

강원도 및 경기도 소재 유류오염지역의 수질특성, 발현 생분해능과 오염물질 저감속도

최현미¹ · 이진용^{1*} · 박유철²

¹강원대학교 지질학과, ²강원대학교 지구물리학과

A Study on Groundwater Quality and Biodegradability at the Petroleum Contaminated Sites of Kangwon and Gyeonggi Provinces, Korea

Hyun-Mi Choi¹ · Jin-Yong Lee^{1*} · Yu-Chul Park²

¹Department of Geology, Kangwon National University

²Department of Geophysics, Kangwon National University

ABSTRACT

This study focused on the groundwater quality, biodegradability and attenuation rate at the petroleum contaminated sites of Kangwon and Gyeonggi Provinces, Korea. For groundwater quality, Kangwon site showed chemical compositions of Ca - SO₄ + Cl, Ca - HCO₃ and Na + K - HCO₃ types, while Gyeonggi site showed chemical compositions of Ca - SO₄, Ca - HCO₃ and Na-HCO₃ types. Na + K - HCO₃ and Na - HCO₃ types were detected only in February. Among many biodegradation processes, the majority was attributed to biodegradation from denitrification in both area. In Kangwon site, biodegradation from denitrification occupied 63.5%, and in Gyeonggi site it was 39.45%. Biodegradation from the most efficient aerobic respiration occupied 7.12% in Kangwon site, while Gyeonggi site in it did 27.29%. Point attenuation rate of BTEX in Gyeonggi site (GW-22) was 0.0182 day⁻¹, half life of BTEX was 84 days, and thus 124 days (0.34 year) would be required to clean up this site. Mean of point attenuation rate of TPH in Kangwon site was 0.0088 day⁻¹, mean of half life was 257 days, and thus 462 days would be required to clean up the site. Mean of point attenuation rate of TPH in Gyeonggi site was 0.0387 day⁻¹, mean of half life was 55 days, and thus remediation time was calculated as 99 days.

Key words : Petroleum contaminated site, TPH, BTEX, Point attenuation rate, Biodegradability

1. 서 론

최근 지하수 및 토양 오염 사례가 빈번히 발생됨에 따라 학계의 관심이 증가하고 있다. 유류오염은 대체적으로 유류를 저장·취급하는 군부대와 주유소, 공장 및 자동차 정비소, 세탁소에서부터 발생할 수 있으며 오염 정도는 유출된 오염물질의 종류와 양 등에 따라 다르다(김영웅, 2001). 특히 토양 및 지하수내의 유류오염물질은 이동이 가능하기 때문에 이에 대한 빠른 대처가 필요하다(이진용 · 이강근, 2003). 우리나라의 지하수와 토양의 유류오염에 대한 연구는 현재 활발히 진행 중에 있다. 그럼에도 불구하고 지하수와 토양의 오염은 대기나 수질에 비하여

정화에 소요되는 시간과 비용이 더 크게 소요되며 정화 효과도 목표 기준에 미달되는 경우가 종종 나타난다(NRC, 2001; 윤정기 외, 2003).

유류오염물질의 저감과정(attenuation process)에 포함되는 기작에는 화학반응(chemical reaction), 희석(dilution), 흡착(adsorption), 분산(dispersion), 이송(transportation), 휘발(volatilization), 생분해(biodegradation) 등이 있으며 이중 가장 중요하게 평가되는 항목은 미생물에 의한 생분해 작용이다(이진용 · 이강근, 2003; Barker et al., 1987; McAllister and Chiang, 1994; Wiedemeier et al., 1996; Cho et al., 1997; Chapelle, 1999; Suarez and Rifai, 2002). 생분해 작용은 다른 기작과는 달리 오염물질 자체

*Corresponding author : hydrolee@kangwon.ac.kr

원고접수일 : 2009. 12. 31 심사일 : 2010. 1. 25 게재승인일 : 2010. 4. 7
질의 및 토의 : 2010. 6. 30 까지

를 분해하여 무기화(mineralization) 시킴으로써 직접적인 오염물질 저감에 효과적이다(윤정기 외, 2003; 이진용·이강근, 2003).

본 연구에서는 서로 다른 유류오염지역에서 나타나는 수질특성과 각 지역에서의 발현된 BTEX에 대한 생분해능을 계산하였다. 또한 유류오염물질의 농도가 자연저감 과정을 통해 목표기준까지 도달하는 시간 계산을 통해 해당 관정에서 정화목표 도달 기간을 제시하였다.

2. 연구지역 및 연구방법

2.1. 연구지역

연구지역은 경기와 강원에 위치하고 있으며 유류로 오염되어 있다. 두 연구지역은 주로 석유계 총 탄화수소 (TPH), BTEX(Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene), 트리클로로에틸렌(TCE), 테트라클로로에틸렌(PCE), MTBE (Methyl Tertiary Butyl Ether) 등에 의해 오염되어 있으며 연구기간 동안 정화는 진행되지 않았고 정기적인 수질 모니터링을 통한 유류오염물질 농도 및 수질특성 변화에 대한 조사가 진행 중이었다(한국농촌공사, 2008; 한서엔지니어링, 2008). 두 기관에서 2008년에 조사·분석한 지하수 내 오염물질 농도 현황을 Table 1에 제시하였다. TPH 항목의 경우 강원지역은 2005년 최대값이 708.9 mg/L이었으며 2008년에는 93.8 mg/L로 분석되었다. 경기지역은 2005년 최대값이 1,298 mg/L, 2008년에는 3,192 mg/L로 측정되어 TPH 오염 최대값은 경기지역이 높은 것으로 나타났다. TCE와 PCE의 경우 경기지역은 2005년

과 2008년 모두 불검출이었으나 강원지역에서는 2005년과 2008년 모두 검출되었고 BTEX 항목은 강원지역에서 2005년과 2008년 모두 불검출이었으나 경기지역에서는 두 해 모두 검출되었다. 자유상 유류층(free phase oil) 두께는 강원지역은 78~100 cm이었고 경기지역은 30~100 cm로 측정되었으며 페놀(phenol)은 두 지역 모두 검출되지 않았다.

