 기인하며, 강우에 의한 질산염의 공급과 함께 지하수위의 상승으로 인한 불포화대의 토양내에 분포하고 있는 질산염의 용해 또한 하나의 요인으로 지적한 바 있다.

3.4. 생분해속도 평가

Table 3은 Buscheck and Alkantar(1995)²¹⁾가 사용한 직선회귀식을 통해 현장부지의 생분해 속도를 계산한 결과이다. 오염물질의 저감에 영향을 미치는 물리화학적 인자들 중에서는 생분해가 오염물질을 직접적으로 분해하여 그 양을 감소시키는 역할을 하기 때문에 현장에서의 생분해 속도를 평가하는 일은 지하수에서 오염물질의 거동을

Table 3. Field scale biodegradation rate in the study area

Time Interval	Slope(m=k/v)	R ²	Total Attenuation Rate Constant(k) (day)	Biodegradation Rate Constant(λ) (day)	λ/k (%)
'99. 6	-0.0018	0.936	0.0017	0.0008	46.6
'99. 9	-0.0053	0.964	0.0050	0.0024	46.7
'00. 1	-0.0087	0.711	0.0083	0.0039	46.9
'00. 4	-0.0061	0.890	0.0058	0.0027	46.8
'00. 9	-0.0133	0.993	0.0126	0.0059	47.1
'01. 2	-0.0236	0.670	0.0224	0.0106	47.5
'01. 7	-0.0182	0.865	0.0173	0.0082	47.2
'01. 9	-0.0153	0.839	0.0145	0.0069	47.1
Average			0.0110	0.0051	47.0

Table 4. Comparison of total attenuation rate and biodegradation rate by seasonable variation

	Total Attenuation Rate Constant (k) (day)	Biodegradation Rate Constant (λ) (day)	λ/k (%)
Wet season	0.0124	0.0058	47.04
Dry season	0.0095	0.0045	46.92
Wet/Dry	129.6(%)	129.4(%)	100.3(%)

예측하고 자연저감에 의한 오염부지정화 가능성을 판단하는데 중요하다.

현장 부지에서의 계산된 전체 자연저감 속도는 0.0017~0.0224day⁻¹(평균 0.0110day⁻¹)이며, 1차 생분해속도는 0.0008~0.0106day⁻¹(평균 0.0051day⁻¹)로 전체 저감속도의 평균 약 47%를 차지하고 있는 것으로 계산되었다. 1차 생분해속도에 근거한 연구대상부지에서 TEX의 반감기는 866.25~65.38일(2.37~0.18 years)로 계산되었다.

미공군 환경우수센터¹⁶⁾는 자연저감기법 적용에 대한 평가결과에서 1차 생분해속도는 0.0002~0.08day⁻¹(평균 0.0019 day⁻¹)범위에 있다고 보고하였다. 또한 Lee(2001)¹⁷⁾ 등이 본 연구대상부지의 오염원지역에서 제시한 전체저감 속도는 0.0048~0.018day⁻¹이었으며, 1차 생분해속도는 0.0022~0.0094day⁻¹로 보고한 바 있다.

현장부지의 생분해 속도를 강우에 따른 강우기와 갈수기로 나누어 평가해보면, Table 4에서와 같이 강우기에 전체적인 자연저감속도나 생분해 속도가 건조기에 비해 약 29%정도 높은 것으로 나타났으며 생분해속도가 전체 자연저감에서 차지하는 비율도 강우기가 갈수기에 비해 약 0.3%정도 높은 것으로 나타났다.

이러한 결과는 일정시기에 강우가 집중되는 우리나라의 특성상 강우기에는 생분해 이외에 다른 물리적인 자연저감작용인 분산과 희석에 의한 작용도 오염물질의 저감에 영향을 줌을 지시한다. 그러나 강우와 함께 공급되는 전

지수용체 등 오염물질의 생분해에 직접적으로 영향을 미치는 지화학적인자들도 함께 공급됨으로서 생분해 속도도 함께 증가되는 것으로 판단된다¹⁹⁾.

미공군 환경우수센터¹⁶⁾의 보고에 따르면 지하수의 이동 속도가 300ft/yr 이상인 지역에서 생분해 속도는 0.003 day⁻¹이상인 것으로 나타났으며, 자연저감에 의한 오염부지의 복원은 상대적으로 지하수의 유속이 빠른 곳에서 보다 효과적인 것으로 나타났다. 이러한 이유는 풍부한 전 지수용체를 함유한 지하수가 상대적으로 빠른 속도로 오염원지역을 지나감으로 해서 오염원의 감소를 촉진하는 것으로 판단된다.

