

농촌지하수의 질산성질소 오염에 대한
현장 정화처리 기술 개발

Development of *in-situ* Remediation Techniques for
Contaminated Groundwater with Nitrate in Rural Area

한국농어촌공사 농어촌연구원

농림수산식품자료실



0017682

농림수산식품부

제 출 문

농림수산식품부 장관 귀하

이 보고서를 “농촌지하수의 질산성질소 오염에 대한 현장 정화처리 기술 개발 연구”
과제의 보고서로 제출합니다.

2009 년 4 월 일

주관연구기관명 : 한국농어촌공사
농어촌연구원

주관연구책임자 : 김 양 빈

세부연구책임자 : 송 성 호

연 구 원 : 부 성 안

김 정 희

이 규 상

이 병 선

이 명 기

엄 재 연

송 민 경

강 미 경

장 재 선

위탁연구기관명 : 연세대학교 산학협력단

위탁연구책임자 : 우 남 칠

연 구 원 : 이 은 재

이 재 민

이 상 덕

이 현 아

위탁연구기관명 : 서울대학교 산학협력단

위탁연구책임자 : 남 경 필

연 구 원 : 이 규 연

신 도 연

참 여 기 업 명 : (주)진보이엔씨

참여기업대표자 : 이 종 민

연 구 원 : 이 종 현

김 해 규

김 성 광

요 약 문

I. 제 목

「농촌 지하수의 질산성질소 오염에 대한 현장 정화처리 기술 개발」

II. 연구개발의 목적 및 필요성

1. 연구개발의 목적

- 탈질미생물과 관정형 반응벽체를 이용한 농촌지역 질산성질소 오염지하수 정화기술 개발

2. 연구개발의 필요성

- 2008년 지하수 수질측정망 운영결과, 질산성질소($\text{NO}_3\text{-N}$)는 지하수의 주요오염물질로 나타났다(수질기준초과 시료의 약 22 %), 농촌지역에 집중됨.
- 질산성질소가 다량 함유된 지하수를 유아가 섭취 시에는 청색증이 유발되며, 가축의 출산율을 저하시키거나, 하천의 총질소 농도를 높여 부영양화를 일으킬 수 있음.
- 대부분의 농촌주민들에게 주상수원으로 존재하는 지하수의 오염은 상수원 환경개선의 관점을 넘어 삶의 기본인 물 문제, 나아가 삶의 근거를 좌우하는 중요한 문제임.
- 따라서, 농촌 지하수 수질의 안전을 위해, 농촌 지하수의 주요오염물질인 질산성질소 제거를 통한 재이용이 필요하며, 이를 위한 정화기술 개발이 필요함.

III. 연구개발 내용 및 범위

1. 실내 정화실험 연구

- 현장 실험이 가능한 국내 농촌지역 연구부지를 선정하여, 토양 프로파일 채취

- 현장 토양에서 당밀을 탄소원/에너지원으로 이용하는 현장 토착 탈질미생물 분리
- 회분식 실험을 통해 탈질을 위한 최적 C:N (당밀:질산성질소) 주입 비율 도출
- 제어방출이 가능한 고체 당밀정화제 개발 및 1차원 실내컬럼 정화 실험

2. 수리시험장 정화실험 연구 I: 종속영양탈질과 당밀을 이용한 관정형 반응벽체

- 한국농어촌공사 농어촌연구원의 지하수 수리시험장에 현장규모 관정형 반응벽체 고안
- 지하수 수리시험장 내 토착탈질미생물 분리
- 종속영양탈질과 당밀정화제를 이용한 관정형 반응벽체 현장규모 정화 실험
- 관정형 반응벽체 전·후 탈질특이유전자 조사

3. 수리시험장 정화실험 연구 II: 독립영양탈질과 황입자를 이용한 관정형 반응벽체

- 황탈질 미생물 *Thiobacillus denitrificans* 대규모 배양 및 황입자 부착 실험
- 독립영양 황탈질 미생물과 관정형 반응벽체를 이용한 현장규모 정화 실험

4. 현장 정화실험 연구

- 연구부지 수문현황 및 지역개관 조사
- 연중 수질·수위 모니터링 결과를 토대로 관정형 반응벽체 적지 선정
- 관정형 반응벽체 설치 후, 지하수 수리시험 및 오염물질 거동 모델링
- 정화효율이 우수하게 산출된 당밀정화제를 이용한 관정형 반응벽체 방법 적용
- 현장 정화효율 산출 및 반응벽체 전·후 탈질특이유전자 조사

5. 당밀정화제 내구연한 예측을 위한 수치모델 개발 및 설계기준 제시

IV. 연구개발결과

1. 실내 실험 연구

- 현장 토양으로부터 종속영양 토착탈질미생물 *Pseudomonas* sp. KY1 분리
- 탈질에 적합한 유기탄소(당밀) 주입량은 C:N 비율 3:1로 산출

- 100 mg/L 농도의 질산성질소 인공오염수에 대하여 C:N 비율을 1:1, 3:1, 4:1, 10:1로 각기 달리하고 1차원 실내컬럼(지름 × 길이 = 4 cm × 20 cm) 실험을 수행한 결과, 180시간 후 모든 컬럼에서 80% 이상 정화효율을 보였고, 유기탄소(C, 당밀)의 비율차이에도 불구하고 탈질을 차이는 거의 없음을 확인
- 액상 당밀, 미결정셀룰로우스, 무수규사, HPMC를 혼합하여 장기제어방출이 가능한 고체 당밀정화제 개발
- 고체 당밀정화제를 이용하여 20 mg/L 농도의 질산성질소 오염수에 대하여 1차원 실내 컬럼(지름 × 길이 = 2 cm × 12 cm) 실험을 실시한 결과, 95 시간 경과 후 ~33%, 167 시간 경과 후 ~56%, 215 시간 경과 후 ~68%, 361 시간 경과 후 ~86%의 정화효율이 산출되어, 당밀정화제의 활용성 확보

2. 수리시험장 수리분산 연구

- 관정형 반응벽체 정화실험 결과에 영향을 미치는 수리시험장 토양의 수리분산특성을 확인하기 위하여, 한국농어촌공사 수리시험장(길이 × 너비 × 깊이 = 8 m × 4 m × 2 m, 수리전도도 8.01×10^{-2} cm/sec)에서 약 95시간 동안 추적자 시험을 실시
- 4개 경험식(Fried and Combarous, 1971; Neuman, 1990; Gelhar *et al.*, 1992; Xu and Eckstein, 1995)을 이용하여 분산지수 산출 후, 실제 농도 값과 비교
- Neuman(1990) 및 Xu and Eckstein(1995)의 수식이 비교적 정확한 것으로 평가되었고, 향후 정화 실험 시 오염지하수의 유동 방향 및 당밀의 용출방향은 종방향이 우세하고, 횡방향이 미미한 것으로 예측: 종분산지수(α_L) 0.07-0.19, Peclet 수 18.3-36.4, D_L/D_d 58-161, D_T/D_d 6-16 범위

3. 종속영양탈질과 당밀정화제를 이용한 관정형 반응벽체 수리시험장 연구

- 액상 당밀, 미결정셀룰로우스, 무수규사, 파라핀을 혼합하여 장기제어방출이 가능하고 관 정주입이 편리한 고체 당밀정화제(지름 × 길이 = 4 cm x 30 cm) 개발
- 당밀정화제와 3열의 관정군으로 구성된 현장규모 관정형 반응벽체(길이 × 너비 × 깊이 = 3 m × 4 m × 2 m)를 한국농어촌공사 농어촌연구원 지하수 수리시험장에 고안
- 당밀 이용 토착 탈질 미생물 *Ensifer* sp. KY2 분리 및 탈질 실험(1, 2차)
- 현장 토양에서 분리한 *Pseudomonas* sp. KY1을 대량 인공 증식 후 지하수 수리시험장에

주입하여 탈질 실험(3차)

- 정화실험 결과, 32 mg/L의 질산성질소 인공오염지하수에 대하여 1, 2, 3차 실험 각기 평균 ~82%, ~91%, ~88%의 최종 정화효율 산출
- 당밀주입구간에서는 탈질이 발생하나(실험군; 1.0 m 깊이), 부분적으로 미주입한 구간에는 발생하지 않음을 확인(대조군; 1.5 m, 2.0 m 깊이)
- *nirK*는 *Ensifer* sp. KY2에서 유래하였고, *nirK* 등 탈질특이유전자의 탐침 활용성 확인

4. 독립영양탈질과 황탈질을 이용한 관정형 반응벽체 수리시험장 연구

- 독립영양 황탈질 미생물 *Thiobacillus denitrificans* 대량 인공증식(1 m³ 배양수통) 및 황입자 부착 실험 실시
- 황탈질 미생물 부착 실험에서, 황탈질 미생물은 85 mg/L 농도의 질산성질소 수용액에 대하여 부착 종료 시(60일)까지 ~52 % 최종 정화효율 산출
- 황탈질 미생물이 부착된 황입자 주입틀을 3열의 관정형 반응벽체 (길이 × 너비 × 깊이 = 3 m × 4 m × 2 m)에 주입하여 황탈질 정화실험 실시
- 황탈질 정화실험 결과, 41 mg/L 농도의 질산성질소 인공오염지하수에 대하여 28일 간 최대 ~15%, 63 mg/L 농도의 질산성질소 인공오염지하수체에 대하여 14일 간 ~8% 정화효율 산출

5. 현장 실험부지 특성화 실험 연구

- 현장 천부 지하수는 서쪽의 축산 분뇨에서 침출된 성분이 동쪽의 밭 아래로 이동하고 하천까지 연장되며, 축산 분뇨는 지하수 수질에 주로 영향을 미치는 인자로 작용
- 현장 지하수 수질 유형은 Ca-HCO₃ 유형이고, 축산 분뇨와 비료를 살포하는 4월에 질산성질소 농도가 가장 고농도
- 질산성질소는 환원환경에서 탈질반응에 의해 저감이 가능하나, 동시에 환원환경에서는 Fe, Mn 농도의 증가를 초래하여 또 다른 오염을 일으킬 가능성
- 대수성 시험 결과, 수리전도도는 1.93×10^{-3} cm/s 내외의 일반적인 사질대수층의 범위, 저유계수는 0.001~0.003 범위로 낮은 편
- 전기비저항 및 탄성과 탐사 결과, 연구지역 충적층은 이방성이 적고, 수평적으로 분포

6. 현장 정화실험 연구

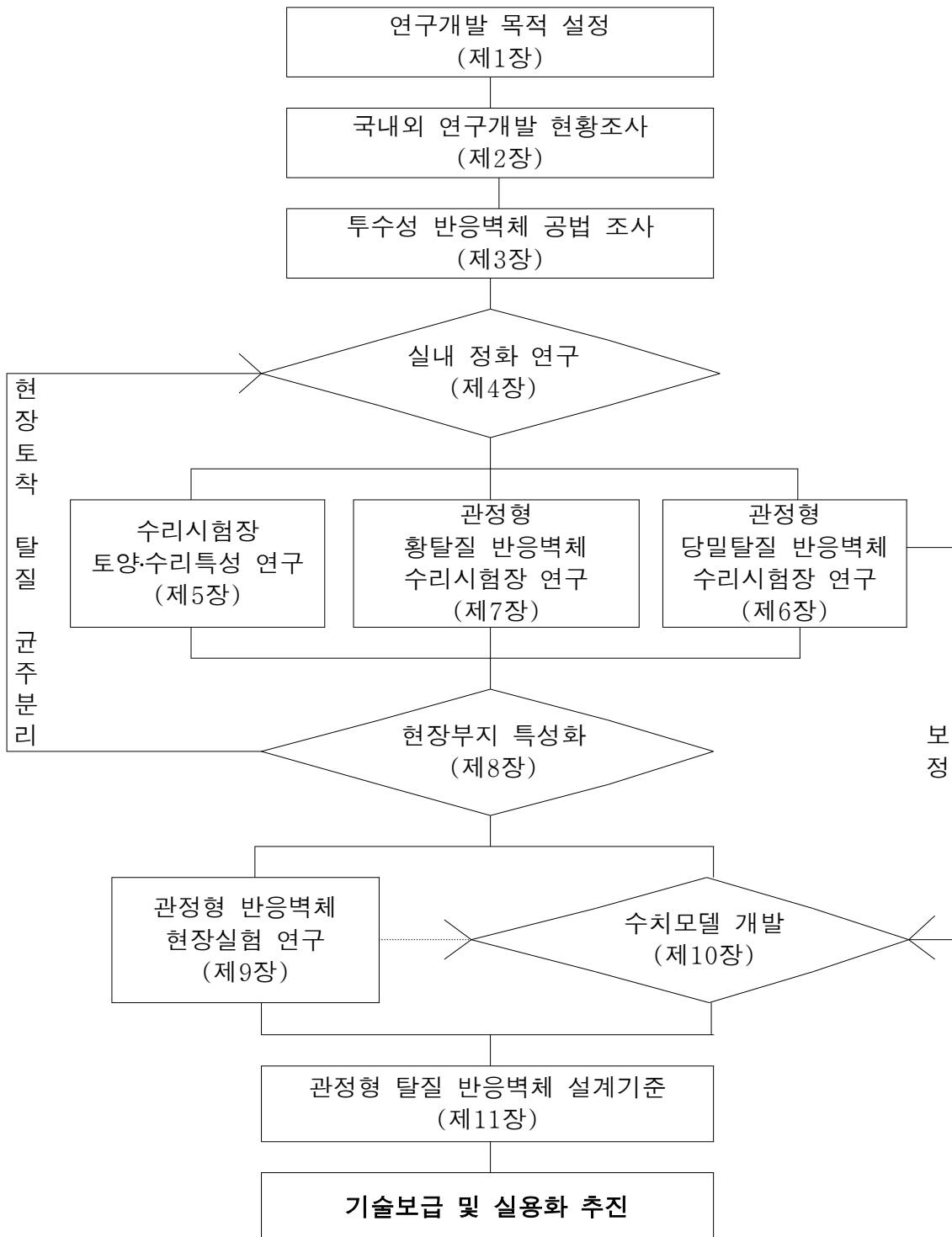
- 수리시험장 정화실험(황탈질 관정형 반응벽체, 당밀탈질 관정형 반응벽체) 결과, 정화효율이 우수하게 나타난 당밀탈질 관정형 반응벽체를 현장 정화실험에 적용
- 연간 수위·수질 모니터링 및 지하수 유동 모델링 결과를 기반으로, 총 22개(깊이 3.0~4.5 m 범위, 관정 간격 1 m)의 관정으로 구성된 현장 관정형 반응벽체 설치
- 관정형 반응벽체 부지의 지하수 수질유형은 대부분 Ca-HCO₃ 유형이고, 국지적인 수리전도도의 차이(이방성)로 지하수 유동경로에 선택구간 흐름(preferential flow) 발생 확인
- 관정형 반응벽체의 수리시험(추적자 시험, 양수 시험, 순간수위변화시험 등)과, 오염물질 거동 모델링 결과를 토대로, 당밀정화제 주입 구간 2개열을 선정하여 반응벽체 구성 완료
- 현장 정화실험 결과, 72 mg/L 농도의 질산성질소 오염지하수에 대하여 ~55% 정화효율 산출
- *nirK*와 *nirS*의 탈질특이유전자를 반응벽체 전·후에서 확인하여, 탈질특이유전자는 당밀정화제를 이용한 관정형 반응벽체 정화가 성공할 수 있는지 여부를 사전에 가늠할 수 있는 탐침으로서 활용 가능성을 확인

