

원위치 반응존 공법 적용을 위한 대수층내 오염물질 및 환경영향인자의 계절 특성 평가

안준영¹ · 김철용¹ · 김태유¹ · 전성천² · 황인성^{1*}

¹부산대학교 사회환경시스템공학과

²(주)지오그린21

Investigation of Seasonal Characteristics of Contaminants and Hydrochemical Factors in an Aquifer for Application of *In Situ* Reactive Zone Technology

Jun-Young Ahn¹ · Cheolyong Kim¹ · Tae Yoo Kim¹ · Seong-Chun Jun² · Inseong Hwang^{1*}

¹Department of Civil & Environmental Engineering, Pusan National University

²GeoGreen21 Co., Ltd.

ABSTRACT

A field investigation was conducted on an aquifer contaminated with trichloroethylene (TCE) for application of in situ reactive zone treatment using nanosized zero-valent iron (NZVI). The aquifer was an unconfined aquifer with a mean hydraulic conductivity of 5.14×10^{-4} cm/sec, which would be favorable for NZVI injection. Seasonal monitoring of TCE concentration revealed a presence of non-aqueous phase liquid form of TCE near IW (injection well). The hydrochemical data characterized the site groundwater to be a Ca-HCO₃ type. The average value of Langelier Saturation Index of the groundwater was -1.33, which implied that the site was favorable for corrosion of NZVI. Dissolved oxygen (DO) concentration varied between 2.5~11.5 mg/L, which indicated that DO would greatly compete with TCE as an electron acceptor. The hydrogeological and hydrochemical characterization reveals that the time around November would be appropriate for NZVI injection when water level and temperature are relatively high and DO concentration is low.

Key words : Nanoscale zero-valent iron, field study, DNAPL, Trichloroethylene, Contaminant distribution

1. 서 론

지하수 환경에서는 대수층 매질의 특성과 수리학적 특성에 따라 오염물질이 다양한 형태로 거동할 수 있으며, 육안으로 확인이 되지 않기 때문에 오염물질의 종류 및 오염도와 확산의 진행방향 등을 간접 자료를 통해 예측하여야 하는 어려움이 있다. 염소계 유기용제 중 삼염화 에틸렌(trichloroethylene, TCE)은 도시 및 산업단지에서 빈번하게 발견되는 지하수 오염물질이다(Heo et al., 2007; Baek and Lee, 2010; Kim et al., 2011). 특히 중소수성 액체(Dense Non-Aqueous Liquid, DNAPL) 형태의 TCE는 덩어리(pool) 또는 알갱이(ganglia) 형태의

잔류상으로 대수층 및 암반경계면에 불연속적으로 존재하며, 물보다 밀도가 커서 불투수 매질을 만나기까지 계속적으로 하강침투하기 때문에 오염물질의 위치 및 범위를 파악하기가 쉽지 않아서 복원이 어렵다(Amundsen et al., 1999; Ji et al., 2008). NAPL은 자유상으로는 지하수에 용존된 후 수리특성에 따라 이동하며, 용해상은 이류(advection), 분산(dispersion), 확산(diffusion), 지연(retardation)에 의해 오염운을 형성하게 된다. 즉, 용해상의 이동은 지하수의 유동에 의해 결정된다. 따라서 오염부지의 복원 및 정화를 위하여 수리지질학적 특성을 파악할 때 수리적 특성에 따른 지하수의 주요 유동경로를 구체적으로 조사하는 것이 중요하다.

*Corresponding author : ihwang@pusan.ac.kr

Received : 2016. 12. 5 Reviewed : 2016. 12. 5 Accepted : 2016. 12. 12

Discussion until : 2017. 2. 28

나노영가철(Nanoscale Zero-Valent Iron; NZVI)을 이용한 원위치 처리 공법은 주입된 NZVI가 이동하여 대수층내 일정구역에 분포하여 반응존을 형성함으로써 오염물질과 직접적으로 접촉하게 하여 단기간에 오염원을 처리할 수 있기 때문에 고농도 오염원의 처리에 적합하다. 오염현장에 NZVI 기술을 적용할 경우 주입한 NZVI가 얼마나 신속하게 오염원까지 이동하여 오염물질을 완벽하게 제거할 수 있느냐가 기술의 성공여부를 판가름하는 중요한 요소이다. 이러한 NZVI의 이동성에 영향을 미치는 인자로는 지하수의 수화학적 인자와 대수층의 수리지질학적 인자가 있으며(Esfahani et al., 2014; Jung et al., 2014; Kim et al., 2015; Li et al., 2016), 이들은 시간 및 공간적으로 불균일하기 때문에 정확한 정성 및 정량 분석이 쉽지 않다. 여러 가지 수리지질학적 인자 중에서 특히 수리전도도, 지하수 유속, 지하수위, 공극률 등이 NZVI의 이동 및 분산에 많은 영향을 미친다(Kocur et al., 2014; Strutz et al., 2016; Wang et al., 2016; Zhao et al., 2016). 따라서 이와 같은 인자들에 대한 정확한 평가가 이루어져야 NZVI를 지층의 원하는 위치에 효율적으로 분포시킴으로써 성공적인 복원을 달성할 수 있다. 예를 들어 투수도가 매우 낮은 대수층이나 대수층의 불균질성이 높은 곳에서는 NZVI를 효과적으로 이동시키기 어려우므로 NZVI 기반 반응존 공법은 1×10^{-5} cm/s 이상의 수리전도도(K)를 가지는 지역에 적용하는 것이 적절할 것이다. 따라서 공법 적용전 대상 부지내 자연매질이 가지는 수리지질학적 특성을 조사하여 이질성(heterogeneity)과 이방성(anisotropy)에 대한 평가가 필요하다.

TCE는 NZVI가 산화하며 방출하는 전자를 받아 NZVI 표면에서 직접 환원하는 탈염소화 반응을 통해 분해된다. 이러한 NZVI의 반응성은 pH, 전기전도도(electric conductivity, EC), 수온, 산화환원전위(oxidation-reduction potential, ORP), 용존산소(dissolved oxygen, DO) 등의 수화학적 인자들에 영향을 받는 것으로 알려져 있다(Elliott and Zhang, 2001; Zhang, 2003; Wei et al., 2010). 예를 들어 pH가 높은 알칼리 조건보다 산성조건에서 NZVI의 반응성이 뛰어나며, EC가 높을 경우 NZVI와 TCE의 반응경계면에서 전해질이온에 의해 전자전달력이 증가하여 NZVI의 반응성이 증가할 수 있다. 그러나 전해질 이온의 종류와 농도에 따라 NZVI 표면의 착물형성에 의해 표면 반응성이 감소하거나 NZVI의 응집성이 커져 비표면적 감소로 인한 반응효율이 감소하는 반대현상이 발생할 수도 있다. 또한 지하수의 산화 환원 전위는 하나의 전자공여체(electron donor)에서 또 다른 전자수용체(electron accep-

tor)로 전자 전이가 일어나게 하는 전기전위(electric potential)로서, NZVI의 반응성 측면에서 중요하게 고려되어야 한다. 복원대상 지역에서 NZVI에 의한 환원반응에 TCE와 경쟁관계에 있는 DO, 질산염, 황산염 등 지하수내 잠재적 전자 수용체들의 농도 역시 중요하며, 특히 DO는 대부분의 불포화대수층에 존재하며 TCE를 포함한 전자수용체들 중 우선하여 NZVI와 반응하는 것으로 알려져 있다.

