

## Diffusive gradients in thin films 기반 지하수 모니터링을 통한 불포화대 토양 안정화에 따른 중금속 확산 여부 평가

심규영<sup>1</sup> · 박광진<sup>2</sup> · 이승우<sup>2</sup> · 최종민<sup>2</sup> · 김대호<sup>2</sup> · 안진성<sup>1,3\*</sup> · 남경필<sup>4</sup>

<sup>1</sup>한양대학교 ERICA 스마트시티공학과

<sup>2</sup>(주)대일이앤씨

<sup>3</sup>한양대학교 ERICA 건설환경공학과

<sup>4</sup>서울대학교 건설환경공학부

## Assessment of Metal Diffusion Due to Stabilization of Vadose Zone Soil Through Groundwater Monitoring using Diffusive Gradients in Thin Films

Kyu-Young Shim<sup>1</sup>, Kwangjin Park<sup>2</sup>, Seungwoo Lee<sup>2</sup>, Jongmin Choi<sup>2</sup>, Daeho Kim<sup>2</sup>,  
Jinsung An<sup>1,3\*</sup>, and Kyoungphile Nam<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Department of Smart City Engineering, Hanyang University, Ansan 15588, South Korea

<sup>2</sup>Daeil Engineering & Construction CO., LTD., Seoul 06719, South Korea

<sup>3</sup>Department of Civil and Environmental Engineering, Hanyang University, Ansan 15588, South Korea

<sup>4</sup>Department of Civil and Environmental Engineering, Seoul National University, Seoul 08826, South Korea

### ABSTRACT

This study evaluated groundwater metal behavior before and after stabilization in a difficult-to-remediate site using diffusive gradients in thin films (DGT). Iron salt solutions ( $\text{FeCl}_3$ ) and neutralizing agents ( $\text{NaOH}$ ) were sequentially injected into the vadose zone for in situ Fe oxides synthesis, and time-weighted average concentrations (TWAC) of As, Cd, and Zn in the groundwater at four monitoring wells were determined using the DGT to assess the changing patterns of metal leaching from the vadose zone into groundwater. To determine whether the average concentration changed after stabilization, a Welch's *t*-test was applied. The results showed that no statistically significant changes were observed for all metals in all wells, with *p*-values exceeding 0.05. Also, a segmented regression was applied to detect the change points and slope shifts. Most change points occurred before stabilizing agent injection, and those observed after injection showed no significant slope changes. Overall, stabilizing agent injection had no significant effect on groundwater metals, while the DGT-segmented regression approach was useful for detecting gradual dispersion.

**Key words :** Passive sampling, Diffusive boundary layer, Segmented regression, Groundwater contamination, Difficult-to-remediate site

### 1. 서 론

주저자: 심규영, 한양대학교 ERICA 스마트시티공학과 석사과정  
공저자: 박광진, 대일이앤씨, 상무이사; 이승우, 대일이엔씨, 전무

이사; 최종민, 대일이엔씨, 책임연구원; 김대호, 대일이  
엔씨, 책임연구원; 남경필, 서울대학교 건설환경공학부  
교수

\*교신저자: 안진성, 한양대학교 ERICA 건설환경공학과 부교수  
E-mail: jsan86@hanyang.ac.kr

Received : 2025. 8. 13   Reviewed : 2025. 8. 22

Accepted : 2025. 8. 27   Discussion until : 2025. 12. 31

지하수는 인간의 생존과 경제 활동에 필수적인 자원이며, 그 오염은 지역 주민의 건강뿐만 아니라 주변 생태계에도 장기적인 영향을 미칠 수 있다(Burri et al., 2019; Li et al., 2019). 특히 비소(As), 카드뮴(Cd), 아연(Zn)과 같은 중금 속은 생분해되지 않고 낮은 농도에서도 독성을 나타내므로, 지하수 내 장기적인 잔류는 중대한 환경·보건 문제를 야기할 수 있다(Farzana et al., 2025; Idrees et al., 2018; Lee et al., 2005). 우리나라의 경우 군사격장, 상·공업시설

하부, 폐광산 주변 농경지, 제련소 인근 퇴적토, 재개발 단지의 자연기원 오염토양 등 정화곤란부지가 전국적으로 분포하고 있으며, 물리적 공간 제약 및 사회/경제/행정적 이유로 인해 적극적 정화가 지연되는 사례가 적지 않다. 이러한 한계 속에서, 불포화대 토양에 안정화제를 주입해 중금속의 이동성을 낮춤으로써 지하수로의 추가적인 용출/확산을 억제하는 토양 안정화(stabilization) 기술이 실용적 대안으로 많은 관심을 받고 있다.

안정화의 효과 및 지속성을 평가하기 위해서는 신뢰도 높은 모니터링 체계가 필수적이다. 현재 널리 사용되는 배일러(bailer) 기반의 그랩 샘플링(grab sampling)은 특정 시점의 농도만을 반영하므로, 시간에 따른 추세 변화와 관련된 정보를 충분히 제공하지 못하는 한계를 갖는다(Dunn et al., 2007; Horowitz et al., 1996; Huang et al., 2016). Diffusive gradients in thin films (DGT)은 확산 원리를 기반으로 작동하는 수동형 샘플러(passive sampler)로, 배치기간 동안의 누적 농도를 반영하는 시간 가중 평균 농도(time-weighted average concentration; TWAC)를 산출할 수 있으며, 이동성이 높은 형태의(labile) 중금속을 축적함으로써(Zhang and Davison, 1995) 생지화학적으로 활성 형태의 중금속을 대상으로 한다는 점에서, 안정화제 주입에 따른 영향을 보다 정밀하게 측정할 수 있을 것으로 기대된다. Lucas et al.(2014)는 지하수 내 용존 상태의 As 및 안티몬(Sb) 농도를 DGT로 평가하고, 기존의 불연속 샘플링 방식과 비교함으로써 DGT가 금속의 시공간적 변동을 민감하게 반영할 수 있음을 입증했다. Mohammadi et al.(2022)는 지하수 내 Cd, Zn, 니켈(Ni)의 이동성과 생물학적이용성을 평가하기 위해 DGT를 활용했고, 이를 통해 DGT가 총 농도 기반 분석과 달리 실제 환경에서의 노출 가능성과 이동성을 더 정확히 반영할 수 있는 도구임을 보여줬다. 더불어, Turner et al.(2014)는 DGT가 다양한 환경 요인 변화에도 불구하고 신뢰성 높은 TWAC를 제공함으로써 장기 모니터링에 적합한 기법임을 확인한 바 있다.

