자원환경지질, 제40권, 제4호, 403-418, 2007
Econ. Environ. Geol., 40(4), 403-418, 2007

대전 산업단지 지하수의 6가 크롬 오염 및 확산 평가

전철민[1]* · 문상호[1] · 안주성[1] · 김영식[1] · 원종호[2] · 안경환[2]
[1]한국지질자원연구원, [2]한국수자원공사

Fate and Transport of Cr(VI) Contaminated Groundwater from the Industrial Area in Daejeon

Chul-Min Chon[1]*, Sang Ho Moon[1], Joo Sung Ahn[1], Yungsik Kim[1], Jong-Ho Won[2] and Kyoung-Hwan Ahn[2]

[1]Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea
[2]Korea Water Resources Corporation, Daejeon 306-711, Korea

The objective of this research was to characterize the fate and transport of Cr(VI) contaminated groundwater in the Daejeon industrial area. Five subsidiary monitoring wells were newly installed and two existing wells were utilized for the investigation and the reduction process of Cr(VI) contaminated groundwater of the Daejeon(Munpyeong) national groundwater monitoring station. The Cr(VI) concentrations at the shallow aquifer well of the station were in the range of 3.2-4.5 mg/L indicating continuous contamination. However, Cr was not detected at the deep bedrock well and the other monitoring wells except MPH-1 and 3. The Cr(VI) concentrations of MPH-1 and MPH-3 were below the drinking water guideline value (0.05 mg/L). Therefore, the plume of the Cr(VI) contaminated groundwater was predicted to be confined within the narrow boundary around the station. The soluble/exchangeable Cr(VI) concentrations were below the detection limit in all core and slime samples taken from the five newly installed wells. Although the exact source of contamination was not directly detected in the study area, the spatial Cr(VI) distribution in groundwater and characteristics of the core samples indicated that the source and the dispersion range were confined within the 100 m area from the monitoring station. The contamination might be induced from the unlined landfill of industrial wastes which was observed during the installation of an subsidiary monitoring well. For the evaluation of the natural attenuation of Cr(VI), available reduction capacities of Cr(VI) with an initial concentration of 5 mg/L were measured in soil and aquifer materials. Dark-gray clay layer samples have high capacities of Cr(VI) reduction ranging from 58 to 64%, which is obviously related to organic carbon contents of the samples. The analysis of reduction capacities implied that the soil and aquifer materials controlled the dispersion of Cr(VI) contamination in this area. However, some possibilities of dispersion by the preferential flow cannot be excluded due to the limited numbers of monitoring wells. We suggest the removal of Cr(VI) contaminated groundwater by periodical pumping, and the continuous groundwater quality monitoring for evaluation of the Cr(VI) dispersion should be followed in the study area.

Key words : Hexavalent chromium, Groundwater contamination, Available reducing capacity for Cr(VI), Natural attenuation

본 연구의 목적은 대전 산업단지 폐수종말처리장 내 국가지하수관측망(대전, 문평)의 6가 크롬 오염지하수의 오염 현황을 파악하고 그 확산 여부를 평가하는 것이다. 대전(문평) 관측소에서 나타나는 6가 크롬(Cr^{+6}) 수질장해의 원인을 규명하고 6가 크롬의 오염 범위를 파악하기 위해 금번 연구에서는 보조 관측정을 설치활용하였다. 수질분석 결과, 6가 크롬이 3.2~4.5 mg/L 정도 검출됨으로써 6가 크롬에 의한 관측소 충적공의 수질오염은 지속되고 있음이 파악되었다. 그러나 관측소의 암반관정 및 0.05 mg/L 수질기준 이하의 농도를 보이는 MPH-1과 3번 관측공을 제외한 주변 관측공에서는 검출되지 않았다. 따라서 6가 크롬 및 총 크롬 함량의 오염 범위는 관측소 충적층 관정 인근에 한정되어 나타나고 있는 것으로 파악되었다. 또한 신규 5개 보조 관측정에서 채취한 77개의 시추 코어 및 슬라임 시료 모두에서

*Corresponding author: femini@kigam.re.kr

수용성/교환성 6가 크롬이 검출 한계(0.01 mg/L) 이하로 나타나, 오염이 관측된 관측소 관정 주변의 토양 및 풍화토에서는 직접적으로 6가 크롬의 오염원이 확인되지 않았다. 지하수 수질분석 및 코어시료 분석 결과, 그 오염원의 중심 및 오염 확산 범위는 관측소 주위 반경 100 m 이내로 매우 한정되는 것으로 판단되며 그 확산의 범위가 매우 좁을 것으로 예상된다. 시추조사 결과, 폐수종말처리장 부지조성 당시의 불량 매립층이 확인되었으며, 이러한 불량 매립 산업폐기물이 관측소 인근의 6가 크롬 수질장해 원인으로 추론된다. 지표매질의 6가 크롬 자연저감능 평가를 위해 초기 농도 5 mg/L Cr(VI)을 이용한 6가 크롬 유효환원능을 분석하였다. 그 결과, 암회색 점토층에서 각각 58%, 66%, 64% 정도의 높은 6가 크롬 저감율을 보였으며, 이는 유기물 함량과 상호 관련이 있을 것으로 판단되었다. 비포화대/충적층 매질에 대한 6가 크롬 함량 및 자연저감 능력의 정량적 평가 결과, 매질에 의한 6가 크롬의 자연저감능이 확인되었으며 관정 주변으로의 오염 확산은 충분히 제어되고 있는 것으로 판단된다. 그러나 시추 관측정 및 기설 관정의 수가 부족했기 때문에 매우 제한적인 선택적 유동(preferential flow) 경로에 의한 확산 가능성을 완전히 배제할 수 없다. 정기적인 양수작업을 통하여 지하수에 부화된 6가 크롬의 농도를 지속적으로 제거하고 관측소 주변에 설치된 보조 관측정들을 지속적으로 활용하여 6가 크롬의 농도 변화 추이 및 시간의 흐름에 따른 오염 확산 여부를 지속적으로 관측하고 감시하는 방안이 필요할 것으로 판단된다.

주요어 : 6가 크롬, 지하수 수질오염, 6가 크롬환원능, 자연저감

1. 서 론

크롬(Cr)은 산화환원활성금속(oxidation-reduction (redox) active metal)으로서 일반적으로 지표환경에서 안정한 형태인 3가와 6가의 원자가 상태로 존재한다(Nriagu and Nieboer, 1988). 그러나 이 두 산화환원 상태는 매우 다른 물리/화학적 거동과 독성을 보이며, 따라서 지표환경에서 이 물질의 거동과 인간 건강에의 측면에서도 매우 분명한 차이를 가진다. Cr(III)은 토양 및 광산에서 매우 흔하게 산출되지만, Cr(VI)은 자연상태나 비오염 토양에서는 거의 나타나지 않는다. Cr(III)은 토양 및 퇴적물에서 상대적으로 매우 비유동적이나, Cr(VI)을 포함하는 대부분의 화학종은 토양에서 쉽게 용해되며 접촉하고 있는 토양수 및 공극수를 통하여 쉽게 이동한다. 크롬화학종은 산업적으로 매우 광범위하게 사용되는데 특히 6가 크롬은 환경오염물질로 잘 알려져 있다. 따라서 미국의 경우 크롬산염(Chromate)은 Superfund site의 20대 관심 대상 오염물질로 평가되고 있다(USEPA, 1993). 미국환경청에 의하면 6가 크롬오염 지하수 및 토양을 현장 정화하기 위한 기술을 7가지로 구분하고 있는데 이 중 오염 지하수와 관련이 있는 기술은 양수처리를 통한 지화학적 고정기술, 투수성 반응벽 기술, 반응지대 기술, 동전기적 기술, 자연저감 기술 등 5가지 기술이 이에 해당된다(USEPA, 2000). 미국에서는 이러한 기술들을 이용하여 크롬 오염 부지에 대한 정화처리 사례가 많이 보고되고 있다(Cummings and Booth, 1997; Burdick, and Jacobs, 1998; Thomasser, 1999; Thomasser and Rouse, 1999; USEPA, 1999a, 1999b, 1999c; Bowman *et al.*, 1999; Khan, 1999). 우리나라의 경우는 국가지하수관측망의 하나인 대전(문평) 관측소에서 발생한 크롬오염장해(MOCT, 2005) 외에는 보고된 경우가 거의 없기 때문에 정화처리 사례 역시 보고된 바 없다.

1998년부터 연 2회 정기수질검사를 실시한 결과에 의하면, 대전(문평)관측소에서는 1999년에 0.53 mg/L의 6가 크롬이 검출되기 시작하여 최고 6.008 mg/L(2003년 하반기)까지 검출되는 등 2005년까지 매년 충적층 관정에서 생활용 수질기준(0.05 mg/L)을 수십~수백 배 초과하여 검출되고 있다. 2005년 하반기와 2006년 상반기 정기수질검사에서는 충적층 관정에서 6가 크롬이 검출되지 않는 것으로 보고되어 일시적으로 6가 크롬에 의한 수질장해가 해결된 것처럼 보였으나, 본 연구의 사전검토를 위해 2006년 7월 20일에 베일러(bailer)를 이용하여 채취한 충적층지하수 시료를 분석한 결과 0.1 mg/L의 6가 크롬이 검출되었다. 따라서 대전(문평) 관측소내 충적층 관정에서 검출되는 6가 크롬 함량이 2005년 하반기 이후 상당 수준 줄어들긴 했어도 여전히 수질장해 현상은 지속되고 있는 것으로 파악되었다. 그러나 6가 크롬과 TCE를 제외하고는 특별한 오염의 징후가 관찰되지 않았으며, 같은 관측소 암반 관정에서는 관정의 설치 이후 한번도 6가 크롬이 검출되지 않았다.

2005년도 '지하수 장해우려지역 대책방안연구보고서'에서 제기된 '대전(문평) 관측소의 6가 크롬 수질장해 보고'에 대한 대응으로서 대전시청에서는 지하수수질우려지역(대덕구 문평동) 수질검사를 위한 '대전시청 연구용역결과 대책방안'이 수행되었다. 수질검사는 46개소(음용수 15, 생활용수 31)에 대하여 실시되었으며,

검사기간은 2006년 6월 13일부터 6월 28일까지였다. 검사 결과에 따르면 대전 34산업단지 및 주변 문평동 일대의 음용과 생활용 지하수 모든 시료에서 6가 크롬이 검출되지 않았다. 또한 대전 3·4공단 환경사업소(폐수종말처리장)의 자료에 의하면, 2001년-2005년 유입수/방류수내에서는 6가 크롬이 검출되지 않았다. 그러나 유입수/방류수내의 총 크롬은 지속적으로 수십 ppb 정도 검출되고 있으며 유입수에서는 최대 0.512 mg/L까지 검출되고 있다.

