

다성분 반응 이동 모델링을 이용한 트리클로로에틸렌(TCE)으로 오염된 지하수에서의 자연저감 평가

진성욱^{1*} · 전성천² · 김락현³ · 황현태⁴

¹전북대학교 지구환경과학과 & 지구환경시스템 연구소

²지오그린21

³한국환경공단 토양지하수처

⁴Aquanty Inc., Canada

Assessment of Natural Attenuation Processes in the Groundwater Contaminated with Trichloroethylene (TCE) Using Multi-Species Reactive Transport Modeling

Sung-Wook Jeon^{1*} · Seong-Chun Jun² · Rak-Hyeon Kim³ · Hyoun-Tae Hwang⁴

¹Department of Earth and Environmental Sciences & The Earth and Environmental Science System Research Center,

Chonbuk National University

²Geogreen21 Co., Ltd.

³Department of Soil and Groundwater, Korea Environment Corporation

⁴Aquanty Inc., Canada

ABSTRACT

To properly manage and remediate groundwater contaminated with chlorinated hydrocarbons such as trichloroethylene (TCE), it is necessary to assess natural attenuation processes of contaminants in the aquifer along with investigation of contamination history and aquifer characterization. This study evaluated natural attenuation processes of TCE at an industrial site in Korea by delineating hydrogeochemical characteristics along the flow path of contaminated groundwater, by calculating reaction rate constants for TCE and its degradation products, and by using geochemical and reactive transport modeling. The monitoring data showed that TCE tended to be transformed to *cis*-1,2-dichloroethene (*cis*-1,2-DCE) and further to vinyl chloride (VC) via microbial reductive dechlorination, although the degree was not too significant. According to our modeling results, the temporal and spatial distribution of the TCE plume suggested the dominant role of biodegradation in attenuation processes. This study can provide a useful method for assessing natural attenuation processes in the aquifer contaminated with chlorinated hydrocarbons and can be applied to other sites with similar hydrological, microbiological, and geochemical settings.

Key words : Trichloroethylene, Natural attenuation, Groundwater, Degradation kinetics, Reactive transport modeling

1. 서 론

트리클로로에틸렌(trichloroethylene; TCE)을 포함한 염소계 유기화합물은 가장 대표적인 지하수내 유기오염물질로서(Sterling et al., 2005; Damagaard et al., 2013; Wanner et al., 2016), 국내에서도 산업단지를 중심으로 빈번하게

이로 인한 지하수 오염이 보고되고 있다(Baek and Lee, 2011; Yang and Lee, 2012; Lee et al., 2015). 염소계 유기화합물은 가수분해(hydrolysis) 등의 자연상태의 비생물학적 반응으로는 분해가 거의 일어나지 않으며, 따라서 그 독성과 대수층에서의 지속성 때문에 적극적인 오염정화법을 사용하여 처리하는 대상물질이 되고 있다(Jeon

*Corresponding author : sjeen@jbnu.ac.kr

Received : 2016. 10. 25 Reviewed : 2016. 11. 4 Accepted : 2016. 11. 10

Discussion until : 2017. 2. 28

and Gillham, 2008; McGuire et al., 2016).

한편 자연상태에서 이들을 분해할 수 있는 미생물들이 있을 때에는 생분해될 수도 있는데 혐기성 환경에서 탈염소화 작용에 의한 반응이 가장 중요한 것으로 알려져 있다(US EPA, 1998). 탈염소화 작용이 일어날 때 TCE는 염소가 제거됨에 따라 TCE → 시스-1,2-디클로로에텐(*cis*-1,2-dichloroethene; *cis*-1,2-DCE) → 비닐 클로라이드(vinyl chloride; VC) → 에텐(ethene)에탄(ethane)의 경로로 분해된다. 또한 호기성 환경에서는 공대사(cometabolism)로 분해되기도 하나 주된 반응은 환원적 탈염소화(reductive dechlorination)로 알려져 있다(Maym-Gatell et al., 1997; Chu et al., 2004; Tiehm and Schmidt, 2011).

오염된 지하수를 관리·정화하기 위해서는 오염 지역 대수층의 특성, 오염원의 위치와 내력 등의 오염현황과 함께 오염물질과 대수층과의 상호작용에 대한 이해가 선행되어야 한다. 이 때 오염물질이 흡착 또는 생분해 등의 과정으로 자연저감이 일어나고 있는지, 자연저감의 속도는 얼마인지 파악하는 것은 향후 오염물질의 거동을 예측하고 적극적인 오염 정화를 수행하는데 예비적 자료를 제공한다는 면에서 매우 중요하다. 하지만 국내에서 염소계 유기물질로 오염된 지역에서 대수층 물질과의 상호작용에 의한 자연저감 기작에 대한 평가는 매우 미비한 상황이다. 이는 국내 지하수 오염 관리 및 정화에 대한 인식이 부족하기도 하지만 자연저감 과정에 대한 평가 도구가 정립되어 있지 않기 때문이기도 하다.

TCE 등 염소계 유기화합물들이 분해될 때는 반응 정도에 따라 다양한 중간산물과 최종산물로 분해하는데 각각의 유기물질들이 또한 각기 다른 속도에 따라 분해되므로 분해 단계별 오염물질별 반응속도를 평가하기 위해서는 이들 반응들을 동시에 해석할 수 있는 평가 도구가 필요하다(Hwang et al. 2015). 또한 오염물질들이 분해 또는 흡착되면서 지하수의 유동과 함께 이동하므로 오염물의 화학적 반응들 뿐만 아니라 오염물질의 이동도 함께 고려해야 한다(Mayer et al., 2001). 지하수에는 오염물질 뿐만 아니라 지하수 주원소 등 다양한 성분들이 함께 존재하므로 다성분 반응 이동 모델링이 요구되지만 아직까지 국내에서 이러한 관점에서 오염물질의 자연저감을 평가한 예는 거의 없는 것으로 파악되고 있다.

본 연구에서는 국내의 한 산업단지에서 염소계 유기화합물로 오염된 지하수의 수리화학적 특성과 함께 생분해 등 자연저감의 반응 속도를 분석하고, 다성분 반응 이동 모델링을 통하여 오염물질의 지하수내 거동을 평가하고자 하였다. 오염원의 내력 등 오염 대수층의 특성 파악이 용

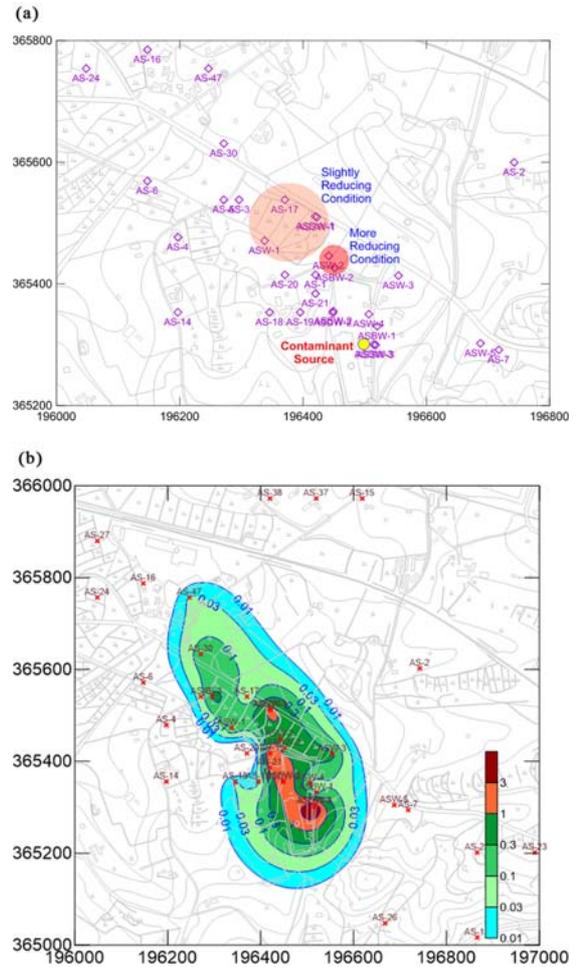


Fig. 1. (a) Location of monitoring wells and (b) TCE plume (in mg L^{-1}) in the study site.

이하지 않은 국내 환경을 고려해 볼 때 본 연구에서 제시하는 자연저감 평가 방법들은 현장에서의 오염 정화 등 관리의 기본 자료로서 활용될 수 있을 뿐만 아니라 다른 오염 지역에서도 오염 평가 등에 다양하게 적용될 수 있을 것으로 생각된다.