한편, Schirmer(2001)²²⁾ 등은 대수층에서 생분해되는 오염물질에 대한 부정류의 영향은 특히 중요하며 이는 전 지수용체와의 혼합을 강화시켜 생분해과정을 촉진하게 된다고 하였으며, 수치모델을 이용한 생분해성 오염물질에 대한 부정류의 영향을 평가하여 분명한 황분산의 발생과 기질(전자공여체)과 최종전자수용체간의 혼합이 강화되는 것 등을 평가하였다.

그리고 일반적으로 온도의 증가가 현장에서 생분해율의 증가를 가져올 것으로 기대했으나 Fig. 7에서와 같이 현장의 온도변화는 생분해율의 변화와는 크게 관계가 없는 것으로 나타났으며²³⁾, 이러한 경향은 연구대상부지내의 토양 미생물이 이미 이 지역의 온도변화에 효과적으로 적응하여 온도변화에 민감하게 반응하지 않는 것으로 판단된다.

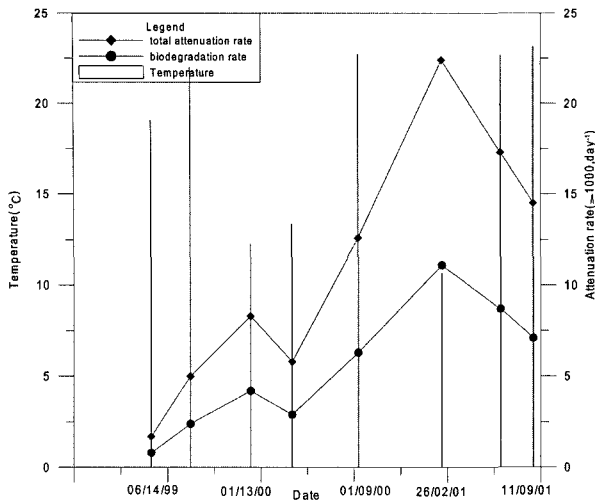


Fig. 7. Biodegradation rate vs. groundwater temperature.

이러한 결과는 미공군 환경우수센터¹⁶⁾의 자연저감기법 적용성 평가에서도 보고된 바 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 현장연구부지의 특성 조사에 이어 지하수의 장기 모니터링을 통하여 지하화학적인자들의 분포특성 등을 분석함으로써 연구대상부지에서 자연저감기법의 특성, 특히 생분해에 의한 주요오염물질인 TEX의 자연저감능을 평가하였다.

1999년 6월에서 2001년 9월까지 주기적으로 지하수를 측정된 결과 TEX농도의 지속적인 감소는 물론 비오염지역에 비해 오염지역에서의 용존산소(DO), 질산염(NO₃⁻), 황산염(SO₄²⁻)농도의 뚜렷한 감소와 2가철(Fe²⁺)의 증가와 산화환원전위의 현저한 저하, pH 중성 등의 전자수용체 등 지하학적 인자의 분포특성으로 미루어 보아 대상부지는 혐기성 상태에서 토착미생물에 의한 오염물질의 생분해가 이루어지고 있는 것으로 판단된다. 또한 이와 함께 투수성이 큰 현장부지의 지질학적 특성상 강우에 의한 지하수의 재유입으로 인한 희석 및 분산도 TEX의 감소에 부수적인 요인이 되었을 것으로 추정된다.

한편, 연구대상부지에서의 생분해능(EAC)은 9.04~35.85 mg/L범위에 있으며, 평균 24.73 mg/L이었다. 그리고 연구대상부지에서 생분해에 가장 큰 영향을 주는 과정으로는 황산염환원으로 그 기여도가 약 75%정도인 것으로 나타났으며, 다음으로는 질산염환원 그리고 산화철(3가철) 환원의 순으로 나타났다. 연구대상부지의 생분해능(EAC)을 기초로 연간 분해할 수 있는 TEX의 양을 계산해 보면

12.1~45.3kg/year이다. 이 값은 연간 TEX의 지하수 부하량의 약 80%정도에 해당하는 것이다.