한편, 지하수 중금속 농도 변화를 모니터링하는 데 있어서 특정 시점의 농도만을 포착하는 그랩 샘플링 기법은, 일정 시간이 지난 뒤에 농도 변화가 관측되는 시간 지연 또는 점진적 농도 변화와 같은 동적 거동을 이해하는 데 한계가 있다. Segmented regression은 시간 기반의 변화 특성을 반영할 수 있는 분석 기법으로(Wagner et al., 2022), 여러 환경 분야에서 오염물질 농도의 추세 변화와 인위적 개입 효과를 평가하는 데 활용되고 있다. Ortiz et al.(2023)은 다층 토양에서 중금속 농도의 수직 분포와 시간에 따른

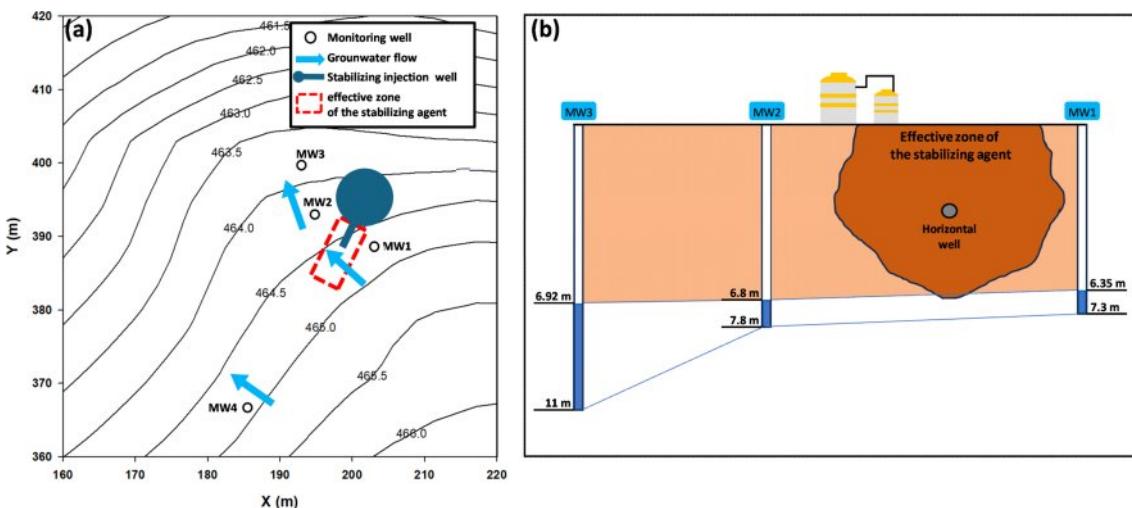
변화를 평가하기 위해 segmented regression을 적용하여, 강수 및 인위적 개입 이후 농도 변화 시점을 정량적으로 규명하였다. Ding et al.(2014)은 시계열 데이터를 기반으로 중금속 농도의 감소 추이를 분석하고, 오염원 제거 후 점진적으로 나타나는 반응을 평가하기 위해 segmented regression을 사용하였다. Wang et al.(2020)은 대기질 관리 정책 이후 Pb 농도의 변화를 segmented regression을 적용함으로써, 개입 효과가 나타나는 임계시점과 그 이후의 농도 변화율을 도출하였다. 이처럼 segmented regression은 평균 비교 분석(t-test)으로는 포착하기 어려운 시간 지연형 변화와 경향성 전환을 정량적으로 평가하는 데 유용하다.

본 연구에서는 중금속 오염 정화곤란부지를 대상으로, 불포화대 토양 내 안정화제의 주입이 중금속의 이동성 또는 주변부지/매질로의 확산 특성에 미치는 영향을 평가하기 위해, 지하수 내 As, Cd, Zn의 농도를 DGT를 이용해 모니터링했다. 안정화제 주입 전후의 농도 차이는 Welch's t-test를 통해 평가했으며, 안정화 반응이 즉각적으로 나타나지 않고 점진적으로 나타날 수 있음을 고려해 segmented regression을 추가적으로 적용했다. 이러한 접근을 통해 안정화제 주입 후 안정화제 함유 물질 또는 불포화대 내 중금속이 지하수로 용출될 개연성을 평가함으로써, 안정화 기술의 지속성/안정성을 확인하고, 지속 가능한 지하수 오염관리 전략 수립에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 연구 지역