2. 연구지역 및 연구방법

2.1. 연구지역 및 시료분석

연구지역은 충청남도의 한 산업단지 지역으로 주변의 농업지역으로 둘러싸여 있다. 연구지역의 크기는 대략 0.65 km^2 로 공공, 상업, 주거 건물들을 포함하고 있다. 대수층은 풍화 파쇄된 주라기 흑운모 화강암을 기반으로 상부에 충적층이 10-20 m 두께로 덮고 있다. 충적층은 미사질 모래와 조립질 모래로 구성되어 있다. 지하수 관정들(Fig. 1a)은 지표면으로부터 30-50 m 정도의 깊이에 설치

되었으며, 지하수위는 갈수기에는 지표면으로부터 2.8-10.1 m, 강수기에는 0.6-7.6 m로 형성되어 있다. 지하수의 흐름방향은 남동쪽에서 북서쪽이며 TCE 오염운(plume)은 지하수의 흐름방향을 따라 북서쪽으로 이동한다(Fig. 1b). 오염원으로 추정되는 곳은 과거에 전자제품의 세척목적 으로 염소계 용매를 사용했던 공장으로서 Fig. 1a에서 ASDW-3지점과 가까운 곳이다. 연구지역에서 주된 오염 물로는 TCE, 1,1-디클로로에텐(1,1-dichloroethene; 1,1-DCE), 1,1,1-트리클로로에테인(1,1,1-trichloroethane; 1,1,1-TCA)이 확인되었으나, 본 연구에서는 이들 중 가장 농도가 높고 분포도가 넓은 TCE에 대한 해석에 초점을 맞추었다.

지하수 시료의 채취는 40개 관정을 대상으로 2013년 4월과 8월에 두 차례 실시되었다. 수중펌프와 연동식 펌프를 이용하여 채취된 지하수 시료들에 대해 현장에서 용존 산소(dissolved oxygen; DO), pH, 전기전도도(electrical conductivity; EC), 온도, 산화-환원 전위(oxidation-reduction potential; ORP)를 측정하였다. 측정된 산화-환원 전위(ORP)값은 표준수소전극(standard hydrogen electrode; SHE)의 값에 대해 보정한 후 Eh값으로 환산하였다. 휘발성 유기화합물(volatil organic compounds; VOCs)들은 플로우 셀(flow-through cell)을 통해 채취하였으며, 퍼지 앤 트랩(purge and trap)과 연동된 기체크로마토그래피 질량분석기(gas chromatography and mass spectrometry; GC-MS)로 분석하였다. 양이온들은 0.45 μm 필터링 후 초고순도 질산으로 전처리 후 유도결합플라즈마 원자방출분광기(inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy; ICP-AES)로 분석하였으며, 음이온들은 필터링 후 이온 크로마토그래피(ion chromatography; IC)로 분석하였다. 연구지역과 조사방법에 대한 보다 자세한 내용은 Kaown et al.(2016)을 참조하기 바란다.

본 연구에서는 연구지역 대수층에서 오염물질의 자연저감이 진행되고 있는지를 파악하기 위하여, 오염누출 위치를 염소계 유기물질 농도가 가장 높게 나타나는 ASDW-3지점으로 가정한 후, 지하수의 흐름 방향인 북서쪽을 따라 위치한 관측정들을 중심으로 1차원적 배열에 따른 수리지구화학 변화를 해석하였다. ASDW-3 지점으로부터 가장 하류에서 오염이 확인된 AS-47 지점까지는 직선거리로 527 m 이격되어 있다. 본 연구에서 오염물질 자연저감 평가는 심부 파쇄암반 대수층을 대상으로 하였으며, 각 오염물질과 지하수 성분들의 농도는 2013년 4월과 8월에 조사된 자료의 평균값을 사용하였다.

2.2. 지구화학 모델링

지하수 주성분의 화학적 진화과정이 유기오염물의 거동과 관련하여 영향을 미칠 수 있는 지 알아보기 위하여 지구화학 모델링을 실시하였다. 구체적으로는 산화-환원의 정도를 나타낼 수 있는 지하수 성분들의 중분화(speciation)와 오염물의 제거 또는 흡착에 관여할 수 있는 광물들의 존재 가능성에 대해 검토하였다. 지구화학 모델링은 U.S. Geological Survey(USGS)에서 개발된 PHREEQC(Parkhurst and Appelo, 1999)를 이용하였다. 데이터베이스로는 Minteq.v.4 database를 사용하였으며, 지하수 양이온과 음이온의 전하 균형(charge balance), 각 성분들의 중분화, 그리고 1차, 2차 광물들의 포화지수(saturation index; SI)를 계산하였다. 계산된 양이온 음이온의 전하 균형값들은 모든 관정에서 $\pm 8\%$ 안의 편차만을 나타내었다. 이는 모델링을 위해 사용된 주원소들의 농도 데이터에 대한 신뢰도가 상당히 높은 수준임을 나타낸다. 모델에서 산화환원 상태를 대변하는 변수로서는 측정된 Eh값을 사용하였으며, 개별 산화-환원 쌍(redox couple; 예, $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$)을 변수로서 사용하지는 않았다.

2.3. 자연저감 반응속도 분석

TCE와 중간 분해산물인 *cis*-1,2-DCE와 VC가 각각 얼마만큼 빨리 분해되는지 알아보기 위하여 개별 오염물의 반응속도를 계산하였다. 계산은 다중 연쇄반응(multispecies chain decay reaction)에서의 각 종의 반응속도를 계산할 수 있는 모델인 chain decay multispecies(CMM) 모델(Sudicky et al., 2013)을 사용하였다.

오염물이 시간의 함수로 없어진다고 할 때, 개별 유기오염물의 반응속도는 유사 1차 반응(pseudo-first order kinetics)으로 표현된다.

$$\frac{dC}{dt} = -\lambda_{obs}C \quad (1)$$

이때 C 는 오염물의 농도(mol L^{-1})를 나타내고, λ_{obs} 는 유사 1차 반응 속도상수(pseudo-first-order rate constant, day^{-1}), 그리고 t 는 체류시간(day)을 나타낸다.

CMM 모델을 이용한 측정값에 대한 곡선 맞춤(curve fitting)은 아래의 식과 같이 잔차항의 합(residual sum of squares; RSS)을 최소화하며 얻어졌다.

$$RSS = \sum_i^n (O_i - S_i)^2 \quad (2)$$

이때 O_i 는 측정 농도값, S_i 는 모의 농도값을 나타낸다.

곡선 맞춤은 거리-농도 그래프에서 모든 관정에 대한 계산과 중하류의 호기조건(AS-3, AS-30과 같이 양수에 의해 지하수가 다른 경로로 빠르게 이동한 것으로 추정되는 지역)을 삭제한 후 나머지 관정에 대한 계산을 분리하여 실시하였다. 곡선 맞춤에 사용된 수리인자들은 Table 1에 나와 있으며, TCE → *cis*-1,2-DCE → VC 저감에 대한 현장 측정 농도와 모의농도 회기분석 결과(root mean squared errors; RMSEs) 값은 Table 2에 나와 있다.

2.4. 반응 이동 모델링

유기오염물질이 지하수의 흐름 방향으로 이동하면서 대수층내 물질로의 흡착 또는 미생물 생분해에 의해 자연저감 되었을 때 현재의 농도 분포를 보일 수 있는지 정량적으로 해석하기 위해서 반응 이동 모델링을 실시하였다. 모델링을 위해서는 다성분 반응 이동 수치 모델인 MIN3P를 이용하였다(Mayer et al., 2002, 2006; Jeon et al., 2007, 2011).

반응 이동 모델링은 ASDW-3가 오염원이라는 가정 하에 오염이 발생했을 시점으로부터 현재까지의 시간을 감안하였다. 즉, 공장 설립이후 20년 동안 지속적으로 오염이 발생했다는 것을 가정하고 이후의 유기오염물질의 반응 및 이동 특성을 분석하였다. 이를 위해 지하수 주 흐름 방향으로 ASDW-3으로부터 AS-47까지 527 m의 거리를 대상으로 1차원 모의 수치 계산을 실시하였으며, 1) 자연저감 기작이 없는 경우, 2) 흡착만 일어났을 경우, 3) 생분해만 일어났을 경우, 4) 그리고 흡착과 생분해가 동시에 일어났을 경우를 가정하여 각각 모델링을 실시하였다.