현장부지에서의 계산된 전체 자연저감율은 0.0017~0.0224day⁻¹(평균 0.0110day⁻¹)이며, 1차 생분해율은 0.0008~0.0106day⁻¹(평균 0.0051day⁻¹)이었다. 1차 생분해율에 근거한 TEX의 반감기는 866.25~65.38일(2.37~0.18 years)로 계산되었다. 따라서 자연저감기법이 연구대상부지에서 효과적인 복원방법의 하나로 고려될 수 있을 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. Wiedemeier, T.H., Wilson, J.T., Kampbell, D.H., Miller, R.N., and Hansen, J. Technical protocol for implementing intrinsic remediation with long-term monitoring for natural attenuation of fuel contamination dissolved in groundwater, Volume 1 & 2, Air Force Center for Environmental Excellence, Technology Transfer Division, Brooks AFB, San Antonio, Texas (1995).
2. Cho, J.S., Wilson, J.T., DiGiulio, D.C., Vardy, J.A., and Choi, W.H. "Implementation of natural attenuation at a JP-4 jet fuel release after active remediation", *Biodegradation*, **8**, pp. 265-273 (1997).
3. Farr, A.M., Houghtalen, R.J., and McWhorter, D.B. "Volume estimation of light nonaqueous phase liquids in porous media", *Ground Water*, **28**(1), pp. 48-56 (1990).
4. Reddi, L.N., Wei Han, Banks, M.K., "Mass loss from pools under fluctuation water table conditions", *J. Environ. Eng.*, **124**(12), pp. 1171-1177 (1998).
5. Fetter, C.W. Contaminant Hydrogeology, MacMillan, New York, New York (1993).
6. Borden, R.C., Gomez, C.A., Becker, M.T., "Geochemical indicators of intrinsic bioremediation", *Ground Water*, **33**, pp. 180-189 (1995).
7. Seagren, E.A., Rittmann, B.E., and Valocchi, A.J., "Quantitative evaluation of the enhancement of NAPL-pool dissolution by flushing and biodegradation", *Environ. Sci. Technol.*, **28**(5), pp. 833-839.(1994).
8. Alexander, M. "Biodegradation of chemicals of environmental concern" *Science*, **211**(9), pp132-138(1981).
9. Lee, J.Y., Cheon, J.Y., Lee, K.K., Lee, M.H., and Yun, J.K., "A study on tracer transport in a shallow porous aquifer", *Journal of the Geological Society of Korea*, **37**(2), pp. 309-316 (2001).
10. Lee, J.Y., Hydrogeological investigation and attenuation characteristics for a petroleum contaminated site, Thesis for A Ph.D. degree, school of earth and environmental sciences, Seoul National University (2001)
11. Cozzarelli, I.M., Herman, J.S., and Baedeker, M.J., "Fate of

- microbial metabolites of hydrocarbons in a Coastal Plain aquifer; the role of electron acceptors”, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, pp. 459-469 (1995).
12. Postgate, J.R., *The sulfate-reducing bacteria*. Cambridge University Press, New York (1984).
 13. Christensen, T.H., Bjerg, P.L., Banart, S.A., Jakobsen, R., Heron, G., and Albrechtsen, H., “Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes”, *J. Contam. Hydro.*, **45**, pp. 165-241 (2000).
 14. Bjerg, P.L., Ruge, K., Pedersen, J.K., and Christensen, T.H., “Distribution of redox-sensitive groundwater quality parameters downgradient of a landfill(Grindsted, Denmark)”, *Environ. Sci. Technol.*, **29**(5), pp.1387-1394 (1995).
 15. Newell, C.J., McLeod, R.K., and Gonzeles, J.R., *Bioscreen: Natural attenuation decision support system, Version 1.4*. prepared for the Air Force Center For Environmental Excellence, Brooks AFB, Texas (1997).
 16. Air Force Center for Environmental Excellence(AFCEE). *Natural attenuation of fuel hydrocarbons performance and cost results from multiple air force demonstration sites*. Parsons Engineering Science, Inc (1999).
 17. Lee, C.H., Lee, J.Y., Cheon, J.Y., and Lee, K.K., “Attenuation of petroleum hydrocarbons in smear zones: Case study”, *J. Environ. Eng.*, **127**(7), pp. 639-647 (2001).
 18. Ruge, K., Bjerg, P.L., and Christensen, T.H., “Distribution of organic compounds from municipal solid waste in the groundwater downgradient of a landfill(Grindsted, Denmark)”, *Environ. Sci. Technol.*, **29**(5), pp. 1935-1400 (1995).
 19. Cozzarelli, I.M., Herman, J.S., Baedecker, M.J., and Fischer, J.M., “Geochemical heterogeneity of a gasoline-contaminated aquifer”, *J. Contam. Hydro.*, **40**, pp. 261-284 (1999).
 20. Montgomery, R.H., Loftis, J.C., and Harris, J., “Statistical characteristics of ground-water quality variables”, *Ground Water*, **25**(2), pp176-184(1987).
 21. Buscheck, T.E., and Alcantar, C.M., *Régession techniques and analytical solutions to demonstrate intrinsic bioremediation*. In, *Proceedings of the 1995 Battelle International Conference on In-Situ and On Site Bioreclamation*, April 1995.
 22. Schirmer, M., Durrant, G.C., Molson, J.W., and Frind, E.O., “Influence of transient flow on contaminant biodegradation”, *Ground Water*, **39**(2), pp. 276-282 (2001).
 23. Yun, J.K., *Application and evaluation of monitored natural attenuation at a petroleum hydrocarbon contaminated site*, Thesis for A Ph.D. degree, College of Life and Environmental Sciences, Konkuk University (2003).