본 연구에서는 국내에 위치한 정화곤란부지 중 하나인 실증부지 내 지하수 관정에서 지하수를 채취하고 DGT를 배치했다(Fig. 1). 안정화제 주입 시설로 방사정과 수평관정이 설치되었으며, 예상 영향반경은 수평거리 약 8.9 m, 심도 약 6.7 m이다. 불포화대 안정화를 위한 방법으로, 원위치 철산화물 합성을 사용했으며, 이 방법은  $\text{FeCl}_3$ 와 중화용액인  $\text{NaOH}$ 를 주입해 철산화물을 즉시 합성함으로써 중금속을 안정화할 수 있다. 원위치 철산화물 합성법은 표면 흡착을 주요 기작으로 포함하고 있으며, 반복적으로 합성함에 따라 기존 철산화물을 응집되어 안정적으로 격리 할 수 있다(Dai et al., 2016). 주입된 농도는  $\text{FeCl}_3$  0.17 M,  $\text{NaOH}$ 는 0.5 M였으며,  $\text{FeCl}_3$ 는 11월 6일에 12 ton을 주입했고,  $\text{NaOH}$ 는 다음날부터 이틀에 걸쳐 12 ton을 주입했다. 안정화제 주입이 지하수 내 중금속 농도에 미치는 영향을 모니터링하기 위해 안정화제 주입 지점을 중심으로 4개의 모니터링 관정(MW1, MW2, MW3, MW4)을 선정



**Fig. 1.** Schematic of the study site. (a) Plan view with X-Y coordinates and contour lines; blue arrows indicate groundwater-flow direction; the dark-blue filled circle marks the stabilizing-agent injection well; black open circles denote monitoring wells; the red dashed box delineates the expected effective zone of the stabilizing agent. (b) Shows the ground water levels at monitoring wells MW1–MW3 along the groundwater-flow direction and the effective zone of the stabilizing agent.

했다. MW1은 수평관정에서 5 m 떨어져 있으며, MW2는 수평관정에서 7 m, MW3은 MW2 관정에서 7 m 이격되어, 지하수의 흐름에 따라 MW1, MW2, MW3 순서로 지하수가 흐를 것으로 예상된다(Fig. 1). MW4는 안정화제 주입에 영향을 받지 않는 외부에 위치(안정화제 주입 시설로부터 약 20 m)하고 있다. 지하 수위는 MW1의 경우 6.35 m, MW2는 7.2 m, MW3은 최소 6.9 m, 최대 8.75 m 사이로 변동성이 있는 모습을 보였으며, MW4는 6.95 m로 나타났다.

## 2.2. 지하수 내 DGT 배치

지하수 내 중금속 농도 변화를 평가하기 위해 각 모니터링 관정에 DGT를 배치했다. As 분석을 위해 metsorb gel을 사용한 DGT 3개, Cd 및 Zn 분석을 위해 chelex gel을 사용한 DGT 3개를 각각 배치했으며, 확산경계층 두께를 측정하기 위해 일주일에 한번 4개의 DGT를 추가로 배치했다. DGT의 농도 계산은 먼저 갤 내에 축적된 중금속의 질량( $M$ )을 식 (1)을 통해 결정할 수 있으며,  $M$ 은 결합 갤 내 중금속의 질량( $\mu\text{g}$ )을 결정할 수 있고,  $f_e$ 는 용출계수(dimensionless)로 기존 문헌에 따라 As 0.88, Cd 0.86, Zn 0.88을 사용했다(Panther et al., 2014; Devillers et al., 2017).  $C_e$ 는 용출액 내 중금속 농도( $\text{mg/L}$ ),  $V_g$ 는 결합 갤의 부피( $\text{mL}$ ),  $V_e$ 는 용출액의 부피( $\text{mL}$ )이다.

$$M = \frac{C_e(V_g + V_e)}{f_e} \quad (1)$$

일반적으로 지하수는 매우 느린 속도로 흐르고 있으며 (Alakangas et al., 2014; Lucas et al., 2014; Gimpel et al. (2001)은 2 cm/s 이하의 유속을 가진 수중에 DGT를 배치할 경우 확산경계층(diffusive boundary layer; DBL)<sup>o</sup> 형성되어 중금속 농도를 과소평가할 수 있다고 설명했다. 선행 연구에 따르면, 유체의 흐름이 없을 경우 DBL의 두께는 최대 0.15 cm까지 형성되어 측정 결과의 과소평가를 유발할 수 있다(Warnken et al., 2006). 식 (2)와 같이 해당 영향을 포함한 TWAC를 산출하기 위해 서로 다른 두께의 확산 겔을 가진 DGT를 배치해 DBL의 두께( $\delta$ )를 결정할 수 있으며, 결정된 DBL의 두께는 0.03–0.1 cm 범위였다.

$$C_{DGT} = \frac{M(\Delta g + \delta)}{DA_t} \quad (2)$$

여기서  $C_{DGT}$ 는 시간가중평균농도 ( $\text{mg/L}$ ),  $\Delta g$ 는 확산 겔과 멤브레인 필터 두께의 합(cm),  $D$ 는 중금속의 확산계수 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $A$ 는 멤브레인 필터의 면적( $\text{cm}^2$ )을 나타내며, 일반적으로  $3.14 \text{ cm}^2$ 을 사용하지만, DBL의 두께를 고려한 TWAC를 산정하기 위해  $3.8 \text{ cm}^2$ 을 사용했다(Warnken et al., 2006; Davison and Zhang, 2012).

## 2.3. 현장 시료 채취 및 수질 인자 측정

현장 수질 인자 분석(온도, pH, EC, ORP, DO, TDS, ferrous, ferric)을 위해 각 모니터링 관정에서 배일러 장비를 이용해 지하수 시료를 채취했다. DGT 확산계수를 산출하기 위해 DGT를 배치할 때 EL-USB-1-PRO (LASCAR electronics,

USA) 온도 데이터 로거를 사용해 연속적으로 기록했으며, pH, EC, TDS는 HANNA HI9813-6 (HANNA instruments, USA)를, DO 및 ORP는 Thermo scientific Orion Star A216 (Thermo fisher scientific, USA)을 사용했다. 또한 안정화제 ( $\text{FeCl}_3$ )를 주입함에 따라 지하수 내 철이 유입될 가능성을 고려해, ferrozine method에 따라 ferrous 및 ferric을 분석했다(Stookey et al., 1970; Viollier et al., 2000).