1차원 모델링을 위하여 527 m의 모의 영역을 1 m 간격으로 나누었다. 공극율은 현장 대수층의 특성을 감안하여 파쇄암반대수층을 대표하는 문헌값(0.1; Domenico and Schwartz, 1990)을 사용하였으며, 수리전도도는 현장에서

실시한 순간수위변화시험 결과의 평균값($3.93 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$)을 사용하였다. 지하수 유동은 포화상태만을 고려하였으며, 초기조건으로 0 m의 수두값을 전체모의 영역에 설정하였다. 경계조건으로는 지하수 유입점에서 second type (specified flux) 경계조건($3.93 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$)을, 유출점에서 first type(specified head) 경계조건(0 m)을 각각 설정하였다. 이러한 경계조건은 조사지역의 평균 지하수 유속인 0.34 m day^{-1} 에 상응하는 지하수 유동을 갖게 한다.

반응 이동 모의를 위한 확산계수로는 $1.1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (Freeze and Cherry, 1979)를, 중분산지수(α_L)로는 추적자 시험을 통해서 산정된 ASW-1의 중분산지수인 0.03 m을 전체 대상지역에 적용하였다. 반응 이동에 대한 초기 및 경계조건으로는 AS-47과 ASDW-3의 농도를 각각 사용하였다. 오염원으로 가정한 ASDW-3가 위치한 유입점(0 m)에서는 third type(Cauchy) 경계조건을, AS-47가 위치한 유출점(527 m)에서는 second type(free exit) 경계조건을 설정하였다. 오염물 중 검출한계보다 낮은 농도로 나온 경우에는 농도로 $1.00 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ 를 입력하였다. 반응 이동에 대한 초기 및 경계조건은 Table 3에 나와 있다.

흡착을 고려한 경우, 선형등온흡착 모델을 가정하여 모델링 결과에서 현재의 오염원의 분포와 비슷한 양상이 나오도록 지연계수(retardation factor, R)를 역추적 하였고 이를 흡착실험에서의 결과와 비교하였다. 생분해에 의한 유기오염물질의 탈염소화 반응을 고려한 경우, CMM 모델에서와 마찬가지로 100%의 TCE가 TCE → *cis*-1,2-DCE → VC로 각각 순차적으로 변환된다고 가정하였다. 생분해에 의한 각 오염물질의 반응속도는 하류의 호기성 조건의 관정을 제외한 나머지 관정들만을 대상으로 얻은 결과를 사용하였다(Table 2).

3. 결 과

3.1. 오염 유기물과 지하수 주성분의 공간적 분포와 특성

TCE와 이의 분해산물들의 농도를 지하수 흐름 방향에 따라 도시함으로써 연구지역에서 이러한 경로를 따라 탈염소화 작용이 진행되고 있는지를 살펴보았다(Fig. 2a). 그림에서 ASDW-3지점으로부터 각 관측점까지의 거리는 평균 지하수 유속을 이용하여 이동시간으로 환산하였다.

Table 1. Parameters used in the curve fitting for the CCM model

Parameter	Value
Average groundwater velocity (m day ⁻¹)	3.4×10^{-1}
Diffusion coefficient (m ² day ⁻¹)	9.5×10^{-5}
Dispersivity (m)	3.0×10^{-2}
Domain length (m)	526.92

Table 2. Root mean squared errors(RMSEs) in the curve fitting for the CMM model using measured and simulated concentrations

Case	TCE	<i>cis</i> -1,2-DCE	VC
For all monitoring wells	1.02×10^{-1}	3.12×10^{-3}	1.32×10^{-1}
Excluding downgradient wells showing aerobic conditions	5.80×10^{-2}	4.99×10^{-3}	1.04×10^{-3}

Table 3. Initial and boundary conditions for the reactive transport modeling

Compound	Measured concentration (mg L ⁻¹)		Influent boundary condition (mol L ⁻¹)	Initial condition (mol L ⁻¹)
	ASDW-3	AS-47	ASDW-3	AS-47
TCE	7.5852	0.0346	5.77E-05	2.63E-07
<i>cis</i> -1,2-DCE	0.0808	0.0028	8.34E-07	2.92E-08
VC	ND	ND	1.00E-10	1.00E-10

ND: not detected

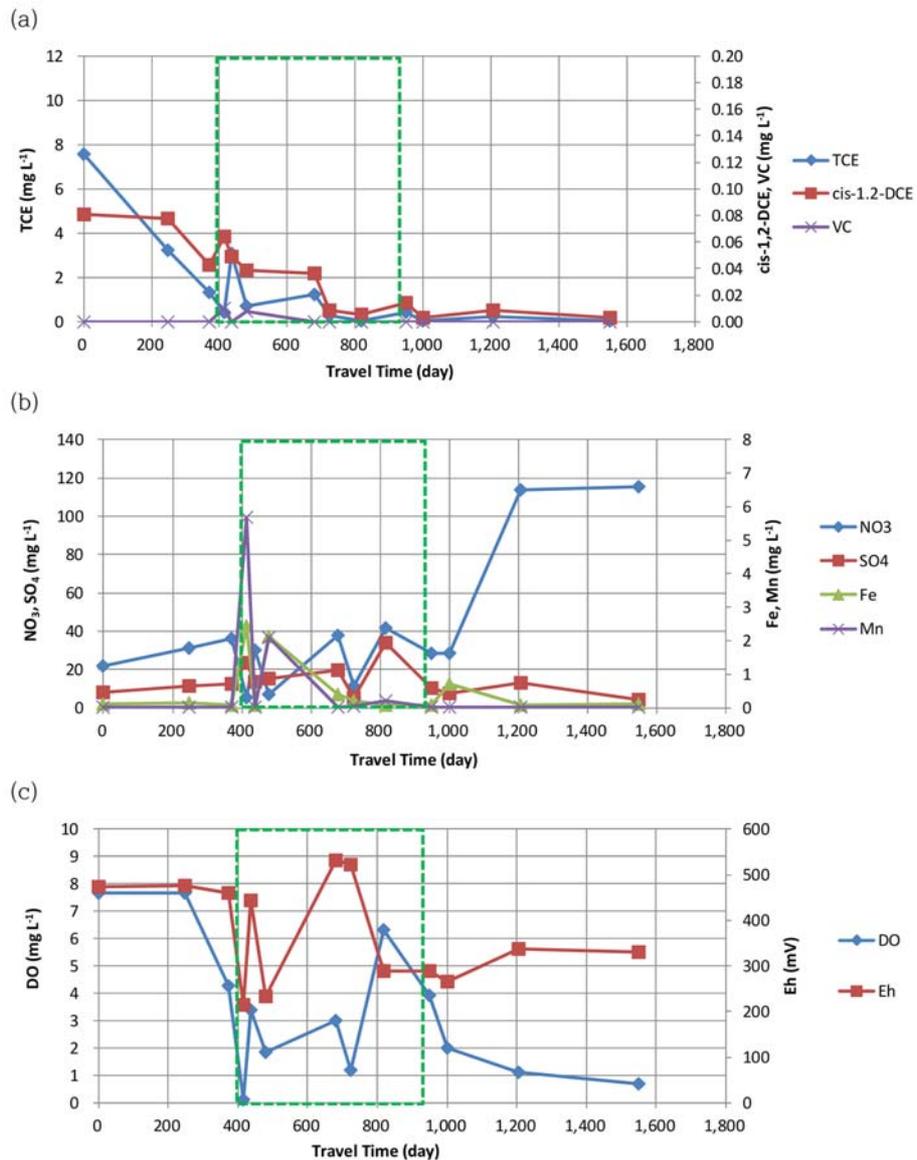


Fig. 2. Concentrations of (a) TCE, *cis*-1,2-DCE, and VC, (b) redox-sensitive elements (i.e., NO₃, SO₄, Fe, and Mn), and (c) dissolved oxygen (DO) and Eh.

TCE 농도는 지하수 흐름 방향으로 감소 패턴을 나타내며, 오염원으로부터 340 m(1,000일) 이전에 저감되는 양상을 보여준다. TCE의 분해 산물인 *cis*-1,2-DCE 농도도 전반

적으로 감소하는 패턴이나 ASBW-2와 ASDW-1지점 사이에서 약간의 증가 양상도 보이는데, 이 구간에서 TCE 분해에 따른 농도 증가의 결과인 것으로 생각된다. VC는

대부분의 관측점에서 검출되지 않으나, ASBW-2와 ASW-2지점에서만 각각 0.01과 0.008 mg L⁻¹로 검출된다. 이는 앞서 *cis*-1,2-DCE 농도가 약간 증가하는 구간과 일치한다. 전체적으로 지하수 흐름 방향을 따라 TCE 농도가 감소하고 그 분해산물인 *cis*-1,2-DCE와 VC가 검출되며 일부 구간에서 농도가 증가하는 것으로 볼 때 미약하지만 탈염소화 작용이 일어나고 있는 것으로 판단된다.