강원지역의 부지 면적은 193,400 평이며 북서쪽에 큰 연못이 위치하고 있고 남쪽에는 하천이 북서방향으로 흘러 북서쪽의 연못과 만난다. 부지의 북쪽에는 산(해발 645 m)이 접해있어 북고남저의 구조가 나타난다. 부지의 지질은 제 4기 충적층으로 원지반은 모래 또는 자갈로 구성되어 있으나 상부는 기지조성을 위한 매립토(사질토)로 되어 있다(한국농촌공사, 2008; 한서엔지니어링, 2008). 경기지역의 부지면적은 207,644 m²이며 북쪽에 산(해발 336 m)이 위치하고 남쪽의 평지와 약 30 m의 고도차가 나타난다. 서쪽에는 하천이 남쪽으로 흐르고 연구지역의 지질은 유라기 화강암류와 제4기 충적층으로 이루어져 있고 원지반은 실트질 모래로 구성되어 있다(한국지질자원연구원, 2005).

2.2. 시료채취

지하수의 기초 수질 및 오염물질의 농도를 평가하기 위해 현장 수질측정과 실내 수질분석을 실시하였다. 시료채취는 2009년 2월, 4월, 7월에 총 3회의 시료채취가 수행되었다. 시료채취 전 일회용 배일러(bailer)를 이용하여 퍼징(purging)을 하였고, 채취한 지하수 시료는 즉시 현장수

Table 1. Groundwater contamination in the study site (Korea Rural Community & Agriculture Corporation, 2008; HNS Engineering Inc., 2008)

Parameter	Maximum (mg/L)		Major contamination material	
	2005	2008		
Kangwon	TPH	708.9	93.8	TPH, BTEX, TCE, PCE, MTBE, NO ₃ ⁻
	TCE	0.002	0.104	
	PCE	0.027	0.139	
	BTEX	ND*	ND	
	Penol	ND		
	Free phase oil	78~100 cm		
Gyeonggi	TPH	1,298	3,192	TPH, BTEX, MTBE
	TCE	ND	ND	
	PCE	ND	ND	
	BTEX	2.183	5.315	
	Phenol	ND		
	Free phase oil	30~100 cm		

* ND: not detected

질을 측정하였다. 수온, 전기전도도(EC), 산화환원전위(ORP), 용존산소(DO) 및 수소이온농도(pH)는 호리바사의 간이수질측정기(D-54, D-55)로 측정하였으며, 용존 상태의 Fe^{2+} 와 Mn^{2+} 의 측정에는 HACH사의 UV-Spectrophotometer(DR-2010, DR-2080)를 사용하였다.

실내수질분석 항목에는 TPH와 BTEX, 주요 양·음이온 및 알칼리도 등이 해당한다. TPH와 BTEX는 휘발과 변질을 막기 위해 가능한 빠르게 시료채취 하였으며 필터링을 하지 않은 채 각각 1,000 mL 갈색 유리병과 40 mL 테플론(teflon) 경질 유리병에 각각 빈 공간 없이 담았다. 양·음이온 및 알칼리도 분석 시료는 0.45 μ m membrane filter에 여과하여 채취하였으며 양이온 분석용 시료는 강질산으로 처리를 하였다. 채취한 모든 분석 시료는 아이스박스에 냉장 보관하여 분석실로 즉시 송부하였다.

2.3. 발현 생분해능 산정

발현 생분해능(Expressed Biodegradation Capacity, EBC)은 해당 지역의 발현된 생물학적 오염물질 저감능력을 지시한다(Wiedemeier et al., 1999). 발현 생분해능을 이용하면 생분해가 가능한 오염물질의 양을 추정할 수 있으며 추가적인 전자수용체의 공급이 있을 경우 생분해량의 추정도 가능하다. 일반적으로 대부분의 유류오염물질은 호기성 환경에서 생분해가 가장 잘 일어나므로 지하수 용존산소의 농도는 생분해에서 매우 중요한 인자로 작용한다. 생분해에 사용되는 용존산소의 농도가 1.5 mg/L 이하로 감소하게 되면 전자수용체 NO_3^- , Fe^{3+} , SO_4^{2-} , CO_2 가 차례로 소모된다. Wiedemeier et al.(1999)은 현장부지의 미생물에 의해 이용되는 개별 전자수용체의 상대적인 양을 생분해 반응 중 소비되는 BTEX의 양으로 환산하여 계산이 가능하도록 하였다(Table 2). 발현 생분해능에 대한 계산은 생분해에 소모되는 전자수용체 항목에 따라 식 1을 통해 계산할 수 있다.

$$EBC_x = \frac{C_B - C_P}{F} \quad (1)$$

여기서 EBC_x는 전자수용체 x에 의해 발현된 생분해량이며 C_B는 전자수용체의 배경농도, C_P는 동시에 측정된 전자수용체 측정농도 중 최저농도, F는 이용인자를 의미한다(Wiedemeier et al., 1999).