#### 2.4. 통계 분석

안정화제 주입 전후의 중금속 농도 변화를 정량적으로 분석하기 위해 R 4.4.1 (The R Project for Statistical Computing, Austria)를 이용해 segmented regression, Welch's *t*-test를 수행했다. 시계열 자료에서 기울기 변화의 존재 여부를 Davies 검정을 통해 확인했으며, 변화점이 존재할 경우, Muggeo의 반복적 선형화 알고리즘을 적용해 변화점과 전·후 기울기(추세)를 동시에 추정했다.

### 3. 결과 및 토론

#### 3.1. 지하수 내 수질 인자 측정 결과

Fig. 2는 안정화제 주입 전후 모니터링 기간 동안 각 관정에서 측정된 주요 지하수 수질 인자들의 시간적 변화를 나타낸 것이다. 수온은 MW1, MW2, MW4에서 비교적 일정하게 유지된 반면, MW3에서는 모니터링 기간 동안 점진적인 증가 경향이 나타났다. pH는 MW1에서 평균  $6.6 \pm 0.13$ , MW2에서  $7.0 \pm 0.15$ , MW3에서  $6.5 \pm 0.13$ 로 큰 변화가 나타나지 않았으나, MW4에서  $8.1 \pm 0.78$ 로 타 관정 대비 높은 수치를 보였다. EC는 MW1에서 평균 2.4

$\pm 0.18$  mS/cm, MW2에서  $2.7 \pm 0.50$  mS/cm, MW3에서  $1.8 \pm 0.29$  mS/cm, MW4에서  $6.2 \pm 0.93$  mS/cm으로 나타났다. ORP의 경우, MW1, 2, 3에서 약 150 mV로 나타나 상대적으로 산화 조건이 우세한 것을 확인할 수 있었으나, MW4의 경우  $-42.2 \pm 48.25$  mV로 환원 환경이 조성됐다. DO는 MW1, 2에서 각각  $3.0 \pm 0.61$  mg/L,  $3.1 \pm 0.64$  mg/L로, 비슷한 양상과 농도를 형성했으며, MW3에서  $4.0 \pm 0.63$  mg/L으로, 가장 높게 나타났다. 반면 MW4에서  $1.2 \pm 0.65$  mg/L로 가장 낮은 값을 보였다. TDS는 MW1에서  $1245.3 \pm 93.63$  mg/L, MW2에서  $1358.9 \pm 255.08$  mg/L, MW3에서  $907.9 \pm 151.77$  mg/L로 나타났으며, MW4에서 최대 3854 mg/L로 가장 높은 값을 나타냈다. Ferrous는 MW1, 2, 4에서 각각 평균  $2.27 \pm 2.76$  mg/L,  $0.01 \pm 0.006$  mg/L,  $0.06 \pm 0.10$  mg/L로 나타났으나, MW3에서 ferrous의 평균 농도는  $22.45 \pm 21.89$  mg/L, 최대 농도는 73.2 mg/L로 높게 나타났다. 또한 시간이 지남에 따라 농도가 우상향하는 모습을 보였다. Ferric은 MW1, 2, 4에서 평균 농도  $5.34 \pm 6.76$  mg/L,  $0.14 \pm 0.02$  mg/L,  $0.35 \pm 0.12$  mg/L로 나타났으나, MW3에서 ferric의 농도는 평균  $9.16 \pm 5.17$  mg/L였으며, 점차 감소하는 모습을 보였다. 본 연구에서 모니터링 기간 동안 안정화제 주입 관정과 가장 가까운 MW1, 2에선 철 농도의 증감 추세가 나타나지 않은 반면, MW3에서 ferrous의 증가와 ferric의 감소가 나타났다. Schijven et al. (2000)의 연구에서는 미생물 제거 성능을 평가하기 위한 현장 실험을 진행했으며, 실험 결과, 주입 관정에서 8 m 떨어진 모니터링 관정에서 약 2.5일, 12 m 떨어진 모니터링 관정에서 약 6일이 지난 후 변화가 관찰됐다고 설명했다. 해당 현장은 모래층의 98%가 53 μm 초과의 모래로 구성되어 투

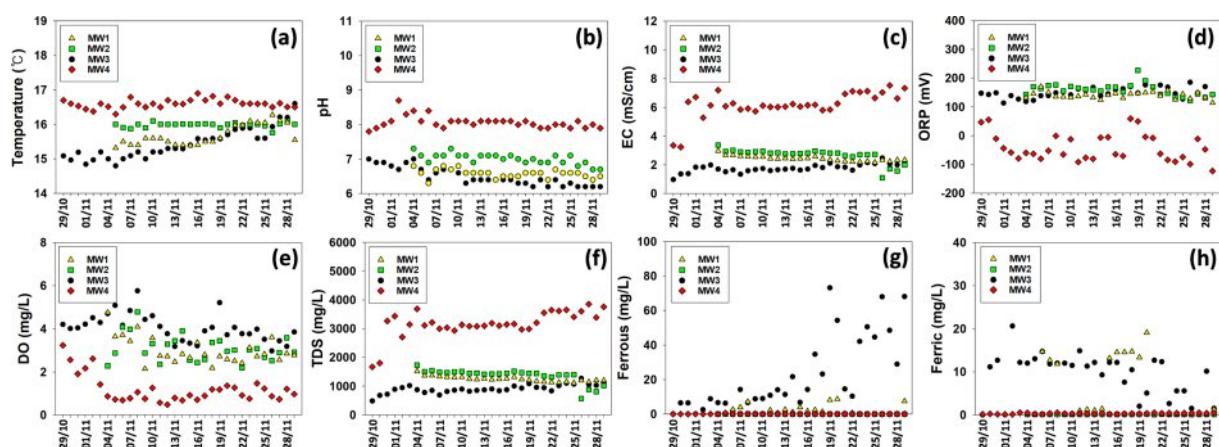
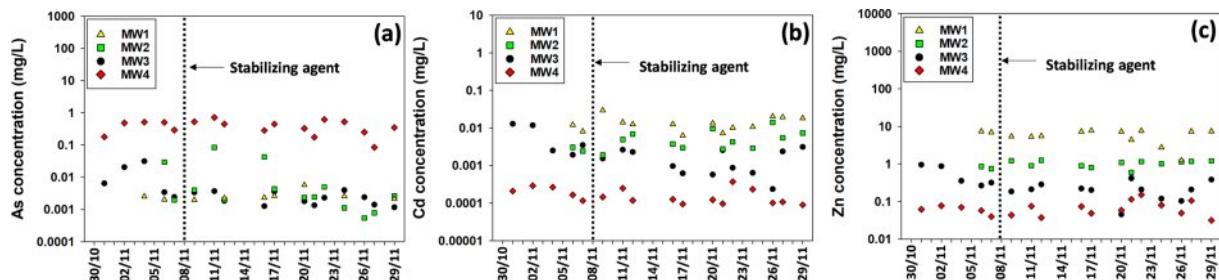