국가지하수관측망의 하나인 대전(문평) 관측소는 대전 3·4산업단지내 폐수종말처리장에 위치한다. 이 관측소에는 1998년 5월 16일에 심도 23.5 m의 충적층 관정과 심도 72 m의 암반 관정이 설치된 이후 6시간 간격으로 수온, EC 및 수위가 측정되고 있다. 관측정의 지질은 하성퇴적물 기원의 점토층(0~1.2 m), 모래층(1.2~9 m), 자갈층(9~16 m), 전석층(16~18 m), 모래층(18~24 m)과 기반암인 복운모화강암(24 m 이하)으로 구성되어 있다. 관측소가 위치하고 있는 대전 제3산업단지는 총면적 1,234,000 m^2, 입주업체 55개, 지원업체 12개, 임차업체 25개, 종업원수 4,709명, 제4산업단지는 총면적 1,879,312 m^2, 입주업체 159개, 지원업체 17개, 임차업체 33개, 종업원수 5,532명으로 구성되어 있다. 조사지역에서 임차업체를 제외하면 조립금속업체가 가장 많다. 현재 조립금속 26개, 전자 5개, 화학 13개, 제지 3개, 음식료 3개, 섬유 2개, 목재 3개, 기타 8개 업체가 가동 혹은 준비 중에 있다. 이들 업체 중 국가관측소 주변에 위치하면서 6가 크롬을 이용하는 업체는 명성공업(주)와 한국이연 2개가 있다. 인접한 대전 제4산업단지 내에는 한솔제지, 신호제지 등 제지업체가 있으며, 이들 제지업체를 위한 열병합발전소가 운영중이다. 2006년 9~10월경에 열병합발전소로 연결되는 열공급 관로가 대전(문평) 관측소 남측의 녹지-도로 경계 가까이에 매설되어 주변 토양과 지하수의 온도 상승 원인이 될 수 있는 상황이다.

대전(문평) 관측소의 6가 크롬 수질장해에 대한 기존 연구에서는 기설관정의 수질분석과 주변 도로 퇴적물 및 토양의 분석을 통하여 6가 크롬 오염원인을 규명하고 그 대책을 마련하고자 하였다. 그러나 관측소 인접공의 부재와 퇴적물 및 토양시료의 6가 크롬 관련성 부재 등의 문제점으로 인해 오염원 및 오염범위가 명확히 밝혀지지 않았으며 대책방안을 도출하는데 미흡하였다. 따라서 본 연구의 목적은 관측소 및 주변관정의 수질/수위 관측 및 코어/토양 시료의 분석을 통하여 연구지역의 6가 크롬 오염의 범위와 원인을 파악하고 그 확산의 정도를 평가하여 그 대책방안을 제시하는 것이다.

2. 연구방법

2.1. 보조 관측정의 설치 및 코어로깅

본 연구에서는 6가 크롬의 오염 범위 및 확산의 정도를 파악하기 위하여 보조 관측정을 설치활용하였다(Table 1, Fig. 1). 이와 더불어 신규 시추공 설치 시에는 코아 로깅을 실시하였으며 코어시료도 채취하였다. 이 시료는 수분 함량, L.O.I., pH, EC, 가용성 6가 크롬 함량 및 유효환원능 평가를 위한 분석에도 사용되었다.

보조 관측정은 6가 크롬 수질장해가 지속적으로 발

Table 1. Locations and details of groundwater monitoring well in this area.

No.	Location	Depth of well	Casing diameter	Depth of water	Monitoring
MPH-0	N 36°26'48.9" E 127°24'17.2"	23.5 m/72 m	200 mm	8.04 m	National Groundwater Monitoring Station
MPH-1	N 36°26'50.4" E 127°24'13.8"	20.5m	50 mm	7.16 m	Water level and quality monitoring
MPH-2	N 36°26'52.8" E 127°24'21.2"	20.0m	50 mm	8.05 m	Water level and quality monitoring
MPH-3	N 36°26'47.7" E 127°24'16.5"	20.0m	50 mm	7.35 m	Water level and quality monitoring
MPH-4	N 36°26'49.8" E 127°24'18.9"	20.8m	50 mm	7.90 m	Water level and quality monitoring
MPH-5	N 36°26'47.2" E 127°24'17.1"	-	50 mm	-	Water quality monitoring
MPH-6	N 36°26'52.2" E 127°24'09.9"	20.0m	50 mm	6.79 m	Water level and quality monitoring
MPH-7	N 36°26'51.7" E 127°24'09.9"	-	50 mm	-	Water quality monitoring

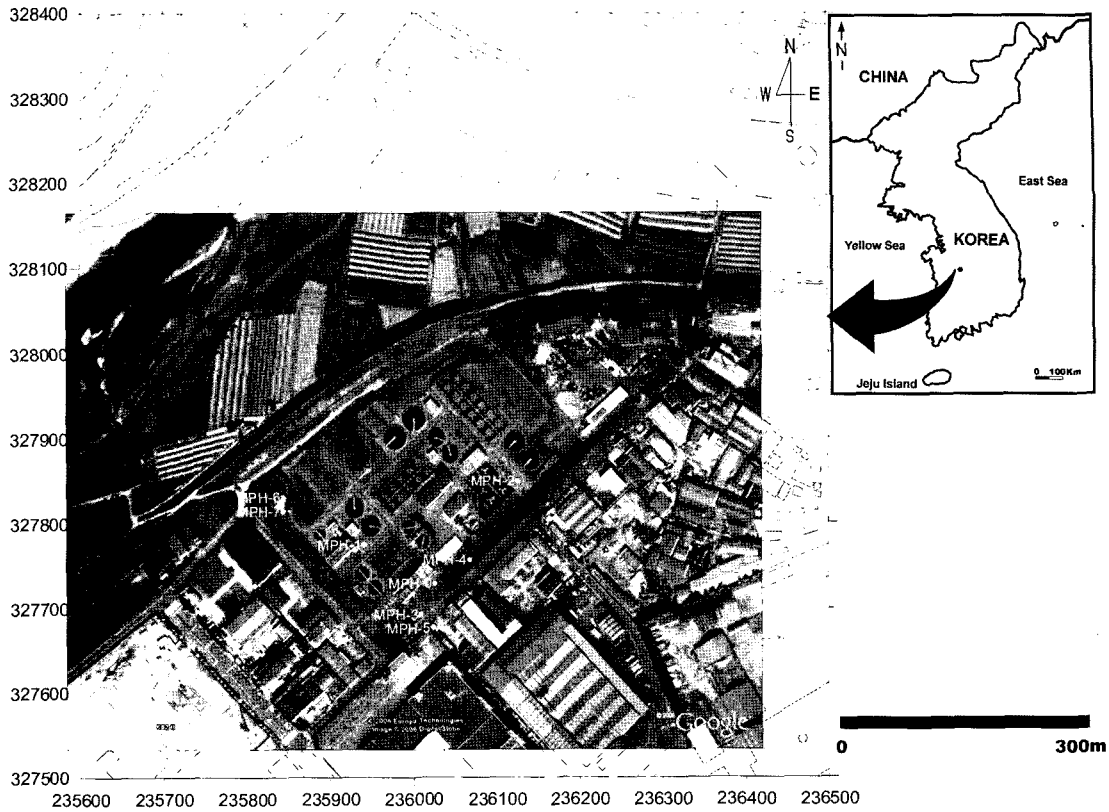

Fig. 1. Location of groundwater level and quality monitoring wells.

생하고 있는 관측소내 충적층 관정(MPH-0)을 중심으로 반경 200 m 내외의 범위에 설치하였다. 신규로 굴착한 5개 시추공(MPH-1, 2, 3, 4, 6)과 기존의 충적층 관정 2개소(MPH-5, 7)에 대한 위치와 제원은 Fig. 1과 Table 1에 제시하였다. 국가지하수관측망(MPH-0)을 제외하면 보조 관측정들의 내경은 모두 50 mm이고, 굴착심도는 20 m 정도이다. 보조 관측정에서 초기에 관찰된 충적층지하수의 수위 심도는 지표하 6.79~8.05 m 범위를 보였다.

2.2. 수위 관측 및 양수시험

조사지역에서의 지하수유동 특성 및 수위영향 관계 등을 파악하기 위해 보조 관측정에서 2006년 10월 13일부터 12월 8일까지 수위를 관측하였다. 수위 관측은 자동수위계측기(van Essen Instrument 회사의 Diver)를 이용하였으며, 관측 주기는 30분 간격이었다. 자동수위계측을 위해 5개의 보조 관측정(MPH-1, 2, 3, 4, 6)에 Diver를 설치하였다. 충적 대수층의 수리상수 산출을 위해 대전(문평) 관측소 충적층 관정에서 양수시험이 실시되었다. 양수시험은 2시간 동안 수행되었으며, 양수량은 116.4 m^3/day이었다. 2시간 동안 양수시 최종 수위강하량은 11.5cm 이었다. 양수시험 후 수위 회복 양상은 20분 동안 관측되었다.

2.3. 수질분석

대전(문평) 관측소 암반 및 충적층 관정(MPH-0-0, MPH-0-1) 2개소, 신규 시추공 5개소(MPH-1, MPH-2, MPH-3, MPH-4, MPH-6), 그리고 기존 관정 2개소(MPH-5, MPH-7)를 대상으로 지하수 시료를 채취하여 수질분석을 실시하였다. 시료는 총 3회에 걸쳐 채취되었으며, 각각의 채취 시기는 1차 2006년 10월, 2차 2006년 11월, 3차 2006년 12월이다. 1차 시료는 베일러 샘플러와 양수 펌프를 이용한 2 가지 방법으로 채취하였으며, 2차 시료는 베일러 샘플러만을 이용하여 채취하였다. 양수 펌프를 이용한 시료채취는 충분히 양수 후 시료를 채취하기 때문에 배경수질에 가까운 결과를 얻을 수 있는 반면에 오염 현황을 파악하는데 오염 저감의 효과를 발생시킬 수 있다. 베일러를 이용한 시료채취는 현 오염현황을 그대로 반영한 시료를 얻을 수 있지만 대기와 접촉한 지하수면 상부만을

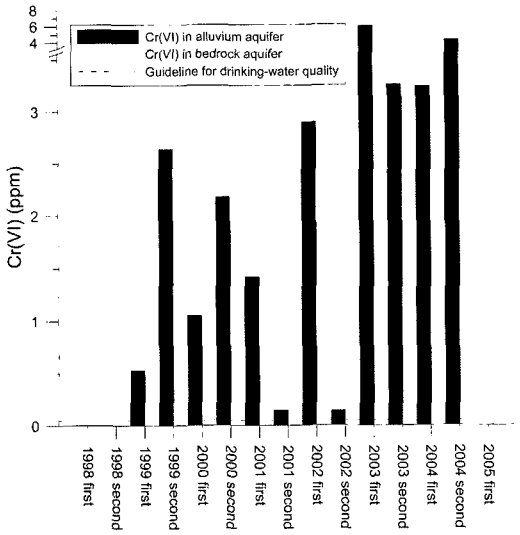

Fig. 2. Variations of Cr(VI) concentrations in Daejeon (Munpyung) national groundwater monitering well.