2.4. 오염물질 저감속도 산정

오염부지에서의 저감 속도 산정은 지하수내 오염물질의 거동을 예측할 수 있을 뿐만 아니라 자연저감에 의한 정화를 평가하는데 효과적이다(윤정기 외, 2004). 미생물에 의한 오염물질의 생분해 속도는 미생물의 증식, 오염물질의 농도, 토양온도 등의 요인에 의해 달라질 수 있으나(박기호, 2005), Buscheck and Alcantar(1995)의 직선회귀분석을 이용하면 간접적인 생분해 속도를 산정할 수 있다. 오염물질 저감속도는 1차 점저감상수 k를 다음과 같은 수식을 이용하여 계산할 수 있다.

$$C(t) = C_0 e^{-kt} \quad (2)$$

$$\ln C(t) = \ln C_0 - kt \quad (3)$$

여기서 C(t)는 오염물질의 농도이며 C₀는 오염물질의 초기농도, t는 시간을 의미한다. 식 (2)과 (3)를 이용하여 오염물질 농도가 저감목표까지 도달하는데 소요되는 시간을 계산할 수 있다. 또 오염물질의 농도가 반으로 저감되는 시간인 반감기는 식 (4)을 이용하여 계산할 수 있다.

$$\frac{1}{2}C_0 = C_0 e^{-kt} \quad (4)$$

그러나 위와 같은 자연 점저감을 즉 각 관정에서의 계산 결과는 오염부지 전체의 오염물질 저감속도를 나타내는 것이 아니므로 전체적인 오염부지에서의 계산은 충분한 모니터링 기간과 다수의 관정 확보가 중요하다.

Table 2. Average mass ratios of electron acceptors and metabolic by-product to total BTEX, and BTEX utilization (Wiedemeier et al., 1999)

Terminal electron accepting process	Average mass ratio of electron acceptor to total BTEX	Average mass ratio of metabolic by-product to total BTEX	BTEX utilization, F (mg/mg)
Aerobic respiration	3.14 : 1	-	3.14
Denitrification	4.9 : 1	-	4.9
Fe(III) reduction	-	21.8 : 1	21.8
Sulfate reduction	4.7 : 1	-	4.7
Methanogenesis	-	0.78 : 1	0.78

Table 3. Field measured parameters

Parameter	Kangwon			Gyeonggi		
	2009.02 n = 5	2009.04 n = 5	2009.07 n = 5	2009.02 n = 5	2009.04 n = 5	2009.07 n = 4
Temp. (°C)	13.8 ^a	16.3	19.9	16.4	19.6	21.5
	9.2 ^b	12.1	14.7	8.3	10.6	17.5
	12.7 ^c	13.3	18.8	14.1	17.7	19.9
pH (SU)	6.3	7.2	7.1	7.1	6.7	6.6
	6.1	6.2	6.1	4.8	6.1	6.0
	6.2	6.8	6.7	6.1	6.5	6.2
DO (mg/L)	4.6	1.8	1.6	13.2	6.0	4.6
	0.4	0.5	0.1	4.0	0.9	1.1
	1.9	1.2	0.8	5.1	2.7	2.6
EC (μ S/cm)	1036	1234	1232	689	1480	393
	184	438	277	97	16	106
	434	513	493	210	117	261
ORP (mV)	917	266	217	247	300	353
	-69	-122	-128	25	5	22
	105	-56	-67	204	298	166

^a Maximum^b Minimum^c Median

3. 결과 및 토의

3.1. 수질특성

3.1.1. 현장수질

2009년 2월, 4월 7월의 현장수질측정 결과를 Table 3에 나타내었다. 채취한 시료의 개수는 7월에 경기지역에서 4개의 시료를 채취했던 것을 제외하고 모두 5개의 시료를 매회 채취하였다. 수온, pH, DO, EC, ORP에 대한 월별 측정 수치는 최대값, 최소값, 중앙값으로 정리하였다.

수온의 경우 2월에서 7월까지 측정된 수치의 중앙값이 강원지역은 12.7°C에서 18.8°C로 상승하였으며 경기지역은 14.1°C에서 19.9°C로 상승하여 계절에 따른 기온 상승의 영향을 받은 것으로 보인다. pH는 각 월별 중앙값이 강원지역은 6.2~6.8, 경기지역은 6.1~6.5의 범위로 나타나 전체적으로 중성을 나타냈다. 또한 두 지역 모두 4월의 중앙값이 가장 높고 7월에는 강원지역은 0.1, 경기지역은 0.3 감소한 것으로 나타났다. DO의 경우 각 월별 중앙값이 강원지역은 2월에 1.9 mg/L에서 4월엔 1.2 mg/L, 7월엔 0.8 mg/L로 감소하였으며 경기지역은 2월에 5.1 mg/L, 4월엔 2.7 mg/L, 7월엔 2.6 mg/L로 감소하여 연구기간 동안 점차 감소하는 것으로 나타났다. 이는 오염물질의 생분해에 의한 결과로 사료된다.

EC는 각 월별 최대값과 최소값의 차가 크게 나타나 같

은 지역이라도 관정별 수질 차이가 큰 것을 알 수 있다. 강원지역의 경우 각 월별 최대값과 최소값의 차가 2월은 852 μ S/cm, 4월은 796 μ S/cm, 7월은 1,005 μ S/cm이고 경기지역의 경우 2월은 592 μ S/cm, 4월은 1,464 μ S/cm, 7월은 287 μ S/cm로 측정되었다. ORP의 경우 강원지역에서 월별 최대값과 최소값의 차가 큰 편으로 나타났으나 경기지역은 크지 않았다. 강원지역에서 월별 최대값과 최소값의 차는 2월의 경우 986 mV, 4월은 388 mV, 7월은 345 mV이었으며 경기지역의 경우 2월은 222 mV, 4월은 295 mV, 7월은 331 mV로 강원지역에 비해 경기지역이 작았다. 또한 강원지역의 전체적인 ORP 값이 연구기간 동안 감소하는 것으로 나타났으나 경기지역은 뚜렷한 증가·감소 경향이 나타나지 않았다.