Fig. 2. Time-series variations of groundwater quality parameters: (a) temperature, (b) pH, (c) EC, (d) ORP, (e) DO, (f) TDS, (g) ferrous, and (h) ferric. Symbols denote monitoring wells. (MW1: yellow triangle, MW2: green square, MW3: black circle, and MW4: red rhombus).



**Fig. 3.** Time-series variations of dissolved metal concentrations before and after stabilizing agent injection: (a) As, (b) Cd, and (c) Zn. Symbols denote monitoring wells. (MW1: yellow triangle, MW2: green square, MW3: black circle, and MW4: red rhombus). The vertical dashed line marks completion of the stabilizing agent injection. Concentrations are plotted on a logarithmic scale.

**Table 1.** Welch's *t*-test results comparing As, Cd and Zn concentration in groundwater before and after stabilization

Monitoring wells	Welch's <i>t</i> -test	As	Cd	Zn
MW1	t-statistics	0.9759	-0.4586	0.9592
	p-value	0.3953	0.6545	0.3690
MW2	t-statistics	0.7912	-1.2219	-0.9771
	p-value	0.4722	0.2741	0.3507
MW3	t-statistics	1.8508	2.2127	2.1684
	p-value	0.1131	0.1557	0.1144
MW4	t-statistics	-0.0324	1.3539	-0.9388
	p-value	0.9748	0.2083	0.3627

수계수가 높은 지역(25 m/day)으로 상대적으로 빠른 흐름이 형성됐다. 반면, 본 연구에서의 현장 투수계수는 0.15 m/day로 현저히 낮아, 주입관정에서 약 12 m 떨어진 MW3 관정에 안정화제 주입 영향이 도달하기까지 선행 연구 대비 더 긴 시간이 소요될 것으로 예상된다. 또한, 안정화제의 주성분인  $\text{FeCl}_3$ 가 지하수로 유입될 경우, pH의 하락과 염소 이온 증가로 인한 EC 및 TDS의 상승이 동반되고, ORP 또한 일시적으로 상승할 수 있으나(Slater et al., 2006), MW3에서는 이러한 변화가 관찰되지 않았다. 따라서 안정화제 주입에 의한 영향이 아닌, MW3의 지화학적 환경 특성에 기인했을 가능성이 높다.