NZVI의 반응성에 미치는 지하수의 특성을 평가할 수 있는 또 다른 방법으로는 물의 부식성을 지수로 산정하여 평가하는 것으로, 여기에는 랑겔리아지수(Langelier Saturation Index, LSI)가 가장 일반적으로 사용된다. 물의 실제 pH와 이론적 pH(수중의 탄산칼슘이 용해로 석출되지 않는 평형상태의 pH)의 차이로 나타내며 수중에 탄산칼슘의 포화 여부를 통해 철이온이 침전물을 형성할지, 또는 반대로 물이 부식성을 가지게 되어 철이 용존될 것인지를 지수값으로 평가할 수 있다. 지수산정에는 지하수의 pH, 수온, 알칼리도, Ca 농도, 전기전도도, 총용존물고형물(total dissolved solid, TDS)의 자료가 이용된다.

NZVI 기반 반응존 공법을 오염된 대수층에 적용하기 위해서는 NZVI의 주입농도, 주입량, 주입유속 등 여러 가지 설계인자를 도출하여야 하며, 이를 도출하기 위해서는 부지의 오염된 매체, 오염도, 지하수의 유동경로가 되는 지층의 수리지질학적 인자와 지하수의 수화학적인자에 대한 정밀한 조사가 우선되어야 한다.

따라서 본 연구는 반응존 공법 적용을 위한 정밀 부지 특성화를 목적으로 하며, 현장수리시험을 통한 지하수의 유동성과 매질의 투수성 및 균질성을 평가하고자 하였다. 그리고 지하수의 부식특성 및 수화학적 특성과 TCE 오염도의 계절적 특성을 조사하여 이들의 시간적 변화와 공간적 분포를 평가하고자 하였다.

2. 연구 지역 및 방법

2.1. 연구 지역

본 연구지역은 원주시 우산공단내 상류부에 위치한 강원도도로관리사업소의 (구)아스팔트시험실 뒤편에 위치하고 있다(Fig. 1(a)). 이 지역은 지표고도 137~138 m의 산 중턱에 위치하고 있어 상대적으로 고도가 높아 지하수 흐름 속도가 산 아래 위치한 산업단지 부지보다 빠른 것으로 나타났다(Jo et al., 2010). 1995년 원주지방환경관리청에서 수행한 지하수 수질 분석을 시작으로 토양 및 지하수의 오염조사를 위한 정밀조사와 학술연구에서 우산공단의 전 지역에서 국지적으로 음용수 수질기준(0.03 mg/L)

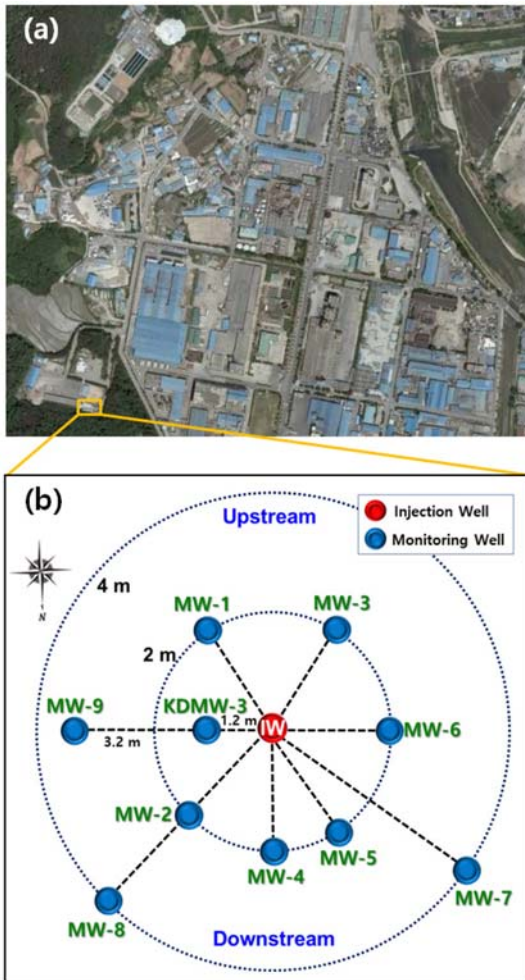


Fig. 1. (a) Satellite photograph of the pilot test area, (b) Configuration of injection and monitoring wells.

를 초과한 TCE가 검출되었다. 특히, 강원도도로관리사업소에서는 국지적으로 DNAPL의 오염원이 존재하여 지속적으로 고농도의 TCE가 검출되는 것으로 조사되었다(Yang et al., 2012). 이후 원인을 밝히고자 2003년 환경관리공단에 의해 실시된 조사 결과에서 TCE 저장탱크 등 특정 오염유발시설이 존재하지 않는에도 불구하고 고농도의 TCE가 검출된 원인은 사업소 내부의 아스팔트시험실에서 사용한 폐유기용제의 부적절한 처리가 주요인 중 하나로 지적되었다(Yu et al., 2006; Baek and Lee, 2010; Jo et al., 2010; Yang et al., 2012; Yang and Lee, 2012; Lee et al., 2013).

주입 및 모니터링 관정은 Fig. 1과 같이 기존에 설치되어 있던 KDMW-3 관정(무공관: 3 m, 유공관: 27 m) 주변에 총 10개(IW, MW-1~9)를 설치하였으며, 추적자 시험시 주입정으로 사용한 IW 관정을 중심으로 약 2와

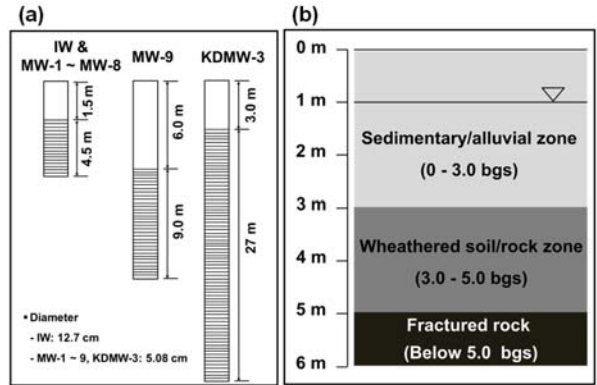


Fig. 2. (a) Specifications for injection and monitoring wells. (b) Simplified geologic section constructed from the logging data of wells.

4 m 거리에 9개의 관측정(MW-1~9)을 방사형으로 배치하였다(Fig. 1(b)). IW 및 MW-1~8의 관정은 상부 무공관(심도 0~1.5 m)과 하부 유공관(심도 1.5~6 m)으로 설치하였고, MW-9는 암반층의 오염 특성을 평가하기 위해 상부 무공관(심도 0~6 m)과 하부 유공관(심도 6~30 m)으로 설치하였다(Fig 2(a)).

2.2. 실험방법

2.2.1. 추적자 시험

다공추적자 시험에서 추적자 물질은 보존추적자인 브롬이온(Br-)을 사용하였으며, 브롬이온의 주입농도 및 속도는 각각 1333.3 mg/L와 1.23 L/min으로 설계하여 IW를 통해 주입하였다. 추적자용액의 주입시간은 총 471분이며, 추적자 주입 후 추적자용액이 녹아 있지 않은 추격수를 같은 속도로 주입하여 주입정과 주변 양수정 사이에 형성된 지하수 흐름장을 유지하였다. 브롬이온은 이온선택성전극(Orion ISE 9435)을 이용하여 17분~1일 간격으로 시료채취 즉시 실시간 분석하였으며, 표준용액을 이용하여 이온크로마토그래프(Ion Chromatograph System-1500, DIONEX)로 이온선택성전극을 보정하였다.

2.2.2. 유향측정 시험

수평 유향측정은 지하수 유향유속계(Groundwater Flow Meter-Model 90 GeoFlo)를 이용하여 모든 관정의 2 m, 4 m, 5 m, 5.5 m bgs(below ground surface)에서 각각 측정하였다. 기기의 관정 주입으로 인한 유동이 지하수 유향측정에 미치는 교란을 최소화하기 위해 목표 심도에 설치하여 3시간 동안의 안정화 작업 후 측정하였다.