7. 수치모델 개발

- 당밀정화제에서 용출된 당밀의 시간에 따른 대수층 내 농도 분포를 예측 가능하도록, 질량전이 모델을 기반으로 FORTRAN95 코드 및 MT3D dissolution package를 변형하여 당밀 배출 모델 개발
- 수치해석학적 모사 결과, 당밀 농도는 약 40일 이상 10 mg/L 농도 이상을 유지하는 것으로 예측되었으며 이는 약 10% 가량의 초기 당밀 질량이 유지된 경우에 해당
- 당밀운의 공간적인 분포 예측모사 결과, 당밀운의 종-방향 및 횡-방향의 크기는 각기 당밀의 용해 속도 및 대수층의 분산지수에 의해 좌우

8. 관정형 반응벽체 설계 기준

- 관정형 황탈질 반응벽체는 관정 내 처리기작을 기초로 하는 바, 개별 관정 간 수직거리는 포획너비의 2배 이하가 되도록 설계
- 관정형 당밀탈질 반응벽체는 관정 외 처리기작을 기초로 하는 바, 30 mg/L의 질산성질소 오염지하수 정화를 위하여 개별 관정간 수직 거리를 0.2 m 로 설계



- 당밀정화제 교환주기는 오염부지고유특성을 고려하여 결정되어야 하며, 당밀정화제는 해당오염부지의 목표 정화 수준에 맞추어 구성성분비를 조절하여 제조할 필요

V. 연구성과 및 성과활용 계획

- 전국에 산재한 농촌지역 질산성질소 오염부지에 기술을 적용하여 지하수 수질 개선
- 농림수산식품부의 오염농경지 정화사업에 적용한다면 농촌지역 지하수 수질 개선 가능
- 시도 지자체의 지하수 관리계획, 농림수산식품부의 지하수자원 관리사업에 적용하여 오염 지하수 수질개선 및 정책수립을 위한 자료로 활용 가능
- 개발된 기술을 지속적으로 국내·외 학술대회 및 기술지 등에 보고하여 기술 보급

SUMMARY

I. Subject

「Development of *in-situ* Remediation Technique for Contaminated Groundwater with Nitrate in Rural Area」

II. Objective and Necessities of the Study

1. Objective

- Development of cost-effective *in-situ* bioremediation technique to destruct nitrate in groundwater by well-type reactive barrier systems

2. Necessities

- According to statistics of groundwater quality data managed by the Ministry of Environment, Korea, approximately 22% of contaminated groundwater samples collected from the national groundwater quality monitoring stations was found to be mainly polluted with nitrate-nitrogen.
- Toxicity of nitrate has been demonstrated by vasodilatory / cardiovascular effects at high dose levels and methemoglobinemia at lower dose levels. It can induce the decrease of birth rates on livestock, and cause eutrophication on surface water quality.
- Even though many of people lived in rural area use groundwater for drinking water, it is needed more attention and concerning to preserve groundwater quality.
- It is necessary to restore and reuse contaminated groundwater with nitrate-nitrogen treated by suitable remedying techniques, as the era of water shortage in supply would be come.

III. Contents and Scopes

1. Lab-scale studies

- Collection of soil samples on agricultural site chosen for field applications located in Kyounggi province in Korea
- Isolation of an indigenous bacterium to use molasses as a carbon source from the soil samples in a manure-dumped agricultural site
- Determining an appropriate C : N (molasses : nitrate) ratio
- Manufacture of a solid-form molasses (CRM; Controlled Release Molasses) as a continuous, long-term supply of carbon source

2. Pilot-scale studies I : A controlled-release molasses barrier system

- Design and construction of a well-type reactive barriers system ($L \times W \times D = 3 \text{ m} \times 4 \text{ m} \times 2 \text{ m}$) in 「Groundwater Experimental Tank」 located in Rural Research Institute of Korea Rural Corporation (KRC)
- Isolation of an indigenous bacterium from the tank soils which can use molasses as a carbon source for denitrification
- Pilot-scale tests of a well-type permeable barrier system containing CRM (CRM system) for controlling nitrate plume
- Detection of nitrite reductase (i.e., *nirK*) as an indicator of the increase in denitrifying activity on the tank soils

3. Pilot-scale studies II : A autotrophic sulfur-oxidizing reactive barrier system

- Attaching and colonizing of *Thiobacillus denitrificans* as a biological component on the surfaces of sulfur granules as a reactive materials
- Pilot-scale tests of a autotrophic sulfur-oxidizing reactive barrier system (Sulfur system) for controlling nitrate plume

4. Field-scale studies

- Characterization of temporal- and spatial- variations of groundwater quality and quantity of the test site
- Hydraulic tests such as pumping test, tracer test, and slug test to identify hydrogeologic parameters of the barrier system
- Installing a well-type reactive barrier systems based on result of hydraulic tests such as tracer-, pumpung-, and slug-test and groundwater flow modeling generated by MODFLOW
- Applications of the CRM system, which showed a high nitrate removal efficiency compared with it of the Sulfur system in 「Groundwater Experimental Tank」, to the barrier system of the field

5. Development of a computational method to analyze behavior of molasses released from the CRM material in aquifer, and establish of standard specifications for constructing the barrier systems

IV. Results

1. Lab-scale studies

- Isolation of an indigenous bacterium from the soil samples in a manure-dumped agricultural site and determining it as *Pseudomonas* sp. KY1, which is a main denitrifier to use molasses as a carbon source
- Determining of most effective use of molasses for denitrification at the C:N ratio of 3:1
- From a column test, nitrate-nitrogen of 100 mg/L decreased to less than 20 mg/L in 180 hours at each C:N ratio of 1:1, 3:1, 4:1, and 10:1
- Manufacturing of prototype CRM material using molding technique by dispersing

molasses in hydroxypropyl methylcellulose–cellulose–silica matrix

- From a column test using prototype CRM, nitrate–nitrogen of 20 mg/L decreased with time, showing approximate ~33% within 95 hours, ~56% 167 hours, 68% 361 hours, and 86% within 361 hours

2. Pilot–scale studies : A tracer test

- Performing a tracer test in a pilot scale flow tank ($L \times W \times D = 8 \text{ m} \times 4 \text{ m} \times 2 \text{ m}$, Hydraulic conductivity of $8.01 \times 10^{-2} \text{ cm/sec}$) of KRC
- Application results from the test to each dispersivity equation mentioned from a few references (Fried and Combarous, 1971; Neuman, 1990; Gelhar *et al.*, 1992; Xu and Eckstein, 1995)
- C_{max} values calculated from equations of Neuman(1990) and Xu and Eckstein(1995) were in good agreement with the measured values, supporting the accuracy of the α_L values. The Peclet number estimated using these values ranged from 18.3 to 36.4, where D_L/D_d and D_T/D_d values ranged from 76 to 161 and 6 to 16, respectively. These data suggested that solute transport in the artificial sandy media of interests was constrained by longitudinal dispersion.

3. Pilot–scale studies : A controlled–release molasses barrier system

- Manufacturing of CRM rod (OD x L = 4 cm x 30 cm) using molding technique by dispersing molasses in paraffin wax–cellulose–silica matrix
- Preparing of the CRM system ($L \times W \times D = 3 \text{ m} \times 4 \text{ m} \times 2 \text{ m}$) in destroying nitrate, which was consisted of three layers of discrete barriers installed at 1–m interval
- Identification of an indigenous bacterium *Ensifer* sp KY2 from the tank soils, which was considered main denitrifier to use molasses as a carbon source for the first and second test
- Inoculation of a heterotrophic denitrifier *Pseudomonas* sp. KY1 to increase destruction efficiency into the flow–tank sands for the third test

- Nitrate concentrations decreased by 81, 90, and 90% at the first, second, and third tests, respectively
- No occurrence of denitrification not to be supplied of molasses
- Identifying of denitrification catabolic genes (*nirK* and *nosZ*) from *Ensifer* sp KY2

4. Pilot-scale studies : A autotrophic sulfur-oxidizing reactive barrier system

- Attaching and colonizing of *Thiobacillus denitrificans* as a biological component on the surfaces of sulfur granules as a reactive materials for 60 days
- For 85 mg/L of nitrate-nitrogen concentration in liquid media diminished with time, showing approximate ~52% for 60 days
- Preparing of the Sulfur system (L x W x D = 3 m x 4 m x 2 m) in destroying nitrate, which was consisted of three layers of discrete barriers installed at 1-m interval
- For the 41 mg/L plume of nitrate-nitrogen concentrations, it decreased by ~15% for 28 days, the 63 mg/L plume ~8% for 14 days, respectively

5. Field-scale studies : Site characterizations

- Groundwater contaminants migrate from the western manure-dumped area to the eastern stream of the study area
- Groundwater samples showed mainly Ca-HCO₃ type, and its quality is effected by manure and agrochemicals in spring season
- Nitrate in groundwater can be naturally removed by denitrification process in reducing environments while Fe and Mn concentrations can be increased by desorption process onto soil surfaces
- Hydraulic conductivity is determined of 1.93×10^{-3} cm/s, and storage coefficient range from 0.001 to 0.003 from aquifer tests
- Little heterogeneity of aquifer media from geophysical method

6. Field-scale studies : Application of the CRM system

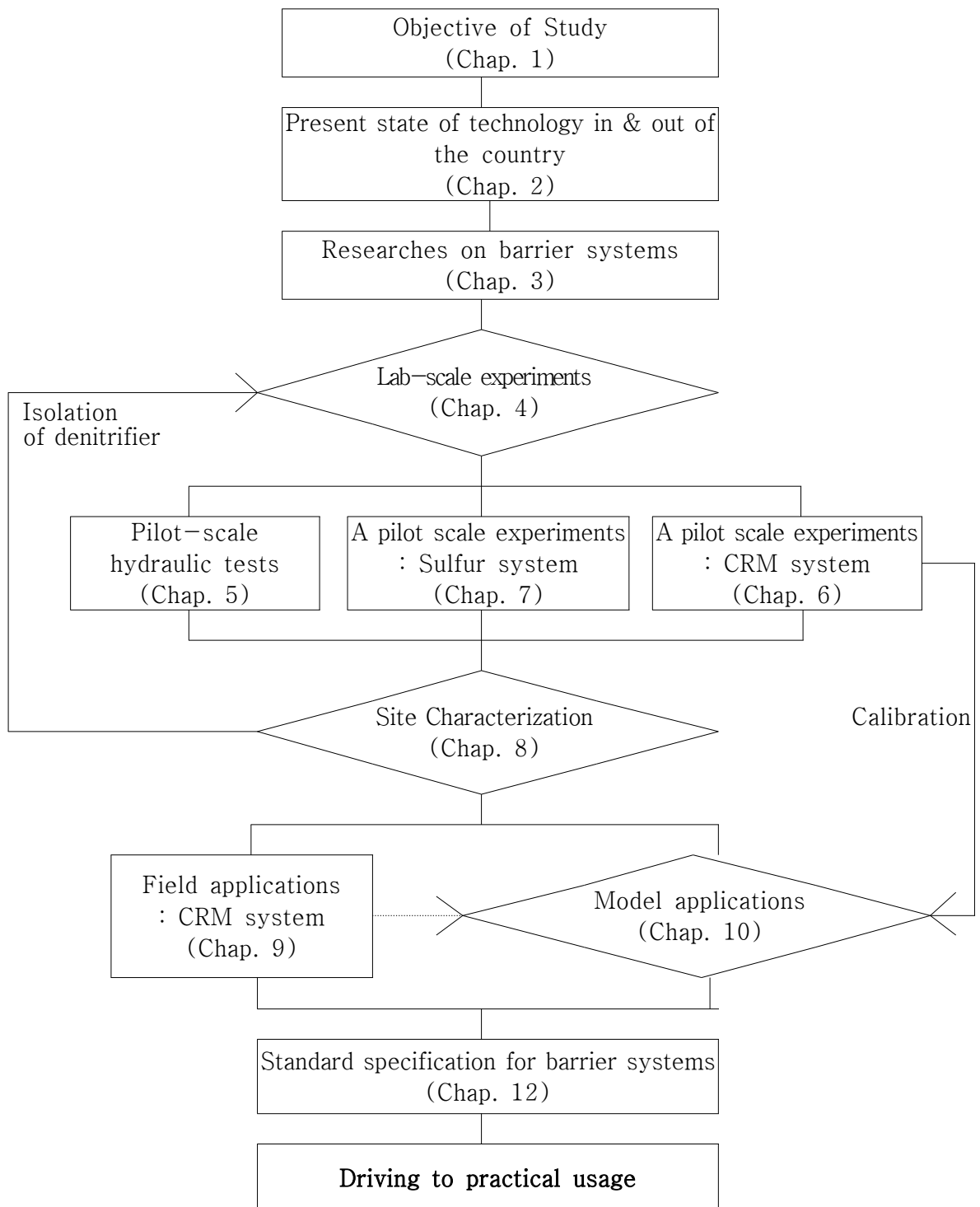
- Applications of the CRM system, which showed a high nitrate removal efficiency compared with it of the Sulfur system, into the barrier system of the field
- Installing of a field scale barrier system comprised of 22 boreholes, which depth range from 3.0 to 4.5 m
- From water quality analysis, groundwater samples from most of boreholes showed Ca-HCO₃ type mainly, and preferential flow occurred in the barrier system due to differential hydraulic conductivities at each borehole
- Identifying of denitrification catabolic genes (*nirK* and *nosZ*) in soil media
- Placing CRM rods into boreholes to construct the CRM system based on result of MODFLOW modeling
- For the 72 mg/L plume of nitrate-nitrogen concentrations, it decreased by ~55%

7. Model application

- Development of CRM release model modified after mass transform model and MT3D dissolution package
- Estimation of the mass transform coefficient(k_o) of 1002 and proportional number(β) of 2.1, respectively
- From numeric modeling, CRM rod can deliver molasses in a controlled manner into aquifer media with gradually decreasing molasses concentration of ~10 mg/L in 40 days
- Molasses transports in the aquifer media are constrained by release rates of CRM for longitudinal axis, and dispersivity for transverse axis, respectively

8. Standard specifications

- A autotrophic sulfur-oxidizing reactive barrier system : the suitable distance between two boreholes should be closer than twice of capture zone width for one borehole
- A controlled-release molasses barrier system : each borehole should be installed at 0.2 m of distance for 30 mg/L of nitrate-nitrogen plume



- Times of replacement for the CRM rods can be determined according to the hydrologic and environmental conditions of the target contaminated sites, and CRM can also be adjusted by changing ratios of the constituents to meet the cleanup requirements of the target contaminated zone

V. Future application

- Field applications of the CRM system for contaminated groundwater with nitrate
- Research materials to devise a plan for groundwater reuse and management
- Presentation of the CRM system in environmental journals

CONTENTS

Chapter 1 Introduction	33
Section 1 Necessities	33
Section 2 Objectives	34
Section 3 Flow chart of implementation	38
Chapter 2 Present state of technology in & out of the country ...	39
Section 1 Technology out of the country	39
Section 2 Technology in the country	44
Section 3 Comparison of permeable reactive barrier technique with others	46
Chapter 3 Permeable reactive barrier (PRB)	51
Section 1 Remediation techniques for contaminated groundwater	52
Section 2 Technology selection	59
Section 3 Permeable reactive barrier	62
Chapter 4 Methods and Results I: Lab-scale experiments	71
Section 1 Introduction	71
Section 2 Materials and methods	73
Section 3 Results and discussions	82
Section 4 Conclusions	100
Chapter 5 Methods and Results II: Pilot-scale tracer test	107
Section 1 Introduction	107