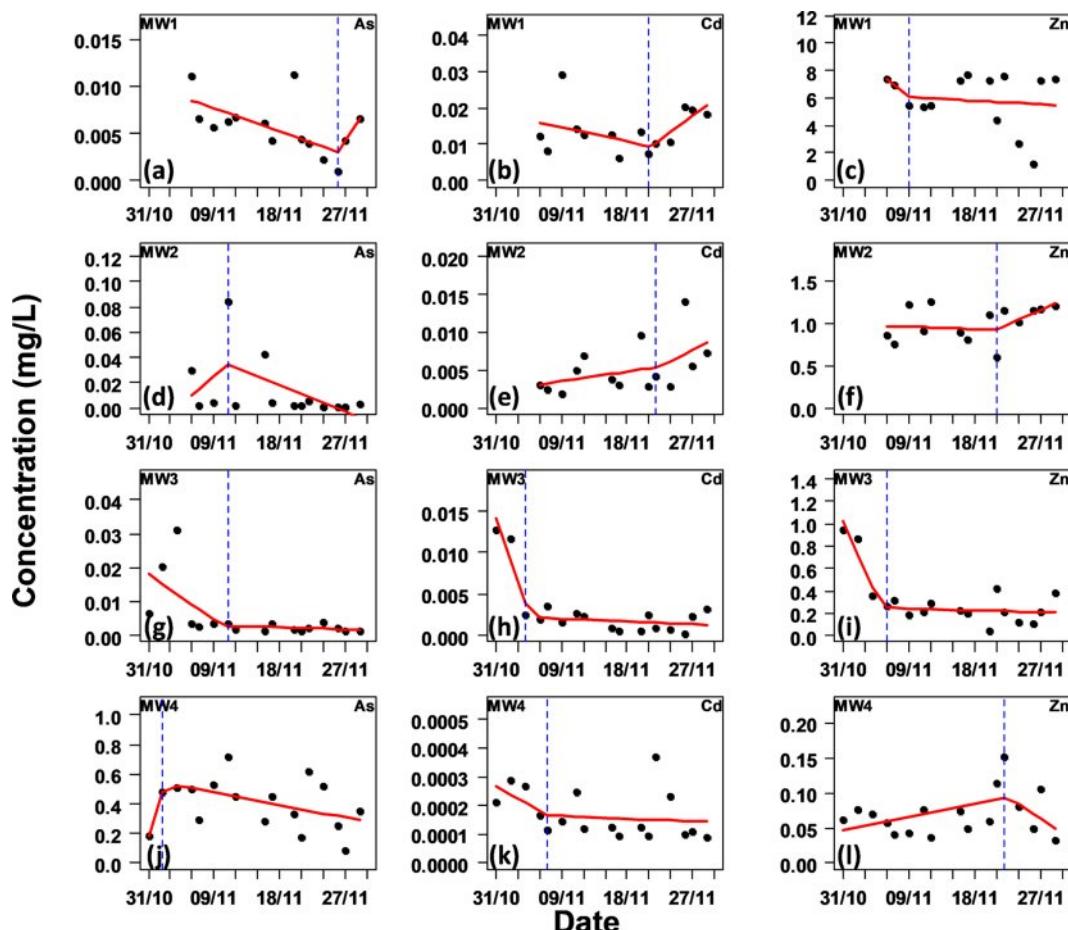
### 3.2. 안정화제 주입 전후 지하수 내 중금속 농도 비교

Fig. 3은 안정화제 주입 전후 시간에 따른 지하수 내 As, Cd, Zn 농도의 변화를 관정별로 나타냈다. 불포화대 내 안정화제 주입이 지하수 중금속 농도에 미치는 영향을 평가하기 위해, 안정화제 주입 전후 중금속의 평균 농도를 Welch's *t*-test로 비교했다(Table 1). 분석 결과, MW1에서 As, Cd, Zn 각각  $p = 0.3953$ ,  $p = 0.6545$ ,  $p = 0.3690$ 으로,

**Table 2.** Segmented regression summary for As, Cd, and Zn concentrations in groundwater.  $\beta_{\text{pre}}$  and  $\beta_{\text{post}}$  represent concentration slopes before and after the change point.  $p_{\text{diff}}$  indicates the significance of slope change. Asterisks (\*) denote statistically significant slope changes ( $p < 0.05$ )

Monitoring wells	Parameters	As	Cd	Zn
MW1	$\beta_{\text{pre}}$	-0.0003	-0.0004	-0.4328
	$\beta_{\text{post}}$	0.0012	0.0016	-0.0292
	$p_{\text{diff}}$	0.4378	0.1319	0.8987
MW2	$\beta_{\text{pre}}$	0.0048	0.0001	-0.0029
	$\beta_{\text{post}}$	-0.0023	0.0005	0.0392
	$p_{\text{diff}}$	0.5240	0.6940	0.3183
MW3	$\beta_{\text{pre}}$	-0.0015	-0.0026	-0.1487
	$\beta_{\text{post}}$	-0.0001	-0.0001	-0.0016
	$p_{\text{diff}}$	0.1782	0.0002*	0.0028*
MW4	$\beta_{\text{pre}}$	0.1530	-0.0001	0.0021
	$\beta_{\text{post}}$	-0.0094	-0.0001	-0.0072
	$p_{\text{diff}}$	0.1744	0.3920	0.2919

유의수준 0.05를 초과했으며, MW2에서도 Welch's *t*-test 결과, As, Cd, Zn에서 유의수준 0.05를 초과해 안정화제 주입 전후 중금속 농도의 유의한 차이는 없었다. MW3에서는 11월 4일에 As 농도가 0.03 mg/L로 상승하는 모습을 보였지만, 이후 11월 6일부터 0.003 mg/L로 감소한 후 일정한 농도를 유지하는 모습을 보이고 있으며, Cd와 Zn 또한 시간에 따라 작은 범위 내에서 변화하는 모습을 보였다. MW4는 주입의 영향을 받지 않기 때문에 시간 경과에 따른 농도 변화가 적을 것으로 예상되었으며, Welch's *t*-test 결과, 안정화제 주입 전후 농도 차이는 유의수준 0.05를 초과해 안정화제 주입 전후 중금속 농도의 유의한 차이가 관찰되지 않았다.



**Fig. 4.** Segmented regression of metal concentrations measured by DGT. Each panel presents the temporal trends of As, Cd, and Zn for monitoring wells MW1, MW2, MW3 and MW4. Black dots represent observed concentrations, red solid lines indicate fitted segmented regression lines, and blue dashed lines mark the estimated change points.

### 3.3. Segmented regression을 통한 안정화제 주입 전후 중금속 농도 변화 평가

시간적 지연과 접진적인 농도 변화를 고려하기 위해 시계열 자료에 기반한 접근이 필요하며, segmented regression은 이에 적합한 기법이다. Fig. 4는 DGT를 이용해 측정된 As, Cd, Zn의 시간별 농도 변화를 대상으로 segmented regression을 적용한 결과를 나타낸 것이다. 각 그래프의 적색 실선은 변화점을 기준으로 분절된 회귀선을 나타내며, 청색 점선은 통계적으로 추정된 변화점의 시점을 나타낸다. Table 2는 관정에 따른 변화점 전후의 기울기( $\beta_{\text{pre}}$ ,  $\beta_{\text{post}}$ )와 기울기 변화량 차이에 대한 유의확률( $p_{\text{diff}}$ )을 나타냈다. MW3에서는 Cd 및 Zn에서 각각  $p = 0.0002$ ,  $p = 0.0028$ 로, 유의한 기울기 변화가 관찰됐으나, 해당 변화점은 안정화제 주입 이전에 발생했다. 이는 안정화제 주입에 의한 영향으로 판단하기 어려우며, 주입 전 자연적인 요인에 의한 농도 변화로 해석된다. As의 경우, 변화점은

안정화제 주입 이후로 식별됐으나, 기울기 변화는 통계적으로 유의하지 않았다. MW1, MW2 및 MW4에서는 최대 0.462로 안정화제 주입 전후 기울기 변화는 존재했지만, 통계적으로 유의하지 않은 수준을 보였다.