2.2.3. 지하수위 및 수질 모니터링

지하수 시료는 지표면으로부터 깊이 3.5 m 지점에서 정량펌프(peristaltic pump)를 이용하여 지하수공 체적의 약 3~5배를 배출시킨 후 그 다음 채취하여 대표 시료로 사용하였다(Barcelona, et al., 1985). 지하수위, 수화학적 인자(pH, EC, DO, ORP, 수온), TCE 및 분해부산물은 관정 설치 후 2011년 10월과 2012년 3월, 4월 5월, 9월, 10월, 11월에 모든 관정에서 측정하였고, 양이온(칼슘, 칼륨, 마그네슘, 나트륨, 규소, 철, 망간), 음이온(염소, 브롬, 질산, 황산, 중탄산, 탄산, 플로오르), TDS, 알칼리도는 2011년 11월과 2012년 3월, 5월, 9월 11월에 IW 관정에서 측정하였다.

강수량은 지방기상청(원주기상대)의 일별 강수량 자료를 이용하였으며, 지하수위는 수위계(Model 101 Water Level Meter)를 이용하여 지하수위 변동을 측정하였다. pH, EC, DO, ORP, TDS는 휴대용 멀티미터기(Thermo Scientific Orion Star A329, USA)와 flow-through cell 을 이용하여 시료채취 즉시 측정하였다.

TCE 및 분해부산물(1,1-DCE, cis-DCE, trans-DCE, 아세틸렌, 에틸렌, 에탄) 시료는 휘발을 고려하여 채취 즉시 20 mL 용기(borosilicate vial)에 담아 3중(납 테이프, 테프론 필름, 셉타) 밀봉하였으며, 양이온 시료는 0.45 µm 여과지로 여과한 후 항목별로 60 mL HDPE(high density polyethylene) 시료병에 담고 농축질산을 이용하여 pH 2 이하로 켄칭(quenching)하고 밀봉하였다. 음이온 시료는 채취 후 항목별로 60 mL HDPE 시료병에 담아 밀봉하였다. 모든 시료는 중복시료로 채취하였으며 보냉(0~6°C)이 가능한 상자에 보관하여 실험실로 운반하였다.

TCE 및 DCE는 핵산을 이용한 액상-액상 추출법으로 추출하여 전자포획검출기(electron capture detector, ECD)가 장착된 가스크로마토그래프로 정량하였고, VC, 아세틸렌, 에틸렌, 에탄의 가스상 물질은 headspace를 둔 vial에 시료를 옮겨서 기상-액상 평형상태를 만든 후 기상의 시료를 불꽃이온화검출기(flame ionization detector, FID)가 장착된 가스크로마토그래프로 정량하였다. 양이온은 Shimadzu사의 유도결합플라즈마 발광광도기(ICP-AES, Japan)를 이용하였고, 음이온은 Dionex사의 이온크로마토그래프(ICS-5000, ThermoFisher, USA)를 이용하여 분석하였다. 알칼리도는 0.02 N 황산을 이용하여 적정법으로 측정되었다.

2.2.4. 랭겔리아지수(LSI) 산정

LSI는 측정된 pH, 수온, 전기전도도, 알칼리도, 칼슘 농

도, 총용존고형물 농도를 이용하여 미국의 AWWA에서 개발한 RTW(Rothberg, Tamburini and Winsor) 모델로 지수값을 산정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 지질 및 수리적 특성

정확한 수리지질학적 특성을 파악하기 위해 지질구조 분석, 수평유향 측정, 추적자 시험을 실시하였다. 먼저 관정 설치 시 조사된 시추자료에 의하면, 지질학적 구조는 지표로부터 3 m 구간까지 층적층이 형성되어 있고 3~5 m 구간은 풍화토와 흑운모 화강암이 풍화되어 혼재되어 있는 풍화대가 형성되어 있으며 그 하부에 단열암반이 존재하는 것으로 조사되었다(Fig. 2(b)).

본 연구에 앞서 관정 설치 후 기 수행된 순간수위변화 시험 결과에 의하면 수리전도도는 $1.98 \times 10^{-5} \sim 2.76 \times 10^{-3}$ cm/sec 범위이고 평균은 5.14×10^{-4} cm/sec로 산 중턱에 위치한 것에 비해 비교적 낮은 수준을 보였다(Lee et al., 2013; Table 1).

국지적인 지하수의 유동방향을 파악하기 위해 심도별로 수평유향 측정을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 먼저 2 m 심도에서는 대체로 MW-1과 MW-3이 위치한 상류에서 MW-2, MW-4, MW-5가 위치한 하류쪽으로 지하수가 유동하는 것으로 관측되었다. 4 m의 심도에서도 유향은 2 m의 결과와 유사한 경향을 보였으며, 5 m에서는 KDMW-3에서 2 m의 결과와 다소 유동흐름의 방향성에 차이가 있었으나 전반적으로는 역시 유사한 경

Table 1. Hydraulic conductivity (K) of test wells estimated from slug tests (Lee et al., 2013) and water level above mean sea level (AMSL) of test wells

Test wells	Hydraulic conductivity (K, cm/sec)	Water levels (m, AMSL)
IW	5.76×10^{-4}	136.73
MW-1	4.51×10^{-4}	136.76
MW-2	6.89×10^{-4}	136.62
MW-3	2.76×10^{-3}	136.82
MW-4	8.51×10^{-5}	136.53
MW-5	3.51×10^{-4}	136.72
MW-6	6.81×10^{-5}	136.76
MW-7	5.68×10^{-4}	136.71
MW-8	3.93×10^{-5}	136.49
MW-9	4.33×10^{-5}	136.67
KDMW-3	1.92×10^{-5}	136.67
Mean	5.14×10^{-4}	136.68

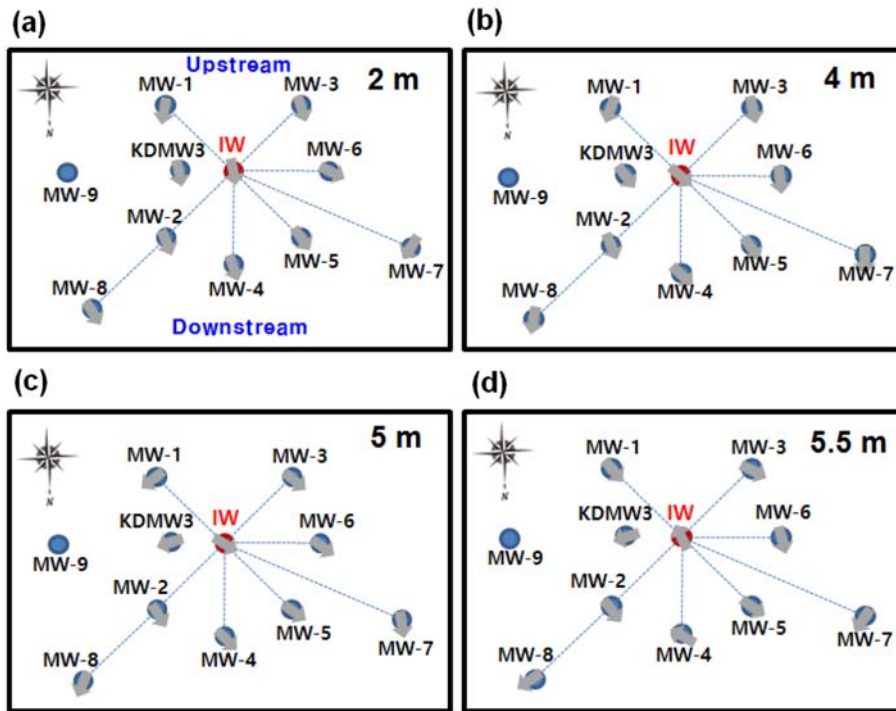


Fig. 3. Groundwater flow directions in the wells with respect to the depth: (a) 2 m, (b) 4 m, (c) 5 m, and (d) 5.5 m.