대표하기 때문에 배경수질과 차이를 보일 수 있다. 3차 시료는 대전(문평) 관측소 충적층 관정에서 양수시험이 실시될 때 양수시간별로 채취하였다. 총 9개 관정의 시료에 대하여 pH, 온도, EC, Eh, DO, 알칼리도가 현장에서 측정되었으며, 주요 양이온/음이온과 미량원소에 대한 분석이 실내에서 이루어졌다. 주요 양이온 및 음이온은 이온크로마토그라피(Dionex ICS 1500 system)로 분석되었다. 또한 수질기준 중 유해영향무기물질 항목에 포함되는 Pb, Cr, Cd, B 및 Co, Ni Cu 등의 중금속 및 무기 미량원소 7개 원소에 대하여는 ICP/MS (PerkinElmer 회사의 ELAN DRC II) 분석이 이루어졌다. 시료내의 6가 크롬은 HACH 회사 UV-VIS 분광기 (Portable Spectrophotometer, DR/2400)를 이용하여 s-diphenyl carbazide 방법으로 분석하였다.

2.4. 시추공 코어시료의 분석

조사지역에서 지표 하부로 가면서 토양, 퇴적물, 풍화암의 수분 함량, L.O.I.(강열감량, loss on ignition), pH 및 EC 값의 수직적 변화를 살펴보기 위하여, 코어 및 슬라임 시료를 채취분석하였다. 코어 및 슬라임 시료는 MPH-1 관정에서 16점, MPH-2에서 관정에서 11점, MPH-3 관정에서 18점, MPH-4 관정에서 19점, MPH-6 관정에서 13점, 총 77점의 시료가 채취분석되었다. 모든 관정을 대상으로 약 6 m 심도 구간까지는 직경 45 mm의 SPT(표준관입시험, standard penetration test)용 시료채취기를 이용하여 1m 구간씩 불교란 코어 시료를 채취하였으며, SPT용 시료채취기 사용이 불가능한 지점부터는 NX 코어 바렐 및 NX 케이싱 비트로부터 코어 및 슬라임 시료를 채취하였다.

분석 대상 시료는 모두 자연 건조한 후 입도 2 mm 이하로 체질하였으며, pH 및 EC 측정을 위한 토양은 토양:증류수=5 g:25 ml 비율로 하여 1시간 동안 교반하여 그 상등액을 분석하였다. 수분 함량 측정을 위한 시료는 습도 유지를 위해 이중 비닐백에 보관되었으며, 수분 함량 측정을 위해 100°C에서 16시간 가열건조한 후 데시케이터에서 방냉하여 무게를 측정하였다. 유기물 함량을 간접적으로 유추하기 위하여, 100°C에서 16시간 건조한 시료를 500°C에서 16시간 동안 강렬하여 방냉한 후 강열감량(loss on ignition; L.O.I.)을 측정하였다.

시추공 설치시 채취된 77개의 토양, 퇴적물, 자갈, 풍화암반층의 코어 및 슬라임 시료를 대상으로 수용성/교환성(soluble/exchangeable) 6가 크롬의 함량을 분석하였으며, Cr(VI)의 초기 농도 5 mg/L을 이용하여 6가 크롬 유효환원능(available reducing capacity for chromium (VI)) 분석을 실시함으로써 6가 크롬의 자연저감능 지표를 산출하였다(James and Bartlett, 1983). 수용성/교환성 6가 크롬 분석을 위한 시료는 습도를 유지한 채 이중 비닐백에 보관된 상태의 것을 사용하였다. 시료 15 g에 pH 7.2로 완충된 10 mM K_2HPO_4 /KH_2PO_4 용액을 섞어 15분간 진탕하여 반응시킨 후 원심분리기로 고상과 액상을 분리하였다. 상등액을 0.45 μm 맴브레인 필터에 통과시켜 분석용 용액을 준비하였다. 분석용 용액 속에 남아있는 6가 크롬은 HACH사의 UV-VIS 분광기 (Portable Spectrophoto-meter, DR/2400)를 이용하여 s-diphenyl carbazide 방법으로 분석되었다.

6가 크롬 유효환원능 분석을 위한 시료는 자연 건조 시료를 사용하였다. 분석용 용액의 준비 및 6가 크롬의 분석은 수용성/교환성 6가 크롬 분석과 동일한 방법을 사용하였다. 초기 Cr(VI) 농도에서 용액에 남아있는 Cr(VI)농도를 제함으로서 토양시료에 의해 환원된 6가 크롬(reduced Cr(VI))이 측정되었으며, 6가 크롬의 자연저감능 지표가 될 수 있는 6가 크롬 유효환원능 값이 산출되었다.

3. 연구결과 및 토의

3.1. 보조 관측정의 설치 및 코아 로깅

신규로 굴착한 5개 시추공(MPH-1, 2, 3, 4, 6)에 대하여는 굴착 당시에 코아 시료에 대한 지질 로깅을

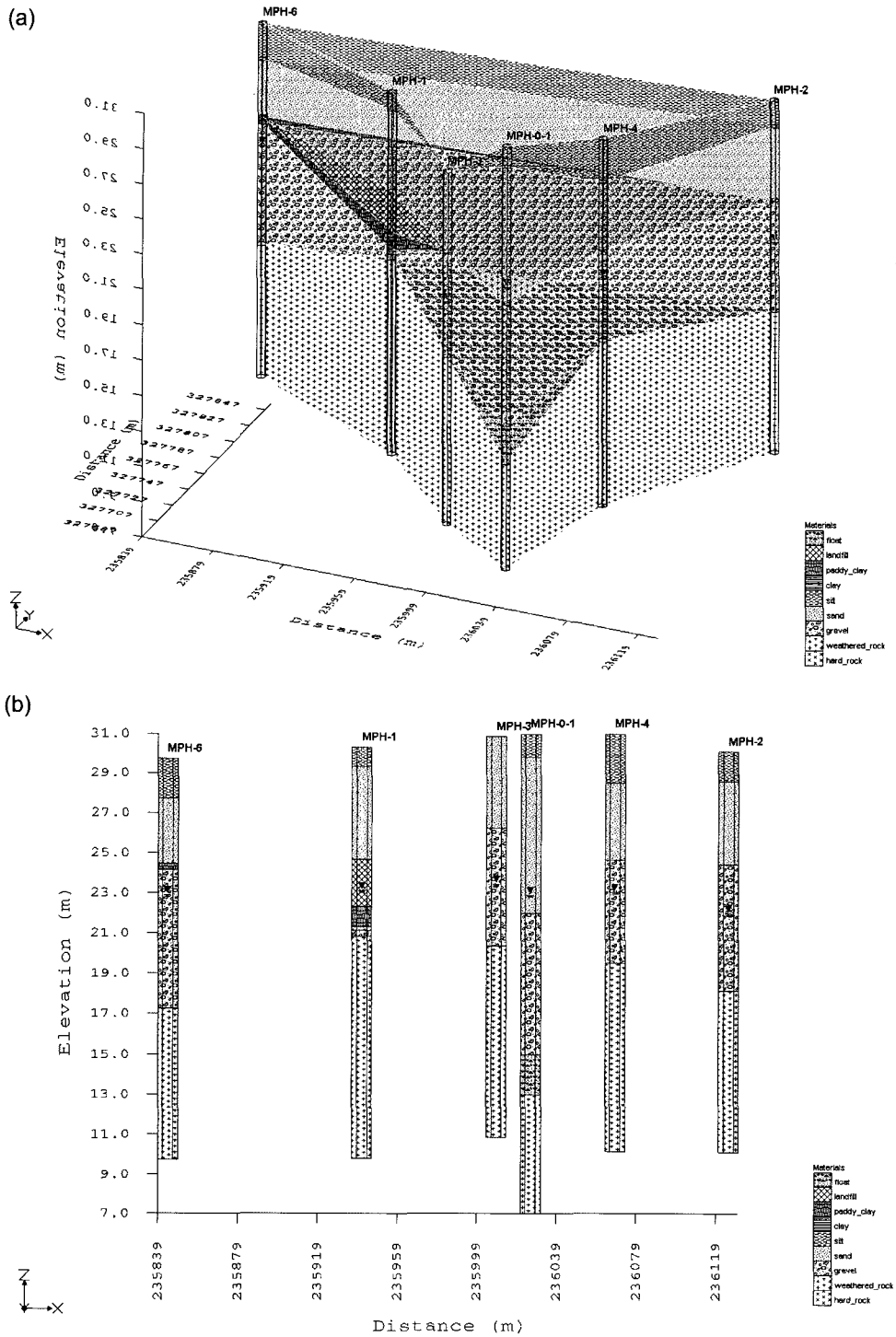

Fig. 3. Geological fence diagram(a) and cross section(b) taken from the monitoring wells, MPH-1, 2, 3, 4 and 6.

실시하였다. 이들 지질 로깅 자료를 근거로 하여 시추 주상도의 펜스 다이어그램과 지표고도를 고려한 주상도를 나타내면 Fig. 3과 같다. 각 시추지역 표층에는 두께 1 m 내외 실트질 토양층이 나타났으며, 그 하부

의 5-6 m 구간에는 하상퇴적물 기원의 모래층이 관찰되었다. MPH-1 공을 제외하고는 모래층 이하로 6-7 m 정도 두께의 하상퇴적물 기원 자갈층이 나타났다. 자갈층 이하로는 풍화된 기반암반층이 나타났다. 모래와 자갈층이 거의 유사한 패턴으로 나타나며 안정수위는 대부분 자갈층 주변에 형성되는 것으로 보아 서로 연결되어있는 주 대수층으로 판단되며, 이 자갈층의 층위는 금강 및 갑천 방향으로 낮아진다. MPH-1 공에서는 모래층 하부에 2 m 정도의 두께로 생활쓰레기 매립층이 나타나며 과거의 논토양으로 추정되는 점토층 1 m 정도가 그 하부에 나타났다. MPH-6 공에서도 지표로부터 5.5 m 심도에 수십 cm의 점토층이 나타났다. 전체적으로 풍화 기반암(복운모화강암)은 지표로부터 9.5 m 내지 12.5 m 심도 부근에서부터 관찰되기 시작했으며, 공저인 20 m 심도까지 모두 풍화 기반암으로 구성되어 있다.