Section 2 Materials and methods	107
Section 3 Results and discussions	108
Section 4 Conclusions	113
Chapter 6 Methods and Results III: Pilot-scale CRM system experiments ...	115
Section 1 Introduction	115
Section 2 Materials and methods	116
Section 3 Results and discussions	121
Section 4 Conclusions	146
Chapter 7 Methods and Results IV: Pilot-scale Sulfur system experiments ...	147
Section 1 Introduction	147
Section 2 Materials and methods	147
Section 3 Results and discussions	153
Section 4 Conclusions	159
Chapter 8 Methods and Results V: Field site characterization ...	161
Section 1 Introduction	161
Section 2 Study area	161
Section 3 Materials and methods	166
Section 4 Groundwater quality/quantity monitoring	168
Section 5 Geophysical researches	179
Section 6 Groundwater flow modeling(MODFLOW)	190
Section 7 Conclusions	209
Chapter 9 Methods and Results VI: Field applications	211
Section 1 Installing a well-type barrier system	211
Section 2 Hydrogeology of the field test site	211

Section 3 Hydraulic tests of the field test site	226
Section 4 Groundwater contaminants transport modeling(MODFLOW)	248
Section 5 Field applications of the CRM system	265
Section 6 Conclusions	280
Chapter 10 Methods and Results VII: Model applications	281
Section 1 Introduction	281
Section 2 Contents of the CRM model	283
Section 3 Conclusions	300
Chapter 11 Methods and Results VIII: Standard specifications	303
Section 1 Requirements for designing a well-type barrier system	303
Section 2 Standard specifications for the Sulfur system	303
Section 3 Standard specifications for the CRM system	306
Chapter 12 Plan versus implementation of the project	311
Section 1 Plan versus implementation of the project	311
Section 2 Contributions	313
Chapter 13 Output and future application	315
Chapter 14 Overseas futuristic technologies	317
Section 1 Recent researches on barrier system for controlling nitrate	317
Section 2 The 5th World Water Forum	321
References	323
Appendices	335

목 차

제1장 연구개발과제의 개요	33
제1절 연구개발의 필요성	33
제2절 연구개발의 목적	34
제3절 연구개발의 추진체계	38
제2장 국내의 기술개발 현황	39
제1절 해외수준	39
제2절 국내수준	44
제3절 국내·외 기술과의 차별성	46
제3장 투수성 반응벽체 공법	51
제1절 오염된 지하수 정화처리 공법 종류	52
제2절 오염정화기술 선정	59
제3절 투수성 반응벽체	62
제4장 연구내용 및 결과 I : 실내실험 연구	71
제1절 서 론	71
제2절 연구방법	73
제3절 연구결과	82
제4절 결 론	100
제5장 연구내용 및 결과 II : 지하수 수리시험장 추적자 시험	107
제1절 서 론	107
제2절 연구방법	107
제3절 연구결과	108
제4절 결 론	113

제6장 연구내용 및 결과 III : 당밀탈질 관정형 반응벽체 연구	115
제1절 서 론	115
제2절 연구방법	116
제3절 연구결과	121
제4절 결 론	146
제7장 연구내용 및 결과 IV : 황탈질 관정형 반응벽체 연구	147
제1절 서 론	147
제2절 연구방법	147
제3절 연구결과	153
제4절 결 론	159
제8장 연구내용 및 결과 V : 현장 부지 특성화	161
제1절 서 론	161
제2절 현장 개요	161
제3절 연구방법	166
제4절 지하수 유동 및 수질 특성	168
제5절 대수층 물리탐사	179
제6절 지하수 유동 모델링	190
제7절 결 론	209
제9장 연구내용 및 결과 VI : 현장 정화 실험 연구	211
제1절 관정형 반응벽체 설치	211
제2절 관정형 반응벽체 설치 부지 특성	211
제3절 관정형 반응벽체 수리시험	226
제4절 관정형 반응벽체 내 오염물질 거동 모델링	248
제5절 관정형 반응벽체 현장정화실험	265
제6절 결 론	280

제10장 연구내용 및 결과 VII : 수치모델 개발	281
제1절 서 론	281
제2절 모델 개발 내용	283
제3절 결 론	300
제11장 연구내용 및 결과 VIII : 반응벽체 설계기준	303
제1절 관정형 반응벽체 설계	303
제2절 황탈질 관정형 반응벽체 기본 설계안	303
제3절 당밀탈질 관정형 반응벽체 기본 설계안	306
제12장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	311
제1절 연구개발 목표달성도	311
제2절 대외기여도	313
제13장 연구개발결과의 활용계획	315
제14장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	317
제1절 투수성 반응벽체 탈질기술의 최근 연구동향	317
제2절 기후변화와 깨끗한 물 수요 : 세계 물 포럼	321
참고문헌	323
부 록	335

표 차례

표 1-1. 2007년도 지하수 수질기준 초과항목 현황	36
표 1-2. 오염우려지역별 지하수 오염특성	36
표 3-1. 오염토양 및 지하수 정화처리 기술	54
표 3-2. 오염토양 및 지하수 정화처리별 설치비·운영비 비교	60
표 3-3. 투수성반응벽체 정화처리대상 오염물질과 반응물질에 관한 사례연구	67
표 4-1. 당밀 선택배지의 조성	74
표 4-2. 미량성분 용액 SL-10 ^a 의 조성	75
표 4-3. 주상실험용 실내 컬럼 규격	77
표 4-4. CRM 주상실험용 실내 컬럼 규격	81
표 4-5. CRM 적용시의 탈질능을 평가를 위한 재원	83
표 4-6. 이온 크로마토그래피의 분석조건	84
표 4-7. 가스 크로마토그래피의 분석조건	85
표 4-8. <i>Pseudomonas</i> sp, KY1에 의한 CRM 적용시의 탈질효율	102
표 5-1. 본 연구에 활용된 여러 분산지수 산출 방정식	110
표 5-2. 여러 분산지수 산출방정식에 의한 계산값과 실측값과의 비교	111
표 6-1. 당밀선택배지 조성	124
표 6-2. 당밀선택배지 미량성분 용액 조성	125
표 6-3. 시간에 따른 질산성질소 정화효율	141
표 8-1. 현장 실험 부지에 설치한 관측정의 정보	167
표 8-2. 현장 매개 변수, 2007년 4월 지하수 시료의 화학적 성분 농도	171
표 8-3. 연구부지의 질산성질소 농도	176
표 8-4. 배열법에 따른 거리계수	185
표 8-5. 대표적인 암석의 P과 속도	187
표 8-6. 관측정에서 순간수위변화시험에 의한 수리전도도	198
표 8-7. 모델 입력값	199

표 8-8. 각 관측공에서 지하수위 관측값과 모델링 결과의 비교	202
표 8-9. 각 관측정에서 수위관측치와 모델 결과값의 비교	205
표 9-1. 16S rDNA-targeted 올리고뉴클레오타이드 프라이머군	220
표 9-2. 아질산염 환원효소를 코딩하는 유전자의 올리고뉴클레오타이드 프라이머군	222
표 9-3. 농촌현장 미생물 군집조사로부터 얻은 미생물들의 특성	224
표 9-4. 각 관정의 수리전도도 값	238
표 9-5. 1차 추적자 시험 정보	240
표 9-6. 2차 추적자 시험 정보	242
표 9-7. 경계 수두조건과 수리전도도 설정	257
표 9-8. K_{field} 와 K_{model} 의 상관관계	260
표 9-9. 보정된 모델에 의한 관정에서의 수위 관측치와 모델 계산값의 비교	262
표 10-1. 당밀원 인근에서 측정된 당밀 농도의 시간에 따른 변화	289
표 10-2. 모델 보정을 위하여 입력한 실측 인자	290
표 10-3. 배치실험을 통해 나타난 시간에 따른 당밀 농도 변화	292
표 10-4. PEST를 통해 얻은 최적화 모델 파라미터	292
표 11-1. 당밀탈질 관정형 반응벽체의 설계기준	309
표 14-1. 자연 유기물을 탄소원으로 이용한 탈질 실험 결과	318

그림 차례

그림 1-1. 양수처리방법과 반응벽체 방법의 운용비 비교	37
그림 1-2. 연구개발의 추진체계	38
그림 2-1. 미생물 세포막에서의 탈질 경로	47
그림 3-1. 투수성반응벽체 모식도	63
그림 3-2. 투수성반응벽체에서 오염물질 흡착·침전·분해 작용 모식도	66
그림 3-3. 투수성반응벽체 종류	70
그림 4-1. 단일 현장토착탈질미생물을 이용한 1차원 컬럼의 개요도	78
그림 4-2. 단일 현장토착탈질미생물과 CRM을 적용한 1차원 컬럼 사진	80
그림 4-3. 당밀 선택배지의 현장토착 미생물	87
그림 4-4. <i>Pseudomonas</i> sp. KY1의 계통학적 관계도	88
그림 4-5. <i>Pseudomonas</i> sp. KY1의 C/N 비율별 당밀 소모에 의한 질산성 질소 소모	90
그림 4-6. <i>Pseudomonas</i> sp. KY1의 C/N 비율별 당밀 소모에 의한 질산성질소 소모 초기경사	91
그림 4-7. <i>Pseudomonas</i> sp. KY1이 당밀을 유일한 탄소원으로 이용한 탈질 중 C/N 비율별 COD 소모	92
그림 4-8. <i>Pseudomonas</i> sp. KY1이 당밀을 유일한 탄소원으로 이용할 때 C/N 비율별 탈질 시 발생하는 질소가스	93
그림 4-9. <i>Pseudomonas</i> sp. KY1이 당밀을 유일한 탄소원으로 이용할 때 C/N 비율별 탈질율에 따른 반응속도상수	94
그림 4-10. 질산성질소를 제한기질로 한 탈질능 실험	96
그림 4-11. <i>Pseudomonas</i> sp. KY1을 이용한 1차원 컬럼에서의 질산성질소 저감	97
그림 4-12. <i>Pseudomonas</i> sp. KY1의 1차원 컬럼에서의 탈질시 당밀 소모	98
그림 4-13. <i>Pseudomonas</i> sp. KY1을 이용한 1차원 컬럼에서의 탈질에 따른 pH 변화	99

그림 4-14. CRM 방출에 따른 COD 변화	101
그림 4-15. <i>Pseudomonas</i> sp. KY1에 의한 질산성질소와 아질산성질소 저감	103
그림 4-16. <i>Pseudomonas</i> sp. KY1이 Ottawa Sand에 부착되어 있는 모습	104
그림 5-1. 수리시험장 내 추적자 시험 결과	109
그림 5-2. 추적자 시험에 의해 산출된 Peclet 수	112
그림 6-1. 고체 당밀정화제	118
그림 6-2. 한국농어촌공사 수리시험장에 설치된 관정형 반응벽체	119
그림 6-3. 수리시험장 모식도	122
그림 6-4. DGGE 기법을 이용한 수리시험장 토착미생물 조사 결과	123
그림 6-5. 수리시험장 미생물의 계통학적 분류	126
그림 6-6. 당밀 탈질 미생물 반응벽체 탈질 실험 순서	129
그림 6-7. 시간 및 거리에 따른 수리물리특성값의 변화	131
그림 6-8. <i>Pseudomonas</i> sp. KY1의 대량 증식 중 질산염 제거능	137
그림 6-9. 시간 및 거리에 따른 질산염의 정화효율	138
그림 6-10. 시간 및 시료 채수위치에 따른 질산염의 정화효율	140
그림 6-11. 정화시료의 질산염과 아질산염의 상관관계	142
그림 6-12. 정화시료의 질산염과 COD의 상관관계	143
그림 6-13. 시간 및 시료 채수위치에 따른 COD 농도의 변화	144
그림 6-14. DGGE 기법을 이용한 수리시험장 탈질미생물	145
그림 7-1. 황탈질 관정형 미생물 반응벽체의 모식도	149
그림 7-2. 지하수 수리시험장의 측면 모식도	150
그림 7-3. 황탈질 미생물 반응벽체 탈질 실험 순서	152
그림 7-4. 황탈질 미생물의 황입자 부착 중 질산염 정화능	154
그림 7-5. 황탈질 미생물의 황입자 부착 중 제거된 질산염 농도 대비 생성된 황산염의 몰비	155
그림 7-6. 관정형 반응벽체의 순차적 반응 및 정화기간에 따른 질산염 정화 효율	157
그림 7-7. 관정형 반응벽체의 순차적 반응 및 정화기간에 따른 황산염 생성	158
그림 8-1. 연구부지 수문	163

그림 8-2. 연구부지 위치	164
그림 8-3. 연구부지 전경	165
그림 8-4. 연구부지의 지하수 수위분포와 유동 방향	170
그림 8-5. 수질의 계절적 변동	174
그림 8-6. 현장 지하수 내 용존성분 농도	177
그림 8-7. 질산성질소 농도의 공간적 분포	178
그림 8-8. 대수시성 시험 관측공의 위치와 해석도	180
그림 8-9. 현장 전기 비저항 탐사 모식도	184
그림 8-10. 현장 탄성과 탐사 모식도	186
그림 8-11. 하천수 흐름방향 측선에 대한 전기비저항 및 탄성과 탐사 2차원 역산 결과	188
그림 8-12. 하천수 흐름방향에 수직한 측선에 대한 전기비저항 및 탄성과 탐사 2차원 역산 결과	189
그림 8-13. 대상지역 단면	192
그림 8-14. 대상지역의 제 1층 지역구분	193
그림 8-15. 격자망 구성	195
그림 8-16. 경계조건	196
그림 8-17. 보정에 이용된 관측공	200
그림 8-18. 모델 보정을 위한 지하수위 보정 그래프	201
그림 8-19. 1층의 등수위선도 및 유동 방향	203
그림 8-20. 2층의 등수위선도 및 유동 방향	204
그림 8-21. 갈수기 수위관측 자료를 이용한 모델의 검증 그래프	206
그림 8-22. 1층의 등수위선도 및 유동 방향	207
그림 8-23. 2층의 등수위선도 및 유동 방향	208
그림 9-1. 연구부지에 개발된 관정형 반응벽체	212
그림 9-2. 연구부지 충적층 토양의 수직적인 토성분포	213
그림 9-3. 관정형 반응벽체 내 개별 관정의 수질 유형	216
그림 9-4. 군집분석을 이용한 관정형 반응벽체 내 개별 관정의 그룹 분류	217
그림 9-5. 현장 토양시료 채취지점	219