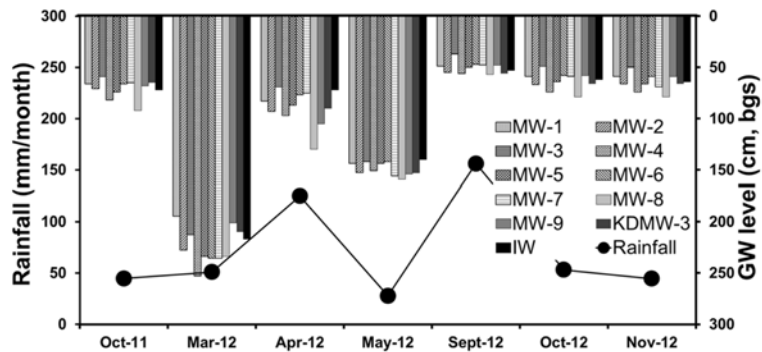


Fig. 4. Monthly variation of groundwater level at each well and rainfall mean.

향을 보였다. 반면, 5.5 m의 심도에서는 몇몇 관정(IW, KDMW-3, MW-1, MW-4)에서 확연히 다른 경향을 보였는데 이러한 이유는 지표면에서 5 m 이하에는 단열암반층이 존재하는데 관측 심도인 5.5 m에서 지하수의 흐름이 이 단열암반층에 의해 교란되었을 것으로 판단되었다. 그러나 지형의 다양성 문제도 배제할 수는 없다.

지하수위는 2011년 10월부터 2012년 11월까지 총 7회에 걸쳐 모든 관정에서 측정하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 전반적으로 2012년 3월부터 5월의 봄철이 9월부터 10월의 가을철 보다 지하수위가 낮은 것으로 관측되었다. 이러한 결과의 원인을 파악하고자 월별 강수량과

비교해 본 결과, 봄철과 초가을(9월)에는 강수량의 변화가 지하수위에 영향을 미치는 것으로 파악되었다. 3월에 비해 4월에 강수량이 146% 증가한 결과 지하수위 또한 4월이 3월보다 평균적으로 175% 증가하였으며, 5월에 강수량이 77.9% 감소했을 때 지하수위도 4월 보다 28.4% 낮아졌다. 그리고 9월에 집중 강우로 인해 강수량이 가장 높았을 때 관측 기간 중 지하수위가 가장 높은 것으로 보아 9월의 초가을에도 지하수위는 강우의 영향을 받는 것으로 추정되었다. 그러나 9월에 비해 10월과 11월의 강수량이 각각 294%, 351% 낮았음에도 지하수위는 각각 9월 대비 102%, 103% 정도로 큰 변화가 없는 것으로

보아 10월과 11월의 가을에는 강수량 변화가 지하수위 변화에 미치는 영향은 미미한 것으로 파악되었다. 전반적으로 가을철이 봄철 보다 지하수위가 높게 관측되었는데, 이는 함양율이 영향을 받는 것으로 추정되며 가을철이 봄철 보다 함양율이 높은 것으로 추정되었다. 따라서 반응존 공법의 적용은 지하수위가 높은 가을철이 봄철보다 효율적일 것으로 판단되었다.

지질구조, 지하수위, 수리전도도, 유향 분석 결과를 종합적으로 평가해 본 결과, 본 연구지역의 대수층은 수평적 이질성과 이방성을 지니고 있으며 수직적 이질성은 있으나 이방성은 없는 것으로 밝혀졌다. 판단근거로는 대수층이 심도별로 지질구조가 상이하였기에 수직적 이질성이 있는 것으로 파악되었고, 심도별 유향(교란의 영향이 있는 5 m 이하 제외)은 거의 유사하여 수직적 이방성은 거의 없는 것으로 파악되었기 때문이다. 또한 각 관정별로 수리전도도는 최대 및 최소값이 143배 차이날 만큼 투수성이 상이하였기에 수평적 이질성이 있는 것으로 파악되었고, 관정별 유향이 상이한 것으로 봐서 수평적 이방성도 있는 것으로 파악되었기 때문이다.

그러나 Table 1의 해발고도를 고려한 각 관정의 월평균 지하수위(water level above mean sea level, AMSL)를 고려할 때, 자연적인 지하수의 흐름은 이질성과 이방성에 따른 우선적 유동 경로(preferential flow path)가 있으나 전반적으로 남고북저의 지형을 따라 남쪽에서 북북동 방향인 것으로 예측되었다. 그리고 지하수위 및 지질학적 특성을 종합적으로 평가해 본 결과, 가을철이 반응존 공법 적용에 적기이며 NZVI 주입 시 약 1~5 m의 충격층 및 풍화대가 반응존 형성이 용이한 구간일 것으로 평가되었다.

3.2. 지하수 수질 특성

지하수의 월별 pH, EC, DO, ORP, 수온 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 암반관정인 MW-9를 제외한 월별 pH 평균값은 2012년 봄철과 가을철에 각각 7.2~7.4와 6.7~7.0의 범위로, 중성에 가까운 특성을 보이는 것으로 관측되었고 가을에 비해 봄철이 약간 높은 수준을 보였다(Fig. 5(a)). 3월과 11월의 일부 관정(MW-6, KDMW-3)에서 먹는물 수질기준 범위(pH 5.8~8.5)를 상회 및 하회하는 pH 값을 보였으나, 전반적으로 수질기준을 만족하는 것으로 나타났고 평균값 및 중앙값을 비교해본 결과 봄과 가을의 계절적 차이는 크지 않은 것으로 확인되었다. 다만, 11개의 관정이 IW를 중심으로 4 m 내외에 있는 좁은 지역임에도 불구하고 pH가 2 이상 차이 날만큼 관정별 편차가

큰 것으로 나타났다. 특히, MW-9에서의 pH 값은 8.1~11.9의 범위를 가지며 평균값이 10.9로 강한 염기성을 띄는 것으로 확인되었다. 이는 수암반응(water-rock interaction)과 같은 자연적 원인이 아닌 국지적 오염과 같은 인위적 요인일 가능성이 크며, 연구지역의 인근에 시멘트 콘크리트 등의 각종 폐기물이 적치되어 있는데 이의 영향을 받은 것으로 보는 것이 유력하다(Lee et al., 2008; Lee et al., 2013). pH 측면에서는 약산성에서 반응성이 더 뛰어난 NZVI의 특성을 고려했을 때, pH가 낮은 경향을 보이는 가을철, 특히 11월이 반응존 공법 적용에 적합할 것으로 판단되었다.

EC는 전반적으로 월별 차이는 크지 않았으나 평균값에서 최소 29.8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 에서 최대 341.7 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 차이를 보일만큼 관정별 편차가 컸으며, 특히 봄철이 가을철에 비해 편차가 더 큰 것으로 관측되었다(Fig. 5(b)). 지하수위에 따른 EC 변화의 영향은 크지 않아서 강우에 의한 희석 영향은 크지 않은 것으로 판단되었다. MW-9에서의 EC는 다른 관정에 비해 특별히 높은 EC를 보이지 않아 pH와는 또 다른 경향을 보였다. EC 측면에서는 전기전도도의 관정별 편차가 크지 않았던 5월과 가을철(9월~11월)이 적용시점으로 적합할 것으로 판단되었다. 공법 설계시 인자들의 급격한 변화는 변수가 될 수 있기 때문이다.