이들 염소계 화합물과 지하수 주성분의 수질은 대체로 큰 연관성을 나타내지는 않는다. 그러나 지역적 분포를 오염원으로부터 하류에 위치하는 몇 개의 지점(즉, TCE가 감소하고, *cis*-1,2-DCE, VC가 증가하는 구간; Fig. 1에서 붉은색 배경으로 표시되고, Fig. 2에서 녹색점선으로 표시된 구간)에 국한해보면, 뚜렷하지는 않지만 산화-환원조건에 있어 어느 정도 상관관계를 보인다. 이 구간에서 질산염은 대체로 감소하며, 망간 및 철의 농도는 증가하는 것으로 나타났다(Fig. 2b). 이는 혐기성 환경에서 탈염소화 작용이 진행된다고 할 때 이에 수반되는 전자 수용체의 이용과 연관이 있어 설명할 수 있다. 즉, 오염원 하류에서 질산염과 망간의 환원, 그리고 일부 철 산화물의 환원적 용해가 진행될 정도로 대수층 내에 환원조건이 조성되었다고 볼 수 있다. 반면에 황산염 농도의 변화는 뚜렷하지 않으므로 황산염 환원 단계까지의 환원환경은 조성되지 않은 것으로 추정된다. 일반적으로 TCE의 자연저감은 환원적 탈염소화가 가장 주된 반응이며, 환원적 탈염소화 과

정은 또한 황산염 환원과 메탄생성 박테리아의 공대사 과정으로 진행될 수 있다(Vogel et al., 1987; Magnuson et al., 1998). 따라서 연구 지역에서의 자연저감 현상은 최적의 조건에서 진행되고 있지는 않는 것으로 보인다. 환원적 탈염소화는 황산염 환원과 메탄생성 조건에서 가장 효율적이지만 질산염과 철 환원 조건에서도 일어날 수 있다(US EPA, 1998).

연구지역 지하수에 대한 Eh 범위는 214~532 mV로 질산염 및 망간이 전자수용체로 이용될 수 있을 정도의 환경이다(Wiedemeier et al., 1999). 지하수 시료 채취 및 분석 시 대기와의 접촉을 엄격하게 차단하기 힘들다는 점과 대수층내에 국지적으로 좀 더 환원된 조건을 가진 지역(예, 유기물을 많이 포함한 지역)이 불균질하게 존재할 수 있음을 감안하면 실제 대수층에서는 현장 측정값보다 조금 더 낮은 환원조건일 수도 있다. 따라서 철이 전자수용체로 이용될 수 있는 환원 조건이 형성될 수도 있을 것으로 추정된다. 지하수 흐름에 따라 도시된 Eh와 DO는 산발적인 분포를 나타내긴 하지만 ASBW-2와 AS-17의 구간에서는 상대적으로 낮은 값을 나타낸다(Eh 214-288 mV, DO 0.1-1.9 mg L⁻¹; Fig. 2c). 이는 질산염, 망간, 그리고 철의 농도 분포와 대체로 일치하는 결과이다.

3.2. 지구화학 모델링

망간의 농도는 대부분의 관점에서 매우 낮기는 하지만

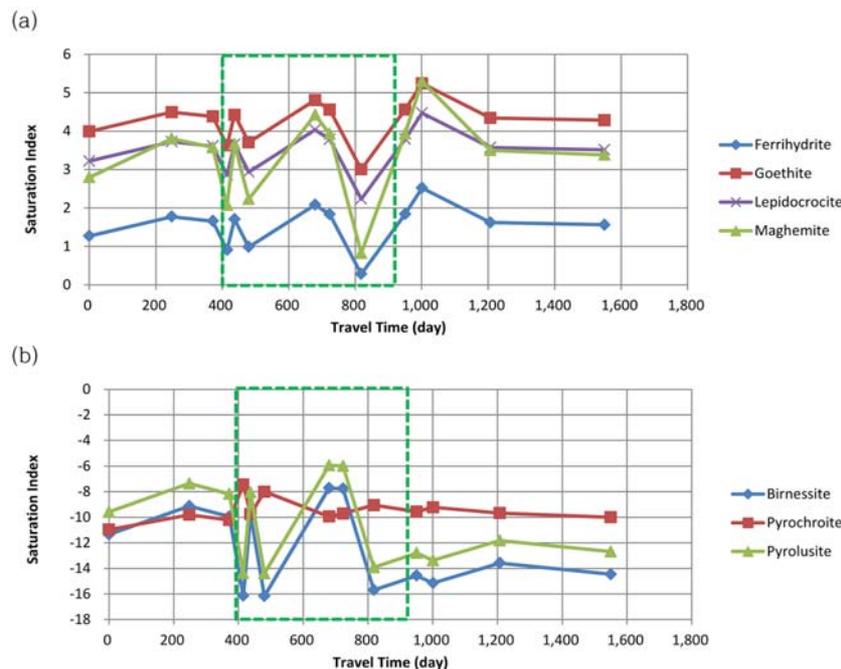


Fig. 3. Saturation indices (SIs) for (a) iron (oxy) hydroxides and (b) Mn-bearing minerals.

(ASBW-2와 ASW-2에서만 각각 5.7과 2.1 mg L⁻¹; 그 외 관정에서는 0.01-0.2 mg L⁻¹ 범위), 환원종(Mn²⁺)과 산화종(Mn³⁺)의 농도를 비교했을 때, 환원종이 훨씬 우세한 것으로 나타났다. 철의 경우에는 농도가 낮게 나타나는 대부분의 관정(0.1-0.7 mg L⁻¹ 범위)에서는 환원종(Fe²⁺)과 산화종(Fe³⁺)이 혼재하지만, 2.1-2.4 mg L⁻¹ 범위로 상대적으로 높게 나타나는 ASBW-2와 ASW-2에서는 환원종(Fe²⁺)이 산화종(Fe³⁺)에 비해 우세함을 알 수 있었다. 이는 앞에서 오염원 하류에서 질산염과 망간의 환원의 조건이 형성되었고, 일부 철의 환원 조건과 부합하는 정도의 환원조건이 조성되었다고 판단한 것과도 일치한다.

Fig. 3은 지구화학 모델링으로 계산된 철 산화물과 망간함유 광물들의 포화지수를 오염원으로부터 지하수 흐름 방향으로 1차원적으로 배열한 것이다. 철을 포함하고 있는 많은 종류의 광물들이 염소계 유기오염물의 흡착이나 제거에 관여할 수 있다고 보고되는데, 대표적인 광물은 철 황화물(mackinawite, pyrite), 철 산화물(magnetite, goethite, lepidocrocite, siderite, hematite), 그린 러스트(green rust), 철함유 점토광물 등이 있다(US EPA, 2009). 연구 대상 관정들은 대표적인 철 산화물들에 대해 포화되어 있는 것으로 계산 되는데, 이는 이들 광물들이 유기오염물의 거동에 관여할 수 있음을 지시한다. 환원이 보다 우세한 지역에서는 포화지수가 다른 지역에 비해 조금 더 낮게 나타나는데(Fig. 3), 이는 pH의 공간적 분포와 관련성이 있으며 이 지역에서 철을 포함한 광물들의 환원적 용해(reductive dissolution)가 상대적으로 더 용이하게 일어날 수 있음을 지시한다(Mayer et al., 2001). 망간함유 광물(bimessite(MnO₂), pyrochroite(Mn(OH)₂), pyrolusite(MnO₂)) 들은 전 구간에 걸쳐 강한 불포화 상태를 나타내는데, 이는 측정된 망간의 농도 자체가 너무 낮기 때문인 것으로 보이며, 망간함유 광물이 존재할 때는 망간의 환원적 용해가 일어날 수 있음을 지시한다. 한편 황화광물들(FeS, mackinawite(Fe_{1+x}S))은 지하수가 황산염 환원조건에 있지 않으므로 검토대상에서 제외하였다.