3.1.2. 수질유형

수질유형을 파악하기 위해 파이퍼도(Piper diagram)를 나타내었다(Fig. 1). 강원지역 관정에 대한 수질유형 분석 결과 대부분 Ca-SO₄+Cl 유형과 Ca-HCO₃ 유형으로 분석되었으며, Na+K-HCO₃ 유형도 존재했다. 2월의 분석결과에서는 위에서 나타난 세 가지 유형이 모두 나타나 같은 지역임에도 다양한 수질유형을 보였다. 4월에는 Na+K-HCO₃ 유형이 나타나지 않고 대부분 Ca-SO₄+Cl과 Ca-HCO₃ 유형에 도시되었다. 7월의 분석결과 4월

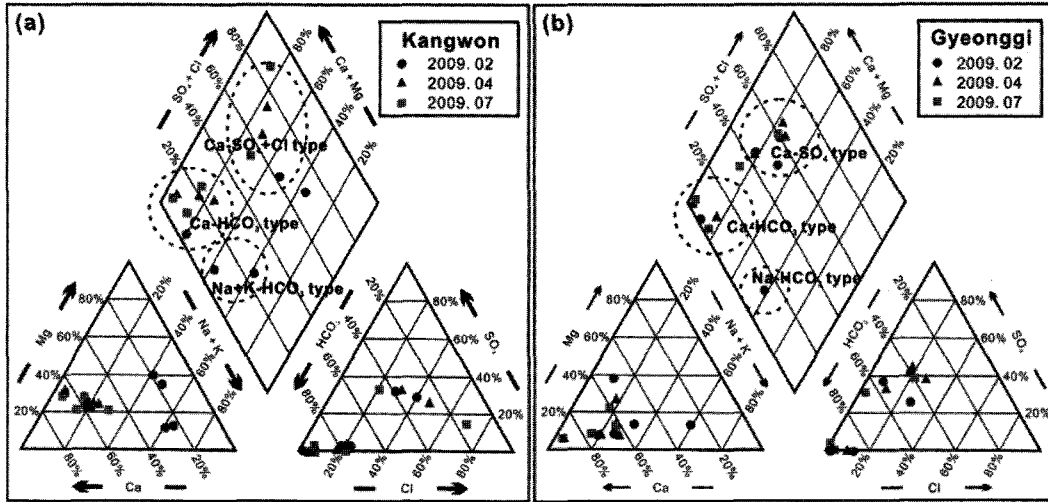


Fig. 1. Piper diagrams of groundwater samples.

과 같이 Ca-SO₄+Cl과 Ca-HCO₃ 유형에 주로 분포하고 있으며 각 이온의 함량 비율이 서로 비슷하여 수질 유형의 차이가 거의 없는 것으로 나타났다. Na+K-HCO₃ 유형은 2월에 한 관정에서만 나타났으며 Na와 K의 농도가 각각 22.85 mg/L, 4.02 mg/L로 다른 관정에 비해 높을 뿐만 아니라 NO₃⁻의 농도가 36.97 mg/L인 것으로 분석되어 오염부지 내 오·폐수의 영향을 받는 것으로 보인다. 또한 이 관정의 NO₃⁻ 농도는 4월엔 38.72 mg/L, 7월에는 9.69 mg/L로 다른 관정에 비해 높은 농도이지만 감소하는 것으로 나타났다. 이와 같은 분석 결과를 종합한 결과 KW-1 관정은 본래 Ca-SO₄+Cl 유형과 Ca-HCO₃ 유형을 가지고 있으나, 2월에 오·폐수 등의 영향으로 Na 및 NO₃⁻가 증가로 인하여 Na+K-HCO₃ 유형이 나타났을 것으로 사료된다.

경기지역의 경우 Ca-SO₄ 유형과 Ca-HCO₃ 유형이 우세하게 나타났으며 Na-HCO₃ 유형도 도시되었는데, Na-HCO₃ 유형의 경우 강원지역과 같이 2월의 분석결과 중 한 관정에서만 유사한 유형을 띠는 것으로 나타났다. 이 관정은 4월과 7월에 Ca-SO₄ 유형과 Ca-HCO₃ 유형으로 도시되었다. 그러나 NO₃⁻의 농도는 2월에는 0.55 mg/L이었고, 4월과 7월에는 불검출로 나타났다. 이 관정은 Na 이온이 2월에는 16.98 mg/L, 4월에는 16.98 mg/L, 7월에는 9.57 mg/L로 다른 관정이 1~7 mg/L의 농도범위를 갖는 것에 비해 높았다. Ca의 경우 2월은 8.51 mg/L, 4월에는 49.95 mg/L, 7월에는 38.96 mg/L로 2월에 비해 4월과 7월에 높은 농도를 가지는 것으로 나타났다. 따라서 경기지역의 경우 정상적인 지하수는 Ca-HCO₃과 Ca-SO₄ 유형이나 2월에 Na-HCO₃ 유형이 나타난 관

정의 경우 일부 인위적인 영향을 받은 결과로 사료된다.

3.1.3. TPH 및 BTEX

TPH와 BTEX의 월별 분석 결과를 상자 도식(box plot)으로 나타내었다(Fig. 2; Fig. 3). 강원지역의 경우 TPH가 2월에는 0.339~241.492 mg/L, 4월에는 0.852~12.244 mg/L 그리고 7월에는 0.583~120.844 mg/L로 나타났다. 즉 강원지역의 TPH는 2월에서 4월까지 크게 감소하였다가 7월에 다시 증가하였다. BTEX의 경우 톨루엔은 연구기간 동안 모든 관정에서 불검출로 나타났으며 벤젠, 에틸벤젠, 자일렌은 대부분 불검출로 분석되거나 낮은 수치로 나타났는데 4월에는 벤젠만 2개의 관정에서 0.001 mg/L로 나타나고 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌 항목은 모두 불검출 되었다. 7월에는 톨루엔만 불검출 되었으며 벤젠, 에틸벤젠, 자일렌 항목이 2월의 분석결과와 비슷한 수준으로 증가하였다.

경기지역의 경우 TPH가 2월에는 불검출~144.854 mg/L 범위에서 나타났으며 4월에는 0.431~170.207 mg/L로 증가하였고 7월에는 0.62~64.423 mg/L로 감소하였다. BTEX의 경우 2월과 4월의 분석 결과가 비슷한 분포를 보이고 있으나 7월에는 모든 항목이 TPH와 함께 감소하였는데 이는 강수량의 증가로 인한 오염물질의 희석 및 수온 상승으로 인한 생분해 증가 및 휘발영향으로 사료된다.