그림 9-6. DGGE 기법을 이용한 농촌현장토착미생물 조사 결과	223
그림 9-7. 농촌현장으로부터 분석된 미생물간의 계통학적 관계도	225
그림 9-8. 추적자 시험 종류	228
그림 9-9. 추적자 시험 전경	231
그림 9-10. #14 관정 양수시 형성된 수위강하추	233
그림 9-11. #12 관정 양수시 형성된 수위강하추	234
그림 9-12. #6 관정 양수시 형성된 수위강하추	235
그림 9-13. #1 관정 양수시 형성된 수위강하추	236
그림 9-14. 연구부지의 관정 배열 모식도	239
그림 9-15. 1차 추적자 시험의 농도이력곡선	241
그림 9-16. 2차 추적자 시험의 전기전도도의 이력곡선	243
그림 9-17. 2차 추적자 시험의 시간에 따른 추적자 농도분포	244
그림 9-18. 시간에 따른 추적자 농도 이력	245
그림 9-19. 수리전도도와 지하수 유동 방향 비교	246
그림 9-20. 당밀 주입 정화실험을 위한 관정형 반응벽체 설치 제안 위치	247
그림 9-21. 국소지역 모사영역	250
그림 9-22. 격자망 및 각 관정에서의 지하수 수위	251
그림 9-23. 고정수두경계 조건	252
그림 9-24. 개별 관정의 수리전도도	253
그림 9-25. 수두입력값에 따른 모델링 Case 구분	254
그림 9-26. 평균 수리전도도 값을 입력하였을 때, 각 CHD 조건에서의 지하수 등수위선도 및 #11 관정에서의 particle tracking	255
그림 9-27. $K_x \neq K_y$ 에서 정류상태 모사결과 및 수리전도도 현장조사치와 모델입력치 비교	258
그림 9-28. 관정형 반응벽체 지하수 모델링의 보정 그래프	261
그림 9-29. 관정형 반응벽체 규모의 지하수 모델링 결과와 오염운 유동 경로 ...	264
그림 9-30. 현장 관정형 반응벽체 설치 모식도	269
그림 9-31. 현장 정화실험 순서	270
그림 9-32. 시간에 따른 현장 수리물리특성값의 변화	272

그림 9-33. 현장 정화실험의 시간에 따른 질산염 농도 저감	274
그림 9-34. 현장 관정형 반응벽체 상·하류부 각 관정의 이온농도 변화	275
그림 9-35. 현장 관정형 반응벽체 내부 탈질 유전자 조사	278
그림 9-36. 현장 관정형 반응벽체 하류 관측공의 시간에 따른 COD의 변화	279
그림 10-1. 당밀의 대수층 내 거동 개념모델	282
그림 10-2. 당밀원 주변 지하수로의 당밀 질량선속 유입 개념모델	284
그림 10-3. 모델을 통한 예측 결과와 수리시험장 실험을 통하여 얻어진 결과의 비교	293
그림 10-4. 모델을 통한 주입정 내 당밀의 상대질량 변화 예측 결과	295
그림 10-5. 당밀원 주입에 따른 당밀의 지하수 내 분포	299
그림 11-1. 지그재그 배열 시스템	304
그림 11-2. 관정 배열	305
그림 11-3. 관정형 반응벽체 설계 흐름도	307
그림 11-4. 반응벽체 설치도	310
그림 14-1. HAD 과정에 대한 개략도	320

제1장 연구개발과제의 개요

제1절 연구개발의 필요성

상수도 통계(환경부, 2008)에 따르면, 농촌 면 단위 인구의 약 55%(약 282만명), 읍 단위 인구의 약 14%(약 54만명)가 생활용수의 대부분을 전적으로 지하수와 계곡수에 의존한다. 그런데 지하수 수질측정망 운영결과(환경부, 2008)에 의하면, 질산성질소($\text{NO}_3\text{-N}$)는 지하수의 주된 오염물질로 나타났고(표 1-1; 수질기준초과 시료의 약 22%), 주로 농촌지역에 집중되어 있었다(표 1-2). 질산성질소가 다량 함유된 지하수를 섭취할 경우, 체내에 흡수된 질산성질소는 성인의 경우 위액이 pH 4.6 이하이어서 환원 작용이 거의 발생하지 않으나, 유아의 위액은 pH가 7 부근으로 많은 양의 질산성질소가 아질산성질소로 환원되어 헤모글로빈의 산소 운반 작용을 방해하여 청색증(blue baby syndrome or methemoglobinemia)을 유발시켜 사망하게 할 수 있다(Maxy, 1950). 그리고 가축에도 영향을 미쳐 출산율을 저하 시키거나(Chandler, 1959) 하천과 해수의 총 질소 농도를 높여 부영양화를 일으킬 수 있다(Fennesy and Cronk, 1997). 이와 같은 위해성으로 인해, 세계보건기구(WHO, 1984)와 우리나라는 질산성질소 농도가 먹는 물에서 10 mg/l 미만으로 검출될 것을 제시하고 있다.

질산성질소의 기원은 (1) 대기 중 질소 등 자연기원(Fernando and David, 2002), (2) 사람과 동물의 분뇨·생활하수·산업 슬러지나 폐수·침출수 기원(김연태·우남철, 2003), (3) 비료의 과다 사용, 토양 내 유기 질소 등으로 나뉜다(Keeney, 1986). 지하수 내 질산성질소는 기원에 따라 무기 또는 유기 질소의 형태로 지하에 유입되어 화학적 작용과 미생물학적 작용을 통해 생성된다(Reddy and Patrick, 1981). 농촌지역에서는 관개 농업과 축산에 관련된 분뇨와 비료 살포, 농약 사용, 축사 폐기물 유출, 정화 시설의 미비로 인한 정화조의 누수, 생활하수 유입 등이 질산성질소의 기원이 된다(Canter, 1997). 질산성질소의 생성과 소멸에 관련된 작용을 질산화작용과 탈질작용이라고 한다. 질산화작용과 탈질작용은 지질 매체의 공간적 변화(Foster and Bath, 1983; Michael et al., 2002; Mohamend et al., 2003)와 온도의 변화(Behnke, 1975; Reddy and Patrick, 1981)에 영향을 받는다. 그러나 질산성질소는 농촌 지하수에 자주 사용되는 클로라이드 소독법으로는 제거되지 않는다.

대부분의 농촌지역 주민들에게 주 상수원으로 존재하는 지하수의 오염은 상수원 환경

개선의 관점을 넘어 삶의 기본인 물 문제, 나아가 삶의 근거를 좌우하는 중요한 문제이다. 나아가 지하수는 우리가 청정하게 보전·관리하여 후세까지 물려줄 국가의 자원이다. 그러므로 농촌 지하수 수질의 안전을 위해, 농촌 지하수의 주요 오염 물질인 질산성질소 제거를 통한 재이용이 필요하며, 이를 위한 정화기술 개발이 필요하다.

제2절 연구개발의 목적

1994년 지하수법과 1997년 먹는 물 관리법 제정을 계기로 지하수 조사 및 유동해석 관련 기술은 크게 발전하였으나, 오염과 관련된 분야는 전반적으로 크게 기술이 낙후된 분야로 보고되고 있다(한국과학기술기획평가원[KISTEP] 조사결과 선진국의 65.3% 수준). 또한 물부족 시대의 도래와 더불어 지하수 활용의 중요성이 증대되는 현재 시점에서는, 지하수 오염방지·저감·정화기술 개발을 통해 지하수 자원을 적극적으로 재이용·보존하고, 나아가 환경분야 시장의 개방에 적재적소로 대처할 수 있어야 한다.

국내 농촌지역 지하수의 최대 오염물질인 질산성질소는 일반적인 지중 외 처리방법을 제외하고는 지중 원위치 처리방법으로 정화가 힘든 오염물질이다. 하지만, 지중 외 처리방법 중 하나인 양수처리방법을 이용하여 질산성질소 오염지하수를 처리하더라도, 비점오염원의 특징을 가진 농촌지하수의 질산성질소 오염에 대해서는 일시적이고 지역적인 처리 효과만 기대할 수 있을 뿐이고 장기적이고 안정적인 제거는 기대하기 힘들다. 따라서, 원위치 지중처리가 가능한 관정형 반응벽체를 개발하여 지하수 내 질산성질소를 제거한다면, 지상 인프라(탈질화 시설)가 필요 없고, 운용에 따른 인건비와 운용비가 필요 없어지기 때문에 저비용·고효율의 기술 활용이 실현 가능해진다. <그림 1-1>은 미국 EPA에서 조사한 양수처리 방법과 반응벽체 방법을 지하수 오염부지에 적용할 때의 운용비를 산출한 그래프로서, 양수처리 방법이 반응벽체 방법보다 최대 ~30배 이상 운용비가 높음을 보인다. 따라서 오염물질 정화를 위해 관정형 반응벽체를 개발하고 성공적으로 적용한다면, 설치 후 운용비를 절감할 수 있는 이점이 있다. 나아가, 질산성질소로 오염된 지하수를 복원하여 재이용한다면 추가 지하수 개발에 소요되는 예산을 절감할 수 있을 것이다. 그리고 국가연구과제인 농림기술개발연구로 오염 지하수 정화공법 개발이 주도되어 청정 수자원인 지하수를 보전·관리한다면, 이를 이용하는 국민건강에 기여하고 후세대에 천연자원으로 대물림 할 수 있을 것이다.

이 연구의 목적은 농촌 지하수 내 질산성질소 제거를 위한 관정형 미생물 반응벽체 정화기술의 개발로서, (1) 황입자와 독립영양탈질을 이용한 관정형 반응벽체 및 (2) 당밀과 종속영양탈질을 이용한 관정형 반응벽체를 현장규모로 개발하여 현장 적용성을 살펴보는 데에 있다. 이를 위해 실내 탈질 실험, 파일럿 규모 탈질 실험 및 현장실험을 수행하였고, 이로써 농촌 지역 질산성질소 오염부지에 즉시 적용 가능한 최적의 관정형 반응벽체를 개발하고자 하였다.

표 3-1. 2007년도 지하수 수질기준 초과항목 현황(환경부, 2008)

기관	시기	지점수	조사수	초과수	초과항목	초과율	일반세균	질산성질소	염소이온	TCE	pH	대장균군수	PCE	비소	6가크롬	카드뮴
계		2,499	4,828	260	276	5.4	64	56	49	39	40	15	4	6	2	1
시도 (일반지역)	계	1,240	2,413	62	64	2.6	25	17	2	5	-	14	-	-	-	1
	상	1,240	1,203	39	40	3.2	21	6	2	1	-	9	-	-	-	1
	하	1,240	1,210	23	24	1.9	4	11	-	4	-	5	-	-	-	-
지방청 (오염우려)	계	781	1,459	113	121	7.7	39	16	19	34	8	-	4	1	-	-
	상	781	724	56	63	7.7	18	6	13	16	7	-	3	-	-	-
	하	781	735	57	58	7.8	21	10	6	18	1	-	1	1	-	-
국토부 (국가관 측망)	계	478	956	85	91	8.9	-	23	28	-	32	1	-	5	2	-
	상	478	478	45	47	9.4	-	11	15	-	19	-	-	1	1	-
	하	478	478	40	44	8.4	-	12	13	-	13	1	-	4	1	-

표 1-2. 오염우려지역별 지하수 오염특성(환경부, 2008)

오염항목	오염우려지역	비고
질산성질소	농업용수 사용지역, 농작물 주산단지 등	농촌지역
TCE, PCE	공단지역, 도시주거 지역 등	도시지역

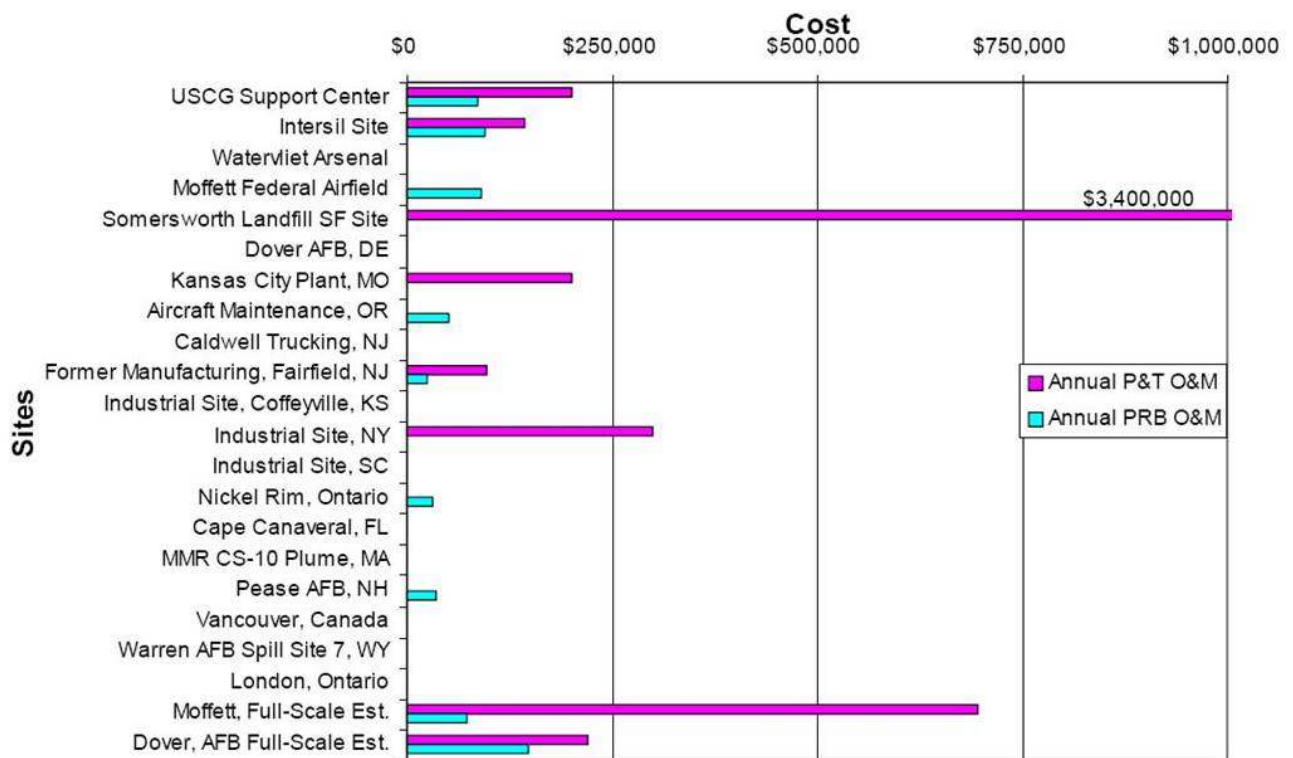


Figure 7. PRB O&M costs versus P&T O&M costs at the PRB sites.