3.3. 반응속도 분석을 통한 자연저감 평가

CMM 모델을 이용한 곡선 맞춤 결과 측정된 각 오염물의 농도 분포를 설명할 수 있었으며, 이는 TCE →

cis-1,2-DCE → VC로의 순차적인 변환이 의미 있는 수준으로 이루어지고 있다는 것을 말해준다(Fig. 4). 그림에서 오염원에서의 TCE 농도(mol L⁻¹)를 1.0으로 상대농도로 환산하고, TCE가 100% *cis*-1,2-DCE로 변환되고 *cis*-1,2-DCE 또한 100% VC로 변환되는 질량 보존의 법칙이 성립된다는 가정 하에 *cis*-1,2-DCE와 VC의 농도를 오염원에서의 TCE 농도에 대한 상대적인 비율로 표시하였다. 계산된 각 각의 오염물에 대한 분해속도는 Table 4에 나와 있다.

하류의 호기성 조건의 관정을 제외한 결과 TCE의 반감기(half life = ln2/λ_{obs})는 161일로 계산된다. 이는 TCE를 영가철을 이용해 정화 처리할 때의 반감기가 0.4-0.8시간(Jeen et al., 2011)인 것을 감안하면 매우 느린 편이다. 하지만 대개 자연저감에 의한 생분해 반응은 적극적 지하수 정화에 이용되는 반응에 비해 느린 것이 일반적인 양상이다. TCE의 분해속도에 비해 *cis*-1,2-DCE와 VC의 분해속도는 100배 정도(two orders of magnitude) 빠르는데(Table 4), 일반적으로 생분해 속도가 염소를 더 많이 포함한 염소계 오염물(예, TCE)이 염소를 적게 포함한 오

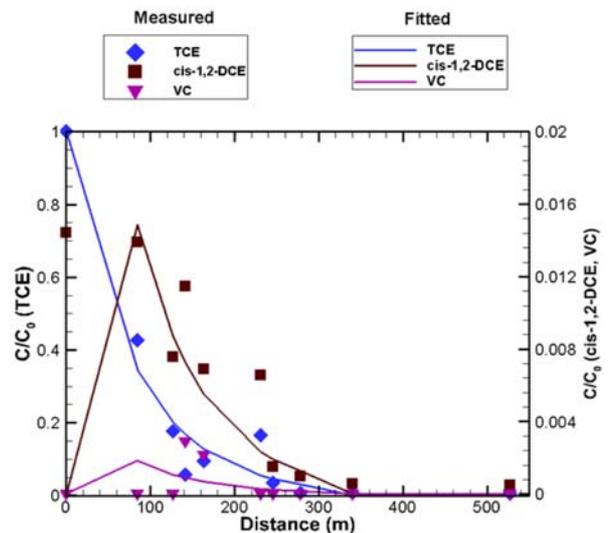


Fig. 4. Curving fitting for the degradation of TCE to *cis*-1,2-DCE and to VC using the CMM model (excluding downgradient wells showing aerobic conditions). Symbols and lines represent the measured and simulated concentrations, respectively. Concentrations are normalized to the maximum TCE concentration at ASDW-3 and are plotted against the distances from it.

Table 4. Degradation rate constants for TCE, *cis*-1,2-DCE, and VC calculated using the CMM model

Case	TCE (day ⁻¹)	<i>cis</i> -1,2-DCE (day ⁻¹)	VC (day ⁻¹)
For all monitoring wells	3.00 × 10 ⁻³	1.40 × 10 ⁻¹	6.50 × 10 ⁻¹
Excluding downgradient wells showing aerobic conditions	4.30 × 10 ⁻³	1.04 × 10 ⁻¹	8.50 × 10 ⁻¹

염물(예, *cis*-1,2-DCE, VC)보다 더 빠르다고 알려진 것을 감안하면 계산 결과는 일반적이지 않은 양상을 나타낸다고 볼 수 있다. 이는 오염원에서 *cis*-1,2-DCE가 검출되고 전반적으로 분해산물들의 농도가 매우 낮은 것으로 보아, 오염원 주변부에서 상당한 수준의 생분해가 이미 일어났거나, 또는 시간의 경과에 따라 오염물의 농도가 외부 지하수의 유입 또는 강수에 의한 지하수 함량에 의해 희석된 결과 때문일 수 있다.

3.4. 반응 이동 모델링

3.4.1. 자연저감을 고려하지 않았을 때의 모델링 결과
 자연저감을 고려하지 않았을 때 TCE는 평균 지하수 유속인 0.34 m day⁻¹와 같은 속도로 이동한다. Fig. 5는 모의 시간이 1년, 3년, 그리고 5년일 때의 거리에 따른 TCE, *cis*-1,2-DCE, VC(초기조건과 같음)의 농도 분포를 나타낸 것이다. 1년이 지났을 때 오염물들의 중간농도는 대략 124 m 정도에 위치하고, 3년이 지났을 때는 372 m 지점까지 이동한다. 527 m까지는 1,550일(4.24년)이면 이동을 하기 때문에 5년이 지났을 때의 TCE 농도는 전 구간에서 경계조건과 같은 값을 가지게 된다. 이와 같은 속도로 20년 동안 TCE는 2,482 m를 이동하게 되는데, TCE의 오염이 20년 정도 되었다고 추정한다면 대수층 내에 흡착내지는 생분해와 같은 자연저감이 있어야만 현재 오염원의 이동반경이 대략 AS-47이 위치하고 있는 527 m 정도라는 점을 설명할 수 있다.

3.4.2. 흡착만을 고려했을 때의 모델링 결과

오염물질이 대수층과의 흡착에 의해서 이동이 지연될 때 지연계수는 식 (3)과 같이 표현된다.

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} K_d \tag{3}$$

여기서 ρ_b 는 매체의 밀도이고, θ 는 공극율, 그리고 K_d 는 분배계수(distribution coefficient)이다. 현장에서 실시된 흡착 실험결과 연구지역에서 TCE의 분배계수는 평균 0.03 L g⁻¹로 나타났다. 연구지역 대수층 물질의 밀도를 1.7 g cm⁻³라고 가정하고 공극율 0.1과 얻어진 분배계수를 토대로 식 (3)을 이용하면 지연계수는 511로 계산된다.

한편 흡착만을 고려한 모델링 결과로부터 현재의 오염원의 위치를 일치시키도록 지연계수를 구하면 지연계수는 4.71로 계산되며, 흡착실험으로부터 얻은 결과와는 큰 차이를 보인다. 이는 흡착실험에서 사용된 토양이 대수층의 불균질성을 충분히 반영하지 못하였거나, 흡착실험에서는 토양이 표면적 모두에서 오염물과 평형상태를 이루도록 충분히 반응에 참여하는 것과는 달리 실제 현장에서는 파쇄암반층을 따라 선택된 부분만 흡착에 기여하기 때문인 것으로 판단된다.

흡착만을 고려했을 때의 거리에 따른 TCE, *cis*-1,2-DCE, VC(초기조건과 같음)의 농도 분포는 Fig. 6에 나타나 있는데, 흡착에 의한 지연 효과가 있기 때문에 오염물의 종류에 상관없이 오염물의 중간 농도가 도착하는 거리는 1년 후, 5년 후, 10년 후, 20년 후에 각각 오염원으로부터 26 m, 131 m, 263 m, 527 m로 동일하다. 이것은 모든 종류의 오염물에 똑같은 지연계수 4.71을 적용했기 때문인데, 만일 각 각의 오염물에 다른 값의 지연계수를 적용하면 일정시간에 대한 각 각의 오염물의 도달거리는 달라질 것이다.

3.4.3. 생분해만을 고려했을 때의 모델링 결과

Fig. 7은 생분해만을 고려했을 때의 거리에 따른 TCE,

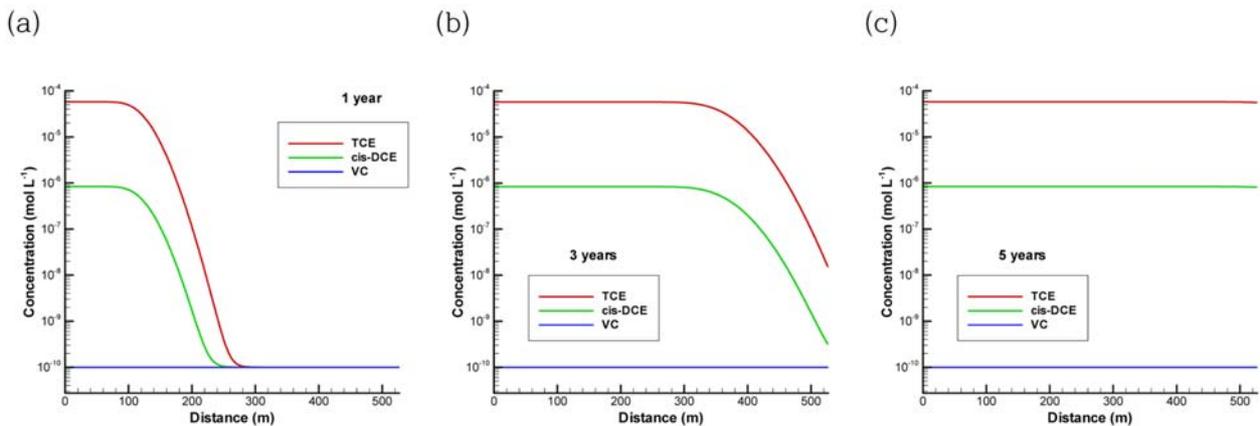


Fig. 5. Simulated concentrations of TCE, *cis*-1,2-DCE, and VC along the distances from the contamination source after (a) 1 year, (b) 3 years, and (c) 5 years when no natural attenuation processes is considered.