3.2. 발현 생분해능

각 지역 전자수용체의 월별 측정 결과와 이용인자를 식(1)에 대입하여 전자수용체에 의한 BTEX 생분해능을 산정하였다. 지역별 전자수용체에 의한 발현 생분해능 계산

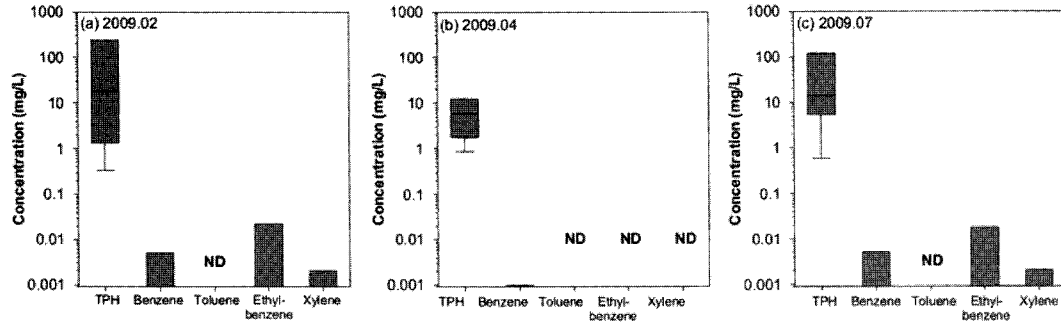


Fig. 2. Box plots of TPH and BTEX concentrations in Kangwon site for February, April and July of 2009.

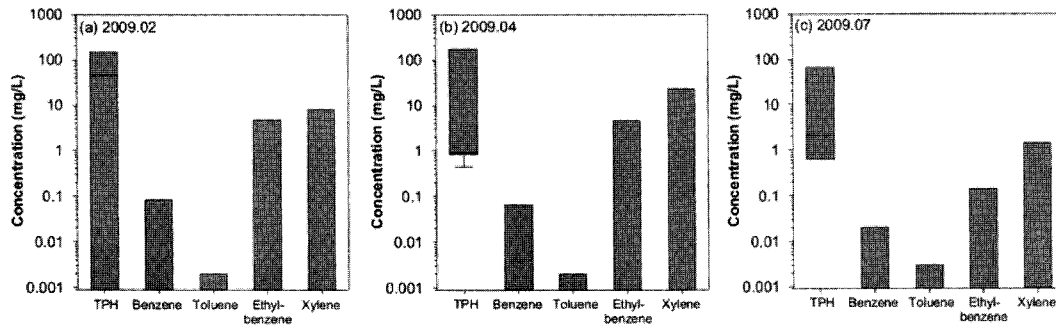


Fig. 3. Box plots of TPH and BTEX concentrations in Gyeonggi site for February April and July of 2009.

Table 4. Results of EBCx calculation in Kangwon site during the study period

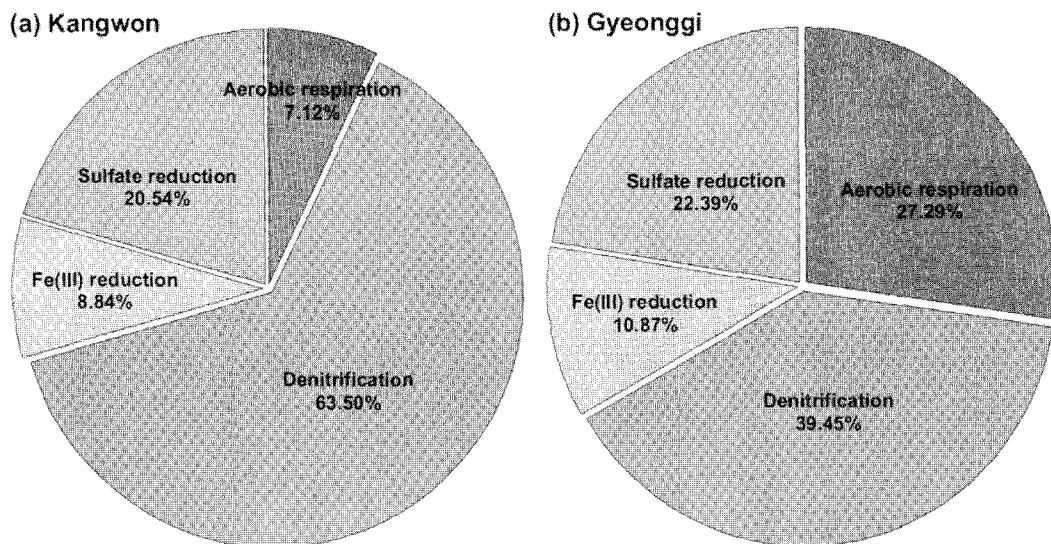
Parameter	F (mg/mg)	2009.02 (mg/L)		2009.04 (mg/L)		2009.07 (mg/L)		
		C _B	C _P	C _B	C _P	C _B	C _P	
DO	3.14	3.00	0.43	3.00	0.53	3.00	0.08	
NO ₃ ⁻	4.90	44.17	0.51	44.17	17.67	44.17	0.20	
Fe ²⁺	21.80	0.05	7.58	0.05	0.53	0.05	62.36	
SO ₄ ²⁻	4.70	13.02	2.98	13.02	0.39	13.02	0.40	
		Calculated EBC						Mean
EBC _{DO} (mg/L)		0.89		0.79		0.93	0.87	
EBC _{NO₃⁻} (mg/L)		8.91		5.41		8.97	7.76	
EBC _{Fe(III)} (mg/L)		0.35		0.02		2.86	1.08	
EBC _{SO₄²⁻} (mg/L)		2.14		2.69		2.69	2.51	
Total		12.29		8.91		15.45	12.22	