그림 1-1. 양수처리방법(P&T)과 반응벽체 방법의 운용비 비교(U.S.EPA, 2002)

제3절 연구개발의 추진체계

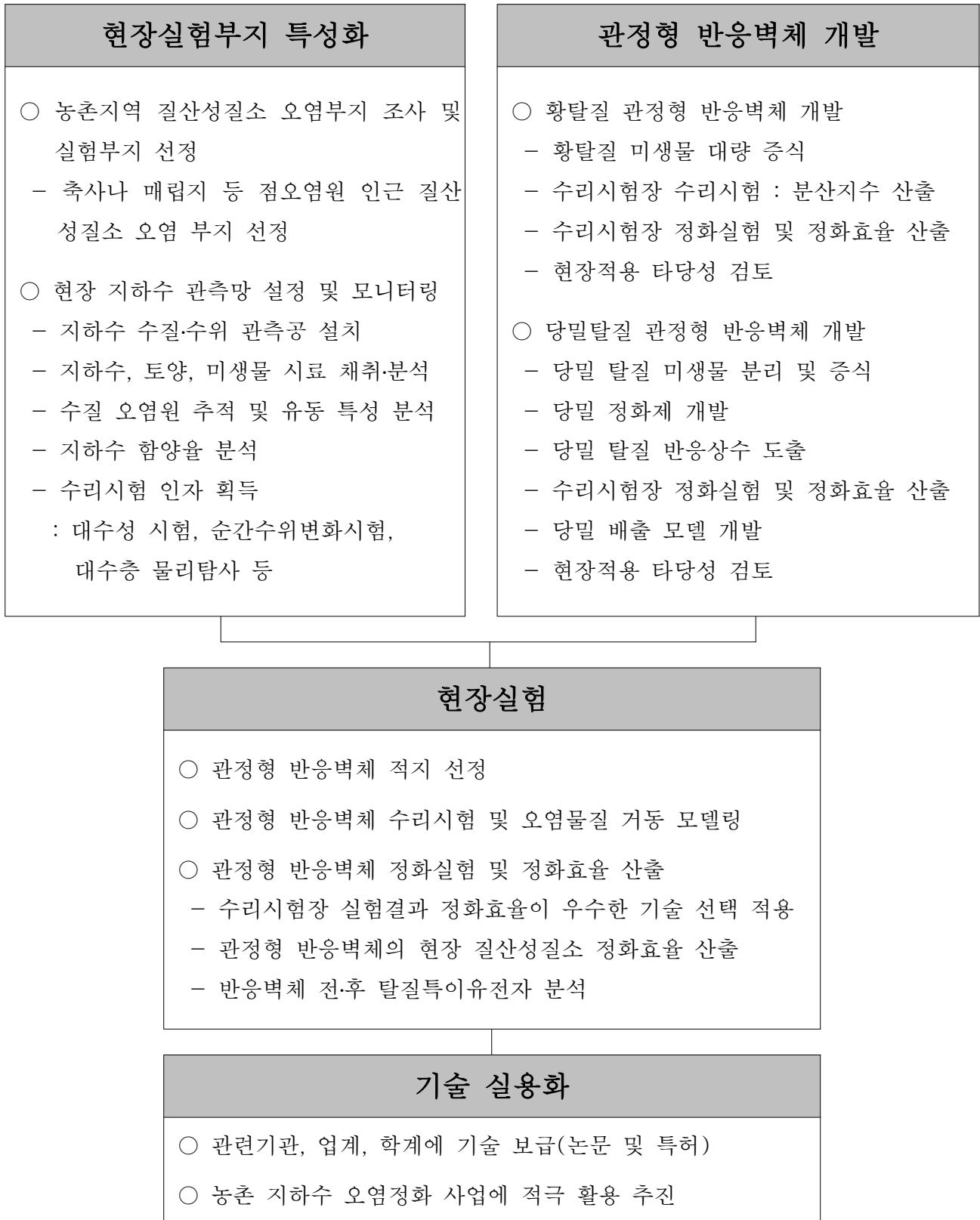


그림 1-2. 연구개발의 추진체계

제2장 국내·외 기술개발 현황

제1절 해외수준

그 동안 해외에서는 미생물 탈질기작을 이용한 질산성질소 정화연구가 여러 연구자들에 의해 시행되어 왔다(Robertson and Cherry, 1995; Blowes et al., 2000; Schipper and Vojvodić-Vuković, 1998, 2000, 2001; Dutta et al, 2005; Quan et al., 2005). 이들 대부분은 실험실 조건에서 수행한 실험연구이며, 질산염(NO_3^-)을 질소기체(N_2) 환원함에 있어 반응벽체 내에 어떤 종류의 값싼 유기탄소를 충전물로 채워야 하는지, 그리고 충전물에 의한 정화효율이 어떠한지 등에 대한 평가가 수행되었다. 반응벽체 충전물질로 톱밥(sawdust), 나무토막(woodchips), 나뭇잎과 짚 섞은 것(leaf mulch), 퇴비(compost), 영가 철($\text{Fe}(0)$), 액체 당밀(molasses) 등이 사용되었다.

1. 유기탄소(organic carbon)

가. 톱밥(sawdust)

톱밥은 주로 부유물질과 각종 오염물질들을 여과시키는 여과제로 많이 이용되며 처리효율이 매우 크다. 예를 들면, 톱밥토양여과시설에서는 돈사에서 돈분과 뇨가 최대한 분리되어 나온 상태의 뇨오수를 톱밥여과상 1단계와 토양여과상 3단계 과정을 거치면서 톱밥여과상에서 SS등의 오염물질을 최대한 물리적으로 여과시킨 후 토양여과상에 살포하여 토양미생물에 의해 정화효과와 오염물질의 토양에 흡착 또는 토양재배되고 있는 사료 작물에 의한 흡수 분해 등으로 정화처리한다. 톱밥여과상은 1) 톱밥토양여과상(톱밥 1단계 : 자갈 20 cm, 톱밥 40 cm)과 2) 토양여과상으로 구성되어 있고 자갈 20cm와 물빠짐이 좋은 사양토를 50 cm 충전한 후 사료작물을 재배하는 것으로 구성되어 있다. 정화처리효과는 BOD가 3.732 → 13.3 mg/L, 부유물질(SS)은 8.040 → 10.3 mg/L로 감소, 처리효율이 99.9%로 거의 완벽하게 처리된다. 그러나 관리상 번거로움이 많은데, 집수조에 저장된 폐수를 1일 3차례에 걸쳐 여과시설에 살포하여야 하며, 여과시설 표면에 3~5 cm정도의 부유물질이 쌓일 때 부유물질이 쌓인 층을 제거하여야 하고, 3개월에 한번씩 톱밥전량을 새것으로 교환하여야 하고, 톱밥교환시 매트와 자갈은 물로 고압세척하여야 한다(농업기술원, 1999).

Robertson and Cherry(1995)는 정화조에서의 질산염(NO_3^-) 오염운(plume)을 처리하기 위해 톱밥을 이용하여 killarney layer와 Borden layer 2가지 type으로 설치하였다. 1년 후 심도에 따른 Cl^- , NH_4^+-N , NO_3^--N , SO_4^{2-} , DOC(Dissolved Organic Carbon)의 농도변화를 보았는데, NH_4^+-N 은 NO_3^--N 로 산화되어 농도가 감소하고, 이로 인해 농도가 증가된 NO_3^--N 은 실트와 톱밥을 혼합한 구간에서 탈질작용에 의해 농도가 현저히 감소하였다. 그러나 killarney layer에서는 DOC가 상부 모래층에서는 산화작용(oxidation)에 의해 정화조 방류수(DOC : 134 mg/L)보다 10 mg/L로 현저히 낮아지지만 톱밥층 밑에서는 많은 양의 유기탄소(톱밥에서 기인된 유기탄소)가 밑으로 통과되어 내려감으로써 86 mg/L까지 증가하며 실트와 호밀씨(rye seed)를 혼합한 층 밑에서는 2,100 mg/L로 증가하는 한계를 보였다.

Schipper and Vojvodić-Vuković,(1998, 2000, 2001)은 뉴질랜드의 North Island에 있는 Bardowie농장에 1996년 1월 길이 35 m, 깊이 1.5 m, 폭 1.5 m의 반응벽체를 설치하여 실험하였다. 이 벽체는 굴착한 토사와 톱밥 40m³을 혼합한 것을 다시 트렌치(trench)에 넣어 메운 것으로 반응벽체 전·후와, 벽체내부에 관측정을 설치하여 2년간 질소농도를 모니터링하였다. 이 지역 지하수의 질소농도는 5~16 mg/L이며 1997년~1998년 2년간 질소농도는 지하수 상류부는 6.9~13.3 mg/L, 반응벽체 내에서는 미생물에 의한 생분해작용(biodegradation)에 의해 0.12~1.06 mg/L, 지하수 하류부에서는 0.33~8.1 mg/L로 1997년 12월 자료를 제외하고는 반응벽체에 의해 처리된 효과로 인해 상류부에 비해 농도가 낮게 나타났다. 1997년 12월 자료를 보면 겨울에 지하수수면이 하강하여 반응벽체 심도(1.5 m)보다 낮아져 오염운(plume)이 반응벽체를 통과하지 않고 하류부로 흐르기 때문인 것으로 사료되었다. 그리고 질산염 제거율(nitrate removal rate)을 아래 (식 2-1)과 같이 정의하고 2년간 반응벽체의 질산염 제거율을 계산하였다.

$$\text{질산염제거율} = q \times A \times \Delta[\text{NO}_3^--\text{N}]/\text{토양체적} \quad (2-1)$$

그리고 5년간 반응벽체를 운영한 결과를 발표하였는데, 반응벽체의 지하수 상류부의 농도는 계절에 따른 농도변화는 있어도 벽체 설치 이후 1,600여일이 경과되는 동안 16 mg/L에서 9 mg/L로 감소하지만, 반응벽체 내에서는 탈질작용(denitrification)에 의해 초기에는 2 mg/L였으나 시간이 경과됨에 따라 1 mg/L이하로 농도가 낮아짐을 보였다.

톱밥은 천연제올라이트보다 높은 처리효율을 보이며, 활성탄과 거의 비슷하며. 특히 다

른 물질들에 비해 톱밥을 이용한 질산염제거에 대한 연구가 활발하다. 그러나 심도가 깊어질수록 자체하중에 의한 압밀(packing)로 공극률이 감소하므로 톱밥 자체만 반응물질로 사용하지 않고 토양, 모래 그 외 다른 재료들과 혼합하여 사용하여야 한다.

나. 나무토막(wood chips)

최근 들어 나무토막(wood chips)을 오수정화처리에 사용하는 경우가 많다. 충전밀도는 함수율에 따라 다르며 공극을 또한 chips 자체의 크기 및 분급 정도에 따라 다르다. 셀룰로오스가 배열된 상태를 보면 미생물이 서식할 수 있는 수많은 공간을 관찰할 수 있다. 이 공간에서 미생물이 서식하면서 나무토막에서 성장에 필요한 양분을 받고 오염운(plume)에서도 질소, 인 등의 성분을 흡수하게 되어 생분해가 진행되게 된다. 캐나다 온타리오 Lanton의 공립학교에서는 1993년 6월 부패 시스템 하수 배관(large-capacity septic system tile field)에서 나온 PO_4^{3-} , NO_3^- 를 제거하기 위하여 설계된 funnel-and-gate system을 설치, 운영하였다. Funnel은 2개의 sheet-filing wall이 중앙 gate에서 12 ft(약 3.6 m)까지 펼쳐져 있다. Gate는 폭이 6 ft(약 1.8 m)이고 심도가 대략 5 ft(약 1.5 m)이다. 이것은 두 개의 처리지역으로 되어있다. PO_4^{3-} 를 위한 처리벽은 두께가 2 ft(약 0.6 m)이고 NO_3^- 을 위한 처리벽은 두께가 4 ft(약 1.2 m)이다. PO_4^{3-} 를 위한 처리벽은 6% Fe/Ca oxide 물질, 9% high-Ca limestone, 85%의 지역 대수층 모래로 구성된 반응 혼합물로 이루어졌다. 인산염은 철에 의한 흡착과 Ca- PO_4 로 침전되어 제거될 수 있다. NO_3^- 를 위한 처리벽은 유기탄소(나무부스러기)로 되어있다. 질산염은 박테리아의 탈질작용으로 제거된다. 2년 동안에 시스템 모니터링 결과 유입된 PO_4^{3-} 농도는 1.0 mg/L~1.3 mg/L이고 반응벽 내에서 방출된 PO_4^{3-} 농도는 최초 221일 동안 0.01 mg/L이었다. 그 후 농도는 상승하여 0.19 ± 0.04 mg/L으로 지속되었다. NO_3^- 초기 농도 23 mg/L~82 mg/L이고 반응벽 내에서 방출된 농도는 292일 모니터링 기간동안 1 mg/L 미만으로 유지되었다. 나무토막은 톱밥과 같이 미생물에 의한 생분해작용(biodegradation)을 위한 유기탄소로 사용할 수 있으며 토막으로 되어 있어 톱밥보다 부패되는데 소요되는 시간이 더 길기 때문에 반응물질로 사용할 경우 교체기간이 더 길 것으로 판단된다. 유기탄소물질을 반응물질로 사용할 때에는 유기탄소의 과잉공급으로 인한 DOC(Dissolved Organic Carbon)의 증가 즉 BOD, COD의 증가가 문제가 되므로 질산성질소 오염부하량에 대한 반응물질로 사용해야 할 적정 유기탄소량을 산출할 수 있는 보다 심도 깊은 연구가 필요하다 (Robertson and Cherry, 1995).

2. 제올라이트(zeolite)

제올라이트는 양이온교환능이 매우 높기 때문에 질소태로 오염된 지하수에서는 주로 암모니아성질소를 제거하는데 효과가 크다. 광물학상으로 제올라이트는 망상구조형 규산염광물로 비석군(zeolite Group)이다. 일반화학식은 $(\text{Na}^+, \text{K}^+, 1/2\text{Ca}^{2+})_{\text{XY}}[(\text{Si}_Y\text{Al}_X)\text{O}_{2(\text{X}+\text{Y})}]_Z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 로, 일부 Si^{4+} 가 Al^{3+} 로 치환되면서 Na^+ , K^+ 또는 Ca^{2+} 가 같이 결합되어 charge balance를 유지한다. 제올라이트군에는 nitrolite, mesolite, thomsonite, heulandite 등 약 40여개의 광물종이 있다. 제올라이트는 지표환경에서는 매우 안정된 광물이며, 제올라이트의 광물구조를 보면 내부에 공간이 많기 때문에 비중이 비교적 작고, 내부 공간에 이온반경이 큰 양이온이나 물분자(H_2O)가 포함되기도 하고, 광물내의 Na^+ , K^+ 또는 Ca^{2+} 이 크기 및 전하가 비슷한 다른 양이온(Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , Cu^+ , Pb^+ 등)으로 쉽게 치환(이온교환)된다. 이런 특성을 가진 제올라이트는 제습 및 각종 이온들을 흡착하는 데에 많이 쓰이며, 실제로 유독한 암모니아 이온을 제거하는 데에 쓰인 바 있다. 암모니아이온은 생물체에게 독성이 있으며, 금속과 콘크리트를 부식시키는 등 역효과가 많은 것으로 잘 알려져 있다. 이런 암모니아 이온의 이온교환을 위하여 clinoptilolite의 입경이 클수록 이온교환능은 감소하였다. 입경이 작을수록 제올라이트 내에서 확산되어 빠져나갈 가능성이 적어지고 이온교환반응이 일어날 수 있는 표면적이 더 커지기 때문에 암모니아 이온교환이 잘 일어난다. 암모니아 이온교환능은 온도와도 관계가 있는데, 온도가 20°C 에서 35°C 로 증가하는 동안 감소한다 (온도보정상수 : 0.98). Ahsan et al.(2001)은 굴껍질(shell), 석회석, 콘크리트폐기물과 혼합한 폐지(waste paper), 시멘트폐기물, nitrolite(제올라이트 일종), 목탄, 미생물을 부착시킨 목탄 등을 이용하여 오염물질을 처리하였다. 각 물질별 처리효율을 보면 SS와 COD 처리효율은 목탄, PO_4^{2-} 는 시멘트폐기물과 폐지 혼합한 것, NO_3^- 는 미생물을 부착시킨 목탄, NH_4^+ 는 제올라이트의 일종인 nitrolite가 가장 처리효율이 높았다. 즉, 목탄은 다공질로 고품입자들이 많이 걸러질 수 있어 SS의 처리효율이 가장 높게 나타났고, nitrolite는 양이온교환능이 가장 높기 때문에 양이온인 NH_4^+ 를 가장 효과적으로 표면에 흡착시킬 수 있었으며, NO_3^- 는 미생물에 의한 생분해(biodegradation) 즉 탈질작용(denitrification)으로 거의 대부분 분해되므로 미생물을 부착시킨 목탄에서 처리효과가 크게 나타났다.