월별 평균 수온을 봄철과 가을철로 구분하여 살펴보면, 각각 4.8~14.3°C와 11.2~17.7°C의 범위를 보였으며 가을철의 평균수온이 봄철에 비해 약 7.1°C 이상 높은 것으로 관측되었고, 관정별로는 평균값으로부터 최소 0.4°C에서 최대 3.3°C까지 편차를 보여 국지적 차이가 크지 않은 것으로 관측되었다(Fig. 5(c)). 반면, 월별 평균 DO 농도는 봄철과 가을철에 각각 2.5~11.5 mg/L와 6.9~7.5 mg/L의 범위를 보였으며 수온과 반대로 전반적으로 봄철의 평균 농도가 가을철에 비해 약 2.7 mg/L 이상 높은 것으로 관측되었다(Fig. 5(d)). 관정별로는 평균값으로부터 최소 1.3에서 최대 10.3 mg/L까지 편차를 보여 국지적 차이가 큰 것으로 나타났다. 전반적으로 연구지역은 호기성 상태를 보였다. 이러한 호기성 상태는 미생물에 의한 TCE의 혐기성 분해의 제한요인으로 작용할 수 있다(Baek and Lee, 2010; Lee et al., 2013). 일반적으로 수온과 DO는 반비례하는 경향을 보이는데, 본 연구결과에서 DO가 봄철에 높았던 원인은 수위나 강우의 영향 보다는 수온의 영향이 큰 것으로 판단되었다. 환원기작에 의해 오염물질을 분해하는 NZVI의 반응특성과 반응공학적 측면을 고려할 때, 반응존 공법 적용 시 복원 효율을 저해하는 요인인 DO의 농도가 낮고 수온이 높은 가을철이 적용시점

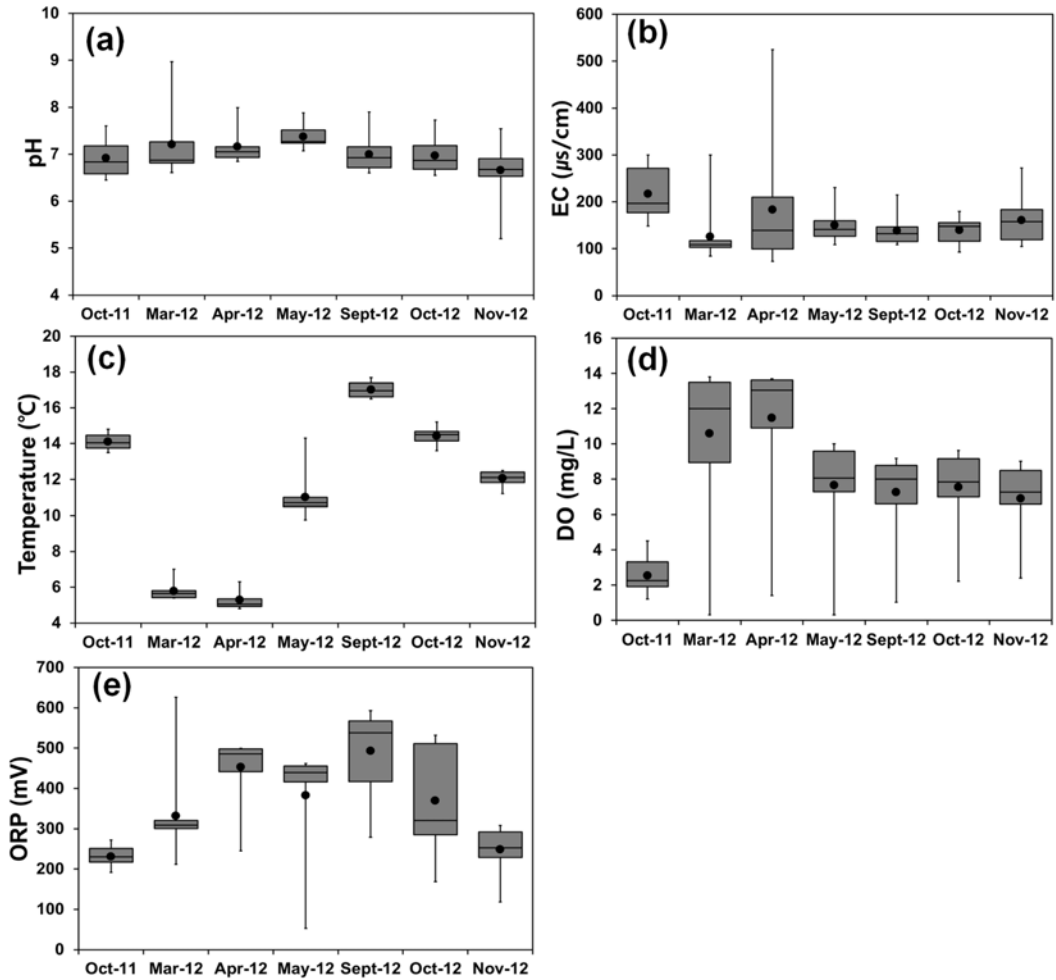


Fig. 5. Monthly variations of (a) pH, (b) EC, (c) temperature, (d) DO, and (e) ORP monitored from groundwater in each well.

으로 적합한 것으로 판단되었다.

산화 또는 환원 반응 특성을 파악할 수 있는 ORP를 관측한 결과, 전반적으로 3월의 초봄과 11월의 늦가을이 4월 및 5월의 봄철과 9월 및 10월의 가을철 보다 낮은 ORP 값을 보였다. 또한 관정별 편차도 봄철 보다는 가을철이 낮았고, 특히 11월이 낮은 것으로 관측되었다(Fig. 5(e)). NZVI의 환원반응을 고려했을 때, ORP 측면에서는 늦가을인 11월이 공법 적용에 유리한 계절인 것으로 파악되었다.

연구지역내 지하수의 수질 유형을 파악하기 위하여 주요 양이온(Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) 및 음이온(HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-})의 조성을 파악해 다이어그램(Piper diagram)으로 도시하였다(Fig. 6). 분석결과 연구지역의 지하수는 월별로 유형이 상이하였다. 2012년 5월, 9월, 11월의 지하수는 Ca- HCO_3 유형으로 일반적인 지하수 유형을 보인 반면, 3월의 지하수는 (Na+K)- HCO_3 유형을 보였다. 일반

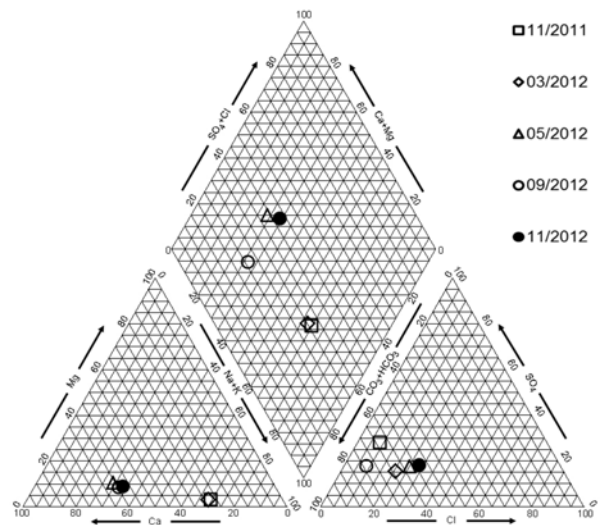


Fig. 6. Piper diagrams of major chemical compositions of groundwater.