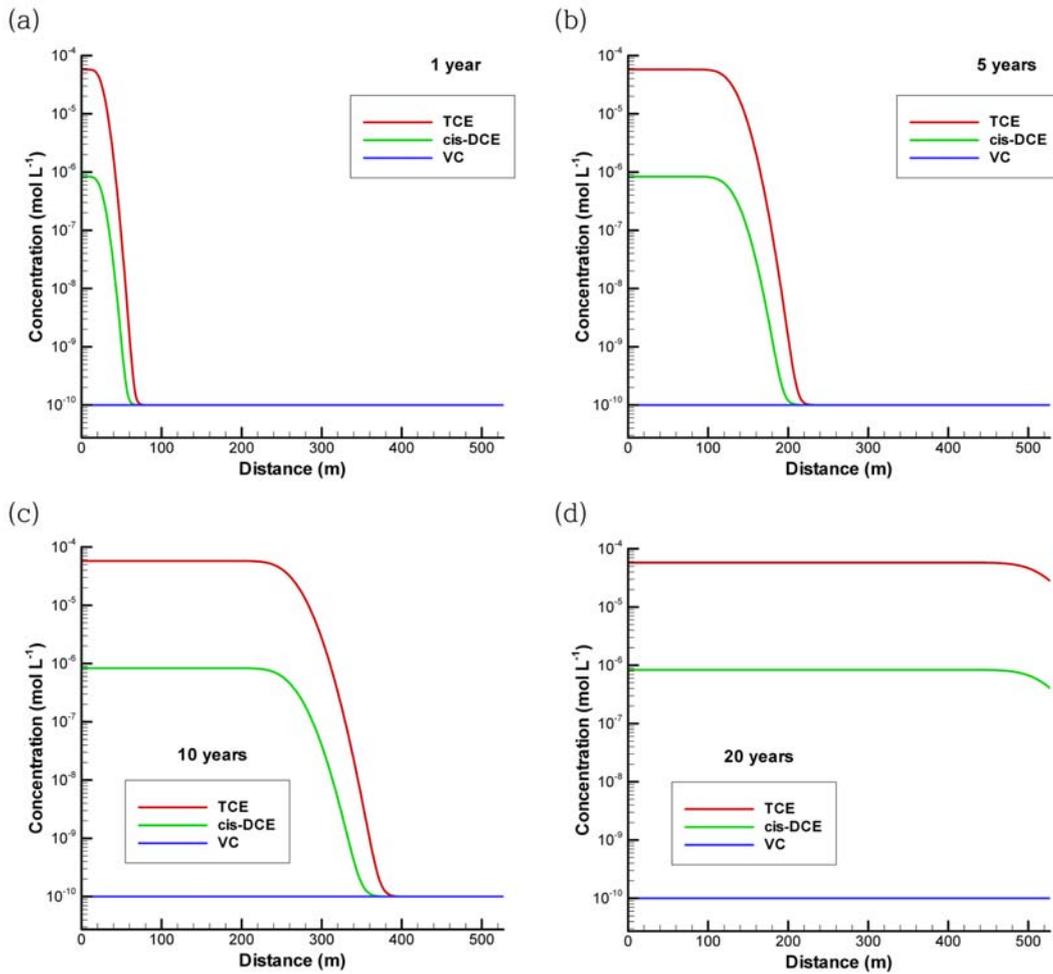


Fig. 6. Simulated concentrations of TCE, *cis*-1,2-DCE, and VC along the distances from the contamination source after (a) 1 year, (b) 5 years, (c) 10 years, and (d) 20 years when only sorption is considered.

cis-1,2-DCE, VC의 농도 분포를 나타낸 것이다. 지하수의 평균유속이 0.34 m day^{-1} 이므로 1년 후 각 오염물의 중간 농도가 도달하는 지점은 오염원으로부터 124 m 거리에 위치하게 된다. 따라서 이보다 이전 거리는 생분해에 의한 영향권 하에 있고, 이후의 지점은 초기조건과 분산에 의한 영향을 받게 된다. Fig. 7에서 124 m 이후의 굴곡진 농도곡선 구간이 이를 반영하며, 이 구간은 시간이 지남에 따라 점점 하류 방향으로 이동하게 된다(예, 3년 후의 결과). 오염물은 지하수의 흐름을 따라 1,550일(4.24년)이면 527 m까지 이동을 하기 때문에 5년 이후부터는 전체 구간에서 생분해에 의한 반응에만 지배받게 된다. 한 가지 주목할 점은 오염물이 TCE → *cis*-1,2-DCE → VC로 순차적으로 변환될 때 일반적으로 분해산물들(*cis*-1,2-DCE, VC)이 증가하다가 감소하는 순차적 변환양상을 기대하게 되는데, 모델링 결과는 *cis*-1,2-DCE, VC가 오염

원으로부터 바로 감소하는 패턴만을 보여주고 있다. 이는 분해산물들의 반응속도가 TCE의 반응속도보다 빠르기(100 배 정도; Table 4) 때문이다.

3.4.4. 흡착과 생분해를 동시에 고려했을 때의 모델링 결과

흡착과 생분해를 동시에 고려했을 때는 오염물들의 농도가 생분해만을 고려했을 때 보다 흡착에 의한 지연효과 때문에 같은 농도에 도달하는 시간이 더 늘어나게 된다. 예를 들어 오염원으로부터 140 m 거리에 있는 ASBW-2에서의 TCE 농도는 생분해의 반응속도 영향권에 들 경우 $1.57 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ (0.0002 mg L^{-1})의 농도값을 가지게 되는데, 생분해만을 고려했을 때의 도달 시간은 565일(1.54년)였는데 반해 흡착과 생분해를 동시에 고려했을 때는 2661일(7.29년)로 대략 지연계수 4.71만큼의 차이가 난다.