이러한 시추코아 로깅 결과는 국가관측망 시추공(MPH-0; Fig. 4a) 제원과 다소 차이를 보인다. 특별히 기반암의 심도가 관측소의 경우 24 m로 보고되었으나, 신규 시추공에서는 이와 10 m 이상의 차이를 보였다. 이와 같이 기반암의 심도 차이가 관찰되는 이유는 지역적인 풍화 심도의 차이에서 비롯될 수도 있으나, 결과적으로 6가 크롬 수질장해에 대한 정밀조사의 결과 및 해석에도 영향을 미칠 수 있다. 시추공의 초기 수위는 6.79~8.05 m로 나타났는데, 이는 기존에 관측소에서 관측된 수위와 크게 다르지 않다. 신규 굴착된 시추공에서의 지하수 수면은 대부분 자갈층에 존재하였으며, 해발고도는 22.04~23.48 m 범위에 해당된다.

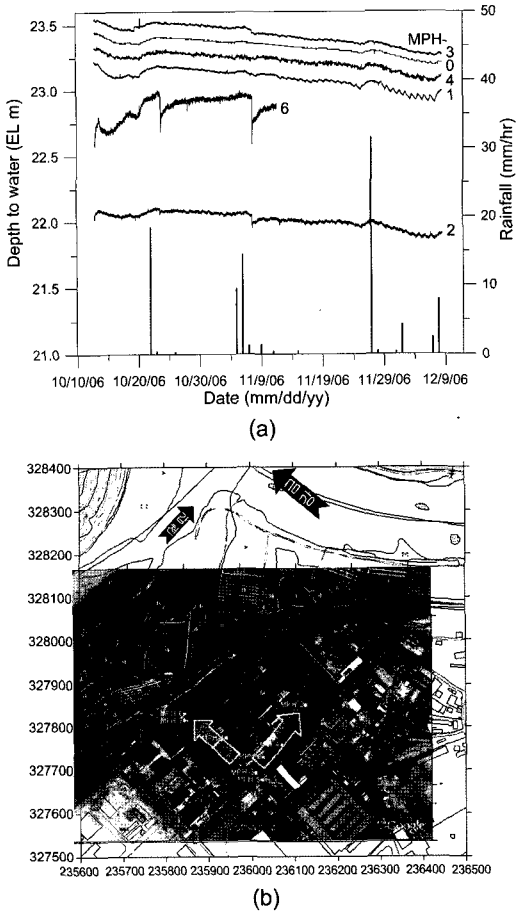

Fig. 4. Water-level fluctuation (a) with response to rainfall evens at the subsidiary monitoring wells, and groundwater flow direction (b) around Daejeon(Munpyung) national groundwater monitering well.

3.2. 수위 관측 및 양수시험 결과

보조 관측정에서의 지하수위는 MPH-1 관측정 22.90~23.23 m(평균 23.09 m, 최저 23.12 m), MPH-2 관측정 21.86~22.11 m(평균 22.02 m, 최저 22.06 m), MPH-3 관측정 23.25~23.56 m(평균 23.42 m, 최저 23.51 m), MPH-4 관측정 23.05~23.35 m(평균 23.22 m, 최저 23.26 m), MPH-6 관측정 22.41~23.01 m(평균 22.87 m, 최저 22.93 m) 범위로 관측되었다(Fig. 4a). 동일 기간 동안 대전(문평) 관측소 충적층 관정에서 관측된 지하수위는 23.19~23.45 m(평균 23.33 m, 최저 23.37 m) 범위로서 관측소를 중심으로 남서쪽에 있는 MPH-3의 수위보다 낮고, 북동쪽에 있는 MPH-4의 수위보다 높은 상태를 보였다.

관측기간 중에는 수위가 전반적으로 하강하는 추세를 보였으며, 3회의 주요 강우에 대하여 미약한 강우반응을 보였다. 전반적으로 MPH-2, MPH-3, MPH-4와 대전(문평) 관측소 충적층 관정의 수위는 약 10cm의 높이 차이를 보일 뿐 4개 관측정에서의 수위변동 추세는 거의 동일함을 볼 수 있다. MPH-6 관측정은 이들 4개 관측정보다 북서측에 위치하는 것으로서 전반적인 수위는 상대적으로 낮게 관측되었다. 이 관측정의 수위변동은 가까운 곳에 위치한 기존 관측정(MPH-7)의 사용 혹은 자체 양수작업의 영향으로 인해 수위가 왜곡되어 관측되었다. 매립장 근처에 위치한 MPH-2 관측정은 가장 낮은 수위 상태를 유지하였으나, 전반적인 수위변동 양상은 관측소 주변의 4개 관측정 수위변동 양상과 매우 유사함을 보였다. 수위만으로 지하수 흐름을 판단할 때 금강으로 향하는 북동방향(MPH-3→대전(문평) 관측소 충적층→MPH-4→

MPH-2)과 갑천으로 향하는 북서 방향(MPH-3→MPH-1→MPH-6)으로 지하수가 유동하고 있는 것으로 판단된다(Fig. 4b).

대전(문평) 관측소 충적층 관정에 대한 투수량계수는 양수시 시간-수위강하 관계와 회복시 시간-잔류수위강하 관계를 이용하여 아래의 Jacob 방식에 의해 산정하였다. 이와 같은 방식으로 산정된 충적 대수층의 투수량계수는 1,029.2~1,323.3 m^2/day로서 매우 높은 값을 보였다.

- 양수시 시간-수위강하 관계 fitting line; $T=\frac{2.3Q}{4\pi\Delta s}$

- 회복시 시간-수위강하 관계 fitting line; $T=\frac{2.3Q}{4\pi\Delta s'}$

3.3. 수질 분석 결과

주요 양이온/음이온과 미량원소에 대한 분석결과는 Table 2와 Table 3에 제시하였다.

3.3.1. 현장 간이수질 측정 및 주요 이온 분석 결과

2회에 걸쳐 측정된 지하수의 수온은 16.3~20.7°C로서 전반적으로 높은 경향을 보였다. 특히, 도로-녹지 경계 가까이에 위치한 MPH-3 관정에서는 최고 20.7°C까지 측정되어 대전(문평) 관측소 충적층 관정의 양수시험 시 측정된 수온(20.5°C)과 유사한 값을 보였다. 전기전도도는 249~2,190 μS/cm 범위로서 높은 경향을 보였다. 특히, 매립장 부근 폐수처리 유입장 인근에 설치된 MPH-2 관정에서의 전기전도도는 1차시기에 1,008~2,190 μS/cm, 2차시기에 755 μS/cm로서 매우 높게 나타났다. 이 중에서 베일러 샘플러에 의해 채취된 경우가 755~1,008 μS/cm이고, 양수 펌프에 의해 채취된 시료가 2,190 μS/cm로서 지표에서보다는 심부에서 오염물질이 유입되고 있는 것으로 추정된다. 수소이온농도(pH)는 1차시기 5.92~7.02, 2차시기 6.14~7.49로 측정되었으며, 이는 대전(문평) 관측소 충적층 관정의 양수시험시 양수 초기에 측정된 값과 유사하다. 베일러 샘플러에 의한 시료의 pH는 6.13~7.49, 양수 펌프에 의한 시료의 pH는 5.92~6.65로서, 전반적으로 베일러 샘플러에 의한 시료에서 pH가 낮게 측정되었다. 이외의 간이수질 특징으로, DO는 0.31~6.02 ppm, Eh는 45~415 mV 범위를 보였다. DO와 Eh 역시 양수 펌프 시료에 비해 베일러 샘플러에 의한 시료에서 높게 측정되는 경향을 보였다. 양수 펌프를 이용한 시료의 수질이 배경수질에 더 가까운 값으로 판단되지만 6가 크롬의 오염 현황 및 범위를 판단하기 위해서는 양수에 의한 오염 저감 효과가 없는 베일러 이용 시료의 분석결과가 더 적합한 것으로 여겨진다. 실제로 양수시험 시 수질변화를 살펴보면 양수 시간에 따라서 6가 크롬의 농도가 감소되는 현상을 보여주었다.

수질분석 결과, 대전(문평) 관측소 암반 관정(MPH-0-0)과 MPH-1, 3, 6, 7 관정들의 수질 유형은 Ca-HCO_3형, MPH-2 관정의 수질 유형은 Na-Cl 형, 나머

Table 2. Hydrogeochemical data of first groundwater samples (Oct. 2006).

ID	head (m)	Temp. (°C)	Cond. (uS/cm)	pH	DO (ppm)	Eh (mV)	HCO_3	Cl	SO_4	NO_3	F	Ca	Mg	Na	K
MPH 0-0	8.04	18.7	312	6.65	1.45	243	105.7	26.09	13.12	8.93	0.14	43.90	7.56	19.68	2.23
MPH 0-0B*	8.04	18.6	321	7.02	6.02	302	91.4	10.03	5.73	4.33	0.11	23.66	3.13	7.73	0.81
MPH 0-1	8.04	18.9	385	5.99	1.81	296	93.1	29.04	35.46	33.36	0.08	48.42	9.99	27.43	2.50
MPH 0-1B*	8.04	18.9	387	6.13	4.43	351	86.9	55.71	54.84	67.29	0.08	74.04	23.87	64.93	5.77
MPH 1	7.16	18.3	526	6.58	0.31	167	155.1	43.51	34.54	19.86	0.21	53.41	7.59	64.56	3.39
MPH 1B*	7.16	18.7	489	6.78	2.87	248	150.3	39.89	34.46	23.21	0.22	51.37	7.43	60.72	3.10
MPH 2	8.05	17.6	2190	6.46	2.87	106	54.1	441.20	36.31	30.81	0.58	126.55	21.92	194.03	17.99
MPH 2B*	8.05	16.6	1008	6.83	3.85	45	61.4	181.56	80.63	39.01	0.13	62.40	14.13	155.76	29.96
MPH 3	7.35	20.7	359	6.26	0.90	190	117.6	26.46	29.30	22.87	0.11	48.41	8.80	25.40	3.22
MPH 3B*	7.35	19.3	783	6.32	3.65	237	75.7	59.08	45.05	66.82	0.07	55.08	15.77	46.83	5.76
MPH 4	7.90	17.2	307	6.24	3.79	250	74.3	27.37	19.58	30.58	0.12	37.79	6.96	20.98	5.76
MPH 4B*	7.90	17.7	284	6.51	3.67	220	52.6	34.90	26.06	26.27	0.09	42.24	12.42	34.66	4.14
MPH 5	-	17.9	332	5.92	2.17	197	61.9	45.06	35.60	43.80	0.08	68.27	14.60	37.36	3.71
MPH 6	6.79	17.6	455	6.45	0.29	170	78.8	26.69	18.63	9.03	0.15	50.12	6.96	28.46	2.07
MPH 6B*	6.79	17.4	433	6.67	3.25	274	161.9	34.58	25.20	12.59	0.15	59.51	9.54	38.11	2.66
MPH 7	-	17.5	413	6.44	0.79	279	151.7	41.52	18.41	15.20	0.14	64.38	9.82	39.22	3.04

*The samples were collected from bailer without using a specified well purging protocol. Other samples were collected using pumps after purging.