3. 0가 철[Fe(0)]

반응물질(reactive material)로서 Fe(0)는 주로 유기화합물(유류오염에 의한 유기화합물

들; PCE, TCE, VC, DCE 등)을 처리하는 데에 사용하였으나 질산성질소 처리에도 탁월한 효과를 보인다. 질소처리 반응기작은 산화환원이 아닌 앞서 논의한 유기탄소에서와 같이 미생물에 의한 생분해(biodegradation)이다. 미국 콜로라도주 Durango 지역의 우라늄제조공장 주변에 오염된 지하수를 정화처리하기 위하여 1995년 10월 Sandia National Laboratories에서 0가 철을 사용하여 투수성반응벽체를 설치하였다. 0가 철을 거품형태의 블록(foamed zero-valent iron bricks)과 강철모사(steel wool)로 만들어 반응물질로 사용, 암모니아, 비소, 카드뮴, 크롬, 망간, 폴리브덴, 질산염, 라듐, 셀레늄, 우라늄, 바나듐, 아연 등으로 오염된 오염운(plume)을 처리하였다. 이들 오염물질 성분 중 질산염(nitrate)의 유입되는 농도는 25~36 mg/L로 높지만 반응벽체를 설치한 시점에서는 20 mg/L, 설치 후 50여일 이후부터는 거의 검출이 안 될 정도로 제거율이 매우 높았다.

4. 액상 당밀

외부 탄소원을 이용한 종속영양 탈질 방법 중 당밀을 이용한 방법은 몇몇 연구자들에 의해 진행되어 왔다. Dutta et al.(2005)은 폭 40 m, 길이 55 m, 깊이 6 m의 현장 실험에서 현장 토양 미생물의 탈질능을 향상시키기 위해 당밀과 yeast extract 그리고 trimetaphosphate을 혼합한 영양분을 대수층에 주입하였다. *In situ* biobarrier를 총 8개 설치하였으며 원형으로 설치한 biobarrier의 가운데에 모니터링 관정을 설치하여 질산염의 정화를 모니터링 하였다. 실험은 1년 동안 수행되었으며 총 400 gallons의 부피 안에 47 gallons의 당밀과 13 lbs의 trisodium phosphate, 그리고 2-3 lbs의 yeast extract를 넣고 물로 채워 지상의 공급 탱크를 통해 biobarrier로 6회 주입하였다. 실험 결과 대수층 내의 질산염의 농도는 초기 275 mg/L로부터 1 mg/L 이하로 저감되었다. Biobarrier는 실험 4개월째부터 clogging으로 인한 수리학적 흐름의 단락이 발생되었으며 air blowing을 통해 흐름을 막는 biomass를 제거하였다. Quan et al.(2005) 등은 가수 분해 된 당밀을 이용하여 도시지역 폐수 내 질산성 질소 제거를 위한 연구를 수행한 바 있고, Najafpour and Shan(2003)은 당밀의 주성분인 다당류는 긴 탄소 사슬을 가지기 때문에 탈질미생물에 의한 분해성(biodegradability)이 낮으므로 자당, 과당, 포도당 등의 단당류로 가수분해하여 처리를 해야 함을 시사한 바 있다. 따라서, 당밀의 미생물 분해성(biodegradability)을 증가시키기 위해서는 열가수분해 전에 산화처리를 하는 것이 정화효율 증진에 도움이 됨을 보인 바 있다.

5. 독립영양 탈질

Flere and Zhang(1998)은 질산성질소로 오염된 지하수를 처리하기 위하여 upflow fixed-bed sulfur-limestone autotrophic denitrification(SLAD)를 이용하여 최적처리 조건을 조사한 결과 황입자와 석회석을 부피비 2 : 1로 한 fixed-bed에서 오염물 부하 175-225 g $\text{NO}_3^- - \text{N}/(\text{m}^3 \cdot \text{day})$ 가 11시간 내에 95% 까지 정화되었다고 보고하였다. Kim and Bae(1999)는 1,500 mg/L의 침출수를 정화한 결과, 질산성 질소의 99% 이상이 제거 되었으나 25~40%가 N_2O 까지 부분적으로 탈질이 되었다고 보고하였다. 그러나 완전한 탈질은 질산성 질소의 유입 농도 750 mg/L일 때 확인하였다. 또한, 독립영양 공정에서는 알칼리도의 공급이 가장 중요한 문제라고 언급하였다.

6. 바이오필름 반응조

Wang et al.(2009)은 지하수에 존재하는 질산성 질소를 제거하기 위하여 fiber-based biofilm reactor를 사용하였으며 외부탄소원의 영향을 최소화와 최적 C/N 비율 도출을 위하여 C/N 비율 1, 1.25, 1.5, 2.0, 3.0에서 실험을 수행하였다. biofilm reactor에서 질산성 질소 농도는 100 mg/L 이고 C/N 비율 1.25일 때, 질산성 질소는 99% 제거 되었다. 또한 NO_2^- 의 축척도 일어나지 않았다. 그리고 이때의 COD 소모는 최대로 이루어져 용존 COD는 0에 가깝게 측정되었다.

제2절 국내수준

우리나라에서는 2,000년대 이후 선진적인 토양·지하수 통합관리기반을 구축하고 국내 토양·지하수 환경에 적합한 토양·지하수 오염정화기술을 개발하여 환경시장의 90% 이상을 국내기술로 대체하기 위한 사업이 본격적으로 시행되었다. 이 결과, 2008년부터 2017년까지 10년에 걸쳐 오염토양 및 지하수 정화·관리 기술 개발을 위해 약 1,631억원이 투자되는 R&D 사업이 현재 진행 중이다(www.kiest.re.kr). 농촌지역 지하수의 주요오염물질인 질산성질소 정화를 위해서도 나노크기 영가 철을 이용한 방법, 황석회를 이용한 방법, 단공 push-pull 방법 등에 대하여 꾸준한 연구가 수행되어 왔다(최승희 외, 2001; 김 영 외, 2004; 문희선 외., 2005).

1. 나노 영가 철

최승희 외(2001)는 0가 금속 중 나노크기(1~100 nm)를 가진 0가 철 입자를 이용하여 수중의 NO_3^- 를 탈질 처리하는 실내 배치 실험을 수행하였다. 이 실험에서 제조한 나노크기 0가 철입자는 상온상압의 환원적 조건에서 50, 100, 200, 400mg/L의 NO_3^- 와 반응하여 반응시간 30분안에 95%이상 제거되는 높은 반응성을 보여주었다. 기존의 상업용 철 입자(10~100 μm)를 이용한 NO_3^- 의 제거결과에서 보여주는 다량의 철 사용, 낮은 적용 오염농도, 그리고 낮은 반응 속도 등의 문제점에 비하여 나노크기 철 입자는 높은 오염농도범위에서도 적은 철 투입량과 짧은 반응시간 내에 매우 높은 제거효율(10~100배)을 나타내었다. 이러한 결과로 수중의 NO_3^- 의 고속 탈질반응속도에 영향을 주는 중요한 변수는 반응에 참여하는 철 입자의 비표면적임을 보였다. 그러나 아직 국내에서는 Fe(0)의 수요가 많지 않아 제올라이트처럼 제품으로써의 단가가 형성되어 있지 않은 실정이다. 일반적으로 실험실에서 사용하는 순도 99.9%의 Fe(0)는 150,000원/kg으로 매우 비싸고 그 외 제철공장 등에서 실험에 필요한 Fe를 구하고 있으므로 실제로 소요되는 비용은 운송비 정도에 불과하다.

2. 단공 push-pull 실험

김영 외(2004)는 단공 push-pull 실험으로 질산성질소로 오염된 지하수에 대해 원위치 생물학적정화를 시도하였다. 이를 위해 현장 운전인자 도출을 위한 실험실 microcosm 실험을 실시하였으며, 이를 통해 이용 가능한 여러 전자공여체(acetate, fumarate, formate, lactate, propionate, ethanol, methanol, hydrogen)을 적용하여 최적의 전자공여체를 선정하였다. Fumarate를 이용한 현장 단공 push-pull 실험의 transport, biostimulation, activity 실험을 통해 현장 조건에 따른 원위치 생물학적 질산성질소 제거를 위한 well to well 형태의 공정을 완성할 수 있게 되었다. 그리하여 충남 연기군의 금강변 충적층 지하수를 대상으로 약 3개월간의 파일럿 well to well 실험을 실시하였고, 이를 토대로 모델링을 수행한 결과 상류부 질산성질소의 농도가 최대 30 mg/L였지만, 하류부에서는 거의 검출되지 않았음을 보였다.

3. 황석회 반응물질

문희선 외(2005)는 황을 이용한 독립영양탈질 공정을 강변여과수의 질산성질소 제거를 위한 반응벽체 기법에 도입하였다. 현장에서 실제 강변여과수를 이용한 준파일럿 실험을 통해 반응벽체 시스템에서 미생물 집종의 영향과 대체 알칼리도 공급원으로서 굴패각의 영향을 알

아보았고, 유량 변화 및 체류시간 변화에 따른 질산성질소 제거효율을 평가하였다. 황과 석회석 또는 굴패각으로 구성된 준과일릿 규모의 투수성 반응벽체 6기를 경감 낙동강 유역 강변연과수 취수 현장에 설치하여 운전한 결과, 하수처리장의 혐기 소화 슬러지로부터 분리배양된 황탈질 미생물 콘소시움 뿐만 아니라 굴패각의 자생미생물의 활성화에 의해서 강변연과수의 질산성질소가 제거됨을 확인하였다. 또한 석회석 뿐만 아니라, 굴패각도 시스템의 pH 조절을 위한 알칼리도 공급원으로 이용될 수 있음을 보였다. 그러나 알칼리도 공급원으로서 굴패각의 이용은 높은 황산이온의 농도와 고형물의 농도를 야기하였다. 80 cm 반응벽체 두께에서, 유량을 66에서 132 mL/min 까지 증가시킴으로서 체류시간을 15에서 7.5시간으로 감소시킴에 따라 질산성질소 제거효율은 75%에서 58%로 감소함을 보였다.

제3절 국내·외 기술과의 차별성

미생물학적 탈질 반응은, 질산염을 다양한 기체상의 무기물 형태를 거쳐 질소기체(N_2)로 환원하는 미생물의 작용을 일컫는다. 지하수와 토양 내에서 질산염을 원위치에서 제거할 수 있는 미생물학적 방법은 크게 두 가지로 나뉠 수 있다. 첫 번째는 독립영양 탈질 미생물을 이용한 탈질방법이고, 두 번째는 종속영양 탈질 미생물을 이용한 탈질 방법이다. 독립영양탈질과 종속영양탈질은 탄소원과 에너지원의 공급 경로에 따라 나뉠 수 있다. 독립영양탈질은 탄소원으로 이산화탄소(CO_2)를, 에너지원으로 무기물의 산화환원반응을 이용한다. 반면, 종속영양탈질은 탄소원으로 외부 유기탄소를 이용하며, 에너지원으로는 유기물의 산화환원반응을 이용한다. 탈질 미생물에 의한 질산염의 환원은 탈질 미생물이 가지고 있는 생물학적 촉매인 효소에 의하여 진행된다.

1. 미생물학적 탈질 방법

탈질 미생물이 가지고 있는 생물학적 촉매인 효소에 의한 질산염의 환원은 4단계로 나뉘어 진행된다(그림 2-1). 첫 번째 단계는 질산염(NO_3)이 아질산염(NO_2)으로 환원되는 과정이며, 이 때 질산염 환원효소(nitrate reductase)에 의해 촉매된다. 이 효소는 세포막에 결합된 폴리브덴-철-황 단백질이며, 탈질 세균 뿐만 아니라 질산염을 암모늄으로 환원시키는 세균에서도 발견되므로 탈질 미생물만의 고유 효소는 아니다. 질산염 환원효소의 합성과 활성화는 산소에

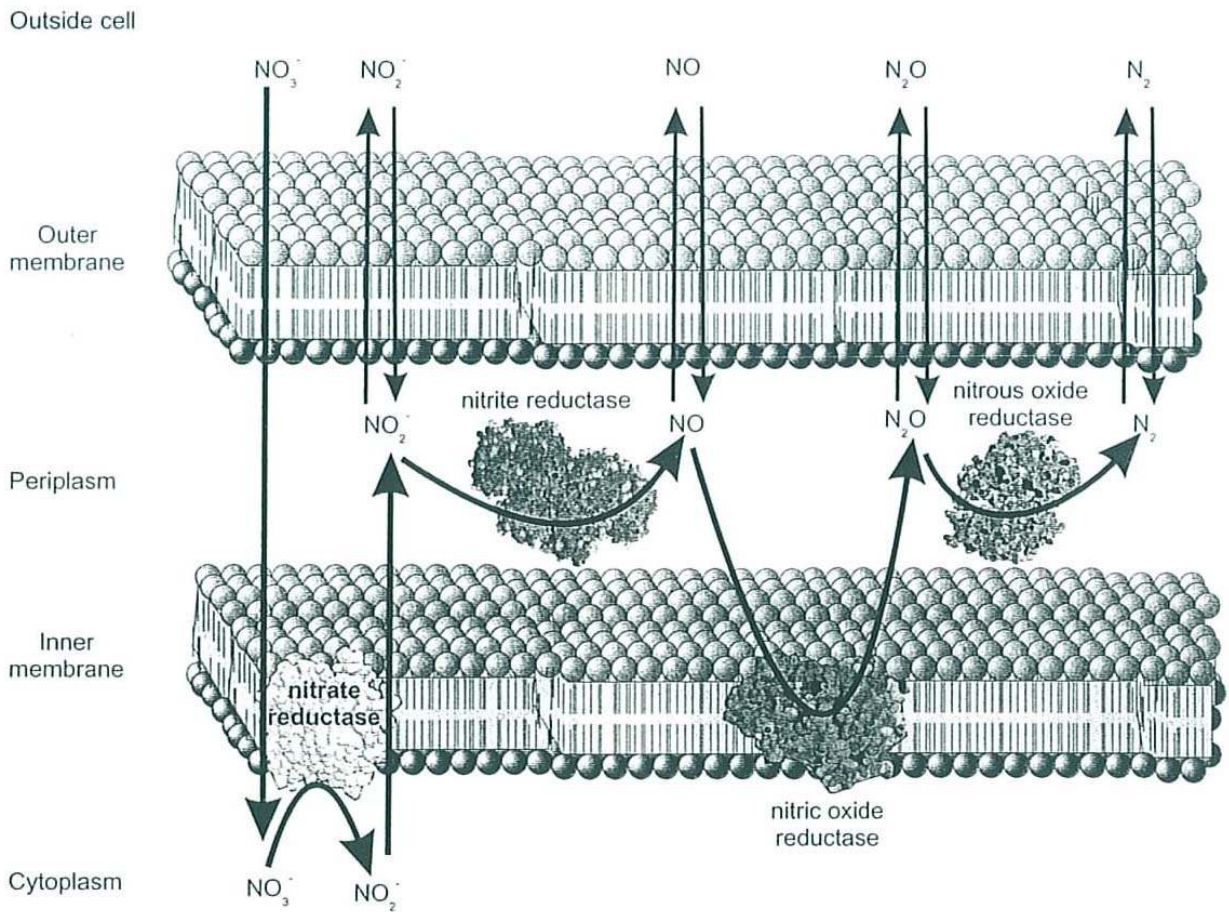


그림 2-2. 미생물 세포막에서의 탈질 경로(Maier, 2000)

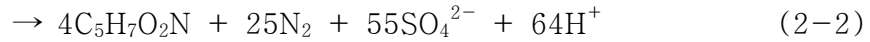
의해 억제된다. 두 번째 단계는 아질산염에서 일산화 질소(NO)로 변환으로, 아질산염 환원효소(nitrite reductase)에 의해 촉매된다. 아질산염 환원효소는 탈질세균에 특이적인 것으로, 암모늄 환원 과정에서는 존재하지 않는다. 이 효소는 주변세포질(periplasm)에 존재하며, 구리를 함유한 것과 환원 헤마틴(heme)의 두 가지 형태로 환경에 널리 분포한다. 아질산염 환원효소의 합성은 산소에 의해 억제되고 질산염에 의해 유도된다. 세번째 단계는 일산화질소 환원효소(nitric oxide reductase)에 의해 일산화질소를 아산화질소(N₂O)로 환원시키는 단계로, 세포막 결합 단백질인 일산화질소 환원효소에 의해 촉매된다. 이 효소의 합성은 산소에 의해 억제되고, 다양한 형태의 질소산화물에 의해 유도된다. 마지막 네 번째 단계는 아산화질소를 질소기체(N₂)로 전환하는 단계로, 아산화질소 환원효소(nitrous oxide reductase)에 의해 촉매된다. 이 효소는 구리를 함유한 단백질이며, 주변세포질에 존재한다. 아산화질소 환원효소의 활성은 낮은 pH에서 억제되고, 탈질 경로의 다른 세가지 효소보다 산소에 더 민감하다. 따라서 아산화질소는 상대적으로 높은 산소와 낮은 pH의 조건에서 탈질 반응의 최종 산물이 된다. 정리하면, 탈질 효소의 활성과 합성은 산소에 의해 조절된다. 탈질 경로가 산소에 매우 민감한 것에 비하여, 탈질은 암모늄에 의해 억제되지 않는다. 하지만 환경의 초기 질산염 농도는 탈질화 정도를 예측할 수 있게 한다. 즉, 낮은 질산염 농도는 최종산물로 아산화질소의 생성을 초래하는 경향이 있고, 높은 질산염 농도는 최종 산물인 질소기체가 주로 생성된다(Maier, 2000).