Table 2. Hydrochemical parameters and Langelier Saturation Index (LSI) for groundwater from IW

	Sampling month					Mean
	Nov-11	Mar-12	May-12	Sept-12	Nov-12	
pH	6.45	7.19	7.5	7.90	7.26	7.32
Temperature (°C)	13.9	6.3	7.0	16.5	12.0	11.1
Ca (mg/L as CaCO ₃)	117	72.2	60.0	65.1	51.9	3.6
Total alkalinity (mg/L as CaCO ₃)	26.0	37.1	24.3	38.1	26.1	25.0
Total dissolved solid (TDS)	241	370	129	123	121	197
Langelier Saturation Index (LSI)	-1.94	-1.46	-1.47	-0.81	-1.59	-1.33

적으로 NZVI의 이동성은 이온강도의 영향을 받는 것으로 알려져 있는데 특히 Na⁺의 1가 이온보다 Ca²⁺의 2가 이온의 영향이 큰 것으로 알려져 있다. 따라서 NZVI의 이동성 측면에서는 Na-HCO₃ 유형을 보인 3월이 공법적 용에는 유리할 수 있다. 그러나 2011년 11월의 지하수는 (Na+K)-HCO₃ 유형으로 2012년 11월과 유형이 다른 것으로 나타났다. 따라서 월별 유형의 차이는 있으나 계절적으로는 경향성을 보이지 않은 것으로 봤을 때, 연구지역의 수질유형은 계절적 영향보다는 주변 환경의 영향을 받는 것으로 판단되었다. 산업단지의 폐수 및 도로관리사업소에서 사용한 염화칼슘 성분의 제설제가 지하수로 유입되었기 때문일 개연성이 있다(Lee et al., 2013). 그리고 본 연구지역에서는 조사된 모든 월에서 Cl 유형이 나타나지 않았는데, 이것은 상대적으로 HCO₃⁻ 농도와 CO₃²⁻ 농도에 비해 Cl의 농도가 배경농도 이상은 검출되지 않은 것으로서 TCE의 생분해는 거의 없거나 미미하다는 것을 예측할 수 있었다.

연구지역 지하수의 NZVI에 대한 부식성을 평가하기 위해 IW로부터 2011년 11월과 2012년 3월, 5월, 9월, 11월에 측정된 pH, 수온, 알칼리도, Ca²⁺ 농도, TDS 농도를 이용하여 월별 LSI를 계산하였으며 그 결과는 Table 2와 같다. LSI는 0보다 높으면 부식성이 없고 0보다 작으면 부식성이 있으며, 절대값이 커질수록 그 성질이 강하다는 것을 의미한다. 전반적으로 연구지역은 LSI의 월 평균값이 -1.33으로 철이 부식하기 유리한 수화학적 특성을 보이는 것으로 확인되었다. 2012년도의 월별 LSI는 11월이 -1.59로 가장 낮았고 9월이 -0.81로 가장 높은 지수값을 보였다. 2011년 11월과 2012년 11월의 LSI를 비교했을 때, 각각 -1.94과 -1.59로 동일한 월이라도 년도에 따라 약간의 차이는 있었으나 비슷한 부식성을 보였다. 철이 부식하기 유리하다는 것은 지하수가 NZVI로부터 오염물질의 처리에 유리한 특성을 보이고 있다는 것을 의미한다. 따라서 지하수의 부식성이 높을 때 반응존 공법을 적용한다면, NZVI와 TCE의 반응속도 및 효율을 극대화

시킬 수 있을 것으로 판단된다.

3.3. TCE 오염

지하수내 오염물질은 수리지질학적 특성에 따라 유동적일 수 있으며, 수리적 특성은 강우 등의 자연적 환경변화에 영향을 받는다. 따라서 반응존 공법을 적용하기 전에 TCE 농도의 월별 변화를 정밀히 평가하기 위해서 관정 설치 2개월 후인 2011년 11월과 2012년 3월, 4월, 5월, 9월, 10월, 11월에 각각 TCE의 오염현황을 정밀히 조사하였으며, Surfer 10 프로그램을 이용하여 TCE 농도분포를 Fig. 7에 월별로 순차적으로 나타내었다. 먼저 TCE는 2011년 09월 25일 관정 설치 후 10일 동안 안정화 과정을 거쳐 실시된 분석결과에서 IW에서 최고 66.8 mg/L가 관측되었다. 그 뒤 2개월 경과후의 조사에서는 여전히 IW에서 33.2 mg/L의 고농도 TCE가 검출되었으며, IW와 2 m 이격거리에 있는 MW-3에서도 11.02 mg/L의 높은 오염농도가 검출되었다(Fig. 7(a)). 또한 IW로부터 지하수 흐름의 하류에 위치한 MW-4, MW-5에서도 국내 지하수 수질기준(0.03 mg/L) 보다 각각 64배, 84배 높은 2.49 mg/L와 1.92 mg/L의 높은 농도가 관측되었다. 전반적으로 IW를 중심으로 반경 2 m 거리내에 TCE가 고농도로 오염되어 있는 양상을 보였다.

2012년 3월 조사에서는 TCE 농도가 IW 뿐만 아니라 지하수 흐름방향의 하류지역인 MW-2, MW-4, MW-5에서도 고농도로 오염되어 있는 것으로 조사되었고(Fig. 7(b)), 4월과 5월로 갈수록 연구지역내 TCE 농도가 전반적으로 낮아지는 것으로 관측되었다(Fig. 7(c) and 7(d)). 이는 4월에 내린 강수량의 영향으로 대수층내 TCE 농도가 희석된 결과로 판단되었다. 국내 기후특성상 6월부터 9월까지의 비교적 집중강우를 보이는데, 이후 10월에 조사된 TCE 농도분포에서는 IW와 MW-6을 중심으로 연구지역의 전반에 걸쳐 TCE 농도가 증가한 것으로 관측되었고(Fig. 7(f)), 이러한 TCE 농도의 재상승(rebound) 현상은 11월에 더욱 뚜렷하게 관측되었다(Fig. 7(g)). 이를 근