이러한 분석 결과는 앞서 제시된 Welch's *t*-test 결과와도 일관되며, 안정화제 주입이 지하수 내 중금속 농도에 유의한 영향을 미치지 않았음을 보여준다. 이는 중금속의 유입이 전체 부지 면적 대비 안정화가 이루어진 범위가 상대적으로 국소적이기 때문에, 불포화대에서 지하수로 수직 방향으로 이동하기보다 측방 흐름(lateral flow)을 따라 상류에서 유입되었을 가능성이 있다. 특히, 모니터링 기간 동안 해당 지역 강수량은 총 30.6 mm로, 11월 26일에 28.7 mm의 단일 강수량을 제외하면 이외 기간에 강수는 거의 없었으며, 이에 따라 불포화대에서 지하수로의 유입이 제한적이었을 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구는 불포화대 내 안정화제 주입에 대한 지하수 내 중금속(As, Cd, Zn)의 농도 변화를 평가하기 위해 DGT 기법과 시계열 기반 분석을 적용했다. 이를 위해 지하수 흐름 방향에 3개의 모니터링 관정(MW1~MW3)과 안정화제의 영향을 받지 않는 외부에 모니터링 관정(MW4)을 배치함으로써, 안정화제 주입 전후 수질 인자 및 중금속 농도를 측정하고, 주입 전후의 농도 차이에 대한 Welch's *t*-test와 segmented regression을 수행했다. 수질 인자 측정 결과, 모니터링 기간 동안 대부분의 관정에서 변화가 관찰되지 않았으며, MW3에서 ferrous 및 ferric의 증감이 관찰됐다. 안정화제의 주성분인 FeCl<sub>3</sub>가 지하수로 유입될 경우, pH, EC, TDS 및 ORP의 변화가 나타나지만, 이러한 수질 인자에 변화가 관찰되지 않았으며, 이는 안정화제 주입에 의한 영향이 아닌 해당 관정의 지화학적 환경 특성에 기인했을 가능성이 높다. Welch's *t*-test 결과, 모든 항목에서 유의수준 0.05를 초과해 안정화제 주입에 따른 평균 농도 차이는 통계적으로 유의하지 않았다. Segmented regression 결과, 모든 관정에서 변화점은 식별되었으나 대부분 안정화제 주입 이전에 발생했으며, 주입 이후 식별된 경우에도 기울기 변화는 통계적으로 유의하지 않았다. 이러한 분석 결과는 통계적으로 일관된 결과를 나타냈으며, 모니터링 기간 동안 안정화제 주입이 지하수 중금속 농도 변화에 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 결과적으로, 수질 인자 측정을 통해 안정화제 함유물질(FeCl<sub>3</sub>)의 유입을 판별하고, Welch's *t*-test 및 segmented regression을 활용해 안정화제 주입 전후 지하수 내 중금속 농도 변화를 체계적으로 분석함으로써, 불포화대 토양 안정화에 따른 중금속 확산 여부를 평가할 수 있는 단계적 framework를 제시했다. 이러한 접근은 안정화 기술과 같은 위해저감조치가 적용된 부지에서 불포화대 토양 내 대상오염물질의 주변 매체로의 확산 가능성을 평가하는 데 효과적으로 활용될 수 있다. 특히, 투수계수가 높고 대상오염물질의 측방 유입이 제한적인 부지에서 효과적으로 적용할 수 있다. 또한 기존 grab sampling 대비 DGT는 지하수 내 대상오염물질 농도의 일시적 변동을 완화할 수 있으므로, 이들 기술의 조합을 통해 안정화 기술의 타당성 평가 및 사후 관리 방안 수립 등에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

#### 사 사

This research was supported by the Korea Environmental

Industry & Technology Institute (KEITI) through Subsurface Environment Management (SEM) Projects (RS-2023-00220406) funded by the Korea Ministry of Environment.

#### References

- Alakangas, L.J., Mathurin, F.A., and Åström, M.E., 2020, Diverse fractionation patterns of Rare Earth Elements in deep fracture groundwater in the Baltic Shield—Progress from utilisation of Diffusive Gradients in Thin-films (DGT) at the Äspö Hard Rock Laboratory, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **269**, 15-38.
- Burri, N.M., Weatherl, R., Moeck, C., and Schirmer, M., 2019, A review of threats to groundwater quality in the anthropocene, *Sci. Total Environ.*, **684**, 136-154.
- Dai, C. and Hu, Y., 2015, Fe(III) hydroxide nucleation and growth on quartz in the presence of Cu(II), Pb(II), and Cr(III): Metal hydrolysis and adsorption. *Environ. Sci. Technol.*, **49**(1), 292-#8211;300.
- Davison, W. and Zhang, H., 2012, Progress in understanding the use of diffusive gradients in thin films (DGT)—back to basics, *Environ. Chem.*, **9**(1), 1-13.
- Devillers, D., Buzier, R., Charria, A., and Guibaud, G., 2017, Improving elution strategies for Chelex-DGT passive samplers, *Anal. Bioanal. Chem.*, **409**, 7183-7189.
- Ding, C., Li, X., Zhang, T., Ma, Y., and Wang, X., 2014, Phyto-toxicity and accumulation of chromium in carrot plants and the derivation of soil thresholds for Chinese soils, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **108**, 179-186.
- Dunn, R.J.K., Teasdale, P.R., Warnken, J., Jordan, M.A., and Arthur, J.M., 2007, Evaluation of the in situ, time-integrated DGT technique by monitoring changes in heavy metal concentrations in estuarine waters, *Environ. Pollut.*, **148**(1), 213-220.
- Farzana, F., Roy, T.K., Hossain, S.A., Mazrin, M., Islam, M.S., Mahiddin, N.A., and Jayoti, J.R., Idris, A.M. (2025). Assessment of groundwater quality and potential health risks related to heavy metals in a peri-urban area of a developing country. *Sci. Rep.*, **15**(1), 27970.
- Flores Orozco, A., Velimirovic, M., Tosco, T., Kemna, A., Sapion, H., Klaas, N., Sethi, R., and Bastiaens, L., 2015, Monitoring the injection of microscale zerovalent iron particles for groundwater remediation by means of complex electrical conductivity imaging, *Environ. Sci. Technol.*, **49**(9), 5593-5600.
- Gimpel, J., Zhang, H., Hutchinson, W., and Davison, W., 2001, Effect of solution composition, flow and deployment time on the measurement of trace metals by the diffusive gradient in thin films technique, *Anal. Chim. Acta*, **448**(1-2), 93-103.
- Horowitz, A.J., Lum, K.R., Garbarino, J.R., Hall, GE., Lemieux,