결과는 각각 Table 4와 Table 5에 정리하였다. 강원지역의 경우 각 항목별 평균 발현 생분해능은 DO에 의한 발현 생분해능이 0.87 mg/L로 가장 작은 것으로 나타났으며 NO₃⁻는 7.76 mg/L로 가장 컸고 Fe(III)는 1.08 mg/L, SO₄²⁻는 2.51 mg/L이었다. 연구 기간 동안 강원지역의 총 발현 생분해능의 합은 2월이 12.29 mg/L이었고 4월은 8.91 mg/L로 가장 적었으며 7월이 15.45 mg/L로 가장 많은 생분해능이 발현된 것으로 나타났다. 경기지역의 경우

각 항목별 평균 발현 생분해능은 DO에 의한 발현 생분해능이 1.28 mg/L이며 NO₃⁻는 1.85 mg/L로 가장 컸고 Fe(III)는 0.51 mg/L로 가장 작았으며 SO₄²⁻는 1.05 mg/L이었다. 경기지역의 총 발현 생분해능의 합은 2월이 3.33 mg/L로 가장 작았으며 4월은 4.66 mg/L이고 7월이 6.10 mg/L로 가장 많은 생분해가 일어났다. 강원지역과 경기지역 모두 7월에 발현 생분해능이 가장 높은 것은 상대적으로 높은 기온에 의하여 미생물의 활동이 촉진되어 나타난

Table 5. Results of EBCx calculation in Gyeonggi site during the study period

Parameter	F (mg/mg)	2009.02 (mg/L)		2009.04 (mg/L)		2009.07 (mg/L)	
		C _B	C _P	C _B	C _P	C _B	C _P
DO	3.14	6.02	4.03	6.02	0.86	6.02	1.08
NO ₃ ⁻	4.90	10.14	0.52	10.14	0.17	10.14	2.45
Fe ²⁺	21.80	0.17	0.30	0.17	16.78	0.17	16.78
SO ₄ ²⁻	4.70	11.18	7.77	11.18	10.17	11.18	0.82
		Total		Total		Total	
EBC _{DO} (mg/L)		0.63		1.64		1.57	1.28
EBC _{NO₃⁻} (mg/L)		1.96		2.03		1.57	1.85
EBC _{Fe(III)} (mg/L)		0.01		0.77		0.76	0.51
EBC _{SO₄²⁻} (mg/L)		0.73		0.22		2.20	1.05
Total		3.33		4.66		6.10	4.69

**Fig. 4.** Contributions of biodegradation processes for the study period.

것으로 사료된다.

발현 생분해능은 각 연구지역의 환경에 따라 생분해능을 일어나게 하는 기작의 기여도가 다르다. 따라서 위와 같이 계산한 결과에서 각 지역별로 생분해능을 발현한 기작의 기여도를 평가하였다(Fig. 4). 먼저 두 지역 모두에서 가장 높은 비율을 차지한 탈질화 작용(denitrification)의 경우 강원지역은 63.5%, 경기지역은 39.45%로 나타나 강원지역이 경기지역보다 탈질화 작용의 기여도가 높은 것으로 나타났다. 산소 호흡작용(aerobic respiration)에 의한 생분해는 강원지역이 7.12%, 경기지역은 27.29%로 나타나 경기지역이 강원지역보다 산소 호흡작용의 기여도가 높았다. 황산염의 환원작용(sulfate reduction)에 의한 생분해는 강원지역이 20.54%, 경기지역이 22.39%였으며 3가

철의 환원작용(Fe(III) reduction)에 의한 생분해 작용의 경우 강원지역은 8.84%, 경기지역은 10.87%로 나타나 큰 차이가 나지 않았다. 이와 같은 전지수용체에 의한 생분해능의 발현 정도에 대한 구체적인 영향 요소는 정확히 파악하기는 어려우나 연구지역 지하수 내에 전지수용체의 증가·감소가 주요 원인으로 보인다. 지하수의 전지수용체의 증가 원인은 연구 지역의 지질 특성과 계절적 강우의 영향 등으로 사료되는데 Montgomery et al.(1987)에 의하면 탈질화 작용의 경우 자유면대수층에서의 질산염 변화가 불포화대 토양에서의 질산염 공급과 함께 강우로 인한 지하수면 상승과 용해작용에 의한 것이라는 연구 결과가 있다.