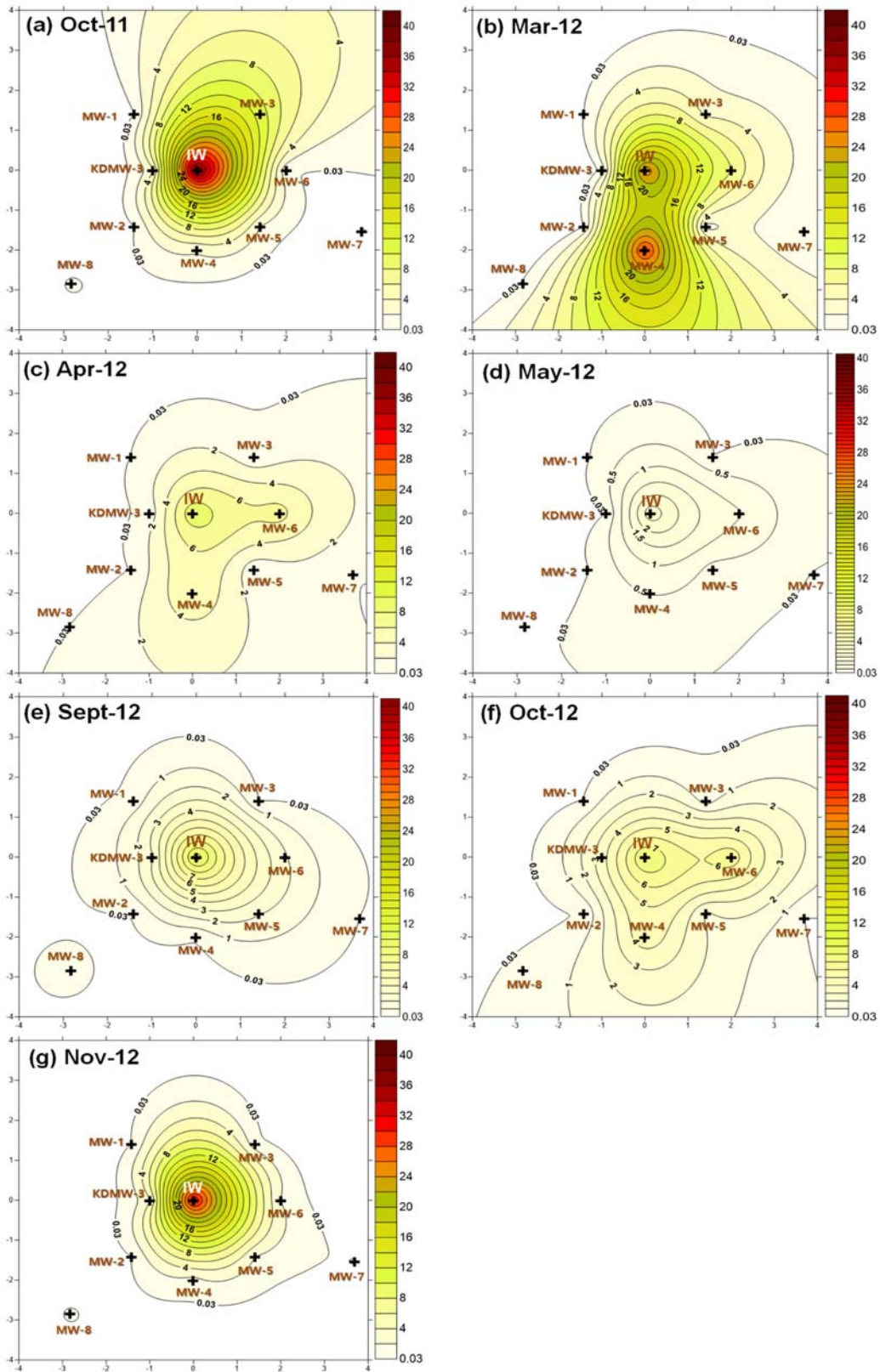


Fig. 7. Distribution of TCE concentration in the groundwater on (a) October, 2011, (b) March, 2012, (c) April, 2012, (d) May, 2012, (e) September, 2012, (f) October, 2012, (g) November, 2012.

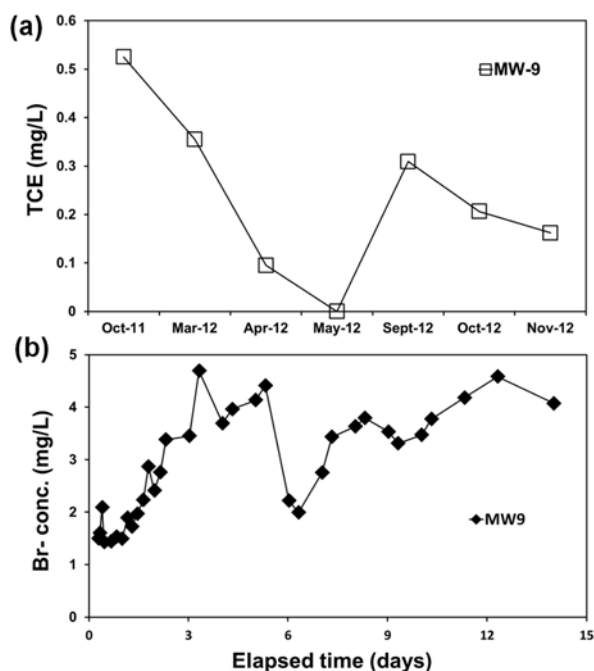


Fig. 8. (a) TCE concentration monitored from groundwater in MW-9 and (b) bromide ion concentration obtained from MW-9 well by tracer test.

거로 봤을 때, 본 연구지역에는 IW 인근에 DNAPL 형태의 TCE가 국지적으로 존재할 가능성이 높은 것으로 예측되었다. 반면, TCE 부산물들은 모니터링 동안 검출되지 않아 자연분해는 거의 일어나지 않는 것으로 판단되었다. Lee et al.(2013)은 본 연구지역에서 단기양수에 의한 지하수위 및 TCE 농도 변화를 관찰한 결과, IW에서 양수 기간 동안 TCE 농도는 양수전에 비해 더 높게 증가하였다가 감소 후 서서히 양수전 초기농도로 회귀하였고, 특정 모니터링 관정에서는 양수전에 비해 양수종료 후 TCE 농도가 더 높게 증가(MW-1, MW-2)하였거나 초기농도로 회귀(MW-8, KDMW-3)하는 등의 TCE 농도변화 특성을 보였다고 보고하였다. 이는 본 연구에서 월별 TCE 농도 변화 결과를 근거로 예측한 DNAPL 형태의 TCE 존재 가능성을 잘 뒷받침하는 결과라 판단된다. 따라서 TCE 처리를 위한 NZVI의 주입량 설계시 DNAPL 형태의 잔류상 TCE도 고려되어야 할 것이며, NZVI가 표면에서 TCE를 분해하는 특성상 용존상 TCE 농도가 높은 시점에 공법을 적용하는 것이 성공적인 복원을 위한 반응성 향상 측면에서 효율적일 것으로 예측되었다.

DNAPL 형태의 TCE는 시간이 경과할수록 중력에 의해 침강부로부터 이동을 할 수 있다. 이에 단열암반층의 TCE 오염현황을 조사하기 위해 시추된 MW-9에서 월별 TCE

농도변화를 관찰한 결과 0.1~0.41 mg/L 범위의 TCE 농도가 단열암반층에서도 관측되었다(Fig. 8(a)). 이는 암반 절리를 통해 DNAPL이 이동하였거나, 퇴적 및 풍화토로 이루어진 1~4 m 구간에 있던 DNAPL로부터 TCE가 용출(release)되고 이 용존 TCE가 단열암반층으로 확산되어 검출되었을 것으로 판단된다. 다공추적자 시험 시 MW-9 관정에서 관측된 브롬이온의 파과곡선을 살펴보면(Fig. 8(b)), 브롬이온이 IW의 1.5~4 m 구간에서 주입되었으나 MW-9에서 배경농도 보다 약 5배 높은 브롬 농도가 검출된 것으로 봐서 DNAPL로부터 용출된 용존상 TCE가 절리를 통해 단열암반층으로 확산된 것으로 해석하는 것이 타당하다. 그러나 정확한 해석을 위해서는 단열암반층에 대한 추가적인 정밀 조사가 수행될 필요가 있을 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 TCE 오염지역에 나노영가철을 주입하기에 앞서 공법 적용 시 나노영가철의 반응성 및 이동성에 영향을 미칠 수 있는 지질매체의 특성과 잠재적 환경영향인자 및 TCE 오염도의 계절적 특성을 조사하였으며, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

지질조사 결과, 지표면에서 5 m까지는 층적층과 그 아래에 풍화대가 발달되어 있으며 5 m 아래로 단열암반층이 형성되어 있는 수직적 이질성을 보였다. 그리고 수리전도도의 분포 및 유향측정 결과, 대수층은 국지적인 규모임에도 수평적 이질성과 이방성을 지니고 있는 것으로 파악되었다. 그러나 월평균 지하수위(AMSL)에 근거한 자연적인 지하수의 흐름은 남고북저의 지형을 따라 전반적으로 남쪽에서 북북동 방향인 것으로 파악되었다.