Table 3. Hydrogeochemical data of second groundwater samples (Nov. 2006).

ID	head (m)	Temp. (°C)	Cond. (uS/cm)	pH	DO (ppm)	Eh (mV)	HCO_3	Cl	SO_4	NO_3	F	Ca	Mg	Na	K
MPH 0-0B*	8.09	17.8	324	7.49	5.69	318	111.3	27.28	14.02	9.00	0.15	45.65	7.84	20.55	2.25
MPH 0-1B*	8.09	17.6	369	6.45	3.40	341	92.1	31.33	38.36	37.32	0.08	50.02	10.42	28.50	2.54
MPH 1B*	7.22	18.8	415	6.75	2.94	285	141.3	30.17	30.89	26.52	0.20	50.48	7.80	38.65	2.69
MPH 2B*	8.09	16.5	755	6.78	3.58	218	114.3	162.57	131.67	117.38	0.03	62.28	22.59	204.75	55.02
MPH 3B*	7.39	18.3	323	6.45	2.53	330	83.5	27.41	22.34	28.49	0.11	41.00	7.04	20.30	2.14
MPH 4B*	7.76	16.5	304	6.63	3.89	352	84.5	24.33	17.92	32.63	0.12	39.92	6.70	17.79	1.84
MPH 5	-	18.3	327	6.14	1.07	167	67.2	32.03	29.82	32.50	0.10	42.05	7.65	19.22	1.90
MPH 6B*	6.85	16.3	437	6.68	3.31	302	157.7	32.83	23.69	12.68	0.14	56.90	9.09	32.10	2.35
MPH 7	-	17.1	249	6.46	0.97	415	149.0	30.18	24.13	20.08	0.21	59.23	8.68	28.59	1.99

*The samples were collected from bailer without using a specified well purging protocol. Other samples were collected using pumps after purging.

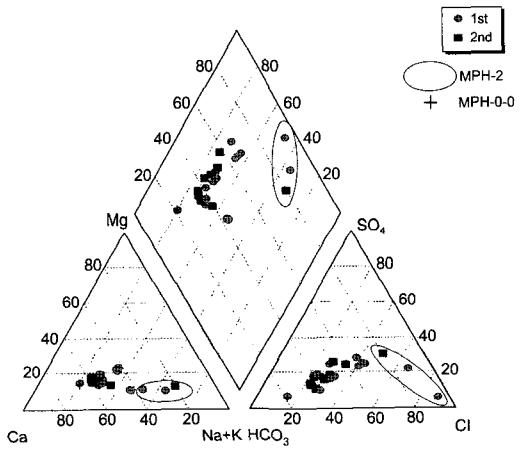

Fig. 5. *Piper diagram showing the chemical compositions* of groundwater at the monitoring wells.

지 관측정들의 수질 유형은 Ca-Cl 형이 주를 이루었다. 매립장 부근 폐수처리 유입장 인근에 설치된 MPH-2 관정은 특별히 Na-Cl 형의 수질 유형을 보여 높은 오염도를 지시하였으며, 이 관정에서의 전기전도도 역시 755~2,190 μS/cm로서 수질오염 현황을 반영하였다 (Fig. 5).

지하수내에 질산성질소 함량은 4.33~117.33 mg/L 범위로서 매우 넓은 범위를 보였다. 대전(문평) 관측소 암반 관정(MPH-0-0) 시료의 질산성질소 함량은 4.33~9.00 mg/L, 갑천 가까운 곳에 위치한 MPH-6, 7 관정 시료의 질산성질소 함량은 9.03~20.08 mg/L로서 비교적 낮은 수치를 보였으나, 나머지 관정들에서는 대부분 20 mg/L 이상 최고 117.33 mg/L의 높은 질산성질소 함량을 보였다. 최고의 질산성질소 함량은 2차 시기에 MPH-2 관정에서 베일러 샘플러에 의해 채취된 시료였다. 불소 함량은 0.03~0.58 mg/L로 매우 낮은 값을 보여 전형적인 천부지하수의 특성을 반영하였다.

3.3.2. 미량원소 분석 결과

1, 2차 지하수 시료에 대한 미량원소 분석 결과와 대전(문평) 관측소 충적층 관정에 대한 3차 시료의 분석결과는 Table 4와 같다. 1차 시료에 대해서는 Pb, Cr, Cd, B, Co, Ni Cu 등의 중금속 및 무기 미량원소 7 성분과 6가 크롬을 모두 분석하였으며, 2차와 3차 시료에서는 주요 관심 대상인 6가 크롬에 대해서만 분석을 실시하였다.

먹는물 수질기준 중 유해영향 무기물질 항목에 포함되는 Pb, Cr, Cd, B의 기준값은 각각 50, 50, 5, 300 μg/L이며, 1차 시료 대부분에서 수질기준 이하의 값을 보이고 있다. 그러나 1차 시료 중 대전(문평) 관측소 충적층 관정(MPH-0-1)에서는 6가 크롬이 함량 3.2~3.4 mg/L 범위로 검출되어 수질기준의 약 70배를 초과하는 것으로 나타났다. 기타 관측정의 1차 시료에서는 6가 크롬이 기기검출 한계인 0.01 mg/L 이하로 나타났으며 총 크롬 함량도 대부분 10 μg/L 이하로 나타났다. MPH-0-1 관정의 6가 크롬 및 총 크롬 함량을 비교하여 볼 때 대부분의 크롬은 6가 크롬으로 존재하고 있는 것으로 파악되었다. 기타 수질기준 항목인 Pb, Cd를 포함하여 Co, Ni, Cu와 같은 중금속 원소의 함량은 1차 시기에 각각 <0.1~7.84 μg/L, <0.1~1.29 μg/L, <0.1~28.6 μg/L, <0.1~16.9 μg/L, <0.1~6.71 μg/L의 범위로 측정되어 수질기준 이하이거나 매우 낮은 함량 범위를 보였다. B의 경우에는 폐수처리장 내부에 설치된 시추공(MPH-1, 2, 6 관정)에서 수질기준을 2배까지 초과하는 값을 보였는데, 이는 폐수처리장 내부의 오염도를 반영한 것으로 판단된다.

2차 지하수 시료 분석 결과, 대전(문평) 관측소 충적

Table 4. Concentrations of trace elements in the groundwater samples.

Sampling period	First								Second
ID	Cr(VI) (mg/L)	Cr	Co	Ni	Cu	Cd	Pb	B	Cr(VI) (mg/L)
					(μg/L)				
MPH-0-0	<0.01	5.58	0.09	16.9	0.31	<0.1	<0.1	56	-
MPH-0-0B*	<0.01	2.7	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	9	<0.01
MPH-0-1	3.20	3240	0.16	1.12	0.46	<0.1	<0.1	187	-
MPH-0-1B*	3.40	3530	0.12	1.01	1.95	<0.1	<0.1	192	3.70
MPH-1	<0.01	9.68	1.49	3.45	1.29	0.15	1.33	698	-
MPH-1B*	<0.01	19.7	0.88	2.09	0.71	0.28	7.84	563	0.04
MPH-2	<0.01	2.49	28.6	9.9	0.56	0.38	<0.1	409	-
MPH-2B*	<0.01	4.7	26.8	8.23	0.85	0.34	<0.1	1260	<0.01
MPH-3	<0.01	4.09	11.2	2.84	0.83	0.19	<0.1	174	-
MPH-3B*	<0.01	2.54	12.4	2.06	1.26	0.36	<0.1	79	0.05
MPH-4	<0.01	3.54	2.15	2.24	6.71	0.21	<0.1	65	-
MPH-4B*	<0.01	1.83	0.94	1.57	0.84	1.29	3.68	60	<0.01
MPH-5	<0.01	5.32	0.03	1.3	3.2	<0.1	1.09	64	<0.01
MPH-6	<0.01	7.25	1.81	2.42	0.6	<0.1	<0.1	305	-
MPH-6B*	<0.01	7.96	1.5	1.83	0.65	0.14	0.66	201	<0.01
MPH-7	<0.01	10.9	0.1	1.17	0.36	<0.1	<0.1	108	<0.01

Third sampling period (sampling during pumping test in MPH-0-1 well)

No.	Time (min.)	Pumping volume (ton)	pH	EC	Temp.	Cr(VI) (mg/L)
1	1	0.1	7.00	503	18.2	4.50
2	12	1.2	5.98	422	20.3	4.60
3	30	3.0	5.91	422	20.4	4.60
4	60	6.0	5.91	419	20.4	4.10
5	90	9.0	5.90	418	20.5	4.00
6	120	12.0	5.89	428	20.5	3.90

*The samples were collected from bailer without using a specified well purging protocol. Other samples were collected using pumps after purging.

층 관정(MPH-0-1) 외에 MPH-1, 3 관정에서도 6가 크롬이 다소 검출되었다. 2차 시기에 MPH-1, 3 관정에서 채취된 지하수내 6가 크롬 함량은 0.04~0.05 mg/L로서 수질기준에 거의 근접한 수치를 보였으며, 대전(문평) 관측소 충적층 관정(MPH-0-1)에서는 6가 크롬 함량이 3.7 mg/L로서 1차 시기와 마찬가지로 수질기준을 70배 이상 초과하는 것으로 나타났다. 나머지 6개 시료에서는 6가 크롬이 검출되지 않았다.

3차 시기에 대전(문평) 관측소 충적층 관정에서 양수시간별로 채취한 지하수 시료에 대하여 6가 크롬을 분석한 결과, 양수 초기에는 6가 크롬 함량이 4.5 mg/L 검출되었으며 양수시간이 경과함에 따라 점차 감소하는 추세를 보여주었다. 그러나, 2시간 양수 후 양수 종료시점에서도 6가 크롬의 함량이 3.9 mg/L 정도로 높게 검출되었다. 기타 양수시간별 현장수질 중 pH가 5.89까지 낮아지고 온도가 20.5°C까지 증가하는 추세를 보이는 것이 특징적이다. 특히 온도의 비정상적인 증가는 지표상부에 인공적 열원이 있음을 암시하며, EC/온도 검층 결과 관측소 관정의 높은 온도 지하수는 지하수면 상부에 국한되는 것으로 파악되었다.

금번 조사 결과, 6가 크롬 및 총 크롬 함량의 오염범위는 대전(문평) 관측소 충적층 관정과 MPH-1, 3 관정에 한정되어 나타나고 있는 것으로 파악되었다. 따라서 그 오염원의 중심은 관측소 주위 반경 100 m 이내로 매우 한정되는 것으로 판단되며 그 확산의 범위도 매우 좁을 것으로 예상된다. 이러한 결과를 바탕으로 충적층을 이루고 있는 토양, 퇴적물, 풍화암반 등의 대수층 매질이 6가 크롬을 자연 저감하는 능력을 정량적으로 평가할 필요가 있었으며, 이에 따라 시추 코어 및 슬라임 시료에 대한 6가 크롬 저감 실험이 실시되었다.