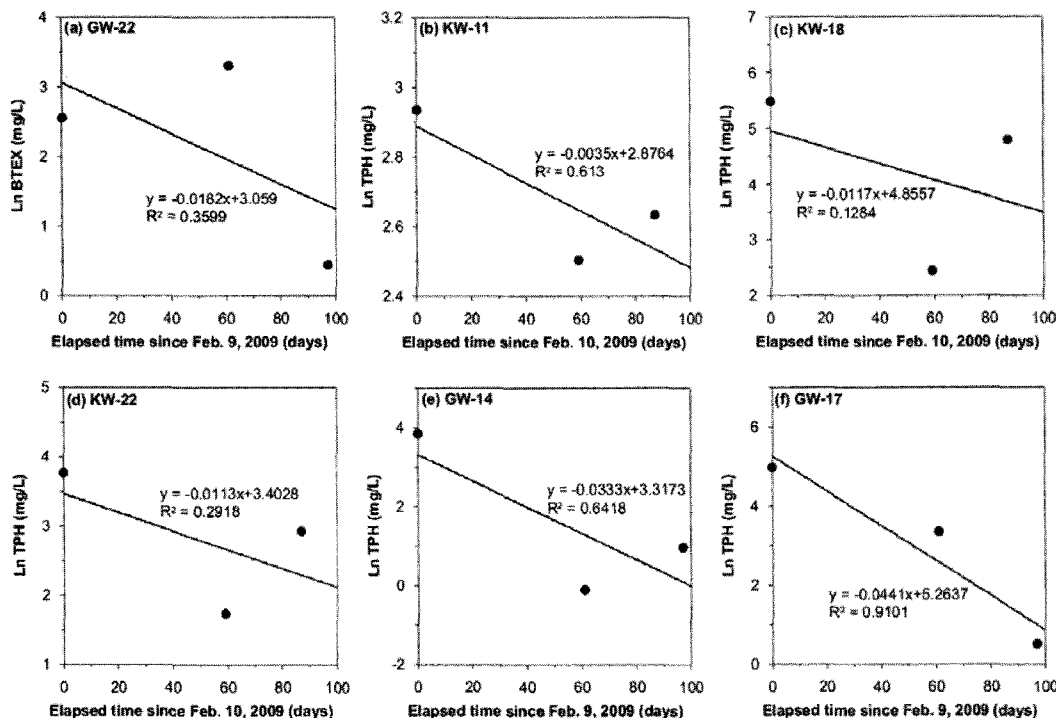


Fig. 5. Point attenuation rates of BTEX and TPH in Kangwon and Gyeonggi sites.

Table 6. Calculated point attenuation rates for BTEX and TPH

		Point attenuation rate (day ⁻¹)	Half life (days)	Remediation time (days)	Remediation time (years)
BTEX	^a GW-22	0.0182	84	124	0.34
	Mean	0.0182	84	124	0.34
TPH	^b KW-11	0.0035	411	706	1.93
	KW-18	0.0117	208	415	1.13
	KW-22	0.0113	151	265	0.72
	GW-14	0.0333	50	87	0.24
	GW-17	0.0441	60	110	0.30
	Mean	0.02078	176	317	0.87

^aGW: well of Gyeonggi site

^bKW: well of Kangwon site

3.3. 오염물질 저감속도

BTEX 및 TPH 농도의 점저감을 및 반감기와 오염물질 저감 목표 수치까지 도달하는데 걸리는 시간을 계산하였다(Table 6). 오염물질 저감기준까지 도달하는 시간은 연구지역에서 처음 시료를 채취한 2009년 2월의 일자를 기준으로 계산하였다. 각 관측정의 분석 결과를 이용하여 계산한 결과 BTEX 항목에서 뚜렷한 오염물질 농도의 감소가 나타난 관측정은 경기지역 관정 1개로 나타났으며 TPH 항목은 강원지역 관정 3개와 경기지역 관정 2개였다. 다른 관측정에서는 오염물질의 농도가 정화기준인 BTEX

2.215 mg/L, TPH 1.5 mg/L보다 낮거나 가까워 오염물질 감소 경향이 나타나지 않거나 오염물질이 증가하는 것으로 나타나 계산 결과 해석에서 제외하였다. 특히 BTEX는 정화기준인 2.215 mg/L 이하인 것이 많았으며 시료 분석 회수가 총 3회로 적어 보다 신뢰성 있는 결과를 얻기 위해서는 추가적인 모니터링이 필요하다.

BTEX의 경우 경기지역 관측정인 GW-22에서 오염물질의 저감경향성이 잘 나타났는데 BTEX의 점저감율은 0.0182 day⁻¹이고 오염물질의 반감기는 84일이며 BTEX 정화기준인 2.215 mg/L에 도달하기까지는 124일(0.34년)

이 소요될 것으로 나타났다. TPH의 경우 강원지역 관측정 KW-11, 18, 22와 경기지역 관측정 GW-14, 17에서 오염물질의 저감경향성이 잘 나타났으며 점저감율은 경기지역의 GW-17이 0.0441 day^{-1} 로 가장 높았고 반감기는 60일, 정화기준 도달 속도는 110일로 나타났다. GW-14의 경우 점저감율이 0.0333 day^{-1} 로 GW-17보다 더 낮지만 반감기는 50일, 정화기준 도달 속도는 87일로 GW-17보다 빠른 것으로 계산되었는데 GW-14의 기존 오염농도가 GW-17보다 낮았기 때문에 점저감율이 낮더라도 더 빨리 정화기준에 도달하는 것으로 나타났다. 오염물질의 저감 속도가 가장 느린 곳은 강원지역의 KW-11로서 점저감율은 0.0035 day^{-1} 이었으며 반감기는 411일, 정화기준 도달 시간은 706일이 소요되는 것으로 나타났다. TPH에 대한 강원지역의 결과 평균은 점저감율이 0.0088 day^{-1} , 반감기는 257일, 정화기준 도달 속도 462일이었으며 경기지역은 점저감율이 0.0387 day^{-1} , 반감기가 55일, 정화기준 도달 속도는 99일로 나타났다. 이러한 점저감율 계산을 이용한 자연저감 소요시간은 현재까지 측정된 3회의 측정 결과만을 이용한 것이기 때문에 실제 연구기간 이후의 지속적인 오염이나 토양에 흡착되어 있던 다른 유기오염물질에 의해 오염물질이 증가한다면 위의 계산 결과보다 더 오랜 시간이 소요될 것으로 사료된다. 또한 조사가 2월(겨울)에서 7월(여름)에 걸쳐 진행된 것이기 때문에 위와 같은 오염물질 농도 감소는 온도 상승에 의한 휘발작용과 강수량의 증가에 의한 오염물질 희석이 크게 작용하였을 가능성이 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 강원지역과 경기지역에 위치하고 있는 유류오염지역의 수질특성을 분석하고 발현 생분해능 및 오염물질 저감속도를 산정하였다. 연구 결과 수질유형 분석에서 강원지역은 대부분 $\text{Ca}-\text{SO}_4+\text{Cl}$, $\text{Ca}-\text{HCO}_3$ 및 $\text{Na}+\text{K}-\text{HCO}_3$ 유형이 나타났으며 경기지역에서는 $\text{Ca}-\text{SO}_4$, $\text{Ca}-\text{HCO}_3$ 및 $\text{Na}-\text{HCO}_3$ 유형이 나타났는데 $\text{Na}+\text{K}-\text{HCO}_3$ 과 $\text{Na}-\text{HCO}_3$ 유형은 각각 지역에서 2월의 분석 결과에서만 나타났다. 각 지역별 생분해능은 두 지역 모두 탈질화 작용에 의한 생분해 비율이 가장 높았으며 강원지역에서는 63.5%, 경기지역은 39.45%로 나타나 강원지역이 경기지역보다 탈질화 작용의 기여도가 높았다. 산소 호흡작용에 의한 생분해 비율은 강원지역이 7.12%, 경기지역은 27.29%로 나타나 경기지역이 강원지역보다 산소 호흡작용의 기여도가 높았다. 황산염의 환원작용에 의