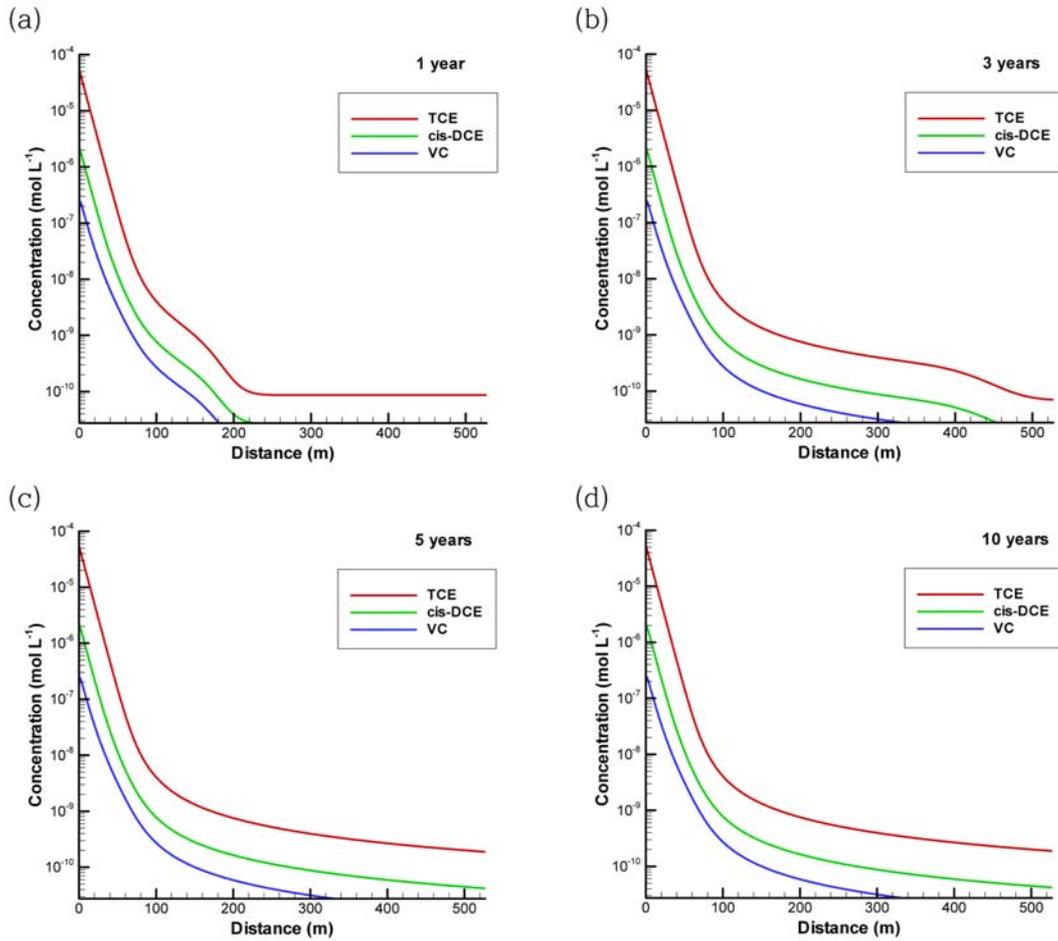


Fig. 7. Simulated concentrations of TCE, *cis*-1,2-DCE, and VC along the distances from the contamination source after (a) 1 year, (b) 5 years, (c) 10 years, and (d) 20 years when only biodegradation is considered.

Fig. 8은 흡착과 생분해를 동시에 고려했을 때의 거리에 따른 TCE, *cis*-1,2-DCE, VC의 농도 분포를 나타낸다. 흡착에 의해 지연되면서 이동하는 오염물들에 대한 생분해 속도가 상대적으로 빠르지 않기 때문에(TCE의 반감기는 161일), 농도분포 곡선의 전반부(농도가 낮은 쪽)에서 받는 흡착에 의한 영향은 모의시간 종료시점인 20년이 지날 때까지도 꾸준히 나타난다.

3.4.5. 반응 이동 모델링 결과에 대한 토의

반응 이동 모델링 결과를 살펴보면, 연구지역에서 오염물들이 지하수의 평균유속을 따라 이송과 분산-확산만의 영향을 받을 때는(자연저감 기작이 없을 때) 20년 동안 오염원이 지속적으로 발생했을 경우 이동구간이 2,482 m로 나와야 하므로 현재 추정된 오염원의 이동반경이 527 m 정도라는 점을 설명하기 어렵다. 따라서 대수층과의 흡착 내지는 생분해와 같은 자연저감을 고려해야만 하는데, 흡

착에 의한 지연은 단지 오염물의 이동속도만 느리게 하는 효과만 있다.

생분해만을 고려했을 때와 흡착과 생분해를 동시에 고려했을 때를 비교해 보면, 농도 곡선의 전반부(농도가 낮은 구간)에서는 흡착에 의한 효과가 지속적으로 발행하지만, 실질적인 농도 감소가 일어나는 구간(농도가 높은 구간)에서는 생분해의 효과가 지배적으로 나타남을 알 수 있다. 또한 모의 시간이 5년 이상이 되었을 경우에는 흡착에 의한 효과가 실질적으로 없어지므로, 20년 동안 오염이 지속적으로 발생할 경우 조사지역에서 생분해에 의한 탈염소화 작용이 오염물의 거동을 지배하는 중요한 기작이라는 점을 알 수 있다. 이 때, 일반적으로 기대되는 것과는 달리 TCE의 반응산물들이 증가했다가 감소하는 양상을 보여주지 않는데, 이는 모델링에서 추정된 반응산물들의 반응속도가 상대적으로 빠르기 때문이다. 이와 같은 결과는 오염원으로 추정된 관정이나 주변부에서 이미

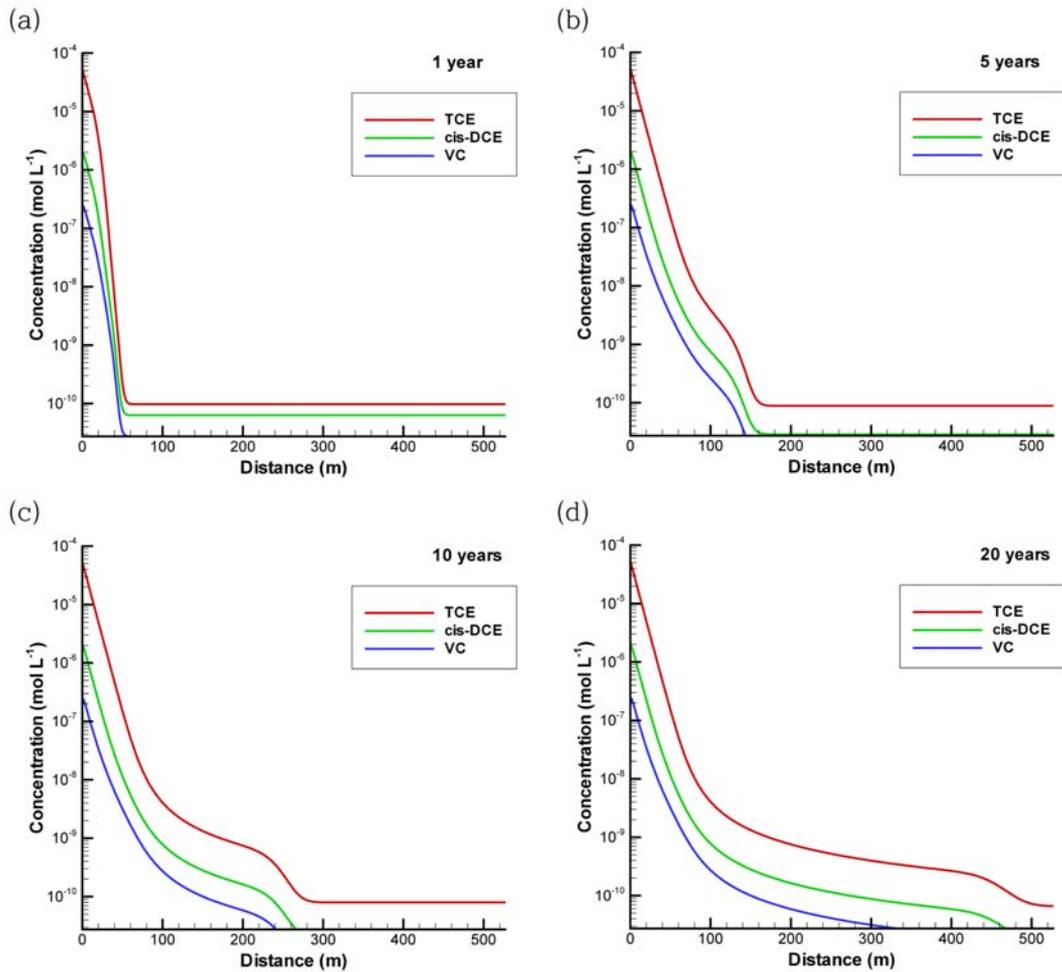


Fig. 8. Simulated concentrations of TCE, *cis*-1,2-DCE, and VC along the distances from the contamination source after (a) 1 year, (b) 5 years, (c) 10 years, and (d) 20 years when both sorption and biodegradation are considered.

상당한 수준의 생분해가 일어났거나, 실제 오염원이 더 상류에 위치하거나, 또는 현장에서 조사한 반응산물들의 농도가 희석에 의해서 이미 낮은 값에 도달했기 때문인 것으로 추정할 수 있다. 모델링에서는 1차원 모의만을 고려하였으므로 2, 3차원적인 희석에 의한 영향은 반영되지 않았다.

4. 결론 및 고찰

본 연구 대상 지역 지하수의 오염 유기물과 지하수 주성분에 대한 수리지구화학적 특성 및 자연저감에 대한 검토를 종합해 보면 다음과 같이 요약될 수 있다.

1) TCE의 농도는 오염원 추정위치로부터 지하수 하류 방향으로 명확한 감소 패턴을 나타내고 있고, 이들의 반응산물들인 *cis*-1,2-DCE와 VC가 하류방향에서 관측되는

것을 토대로 볼 때 생분해에 의한 탈염소화 작용의 영향을 받고 있는 것으로 보인다.