지하수위는 강수량 및 함양율에 영향을 받는 것으로 나타났다. 대수층의 pH는 전반적으로 6.7~7.4의 중성 범위를 보였으나 전기전도도와 함께 계절적 차이는 크지 않았고, 수온, 용존산소 농도, 산화환원전위는 각각 4.8~17.7°C, 2.5~11.5 mg/L, 53.1~525.5 mV의 범위를 보여 계절적 편차가 큰 것으로 관측되었다. 연구지역의 부식성을 나타내는 LSI는 월 평균값이 -1.33으로 철이 부식하기 유리한 수화학적 특성을 가지고 있었으며 2012년도의 월별 LSI는 늦가을인 11월이 -1.59로 가장 낮았다. 모든 관정은 12.6 m²의 좁은 면적내에 있음에도 불구하고 수화학적 인자들은 모두 관정별 편차가 컸는데 이를 통해 연구지역이 수리지질학적으로 이질성과 이방성을 보인다는 것을 재확인 할 수 있었다. 또한 용존산소는 전지수용체 중에서 TCE와 가장 큰 경쟁관계에 있는 인자인데 연구지역

의 높은 용존산소 농도를 고려했을 때, 공법 설계 및 적용 시기를 선정함에 있어 중요시 고려되어야 할 것으로 판단되었다.

TCE의 월별 농도변화를 조사한 결과에서는 2012년 3월에 전반적으로 IW를 중심으로 반경 2 m 내에 TCE가 고농도로 오염되어 있었고 강우의 영향으로 4월과 5월로 갈수록 연구지역의 TCE 농도는 감소하였다. 9월의 집중호우 기간을 지나 10월 및 11월의 가을로 갈수록 TCE 농도는 재상승 하였고, 특히 IW에서 TCE 농도는 31.9 mg/L가 관측되었는데 이는 1년전 11월(38.2 mg/L)과 비슷한 수준이었다. 이러한 TCE 농도의 재상승 현상으로 봤을 때, 본 연구지역에는 IW 인근에 DNAPL 형태의 TCE가 국지적으로 존재할 가능성이 높은 것으로 예측되었다.

반응존 공법 적용 시 나노영가철의 반응성 및 이동성에 영향을 줄 수 있는 지하수위 및 수화학적 특성을 종합적으로 평가해 본 결과, 수위와 수온이 높고 용존산소농도가 낮으며 부식 특성이 높은 11월의 늦가을이 성공적인 복원을 위한 반응존 공법 적용의 적기인 것으로 조사되었다.

사 사

이 과제는 2011년도 부산대학교 교수국외장기파견 지원비에 의하여 연구되었음.

References

- Amundsen, H., Wagner, G., Oxaal, U., Meakin, P., Feder, J., and Jøssang, T., 1999, Slow two-phase flow in artificial fractures: Experiments and simulations, *Water Resour. Res.*, **35**(9), 2619-2626.
- Barcelona, M.J., Gibb, J.P., Helfrich, J.A., and Garske, E.E., 1985, Practical guide for ground-water sampling, SWS contract Report 374, 94 p.
- Baek, W. and Lee, J.Y., 2010, Source apportionment of trichloroethylene in groundwater of the industrial complex in Wonju, Korea: a 15-year dispute and perspective, *Water Environ. J.*, **25**, 336-344.
- Elliott, D.W. and Zhang, W.X., 2001, Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment, *Environ. Sci. Technol.*, **35**(24), 4922-4926.
- Esfahani, A.R., Firouzi, A.F., Sayyad, G., and Kiasat, A.R., 2014, Transport and retention of polymer-stabilized zero-valent iron nanoparticles in saturated porous media: Effects of initial particle concentration and ionic strength. *Ind. Eng. Chem.*, **20**(5), 2671-2679.
- Heo, J.W., Lee, D.H., Koh, D.C., and Chang, H.W., 2007, The effect of ionic strength and hardness of trichloroethylene-contaminated synthetic groundwater on remediation using granular activated carbon, *Geosci. J.*, **11**, 229-239.
- Ji, S.H., Lee, H.B., Yeo, I.W., and Lee, K.K., 2008, Effect of nonlinear flow on DNAPL migration in a roughwalled fracture, *Water Environ. J.*, **44**, p. W11431.
- Jo, Y.J., Lee, J.Y., Jun, S.C., Cheon, J.Y., and Kwon, H.P., 2010, Estimation of hydraulic parameters from slug, single well pumping and step-drawdown tests, *J. Eng. Geol.*, **20**(2), 203-212.
- Jung, B., O'Carroll, D., and Sleep, B., 2014, The influence of humic acid and clay content on the transport of polymer-coated iron nanoparticles through sand, *Sci. Total Environ.*, **496**, 155-164.
- Kim, T., Kim, H.S., Lee, J.Y., Cheon, J.Y., Lee, K.K., and Hwang, I., 2011, Effects of dissolved compounds in groundwater on TCE degradations reaction by nanoscale zero-valent iron, *Environ. Eng. Res.*, **33**, 413-419.
- Kim, C., Ahn, J.Y., Hwang, K.Y., Kim, H.S., Kwon, D.Y., and Hwang, I., 2015, Effects of groundwater solutes on colloidal stability of polymer-coated and bare nanosized zero-valent iron particles, *Desalination Water Treat.*, **54**, 1281-1289.
- Kocur, C.M., Chowdhury, A.I., Sakulchaicharoen, N., Boparai, H.K., Weber, K.P., Sharma, P., Krol, M.M., Austrins, L., Peace, C., Sleep, B.E., and O'Carroll, D.M., 2014, Characterization of nZVI mobility in a field scale test, *Environ. Sci. Technol.*, **48**(5), 2862-2869.
- Lee, J.Y., Kwon, H.P., Jeon, W.H., Jun, S.C., and Cheon, J.Y., 2013, Simultaneous evaluation of distribution characteristics of hydraulic parameters and groundwater contaminants estimated by a short-term pumping, *J. Geo. Soc. Korea*, **49**(2), 275-287.
- Lee, J.Y., Moon, S.H., Yi, M.J., and Yun, S.T., 2008, Groundwater contamination with petroleum hydrocarbons, chlorinated solvents and high pH: implications for multiple sources, *Q. J. Eng. Geol. Hydroge.*, **41**, 35-47.
- Li, J., Rajajayavel, S.R.C., and Ghoshal, S., 2016, Transport of carboxymethyl cellulose-coated zerovalent iron nanoparticles in a sand tank: Effects of sand grain size, nanoparticle concentration and injection velocity, *Chemosphere*, **150**, 8-16.
- Strutz, T.J., Hornbruch, G., Dahmke, A., and Kber, R., 2016, Effect of injection velocity and particle concentration on transport of nanoscale zero-valent iron and hydraulic conductivity in saturated porous media, *J. Contam. Hydrol.*, **191**, 54-65.
- Wang, M., Gao, B., and Tang, D., 2016, Review of key factors controlling engineered nanoparticle transport in porous media, *J. Hazard. Mater.*, **318**, 233-246.

Wei, Y.T., Wu, S.C., Chou, C.M., Che, C.H., Tsai, S.M., and Lien, H.L., 2010, Influence of nanoscale zero-valent iron on geochemical properties of groundwater and vinyl chloride degradation: A field case study, *Water Res.*, **44**(1), 131-140.

Yang, J.H. and Lee, K.K., 2012, Locating plume sources of multiple chlorinated contaminants in groundwater by analyzing seasonal hydrological responses in an industrial complex, Wonju, Korea, *Geosciences Journal*, **16**, 301-311.

Yang, J.H., Lee, K.K., and Clement, T.P., 2012, Impact of seasonal variations in hydrological stresses and spatial variations in geologic conditions on a TCE plume at an industrial complex in Wonju, Korea, *Hydrol. Process.*, **26**(3), 317-325.

Yu, S.Y., Chae, G.T., Jeon, K.H., Jeong, J.S., and Park, J.G., 2006, Trichloroethylene contamination in fractured bedrock aquifer in Wonju, Korea, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **76**, 341-348.

Zhang, W.X., 2003, Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview, *J. Nanopart. Res.*, **5**(3), 323-332.

Zhao, X., Liu, W., Cai, Z., Han, B., Qian, T., and Zhao, D., 2016, An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation, *Water Res.*, **100**, 245-266.