2. 관정형 미생물 반응벽체를 이용한 탈질 방법

가. 황탈질 미생물을 이용한 질산성질소 정화방법

독립영양 탈질 가운데, 황탈질 미생물에 의한 질산염 정화 방법은 외부탄소원의 공급이 필요없고, 슬러지 발생량이 매우 적기 때문에(Claus and Kutzner, 1985a; Zhang and Lampe, 1996), 오염수의 황탈질 매체 통과 전·후 수리적 교란이 거의 없는 장점이 있다. 이러한 독립영양 황탈질 미생물로는 *Thiobacillus denitrificans*, *Thiomicrospira denitrificans*, *Thiobacillus thiooxidans* 등이 있고, 이들에 의한 미생물학적, 생리학적 특성은 이미 잘 알려져 있다(Hoor, 1975; Holt et al., 1994; Kelly and Wood, 2000). 황탈질 미생물은 0가 상태의 황(S⁰)을 전자공여체로 이용하고, 이산화탄소(CO₂)를 탄소원으로 이용하며, 질산염(NO₃)을 최종 전자수용체로 사용하여 질산염을 질소 기체(N₂)로 환원시켜 제거한다(식 2-2).





이러한 황탈질 미생물을 이용하여 그 동안 국내·외적으로 다양한 질산염 정화 연구가 되어왔고(Hashimoto et al., 1987; Kruithof et al., 1988; Koenig and Liu, 1996; Zhang and Lampe, 1999; Kim and Bae, 2000; Lee et al., 2001; Moon et al., 2004), 이러한 미생물들의 탈질특성을 활용하여 오염 지하수의 장기 원위치 정화 방법인 반응벽체 정화 연구가 칼럼규모 및 준과일릿 규모로 수행된 바 있으나(Moon et al., 2004; 문희선 외, 2005; 신도연 외, 2006), 현장을 재현한 과일릿 규모의 연구는 보고된 바가 없다.

나. 당밀탈질 미생물을 이용한 질산성질소 정화방법

종속영양 탈질 종속영양 탈질 미생물로는 *Pseudomonas* spp., *Bacillus* spp., *Paracocos* spp., *Achromacter* spp., *Bosea* spp., *Ensifer* spp. 등 다양한 종류가 있으며, 이들에 의한 미생물학적, 생리학적 특성은 이미 잘 알려져 있다(Casida, 1982; Zumft, 1997; Song et al., 2000; Dandie et al., 2007)(식 2-3). 그리고 지하수 중 질산염을 제거하기 위한 여러 방법 가운데, 외부 탄소원으로 액상 당밀과 종속영양 탈질 미생물을 이용한 질산염 제거 연구는 그 동안 몇몇 연구자 등에 의해 수행된 바 있다(Cunningham et al., 2003; Dutta et al., 2005; Quan et al., 2005).



당밀은 사탕수수에서 설탕을 추출하고 남은 잔류물로서, 당(sugar) 성분이 48~56% 포함된 액상(시럽) 물질이어서 고체 형태로 제조하기가 쉽지 않다. 이 때문에 언급한 연구 사례에서도 액상 당밀을 주입하는 지상주입설비를 이용하여 질산염으로 오염된 지하수에 주입 후, 액상 당밀을 탄소원으로 활용하는 탈질미생물을 활성화시켜 질산염 오염 지하수를 정화하는 기술을 보고한 바 있다. 그러나 지상주입설비를 이용한 액상 당밀의 지속적 주입은 시설비, 운영비, 운영에 따른 인건비 등이 소요되어 정화처리에 막대한 비용이 소요되는 단점이 있다. 따라서, 정화비용 절감을 위해 지상주입설비를 이용하지 않고도 질산성질소 오염 지하수를 장기간 정화하는 기술이 요구된다.

3. 관정형 미생물 반응벽체를 이용한 탈질에 대한 기대효과

본 연구는 지하수 내 질산염을 제거하는 과일렛 규모 관정형 반응벽체(반응주입공체) 개발에 관한 것으로서, 질산염 정화 효율을 시간별, 대수층 깊이별로 알아보고, 현장 적용성을 검토하여 관정형 미생물 반응벽체를 개발하고자 한다. 이는 상기 열거한 국내외 연구에서 시도되지 않은 선도적인 연구이다. 오염 지하수를 정화하는 여러 방법 중, 반응벽체를 이용하여 탈질을 도모하는 방법은 운영비, 인건비 등을 줄일 수 있는 비용절감의 효과가 크다. 즉, 질산염으로 오염된 지하수에 단 한 번의 투여만으로도 장기간 정화가 가능하고, 지상주입설비가 없어도 장기간 정화가 가능하여 운용에 따른 비용을 절감할 수 있다. 또한 관정형 반응벽체는 일반적인 평면형 반응벽체가 대수층에 설치되었을 시 주변 대수층과의 수리전도도의 차이 때문에 ‘불투수성’ 벽체로 작용할 수 있는 우려를 사전 차단할 수 있는 이점이 있다. 이렇게 개발된 오염 지하수의 장기 원위치 정화 방법인 관정형 반응벽체 공법설계를 탈질 미생물의 탈질능을 활용하고, 현장을 재현한 규모의 실험을 수행하여 현장 적용성을 타진, 성공적인 결과를 도출한다면, 이는 현장에 즉시 가능한 저비용 고효율의 공법 개발이 될 수 있다. 이를 위해, 본 연구는 황입자와 독립영양 탈질 미생물 *Thiobacillus denitrificans*, 고체 당밀정화제와 종속영양 탈질 미생물 *Ensifer* sp. KY2(*Ensifer adhaerens*와 97% 유사)과 *Pseudomonas* sp. KY1(*Pseudomonas fluorescens* 99% 유사)의 탈질반응을 이용하여 장기간 지하수 내 질산염을 제거하는 현장규모 미생물 반응벽체(길이 × 너비 × 깊이 = 3 m × 4 m × 2 m)를 개발하고, 이를 이용하여 질산염 제거 효율을 시간별로 알아보아서, 최종적으로 현장 적용성을 검토하고자 한다. 이를 통해 현장에 즉시 적용가능한 관정형 미생물 반응벽체 개발을 도모하고자 한다.

제3장 투수성 반응벽체 공법

지하수와 토양은 오염물질에 노출될 경우 비가시적이며 복잡 다양한 구조를 가지는 특성 때문에 오염범위 및 오염 정도에 대한 관측과 오염물질의 거동예측이 어렵다. 뿐만 아니라 오염된 토양과 지하수는 지하에 존재하며, 생물학적 분해 작용이나 희석에 의한 신속한 자정작용을 정확히 알 수가 없기 때문에 오염문제가 대수롭지 않게 인식되기 쉬우며 대기나 지표수와 같은 가시적인 환경매체에 비해 상대적으로 소홀히 다루어져 왔다. 1970년 후반부터 독성화학물질의 오염으로 인한 지하수와 토양의 안전성에 대한 문제가 제기되고, 실제오염사건이 빈번히 발생되어 사회 문제화 됨에 따라 선진국을 중심으로 지하수·토양의 오염문제와 그 정화기술에 대한 연구가 본격적으로 진행되게 되었다.

지하수 및 토양의 정화기술은 크게 생물학적, 물리·화학적 및 열적 정화기술로 대별할 수가 있다. 생물학적인 정화기술은 미생물이 오염물질을 분해하는 성질을 이용한 것으로 호기성 환경뿐 아니라 혐기성 상태 하에서도 이루어지는 중요한 정화방법이 되고 있다. 물리·화학적정화기술에는 오염물질을 다른 곳으로 흘러가지 못하도록 가두어 놓는다거나, 지표로 뽑아내는 것, 지하에서 오염물질의 특수한 반응성을 이용하여 침전이나 분해를 촉진하는 것 등이다. 열적인 정화방법은 대표적인 것으로 방사는 폐기물같이 매우 유해한 물질을 열을 가하여 용융, 유리화 시켜 고화 시켜 버리는 것을 예로 들 수가 있다. 그 밖에 분류방식에 원위치, 비원위치 하는 식으로 명칭이 붙으면서 수많은 기술이 종류와 이름을 달리하며 출현하고 있다. 이들 정화방법은 어느 한 가지로 뚜렷한 정화효과를 거두기 어려우며, 최대의 효과를 얻기 위해서는 여러 가지 방법을 복합적으로 적용하는 것이 바람직하다. 그러나 이러한 방법들의 적용을 위해서는 복잡한 현장상황을 평가하고 분석할 수 있는 지중의 자연현상에 대한 이해의 증진 및 도구의 개발이 절실하다.

최근에는 오염된 지하수를 지속적으로 뽑아내야만 하는 양수처리 방법을 대체할 수 있는 기술로서 투수성 반응벽체 기술이 실용화되고 있는데, 이는 지하수의 흐름을 한쪽으로 유도하고 유도된 지역에 분해를 촉진할 수 있는 공간을 만들어 주어 반영구적으로 정화를 수행할 수 있는 방법이다. 이러한 지역에 위에서 언급한 생분해현상, 산화-환원에 의한 분해, 토양 증기 추출, 이온교환 등에 의한 여러 가지의 기법을 연속적이거나 평행하게 적용할 수 있게 하는 것이다. 미국에서는 철이 녹이 스는 과정에서 TCE나 PCE가 DCE, VC로 분해되는 것을 이용하여 반응벽체를 만들어서 지하수를 성공적으로 정화시키고 있는 사례가 기술전문지에 자주

보고되고 있다. 정화과정 중에도 오염된 부지를 지속적으로 사용이 가능하고, 장기적인 자본이 절약된다는 측면에서, 현재는 실험실에서만 실시되고 있는 기타 다른 정화방법도 가까운 장래에는 현장에서 실행이 되리라고 본다.

제1절 오염된 지하수 정화처리 공법 종류

오염물질 정화처리방법은 처리위치에 따라 ① 오염지역 내에서의 처리방법(in-situ remediation)과 ② 오염지역 외에서의 처리방법(ex-situ remediation)으로 구분한다(표 3-1).

1. 오염지역 내에서의 처리방법

유류, 유기물, 방사성폐기물 등과 같은 오염물질이 넓게 분포하고 농도가 비교적 낮으며 처리량이 많을 때 적용하는 방법으로 처리비용은 적으나 처리기간이 길고 효율은 비교적 낮다. 특히 오염물질 처리부지가 확보되지 않은 경우 주로 이용되는 방법이다.

가. 생물학적 정화기술

- 1) Biodegradation : water based solution을 오염토양 내로 순환시킴으로써 토착미생물의 활성을 자극하여 유기물 분해능을 증대. 생분해도 및 토양으로부터의 오염물질 흡수능력을 증대시키기 위하여 영양물질, 산소 및 기타 첨가제 사용.
- 2) Bioventing : 오염된 비포화 토양에 대하여 강제적으로 공기를 주입하여 산소 농도를 증대시킴으로써, 미생물의 생분해능을 증진시키는 기술.
- 3) White rot fungus : white rot fungus는 lignin 분해효소와 wood-rotting 효소작용에 의하여 다양한 종류의 유기 오염물을 분해. 지중 및 생물반응기에서 실험이 진행중.
- 4) Co-metabolic process : methanotrophic biological degradation을 증진시키기 위하여 지하수 내로 메탄과 산소가 용해된 물을 주입하는 방법.
- 5) Nitrate enhancement : 미생물에 의해 유기오염물질을 생물학적으로 산화시키기 위하여 대체 전자 수용체로서 질산염을 오염된 지하수 내로 통과시키는 방법.
- 6) Oxygen enhancement with air sparging : 가압공기를 지하수위 하부에 주입하여 용존 산소 농도를 증가시킴으로써 천연발생 미생물에 의한 유기오염물질의 생분해 속도를

증진.

- 7) Oxygen enhancement with hydrogen peroxide : 희석된 과산화수소 용액을 오염된 대수층 내로 통과시켜 지하수내 용존산소 농도를 증대시킴에 따라 미생물에 의한 유기오염물질의 호기성 생분해 속도를 증진.

나. 물리·화학적 정화기술

- 1) Pneumatic fracturing : 수리전도도가 불량하고 과잉압밀된 오염지반에 인위적인 틈을 만들어 압축공기를 주입함으로써 여타 지중 정화기술 적용시 오염물 처리 및 추출 효율을 증대.
- 2) Soil flushing : 오염물 용해도를 증대시키기 위한 첨가제를 함유한 물 또는 순수한 물을 토양 및 지하수에 주입함으로써 오염토양지역 내의 지하수위를 상승. 이때 오염물질은 지하수 내로 침출되며, 그 후 추출되어 처리.
- 3) Soil vapor extraction : 압력 및 농도구배를 형성하기 위하여 추출정을 굴착하여 진공상태로 만들어 줌으로써 토양 내의 휘발성 오염물질을 휘발·추출하는 기술로서, 오염물질은 배출가스 처리공정에서 처리. in-situ soil venting, in-situ volatilization 또는 soil vacuum extraction이라 불리기도 함.
- 4) Solidification/stabilization (S/S) : 오염물질을 물리적으로 안정한 상태의 물질 내에 구속시키거나, 안정화제를 첨가하여 화학반응에 의해 오염물질의 유동성을 감소시키는 (stabilization) 방법.
- 5) Air sparging : 포화대 내에 공기를 강제 주입하여 오염물질을 휘발시킴으로써 제거.
- 6) Dual phase extraction : 수리전도도가 불량하거나 불균일한 지반 내의 액상 및 가수상 오염물질을 동시에 제거하기 위하여 고도의 진공을 걸어 주는 기술.
- 7) Free product recovery : 양수(적극적 방법) 또는 집수시스템(수동적 방법)에 의해 지반 내의 불용성 액상 유기오염물을 회수하는 공정.
- 8) Hot water/stream flushing/stripping : 휘발성 및 준휘발성 오염물질을 기체화하기 위하여 주입정을 이용하여 대수층 내로 스팀을 강제주입하는 기술로서, 대수층 상부의 불포화 토양으로 이동된 증기화된 오염물질은 증기추출법으로 제거·처리.
- 9) Hydrofracturing enhancement : 수리전도도가 불량하거나, 과잉압밀된 지반균열은 다공성매체로 채움으로써 생분해 정화기술 및 양수기술을 적용시 운전효율을 증진.