한 생분해는 강원지역이 20.54%, 경기지역이 22.39%였으며 3기질의 환원작용에 의한 생분해는 강원지역은 8.84%, 경기지역은 10.87%로 나타나 지역 간의 큰 차이는 없었다.

BTEX의 경우 경기지역 관측정인 GW-22에서 점저감율은 0.0182 day^{-1} , 오염물질의 반감기는 84일, 정화기준인 2.215 mg/L 에 도달하기까지는 124일이 소요될 것으로 나타났다. TPH의 경우 강원지역은 평균 점저감율은 0.0088 day^{-1} , 평균 반감기는 257일, 평균 정화기준 도달시간은 462일이었으며 경기지역의 경우 평균 점저감율이 0.0387 day^{-1} , 평균 반감기가 55일, 평균 정화기준 도달시간은 99일로 나타났다. 이와 같은 점저감율에 대한 계산은 해당 관정에 특정한 값으로 전체 부지의 자연저감속도를 나타내지는 않는다. 또한 본 연구에서는 분석 회수가 3회로 적으므로 보다 장기적인 모니터링이 요구된다.

사 사

본 논문은 지하수토양환경학회를 통해 저자들이 수행한 “○○기지 자연저감 모니터링” 연구의 일부입니다. 현장조사 및 시료분석에 도움을 준 김재웅과 목중우에게 고마움을 전합니다. 본 논문의 발간은 환경부 “토양지하수오염 방지기술개발사업(173-092-010)”에서 지원받았습니다.

참 고 문 헌

- 고희재, 송교영, 2005, ○○도폭 지질조사보고서, 한국지질자원연구원, p. 37.
- 김영웅, 2001, 유류오염 토양/지하수 환경복원 조사·설계 사례, *지반환경*, 2(3), 10-19.
- 박기호, 신항식, 박민호, 홍승모, 고석오, 2005, 고온공기주입 공법 적용시 지중온도가 생분해속도에 미치는 영향, *지하수토양환경*, 10(4), 45-53.
- 에이치플러스에코, 2009, ○○ 주변지역 지하수의 자연저감 평가 최종보고서, p. 139.
- 윤정기, 이민효, 이석영, 노희정, 김문수, 이강근, 양창술, 2004, 유류오염부지에서 자연저감기법 적용 사례연구 II. 지하수모니터링에 의한 자연저감 평가, *지하수토양환경*, 9(3), 38-48.
- 윤정기, 이민효, 이석영, 이진용, 이강근, 2003, 유류오염부지에서 자연저감기법 적용 사례연구: I. 부지특성 조사, *지하수토양환경*, 8(4), 27-35.
- 이진용, 이강근, 2003, 지반환경내 염화유기용제의 자연저감 고찰, *지질학회지*, 39(4), 545-555.
- 한국농촌공사, 2008, ○○환경오염 정화사업(1-1공구), 추가정밀조사 중간보고서, p. 250.

- 한국지하수토양환경학회, 2009, ○○자연저감 모니터링 최종보고서(안), p. 115.
- 한서엔지니어링, 2008, ○○환경오염 정화사업(1-2공구), 지하수 오염 추가조사 보고서, p. 49.
- Barker, J.F., Patrick, J.F., and Major, D., 1987, Natural attenuation of aromatic hydrocarbons in a shallow sand aquifer, *Ground Water Monit. Rev.*, **7**, 64-71.
- Buscheck, T.E. and Alcantar, C.M., 1995, Regression 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.
- Chapelle, F.H., 1999, Bioremediation of petroleum hydrocarbon contaminated ground water: the perspectives of history and hydrology, *Ground Water*, **37**, 122-132.
- Cho, J.S., Wilson, J.T., DiGiulio, D.C., Vardy, J.A., and Choi, W., 1997, Implementation of natural attenuation at a JP-4 jet fuel release after active remediation, *Biogradation*, **8**, 265-273.
- Lee, J.Y. and Lee, K.K., 2003, Viability of natural attenuation in a petroleum-contaminated shallow sandy aquifer, *Environmental Pollution*, **126**, 201-212.
- McAllister, P.M. and Chiang, C.Y., 1994, A practical approach to evaluate natural attenuation of contaminants in ground water, *Ground Water Monit. Rem.*, **14**, 161-173.
- Montgomery, R.H., Loftis, J.C., and Harris, J., 1987, Statistical characteristics of ground-water quality variables, *Ground Water*, **23**(2), 176-184.
- National Research Council (NRC), 2001, Natural Attenuation for Groundwater Remediation, National Academy Press, Washington, D.C., p. 274.
- Suarez, M.P. and Rifai, H.S., 2002, Evaluation of BTEX remediation by natural attenuation at a coastal facility, *Ground Water Monit. Rem.*, **22**, 62-77.
- Wiedemeier, T.H., Rifai, H.S., Newell, C.J., and Wilson, J.T., 1999, Natural Attenuation of Fuel and Chlorinated Solvents in the Subsurface, John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 617.
- Wiedemeier, T.H., Wilson, J.T., Kampbell, D.H., Miller, R.N., and Hansen, J.E., 1996, Approximation of biodegradation rate constants for monoaromatic hydrocarbons (BTEX) in ground water, *Ground Water Monit. Rem.*, **16**, 186-194.