- C., and Demas, C.R., 1996. Problems associated with using filtration to define dissolved trace element concentrations in natural water samples. *Environ. Sci. Technol.*, **30**(3), 954-963.
- Huang, J., Bennett, W.W., Welsh, D.T., Li, T., and Teasdale, P.R., 2016, “Diffusive gradients in thin films” techniques provide representative time-weighted average measurements of inorganic nutrients in dynamic freshwater systems, *Environ. Sci. Technol.*, **50**(24), 13446-13454.
- Idrees, N., Tabassum, B., Abd\_Allah, E.F., Hashem, A., Sarah, R., and Hashim, M., 2018, Groundwater contamination with cadmium concentrations in some West UP Regions, India, *Saudi J. Biol. Sci.*, **25**(7), 1365-1368.
- Lee, J.Y., Choi, J.C., Yi, M.J., Kim, J.W., Cheon, J.Y., Choi, Y.K., Choi, M.J., and Lee, K.K., 2005, Potential groundwater contamination with toxic metals in and around an abandoned Zn mine, Korea, *Water Air Soil Pollut.*, **165**(1), 167-185.
- Li, C., Ding, S., Yang, L., Wang, Y., Ren, M., Chen, M., Fan, X., and Lichtfouse, E., 2019, Diffusive gradients in thin films: devices, materials and applications, *Environ. Chem. Lett.*, **17**, 801-831.
- Lu, S.F., Wu, Y.L., Chen, Z., Li, T., Shen, C., Xuan, L.K., and Xu, L., 2021, Remediation of contaminated soil and groundwater using chemical reduction and solidification/stabilization method: a case study, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **28**(10), 12766-12779.
- Lucas, A.R., Reid, N., Salmon, S.U., and Rate, A.W., 2014, Quantitative assessment of the distribution of dissolved Au, As and Sb in groundwater using the diffusive gradients in thin films technique, *Environ. Sci. Technol.*, **48**(20), 12141-12149.
- Ortiz, C., Pierotti, S., Molina, M.G., and Bosch-Serra, À.D., 2023, Soil fertility and phosphorus leaching in irrigated calcareous soils of the Mediterranean region, *Environ. Monit. Assess.*, **195**(11), 1376.
- Panther, J.G., Teasdale, P.R., Bennett, W.W., Welsh, D.T., and Zhao, H., 2010, Titanium dioxide-based DGT technique for in situ measurement of dissolved reactive phosphorus in fresh and marine waters, *Environ. Sci. Technol.*, **44**(24), 9419-9424.
- Schijven, J.F., Medema, G., Vogelaar, A.J., and Hassanzadeh, S.M., 2000, Removal of microorganisms by deep well injection, *J. Contam. Hydrol.*, **44**(3-4), 301-327.
- Slater, J.T., Ipsen, E.C., Wolf, F.G., and Magee, B.D., 2006, In situ chemical remediation of arsenic in groundwater using ferric chloride, *Proceedings of the Fifth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Battelle Press, Columbus, OH, Monterey, CA, Paper H-37.
- Stookey, L.L., 1970, Ferrozine--a new spectrophotometric reagent for iron. *Anal. Chem.*, **42**(7), 779-781.
- Viollier, E., Inglett, P. W., Hunter, K., Roychoudhury, A.N., and Van Cappellen, P., 2000, The ferrozine method revisited: Fe (II)/Fe (III) determination in natural waters, *Appl. Geochem.*, **15**(6), 785-790.
- Wagner, A.K., Soumerai, S.B., Zhang, F., and Ross-Degnan, D., 2002, Segmented regression analysis of interrupted time series studies in medication use research, *J. Clin. Pharm. Ther.*, **27**(4), 299-309.
- Wallis, I., Prommer, H., Pichler, T., Post, V., B. Norton, S., Annable, M.D., and Simmons, C.T., 2011, Process-based reactive transport model to quantify arsenic mobility during aquifer storage and recovery of potable water, *Environ. Sci. Technol.*, **45**(16), 6924-6931.
- Wang, Z., Zhang, S., Peng, Y., Wu, C., Lv, Y., Xiao, K., Zhao, J., and Qian, G., 2020, Impact of rapid urbanization on the threshold effect in the relationship between impervious surfaces and water quality in shanghai, China, *Environ. Pollut.*, **267**, 115569.
- Warnken, K.W., Zhang, H., and Davison, W., 2006, Accuracy of the diffusive gradients in thin-films technique: diffusive boundary layer and effective sampling area considerations, *Anal. Chem.*, **78**(11), 3780-3787.
- Zhang, H. and Davison, W., 1995, Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution, *Anal. Chem.*, **67**(19), 3391-3400.