3.4. 시추공 코어 분석

Fig. 6은 MPH-1, 2, 3, 4, 6 관정에서의 수직적인 수분 함량, L.O.I., pH, EC 변화를 보여준다. MPH-1

관정(Fig. 6a)의 초기 수위는 지표하 7.17 m이며, 이 심도까지의 수분 함량은 6.0~21.9%이다. 초기 수위 이하 심도의 시료에서는 슬라임 시료를 제외하고도 쓰레기 매립층 및 점토층에서 35.8%까지 증가한다. 유기물 함량과 관련이 있는 L.O.I.는 0.64~6.52%까지의 수직적 분포를 보인다. 쓰레기 매립층과 구 논토양으로 추정되는 암회색 점토층에서 각각 6.52%와 5.00%의 높은 L.O.I. 값을 보여 높은 유기물 함량을 지시하였다. 토양수의 pH는 6.94~8.12 범위를 보였으나, 상부보다는 하부에서 더 낮은 값을 보였다. 특히, 4.6~4.9 m 심도의 토양 시료에서 pH 값이 6.52~6.58로 가장 낮은 값을 보였다. EC 값은 대부분 26.0~120.5 μS/cm 범위의 값을 보였으나, 쓰레기 매립층에서는 206~502 μS/cm 범위로 상대적으로 높은 값을 보였다.

MPH-2 관정(Fig. 6b)의 초기 수위는 지표하 8.05 m이며, 하부의 슬라임 시료를 제외한 5.7 m 심도까지의 코어 시료에서 수분함량은 3.5~15.8%이다. 유기물 함량과 관련이 있는 L.O.I. 값은 0.29~1.82%까지의 분포를 보이는데, 이는 일반 토양에 비해 낮은 범위이다. 하부의 슬라임 시료를 제외하면, 이 관정에서 토양수의 pH는 7.19~7.32 범위로서 비교적 일정한 값을 보인다. EC 값은 상부에서 21.5~34.5 μS/cm 범위이 매

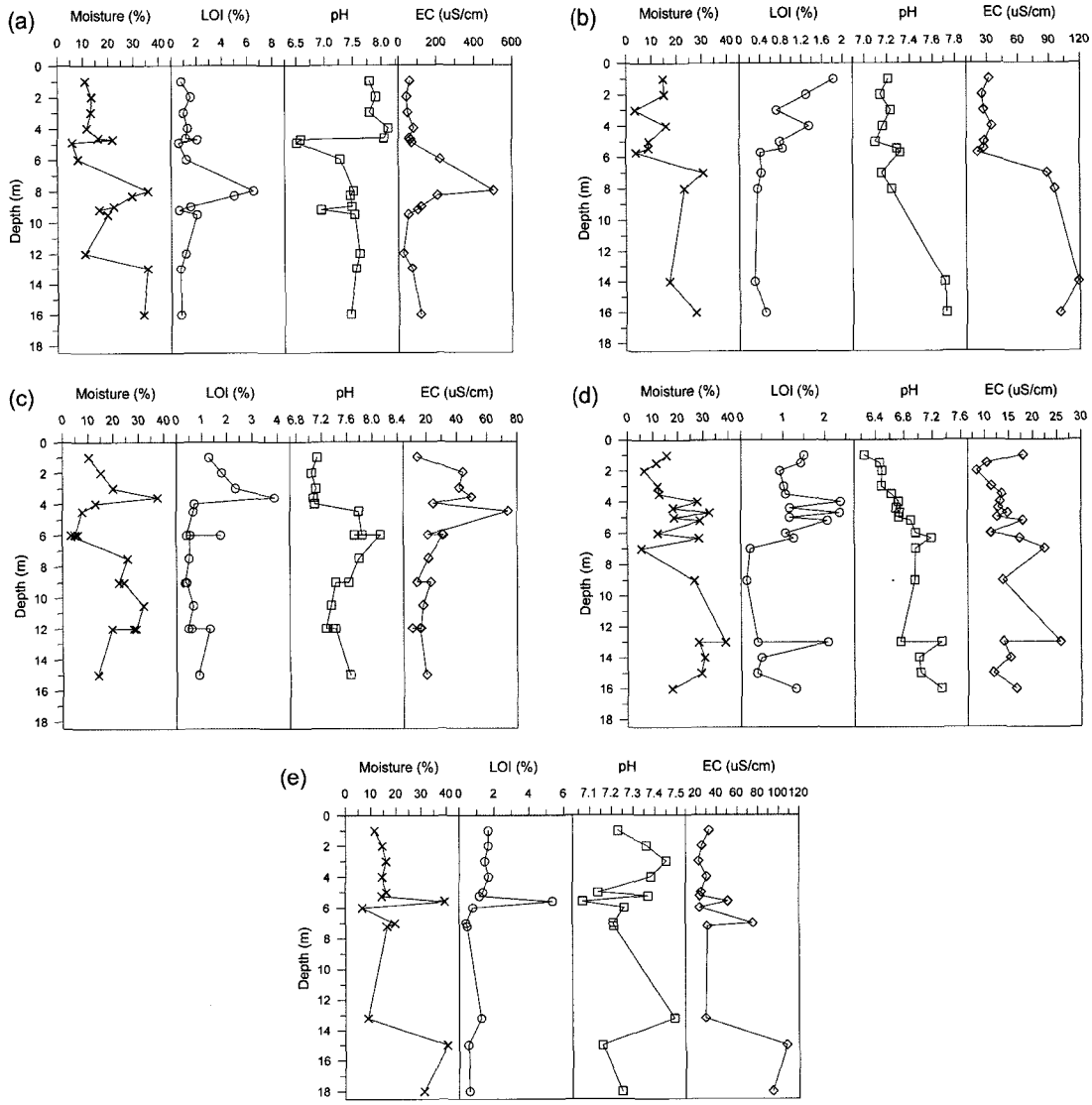

Fig. 6. Vertical variations of moisture, L.O.I., pH and EC at MPH-1 (a), MPH-2 (b), MPH-3 (c), MPH-4 (d) and MPH-6 (e).

우 낮은 값을 보였으며, 하부에서는 88.1~118.9 μS/cm 범위로서 상대적으로 높은 값을 보였다.

MPH-3 관정(Fig. 6c)의 초기 수위는 지표하 7.35 m 이며, 슬라임 시료를 제외한 4.5 m 심도까지 코어 시료의 수분 함량은 7.9~37.6%이다. 실트질 시료에서 수분 함량이 높은 것이 특징이다. 유기물 함량과 관련이 있는 L.O.I. 값은 0.35~3.88% 범위의 분포를 보이는데, 수분 함량이 높은 실트질 시료에서 L.O.I. 값도 특별히 높은 현상을 보였다. 하부의 슬라임 시료를 제외하면, 토양수의 pH는 7.19~8.14 범위를 보인다. pH도 수분 및 유기물 함량이 높은 실트질 토양 이하부터 높아진 양상을 보였다. EC 값은 14.1~74.0 μS/cm 범위로서 전반적으로 낮은 값을 보였으며, 실트질 시료 하부의 잔자갈층에서 가장 높게 나타났다.

MPH-4 관정(Fig. 6d)의 초기 수위는 지표하 7.90 m 이며, 슬라임 시료를 제외한 4.5 m 심도까지 코어 시료의 수분 함량은 5.5~32.6%이다. 실트질 시료에서 30% 전후의 높은 수분 함량을 보이는 것이 특징이다. L.O.I. 값은 0.14~2.37% 범위의 분포를 보이는데, 수분 함량이 높은 실트질 시료에서 2% 이상 상대적으로 높은 값을 가진다. 슬라임 시료를 제외하면, 토양수의 pH는 6.24~7.19범위를 보이며, EC 값은 8.3~22.4 μS/cm 범위로 매우 낮은 값을 보였다.

MPH-6 관정(Fig. 6e)의 초기 수위는 지표하 6.79 m 이며, 하부 슬라임 시료를 제외한 6.0 m 심도까지의 코어 시료에서 수분 함량은 6.7~39.5% 범위를 보였다. 그러나 수분 대부분은 17% 미만의 수분 함량을 보였으며, 39.5%의 높은 수분 함량을 보이는 토양은 구 논토양으로 추정되는 암회색 점토층이다. 유기물 함량과 관련이 있는 L.O.I. 값은 대부분 0.40~1.67% 범위를 보이나, 수분 함량이 높은 암회색 점토층에서는 5.36% 정도의 높은 함량을 보였다. 토양수의 pH는 7.07~7.45 범위를 보였으며, 수분 및 유기물 함량이 높은 암회색 점토층에서 상대적으로 pH가 낮게 측정되었다. 하부의 슬라임 시료를 제외하면, EC값은 대체로 22.5~51.3 μS/cm 범위의 매우 낮은 값을 보였으나, 하부에서는 94.6~108.2 μS/cm로 높게 측정되었다. EC 값도 상부 지점에서의 토양간에는 상대적으로 점토층에서 높게 측정되었다.

3.5. 수용성/교환성 6가 크롬 분석 및 6가 크롬 유효환원능 분석

각 시추공의 코어 및 슬라임 시료의 수용성/교환성 6가 크롬 함량 분석 결과, 77개의 시추 코어 및 슬라임 시료 모두에서 수용성/교환성 6가 크롬은 검출 한계(0.01 mg/L) 이하로 나타났다. 따라서 고상 시료에서의 잔류 6가 크롬은 거의 없는 것으로 파악되었다. MPH-1에 존재하는 매립층의 시료에서도 6가 크롬은 검출되지 않았으나 지하수 시료에서 6가 크롬이 일부 검출되기도 하였다. 그러나 고상 시료에 대한 6가 크롬 분석결과로부터 지하수의 6가 크롬 오염원의 존재 및 위치에 대한 직접적인 증거를 얻지 못하였다. 관측소 충적공 주변 지표환경에서 6가 크롬 오염원 시설은 발견되지 않았으며, 전선 및 기타 지장물의 존재로 인

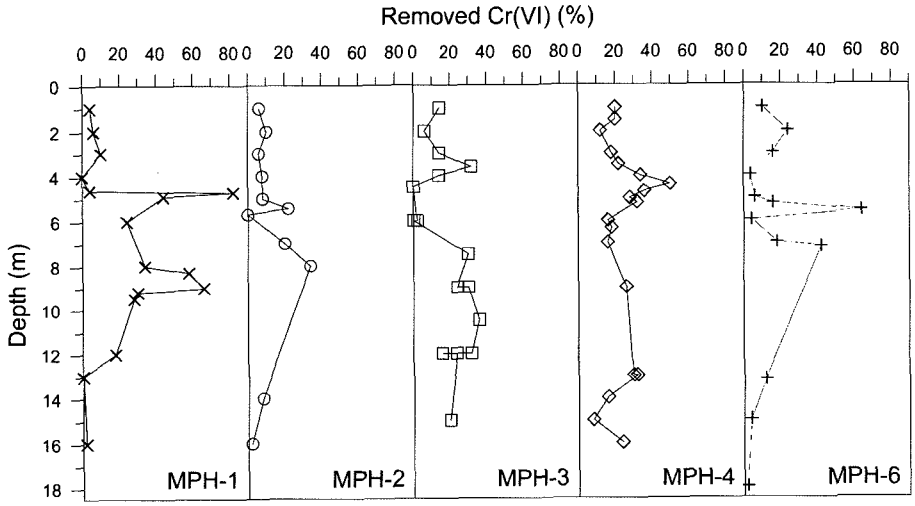

Fig. 7. Vertical variations of available reduction capacities of Cr(V) with an initial concentration of 5 mg/L in soil and aquifer materials.