2) 오염원으로부터 하류에 있는 관정들의 일부는 뚜렷한 환원조건 내지는 환원조건의 영향 하에 있음을 보여주고 있다. 질산염의 농도는 대체로 감소하며 망간과 철의 농도는 증가한다. 이는 오염원 하류에서 질산염과 망간의 환원, 그리고 일부 철의 환원 조건과 부합하는 정도의 환원조건이 조성되었음을 나타낸다. 반면에 황산염의 증가 감소는 뚜렷하지 않으므로 황산염 환원 조건까지의 환원 환경이 조성되지는 않았으리라고 판단된다.

3) 지구화학 모델링 결과는 철과 망간의 환원종들이 산화종들에 비해 주어진 조건에서 상대적으로 우세함을 나타내고 있다. 이는 지하수의 산화-환원 조건이 망간의 환원과 일부 철의 환원 조건에 해당된다는 것과 부합한다. 또한 모델링 결과는 연구지역에서 광물들이 유기오염물의

흡착이나 제거에 관여한다면 그것은 철 산화물들에 의한 것임을 지시하고 있다.

4) CMM 모델을 이용한 유기오염물의 반응속도 계산으로부터 TCE의 반감기는 161일로 계산된다. 이는 자연저감에 의한 생분해 반응이 지하수 정화에 이용되는 비생물적 반응에 비해 상대적으로 느린 일반적인 양상을 확인해주는 것이다. TCE의 분해속도에 비해 *cis*-1,2-DCE, VC의 분해속도는 100배 정도 빠르는데, 이는 오염원이 추정된 지점보다 실제로 더 상류지점에 있거나, 오염원 주변부에서 이미 상당한 수준의 생분해가 일어났거나, 또는 시간의 경과에 따라 농도가 많이 희석된 결과 때문인 것으로 보인다.

5) 반응 이동 모델링 결과는 지하수의 평균유속과 오염원의 현재 분포를 감안할 때 대수층물질과의 흡착내지는 생분해와 같은 자연저감이 있어야만 합을 보여준다. 또한 흡착에 의한 효과는 모의 시간이 5년 이상이 되었을 경우에는 실질적으로 없어지므로, 오염이 20년 동안 지속적으로 발생했다는 가정을 할 경우 조사지역에서 생분해에 의한 탈염소화 작용이 오염물의 거동을 지배하는 가장 중요한 기작일 수 있음을 보여준다.

본 연구는 TCE 등 염소계 유기오염물로 오염된 지하수에서 자연저감을 평가할 수 있는 기법들을 제시한 것으로 다른 오염지역 평가에도 유용하게 적용될 수 있을 것으로 생각된다.

사 사

본 연구는 2014년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(NRF-2014R1A1A2058040)과 한국환경산업기술원(KEITI)의 “CO₂ 저장 환경관리기술개발사업(과제번호: 2014001810003)”의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

Baek, W. and Lee, J.Y., 2011, 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.

Chu, K., Mahendra, S., Song, D.L., Conrad, M.E., and Alvarez-Cohen, L., 2004, Stable carbon isotope fractionation during aerobic biodegradation of chlorinated ethenes, *Environ. Sci. Technol.* **38**(11), 3126-3130.

Damagaard, I., Bjerg, P., Baelum, J., Scheutz, C., Hunkeler, D., Jacobsen, C., Tuxen, N., and Broholm, M., 2013, Identification of chlorinated solvents degradation zones in clay till by high resolution chemical, microbial, and compound specific isotope analysis, *J. Contam. Hydrol.*, **146**, 37-50.

Domenico, P.A. and Schwartz, F.W., 1990, Physical and Chemical Hydrogeology, John Wiley & Son, Inc., New York.

Freeze, R.A. and Cherry, J.A., 1979, Groundwater, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ.

Hwang, H.-T., Jeon, S.-W., Sudicky, E.A., and Illman, W.A., 2015, Determination of rate constants and branching ratios for TCE degradation by zero-valent iron using a chain decay multi-species model. *J. Contam. Hydrol.*, **177-178**, 43-53.

Jeon, S.-W. and Gillham, R.W., 2008, A review of groundwater remediation using granular iron permeable reactive barriers. *J. Geol. Soc. Korea*, **44**(4), 557-571.

Jeon, S.-W., Mayer, K.U., Gillham, R.W., and Blowes, D.W., 2007, Reactive transport modeling of trichloroethene treatment with declining reactivity of iron. *Environ. Sci. Technol.* **41**(4), 1432-1438.

Jeon, S.-W., Gillham, R.W., and Przepiora, A., 2011, Predictions of long-term performance of granular iron permeable reactive barriers: Field-scale evaluation. *J. Contam. Hydrol.*, **123**, 50-64.

Kaown, D., Jun, S.-C., Kim, R.-H., Shin, W., and Lee, K.-K., 2016, Characterization of a site contaminated by chlorinated ethenes and ethanes using multi-analysis, *Environ. Earth Sci.*, **75**:745.

Lee, S., Kaown, D., and Lee, K., 2015, Evaluation of the fate and transport of chlorinated ethenes in a complex groundwater system discharging to a stream in Wonju, Korea, *J. Contam. Hydrol.*, **182**, 231-243.

Magnuson, J.K., Stern, R.V., Gossett, J.M., Zinder, S.H., and Burris, D.R., 1998, Reductive dechlorination of tetrachloroethene to ethene by a two-component enzyme pathway, *Appl. Environ. Microb.*, **61**(4), 1270-1275.

Mayer, K.U., Blowes, D.W., and Frind, E.O., 2001, Reactive transport modeling of an in situ reactive barrier for the treatment of hexavalent chromium and trichloroethylene in groundwater, *Water Resour. Res.*, **37**(12), 3091-3103.

Mayer, K.U., Frind, E.O., and Blowes, D.W., 2002, Multicomponent reactive transport modeling in variably saturated porous media using a generalized formulation for kinetically controlled reactions, *Water Resour. Res.*, **38**, doi:10.1029/2001WR000862.

Mayer, K.U., Benner, S.G., and Blowes, D.W., 2006, Process-based reactive transport modeling of a permeable reactive barrier for the treatment of mine drainage, *J. Contam. Hydrol.*, **85**, 195-211.

- Maymó-Gatell, X., Chien, Y.-T., Gossett, J.M., and Zinder, S.H., 1997, Isolation of bacterium that reductively dechlorinates tetrachloroethene to ethene, *Science*, **276**, 1568-1571.
- McGuire, T.M., Adamson, D.T., Burcham, M.S., Bedient, P.B., and Newell, C.J., 2016, Evaluation of long-term performance and sustained treatment at enhanced anaerobic bioremediation sites, *Ground Water Monit. Rem.*, **36**(2), 32-44.
- Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J., 1999, User's Guide to PHREEQC (Version 2) - A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations, *U.S. Geol. Surv., Water Resour. Invest. Rep., WRI-99-4259*, 312 pp.
- Sterling, S.N., Parker, B.L., Cherry, J.A., Williams, J.H., Lane, J.W., and Haeni, F.P., 2005, Vertical cross contamination of trichloroethylene in a borehole in fractured sandstone, *Ground Water*, **43**(4), 557-573.
- Sudicky, E.A., Hwang, H.-T., Illman, W.A., Wu, Y.-S., Kool, J.B., and Huyakorn, P., 2013, A semi-analytical solution for simulating contaminant transport subject to chain-decay reactions. *J. Contam. Hydrol.*, **144**, 20-45.
- Tiehm, A. and Schmidt, K.R., 2011, Sequential anaerobic/aerobic biodegradation of chloroethenes-aspects of field application, *Curr. Opin. Biotech.*, **22**(3), 415-421.
- US EPA, 1998, Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water. United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Washington DC. EPA/600/R-98/128, September, 1998.
- US EPA, 2009, Identification and Characterization Methods for Reductive Minerals Responsible for Natural Attenuation for Chlorinated Organic Compounds in Ground Water. United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Ada, Oklahoma, EPA 600/R-09/115, December, 2009.
- Vogel, T.M., Criddle, C.S., and McCarty, P.L., 1987, Transformation of halogenated aliphatic compounds, *Environ. Sci. Technol.* **21**(8), 722-736.
- Wanner, P., Parker, B.L., Chapman, S.W., Aravena, R., and Hunkeler, D., 2016, Quantification of degradation of chlorinated hydrocarbons in saturated low permeability sediments using compound-specific isotope analysis, *Environ. Sci. Technol.* **50**(11), 5622-5630.
- Wiedemeier, T.H., Rifai, H.S., Wilson, J.T., and Newell, C., 1999, Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface, Wiley, New York.
- 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, *Geosci. J.*, **16**, 301-311.