하여 관측소에 더 가까운 보조 관측정을 설치할 수 없었기 때문에 관측정 인근에 예상되는 오염원의 실체를 규명하지 못하였다. 그러나 MPH-1호공에서 발견된 불량 매립층은 대전(문평)관측소 주변의 부지조성 당시 불량 매립이 있어왔음을 시사하며 오염원의 실체도 이와 관련이 있을 것으로 추론된다.

6가크롬 유효환원능 분석 결과, 저감된 6가 크롬의 수직적 분포는 Fig. 7에 도시하였다. 초기 농도 5mg/L Cr(VI)을 이용한 6가 크롬 유효환원능은 MPH-1 관정 시료의 경우 0~86%, MPH-2 관정 시료의 경우 0~34%, MPH-3 관정 시료의 경우 0~36%, MPH-4 관정 시료의 경우 8~50%, MPH-6 관정 시료의 경우 2~64% 범위를 보여주었다. 시료번호 MPH-1-7-2, MPH-1-7-3, MPH-5-6-2의 시료는 구 논토양으로 추정되는 암회색 점토층으로서, 각각 58%, 66%, 64%의 높은 6가 크롬 저감율을 보이고 있는 것이 특징이다. 이는 유기물 함량과 상호 관련이 있을 것으로 판단되며, 이에 대하여는 다음 절에서 고찰하였다.

3.6. 토양의 6가 크롬 유효환원능과 유기물 함량과의 관계

토양에서 Cr(VI)이 Cr(III)로 환원될 잠재력은 그 토양의 물리/화학적 성질에 따라서 달라진다. 이러한 성질 중에서 가장 중요한 두 가지 변수는 pH와 Eh로서 토양의 산화환경 상태의 주요한 지배 인자이다. Cr의 산화환원 평형과 그 정도는 작지만 용해-침전 및 흡착-탈착간의 상대적 평형은 그 토양에서 Cr의 상대적 분포(Cr(III)와 Cr(VI)의 농도로 분석된 양)를 종합적으로 결정한다(Bartlett and James, 1988; Rai *et al.*, 1989; Eary and Rai, 1988, 1989, 1991; Tratny and Wolfe, 1990; Dusing *et al.*, 1992; Zachara *et al.*, 1987, 1989). 이러한 평형 관계와 연관이 있는 또 다른 요소는 유기 및 무기화합물과 복합된 많은 Cr(III) 화합물의 성질이다. 토양환경에서 이러한 산화환원 상태를 예측하기 위하여 Eh와 pH의 측정방법이 많이 사용되며 매우 폭넓게 연구되어 왔다(Vitale *et al.*, 1994, 1997). 수용성 2가 철에 의한 Cr(VI)의 환원 반응은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$3Fe^{2+}(\text{mineral or solution}) + HCrO^{4-} + 6H^{+} \rightarrow 3Fe^{3+}(\text{mineral or solution}) + CrOH_2^{+} + 3H_2O$$

오염토양내 Cr(III)와 Cr(VI)의 분포 상태에 영향을 주는 평형에 있어서 잠재적인 변이는 토양에서 하나 이상의 특성이 변할 때 Cr이 변화하는 반응속도에 따라 달라진다. 그와 같은 변화의 반응속도에 대하여 여러 토양을 대상으로 많은 연구가 수행되어 왔으며(Bartlett and James, 1988; Fendorf and Zasoski, 1992; Eary and Rai, 1987; Saleh *et al.*, 1989; Amacher and Selim, 1994; Fendorf and Li, 1996), 오염토양에서 접하게 되는 대부분의 조건하에서 그 산화환원 상태가 크롬의 화학종을 결정짓는 주요 인자라는 사실이 증명되었다.

지표환경에서 6가 크롬은 자연적으로 저감되어 3가 크롬으로 환원되기도 한다. 이러한 토양에서 Cr(VI)의 자연저감(natural attenuation)은 Cr(III)의 전이가 발생하는 깊이에 충분한 전자 공급체(electron donors)가 있고 크롬 환원의 반응속도가 그 지점에서 크롬산염의 수준을 최소화시킬 수 있을 만큼 충분히 빠르다는 것을 보여줌으로서 증명될 수 있다. 전자의 공급원으로서 광물표면(예, 황철석이나 함철규산염광물)의 Fe^{2+}나 수용성 Fe^{2+} 이온, 그리고 토양유기탄소(Palmer and Puls, 1994) 등의 예를 들 수 있다. Hyun(1993)은 토양유기탄소에 있어서 온도가 상승함에 따라 염소의 농도가 높고 pH가 낮은 환경이 Cr(VI)의 Cr(III)로의 환원에 최적 조건임을 보여주었다. 이와 더불어, 크롬-환원 박테리아는 크롬 환원을 위한 전자 공급체로서 다양한 유기화합물을 이용하기도 한다. Cr(VI) 환원을 위한 최적 pH와 온도 조건은 일반적으로 세포의 최적 배양조건과 일치한다. Cr(VI) 환원을 위한 최적의 산화환원전위(redox potential)는 아직까지 확립되지 않았다(Wang and Shen, 1995; Shen and Wang, 1995). Cr(VI)를 Cr(III)로 직접 환원할 수 있는 박테리아의 발견(Kvasnikov *et al.*, 1988; Lebedeva and Lyalikova, 1979; Romanenko and Korenkov, 1977; Wang *et al.*, 1989)은 Cr(VI)-오염부지의 복원에 Cr(VI)-환원 박테리아를 적용한 생반응과정을 이용할 수 있는 가능성을 제시하였다(Chirwa and Wang, 1997). 크롬(III)의 경우는 용존산소나 이산화망간 입자들에 의해 6가 크롬으로 다시 산화될 수 있다(Eary and Rai, 1987). 따라서 토양환경에서 이러한 산화환원반응의 반응속도론적 결과들을 도출해 내는 것은 매우 어려우면서도 중요한 일이다.

조사지역에서 시추공 코어 시료의 분석 자료들(수분함량, L.O.I., pH, EC 등)과 6가 크롬 유효환원능(자연저감능)간의 상관관계를 파악하기 위하여, 상호 인자간의 피어슨 상관분석을 실시하였으며 그 결과는 Table 5와 같다. Cr(VI)의 초기농도 5 mg/L에 대한 6가 크롬 유효환원능은 예측한 바와 마찬가지로 유기물 함량의

상대적 인자로 활용되는 L.O.I.(%) 인자와 제일 높은 정(+)의 상관관계를 보여주었으며, 그 상관계수(r)는 0.420이다. 슬라임 시료들을 제외한 불교란 코어 시료만을 고려할 경우에는 그 상관계수가 0.550까지 높아지게 된다. 지표 및 지하수 환경에서 6가 크롬의 환원 및 제거는 유기물의 함량 뿐 아니라 2가 철을 함유한 함철광물(예, 흑운모, 황철석 등)로부터 용해된 수용성 2가 철의 산화작용에 의해서도 흔히 발생할 수 있다 (Chon *et al.*, 2006, 2007). 따라서 6가 크롬 유효환원능과 L.O.I. 값과의 상관계수가 매우 높지는 않았지만, L.O.I. 값, 즉 유기물 함량이 6가 크롬의 자연저감에 큰 영향을 미치는 인자임을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서 수행된 3회의 수질분석 결과에서 6가 크롬이 3.2~4.5 mg/L 정도 검출됨으로써 6가 크롬에 의한 대전(문평) 관측소 충적공의 수질오염은 지속되고 있음이 파악되었다. 그러나 주변 보조 관측공에서는 검출되지 않았으며 신규 5개 보조 관측정에서 채취한 77개의 시추 코어 및 슬라임 시료 모두에서 수용성/교환성 6가 크롬이 검출 한계(0.01 mg/L) 이하로 나타나, 관측소를 중심으로 반경 50m 이상의 거리에 위치한 토양 및 풍화토에서 6가 크롬 오염원의 실체를 직접 확인할 수 없었다. 그러나 6가 크롬 및 총 크롬 함량의 오염 범위는 관측소 주위 반경 50~100 m 이내로 한정될 것으로 추정되며, 오염원 범위가 관측소 인근 직하부로 한정될 것으로 예측된다. 시추조사 결과, 폐수종말처리장 부지조성 당시의 불량 매립층이 확인되었으며, 이러한 불량 매립 산업폐기물이 관측소 인근의 6가 크롬 수질장해 원인으로 추론되지만 지금까지의 연구결과에서는 그 실체를 밝힐 수 없었다.

지표매질의 6가 크롬 자연저감능 평가를 위한 초기 농도 5 mg/L Cr(VI)을 이용한 6가 크롬 유효환원능 분석 결과, 구 논토양으로 추정되는 암회색 점토층에서 각각 58%, 66%, 64% 정도의 높은 6가 크롬 저감율을 보였으며, 이는 유기물 함량과 상호 관련이 있을 것으로 판단되었다. 비포화대/충적층을 구성하고 있는 매질(토양, 퇴적물, 풍화암반 등)에 대한 6가 크롬 함량 및 자연저감 능력의 정량적 평가 결과, 매질에 의한 6가 크롬의 자연저감능이 확인되었으며 관정 주변으로의 오염 확산이 제어되고 있는 것으로 판단된다. 그러나 시추 관측정 및 기설 관정의 수가 부족했기 때문에 매우 제한적인 선택적 유동(preferential flow) 경로

Table 5. Pearson correlations between available reduction capacity for Cr(VI) and soil properties.

With drilling slime samples		moisture (%)	L.O.I. (%)	pH	EC (ms/cm)	Removed Cr(VI) (%)
moisture(%)	Pearson Correlation	1				
L.O.I. (%)	Pearson Correlation	0.300**	1			
pH	Pearson Correlation	-0.090	-0.065	1		
EC (μs/cm)	Pearson Correlation	0.239*	0.522**	0.199	1	
Removed Cr(VI) (%)	Pearson Correlation	0.355**	0.420**	-0.382**	0.158	1
Without drilling slime samples		**moisture (%)**	**L.O.I. (%)**	**pH**	**EC (μs/cm)**	**Removed Cr(VI) (%)**
moisture (%)	Pearson Correlation	1				
L.O.I. (%)	Pearson Correlation	0.801**	1			
pH	Pearson Correlation	-0.208	-0.089	1		
EC (μs/cm)	Pearson Correlation	0.097	0.302*	0.237	1	
Removed Cr(VI) (%)	Pearson Correlation	0.627**	0.550**	-0.423**	0.323*	1

**Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)
*Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed)

에 의한 확산 가능성을 완전히 배제할 수 없다.

대부분의 관측소 주변 신규 관측정 및 주변 관정에서 뿐만 아니라 관측정 코어 및 슬라임 시료 모두에서 6가 크롬이 검출 한계(0.01 mg/L) 이하로 나타나며, 관측소를 중심으로 반경 50 m 이상의 거리에 위치한 토양 및 풍화토에서 6가 크롬의 오염원이 확인되지 않는 것으로 관찰되었다. 이는 6가 크롬 수질장해가 관측소 관정 인접/직하부에서 제한적으로 발생하고 있음을 의미한다. 대수층 매질에 의한 6가 크롬의 자연저감능 평가를 통해 그 확산이 충분히 제어되고 있는 것으로 판단된다. 정기적인 양수작업을 통하여 지하수에 부화된 6가 크롬의 농도를 지속적으로 제거하고, 관측소 주변에 설치된 보조 관측정들을 지속적으로 활용하여 6가 크롬의 농도 변화 추이 및 시간의 흐름에 따른 오염 확산 여부를 지속적으로 관측하고 감시하는 방안이 필요할 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 한국지질자원연구원 기본사업인 '청정 대용량 지하수자원 확보 기술개발(07-3211)' 과제의 일환으로 수행되었습니다. 또한 '06 지하수 장해우려지역 조사 및 대책방안 연구' 과제의 도움으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

Amacher, M.C. and Selim, H.M. (1994) Mathematical models to evaluate retention and transport of chromium(VI) in soil. Ecol. Model. v. 74, p. 205-230.

Bartlett, R.J. and James, B.R. (1988) Mobility and bioavailability of chromium in soils: In Nriagu, J.O. and Nieboer, E. eds., Chromium in nature and human environments. John Wiley & Sons Inc., New York, p. 267-304.

Bowman, R.S., Zhaohui, L., Roy, S.J., Burt, T., Johnson, T.L. and Johnson. R.L. (1999) Surface-altered zeolites as permeable barriers for in situ treatment of contaminated groundwater. Phase II Topical Report for the U.S. Department of Energy, Pittsburgh, Pennsylvania. August 1999.

Burdick, J.S., and Jacobs., D.L. (1998) Field scale applications to demonstrate enhanced transformations of chlorinated aliphatic hydrocarbons. Presented at the Northeast Focus Ground Water Conference, October 20-21, 1998, pp.131-145.

Chirwa, E.M.N. and Wang, Y.T. (1997) Hexavalent chromium reduction by Bacillus sp. in a packed-bed bioreactor. Environ. Sci. Technol., v. 31, p. 1446-1451.

Chon, C.-M., Kim, J.G. and Moon, H.-S. (2006) Kinetics of chromate reduction by pyrite and biotite under acidic conditions. Applied Geochemistry, v. 21, p. 1469-1481.

Chon, C.-M., Kim, J.G. and Moon, H.-S. (2007) Evaluating the transport and removal of chromate using pyrite and biotite column. Hydrological Processes, v. 21, p. 1957-1967.

Cummings, M. and Booth, S. (1997) Cost effectiveness of in situ redox manipulation for remediation of chromium-contaminated groundwater. LA-UR-97-165. March, 1997.

Dusing, D.C., Bishop, P.L. and Keener, T.C. (1992) Effect of redox potential on leaching from stabilized/solidified waste materials. J. Air Waste Manage. Assoc., v. 42, p. 56-62.

Eary, L.E. and Rai, D. (1989) Kinetics of chromate reduction by ferrous ions derived from hematite and biotite at 25°C. Am. J Sci., v. 289, p. 180-213.

Eary, L.E. and Rai, D. (1987) Kinetics of chromium(VI) by reaction with manganese dioxide. Environ. Sci. Technol., v. 21, p. 1187-1193.

Eary, L.E. and Rai, D. (1988) Chromate removal from aqueous wastes by reduction with ferrous iron. Environ. Sci. Technol., v. 22, p. 972-977.

Eary, L.E. and Rai, D. (1991) Chromate reduction by subsurface soils under acidic conditions. Soil Sci. Soc. Am. J., v. 55, p. 676-683.

Fendorf, S.E. and Li, G. (1996) Kinetics of chromate reduction by ferrous iron. Environ. Sci. Technol., v. 30, p. 1614-1617.

Fendorf, S.E. and Zasoski, R.J. (1992) Chromium(III) oxidation by δ-MnO_2: 1. Characterization. Envron. Sci. Technol., v. 26, p.79-85.

Hyun, J.H (1993) Equilibria and kinetics of Cr(VI) reduction. J. Engeer. Geol., v. 3, p. 191-201.

James, B.R. and Bartlett, R. J. (1983) Behavior of chromium in soils. VI. Interactions between oxidation-reduction and organic complexation. J. Environ. Qual., v. 12, p. 173-176.

Khan, F. (1999) In situ treatment of chromium source area using redox manipulation. Presentation for the USEPA Conference on Abiotic In Situ Technologies for Groundwater Remediation, Dallas, Texas. August, 1999.

Kvasnikov, E.I., Stepanynk, V.V., Klyushnikova, T.M., Serpokrylov, N.S., Simonova, G.A., Kasatkina, T.P. and Panchenko, L.P. (1988) A new chromium-reducing gram-variable bacterium with mixed type of flagellation. Mikrobiologiya, v. 57, p. 680-685.

Lebedeva, E.V. and Lyalikova, N.N. (1979) Reduction of crocoite by Pseudomonas chromatophila species nava. Mikrobiologiya, v. 48, p. 517-522.

MOCT, Kwater and KIGAM (2005) Research report on measure for worry area of contaminated ground water.

Nriagu, J.O. and Nieboer, E. eds. (1988) Chromium in nature and human environments. John Wiley & Sons Inc., New York, 571p.

Palmer, C.D. and Puls., R.W. (1994) Natural attenuation of hexavelent chromium in ground water and soils. EPA/540/S-94/505.

Rai, D., Eary, L.E. and Zachara, J.M. (1989) Environmental chemistry of chromium. Sci. Total Environ., v. 86, p. 15-23.

Romanenko, V.I. and Korenkov, V.N. (1977) A pure culture of bacteria utilizing chromates and bichromates as hydrogen acceptors in growth under anaerobic conditions. Mikrobiologiya, v. 46, p. 414-417.

Saleh, F.Y., Parkerton, T.F., Lewis, R.V., Huang, J.H. and Dickson, K.L. (1989) Kinetics of chromiumtransformation in the environment. Sci. Total Environ., v. 86, p. 25-41.

Shen, H. and Wang Y.T. (1995) Simulataneous chromium reduction and phenol degradation in a coculture of escherchia coli ATCC 33456 and Pseudomonas putida DMP-1. Appl. Environ. Microbial., v. 61, p. 2754-2758.

Thomasser, R.M. (1999) Pilotstudy groundwater monitoring results. Monthly, Quarterly, and Annual Status Reports to the USEPA, Region IX, 1999.

Thomasser, R.M., and Rouse, J.V. (1999) In situ remediation of chromium contamination of soil and ground water. Paper presentation for the american wood preservers association, May, 1999 Conference on assessment and remediation of soil and ground water contamination at wood treating sites.

Tratny, P.G. and Wolfe, N.L. (1990) Characterization of the reducting properties of anaerobic sediment slurries using redox indicators. Environ. Toxicol. Chem., v. 9, p. 289-295.

U.S. Environmental Protection Agency (1993) EPA updates CERCLA priority list of hazardous substances. The hazardous waste consultant, 10(5), McCoy and Assciates, Inc., Lakewood, Colo., p.2.26-2.30.

U.S. Environmental Protection Agency (1999a) An in situ permeable reactive barrier for the treatment of hexavalent chromium and trichloroethylene in ground water: Volume 1 Design and Installation, EPA/600/R-99/095a. September 1999.

U.S. Environmental Protection Agency (1999b) An In Situ Permeable Reactive Barrier for the treatment of hexavalent chromium and trichloroethylene in ground water: Volume 2 Performance Monitoring, EPA/600/R-99/095b. September 1999.

U.S. Environmental Protection Agency (1999c) An in situ permeable reactive barrier for the treatment of hexavalent chromium and trichloroethylene in ground water: Volume 3 Multicomponent Reactive Transport Modeling. EPA/600/R-99/095c. September 1999.

U.S. Environmental Protection Agency (2000) In situ treatment of soil and groundwater contaminated with chromium Technical resource guide. EPA/625/R-00/005, Office of Research and Development, Washington, October 2000.

Vitale, R.J., Mussoline, G.R., Petura, J.C. and James, B.R. (1994) Hexavalent Chromium Extraction from soils: Evaluation of alkaline digestion method. J. Environ. Qual., v. 23, p. 1249-1256.

Vitale, R.J., Mussoline, G.R.,. Rinehimer, K.A, Petura, J.C. and James, B.R. (1997) Extraction of sparingly soluble chromate from soils: Evaluation of methods and Eh-pH effects. Environ. Sci. Technol., v. 31, p. 390-394.

Wang, P., Mori, T., Komori, K., Sasatsu, M., Toda, K. and Ohdake, H (1989) Isolation and characterization of an Enterobacter cloacae strain that reduces hexavalent chromium under anaerobic conditions. Appl. Environ. Microbial., v. 55, p. 1665-1669.

Wang, Y.T. and Shen, H. (1995) Bacterial reduction of hexavalent chromium. J. Ind. Microbiol., v. 14, p. 159-163.

Zachara, J.M., Ainsworth, C.C., Cowan, C. and Resch, C.T. (1989) Adsorption of chromate by subsurface soil horizons. Soil Sci. Soc. Am. J., v. 53, p. 418-428.

Zachara, J.M., Girvin, D.C., Schmidt, R.L. and Resch, C.T. (1987) Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in the presence of major groundwater ions. Environ. Sci. Technol., v. 21, p. 589-594.

2007년 6월 12일 원고접수, 2007년 8월 25일 게재승인.