표 3-1. 오염토양 및 지하수 정화처리 기술 (농림부 농업기반공사, 2001)

구분		종 류	적용매체
(1)오염지역내 (in-situ)에서의 처리방법	가. 생물학적 정화기술	1) biodegradation 2) bioventing 3) white rot fungus 4) co-metabolic process 5) nitrate enhancement 6) oxygen enhancement with air sparging 7) oxygen enhancement with hydrogen peroxide	토양 토양 토양 지하수 지하수 지하수 지하수
	나. 물리·화학 적 정화기 술	1) pneumatic fracturing 2) soil flushing 3) soil vapor extraction 4) solidification/stabilization(S/S) 5) air sparging 6) directional well enhancement 7) dual phase extraction 8) free product recovery 9) hot water/stream flushing/stripping 10) hydrofracturing enhancement 11) passive treatment walls	토양 토양 토양 토양 지하수 지하수 지하수 지하수 지하수 지하수
	다. 열처리 기술	1) thermally enhanced soil vapor extraction 2) vitrification	토양 토양

표 3-1. 계속

구분		종 류	적용매체
(2)오염지역외 (ex-situ)에서의 처리방법	가. 생물학적 정화기술	1) composting	토양
		2) controlled solid phase biological treatment	토양
		3) landfarming	토양
		4) slurry phase biological treatment	토양
		5) bioreactors	지하수
	나. 물리·화학 적 정화기 술	1) slurry walls	지하수
		2) vacuum vapor extraction	지하수
		3) chemical reduction/oxidation	토양
		4) dehalogenation	토양
		5) dehalogenation (glycolate)	토양
		6) soil washing	토양
		7) soil vapor extraction	토양
		8) solidification/stabilization(S/S)	토양
		9) solvent extraction	지하수
		10) air stripping	지하수
다. 열처리 기술	11) filtration	지하수	
	12) ion exchange	지하수	
	13) liquid phase carbon absorption	지하수	
	14) precipitation	지하수	
	15) UV oxidation	지하수	
	1) high-temperature thermal desorption	토양	
	2) hot gas decontamination	토양	
3) incineration	토양		
4) low-temperature thermal desorption	토양		
5) open burn/open detonation (OB/OD)	토양		
6) pyrolysis	토양		
7) vitrification	토양		

- 10) Passive treatment walls 또는 permeable reactive barrier : Chelators, sorbents, 미생물 등을 다공성매체내에 포함하고 있는 반응성 막을 부지내에 수직으로 설치하여 물은 통과시키고 지하수내 오염물질을 차단하는 기술.

다. 열처리 기술

- 1) Thermally enhanced soil vapor extraction : 휘발성 물질의 이동성을 증진시키고, 추출이 용이하도록 하기 위해 증기 및 뜨거운 공기를 주입하거나, 전기 또는 무선 주파수에 의해 가열해 주는 기술을 말하며 SVE와 마찬가지로 배출가스 처리공정을 포함.
- 2) Vitrification : 전기적으로 오염토양 및 슬러지를 용융시킴으로써 용출특성이 매우 적은 결정구조로 만드는 방법.

2. 오염지역 외에서의 처리방법

오염물질 처리량이 적고 좁은 지역에서 중금속이나 유해폐기물 등의 오염물질의 농도가 높을 경우에 주로 적용한다. 이 방법으로 정화처리를 할 경우 넓은 부지가 확보되어야 하고 비용이 많이 소요되는 단점은 있으나 단기간에 효율적으로 처리가 가능하다.

가. 생물학적 정화기술

- 1) Composting : 오염토양을 굴착하여 bulking agent나 나무조각, 동식물 폐기물과 같은 유기성 분해조제를 혼합해 줌으로써 공극과 유기물 함량을 증대시켜 분해.
- 2) Controlled solid phase biological treatment : 굴착 토양을 분해조제와 혼합시켜 침출수 집수시설 및 폭기시설이 갖추어진 처리용 블록 상부에 펼쳐 놓고 생분해시키는 공정. 생분해도 증진을 위하여 수분, 열, 영양물질, 산소, pH를 인위적으로 조절.
- 3) Landfarming : 오염토양을 굴착하여 지표면에 깔아 놓고 정기적으로 뒤집어 줌으로써 공기를 공급해 주는 호기성 생분해 공정.
- 4) Slurry phase biological treatment : 굴착된 오염토양을 물 및 기타 첨가제와 적절히 혼합해 줌으로써 슬러지 상태로 만들어 반응기 내에서 생물학적 방법으로 처리한 다음 탈수시켜 처분.
- 5) Bioreactors : 채수된 오염지하수를 접촉성장 또는 부유성장 생물반응기 내에서 미생물과 접촉시켜 제거하는 방법.

나. 물리·화학적 정화기술

- 1) Slurry walls : 슬러지로 채워진 수직 차수벽을 설치하여 오염된 지하수를 상수원 또는 비오염 지하수와 단절하는 방법.
- 2) Vacuum vapor extraction : 공기가 주입되어 추출정 내의 오염지하수를 부상시킴으로써 그 뒤를 이어 연속적으로 지하수가 유입될 수 있도록 하며, 일단 추출정 내부로 유입되면 오염 지하수 내의 VOCs는 공기방울로 이동 부상하고, 이를 증기추출법에 의해 상부에서 수집하여 처리.
- 3) Chemical reduction/oxidation : 굴착된 오염물질을 산화/환원반응을 이용하여 안정화, 고정화시켜 무독성 또는 저독성 화합물로 전환시키는 기술. 일반적으로 산화제로는 ozone, hydrogen peroxide, hypochlorite, chlorine dioxide등을 널리 사용.
- 4) Dehalogenation (basecatalyzed decomposition) : PCBs와 같은 유기염소화합물로 오염된 토양을 굴착하여 체로 거르거나, 잘게 부순 다음 NaOH와 같은 촉매체와 혼합, 반응기내에서 330 °C 이상으로 가열하여 탈할로젠화하거나 부분적으로 휘발.
- 5) Dehalogenation (glycolate) : 할로젠화 방향족 화합물에 alkaline polyethylene glycol(APEG)을 혼합, 처리용기내에서 가열하여 탈할로젠화함으로써 독성을 제거.
- 6) Soil washing : 오염토양을 굴착하여 토양입자 표면에 부착된 유·무기성 오염물질을 세척액으로 분리시켜 토양내에서 농축·처분하거나, 재래식 폐수 처리방법으로 처리.
- 7) Soil vapor extraction : 오염토양을 굴착하여 지상에 방치한 채 증기추출관망을 그 내부에 설치하여 진공을 걸어 줌으로써 오염물을 휘발시켜 추출·처리. 지중 SVE와 비교할 때 추출관망 설치가 용이하고, 지하수위에 의한 제한요소가 제거되며 침출수 집수가 가능하고 모니터링이 용이한 장점이 있는 반면, 굴착에 소요되는 비용으로 전체 비용이 증가되는 단점이 있음.
- 8) Solidification/stabilization (S/S) : 처리공정은 지중 S/S 기술과 동일하고, 주요 처리대상물질은 방사성물질 및 무기성 오염물질.
- 9) Solvent extraction : 오염토양을 추출기 내에서 solvent와 혼합시켜 용해시킨 후 분리기에서 분리하여 처리 또는 재사용.
- 10) Air sparging : 양수된 오염지하수를 packed towers, diffused aeration, spray aeration 등의 다양한 폭기법에 의해 공기를 주입하여 휘발성 오염물질과 공기간의 접촉면적을 증대시켜 줌으로써 휘발·제거하는 방법.

- 11) Filtration : 양수된 오염지하수를 다공성 매체를 통과시켜 고형물을 분리하는 기술로서, 중력 또는 여과매체 사이의 압력차에 의해 구동력을 얻음.
- 12) Ion exchange : 오염물질과 교환매체(exchange media)간의 양이온 및 음이온을 교환시켜 줌으로써 지하수 내 이온물질을 제거하는 방법으로서, 주로 용존 금속성 물질 및 방사성 물질과 nitrate, ammonia, nitrogen, silicate가 본 기술로 제거 가능.
- 13) Liquid phase carbon absorption : 양수된 지하수를 활성탄을 포함하는 일련의 컬럼(column) 내로 통과시켜 용존 유기오염물을 흡착·제거하는 기술로서 포화탄소(saturated carbon)의 교체 및 재생을 주기적으로 수행.
- 14) Precipitation : 용존 오염물질을 불용성 고형물로 변형, 침전시킨 다음 여과 등의 고액 분리 공정에 의해 제거하는 방법으로 대부분의 경우 pH 조절제 및 화학적 침전·응집제가 첨가됨.
- 15) UV oxidation : 양수된 지하수에 자외선을 방사함으로써 지하수내 유기물 및 폭발성 물질을 제거하는 공정.

다. 열처리기술

- 1) High-temperature thermal desorption : 폐기물 내의 수분 및 유기오염물질을 휘발시키기 위하여 315~538 °C로 가열하며, 가스처리시스템으로 이송되어 처리.
- 2) Hot gas decontamination : 오염된 장비 및 물질에 대하여 일정시간 동안 온도를 상승시켜, 이로부터 발생된 가스성분 내의 모든 휘발성 오염물질을 후연소시스템(afterburn system) 내에서 처리.
- 3) Incineration : 산소가 존재하는 상태에서 871~1,204 °C로 가열하며, 가스처리시스템으로 이송되어 처리.
- 4) Pyrolysis : 산소가 없는 상태에서 열에 의해 유기물을 분해시키는 방법으로서, 이때 유기물질을 fixed carbon 및 ash를 포함하는 고형잔류물(coke)로 전환.
- 5) Vitrification : 굴착된 오염토양 및 슬러지를 전기적으로 용융시킴으로써 용출 특성이 매우 적은 결정구조로 만드는 방법.

제2절 오염정화기술 선정

정화처리를 하기 위해서는 위해규모, 토양 및 지하수의 이용도, 오염확산정도, 오염정화처리기술의 실현성·제어성·안정성, 정화처리 기간, 경제성, 2차 오염 발생여부 등 오염지역 및 오염물질의 특성을 파악하여 가장 적합한 오염정화처리기술을 결정하여야 한다.

우선 오염지역에서의 오염정도 및 범위를 파악한 다음, 규모가 작을 경우 굴착하여 토양세척, landfarming, 열처리 방법을 이용하여 정화한다. 오염범위가 크면 그 지역 내에서 처리하는데, 토양오염의 경우 토양의 투기성, 불포화도, 오염물질의 휘발성, 토양의 생분해능력에 따라 flushing, bioventing 등의 방법을 이용한다. 오염된 지하수를 정화처리할 때에는 대수층의 투수성 및 생분해능에 따라 차단벽, 양수 후 처리, 또는 air sparging 등의 방법을 선정하여 처리한다.

정화처리공법들 간의 경제성을 비교해 보면, 일반적으로 오염지역 외에서 처리하는 것보다 오염지역 내에서 처리하는 것이 비용이 덜 든다. 오염지역 외에서 처리하는 방법은 주로 오염물질 처리량이 적고 좁은 지역에서 중금속이나 유해폐기물 등의 오염물질의 농도가 높을 경우에 적용되는데, 이 방법으로 오염정화처리를 할 경우 넓은 부지가 확보되어야 하고 비용이 많이 소요되는 단점이 있으나 단기간에 효율적으로 처리된다. 이와 달리 오염지역 내에서 정화처리하는 방법은 유류, 유기물, 방사성폐기물 등과 같은 오염물질이 넓게 분포하고 농도가 비교적 낮으며 처리량이 많을 때 적용하며, 처리비용은 적으나 처리기간이 길고 효율은 비교적 낮다. 특히 오염물질 처리부지가 확보되지 않은 경우 주로 이용된다. <표 3-2>는 몇 가지 정화처리방법들에 대하여 설치, 운영 및 관리비용을 비교한 것으로 ①,②,③의 방식은 오염지역 내에서 처리하는 방식이고, ④는 오염지역 외에서 처리하는 방법으로 오염지역 외에서 처리할 경우 비용이 더 많이 소요되는 것을 알 수 있다. 그리고 오염지역 내에서 처리하는 방법들 중 ③자연정화법이 가장 경제적인 방법임을 알 수 있다. 그리고 이와 유사한 투수성반응벽체의 경우 매우 낮은 유지비로 최소한 5년~10년까지 사용할 수 있으며, 모니터링과 주기적인 작동 검사 외 다른 운영비가 들지 않는 장점이 있다. Vidumsky(2000)는 투수성반응벽체 공법과 양수처리 공법(Pump-and-Treat), 자연저감법을 이용한 지하수정화처리비용을 비교하였는데, 30년간 자연저감법은 \$1,000,000이하의 가장 최저의 비용이 소요되지만 투수성반응벽체 또한 초기 설치비용에서 양수처리공법은 30년 동안 계속 증가하여 결국 \$9,300,000가량이 소요되지만 투수성반응벽체는 \$2,500,000이하로 자연저감법을 이용하는 경우보다는 2.5배 비용이 높지만 양

표 3-2. 오염토양 및 지하수 정화처리별 설치비·운영비 비교 (농림부 농업기반공사, 2001)

정화처리방식	비 용
① 원위치 생물학적 처리기술 (in-situ biodegradation)	1. 설치비 - 지하수의 채수율이 38~151 l/분일 때 과산화수소 주입비 : \$3,500~5,000 - 채수율이 38~151 l/분일 때 air sparging의 비용 : \$3,500~5,000 - 지하수 감시정 : 1m당 설치비 \$33~66 (비용은 정화정도나 부지특성에 따라 좌우되는데 대체적으로 1개 지역당 \$20,000~200,000) - 설치비 주입 및 채수정 설치비 : 1m당 \$49~66 2. 운영관리비 - air sparger aeration을 이용시 연간 운영비 : \$5,000~10,000 - 과산화수소 연간 주입비 : \$3,500~15,000 - 지하수 관측비(3개 관측정, 4회/년 측정) : \$5,000
② 원위치 토양세척기술 (soil flushing)	1. 설치비 - 우물 : 1 m당 \$55~66 - casing : 1m당 \$65~82 2. 운영관리비 - 지하수 수질분석 (casing 포함, 3개의 관측정, 4회/1년) : \$5,000 - 계면활성제 : 1kg당 \$1.43~1.94 3. 비용 - 수중모터펌프 (0.19~7.6m 3/hr) : \$400~1,000 - 와륜모터 (chemical feed) : \$100~1,000

표 3-2. 계속.

정화처리방식	비 용
<p>③ 자연정화법 (remediation of natural attenuation, passive remediation, RNA)</p>	<p>1. 투자비 -Wilcox cover의 임대료 : 시료당 \$100~200 -관측정 굴착비와 시료 분석비 : 1m당 \$65 -관측정 설치비 (0.15m, PVC) : 1m당 \$49~66</p> <p>2. 운영관리비 -주기적인 시료채취와 관측정 보수비 : 연간 \$10,000 가장 경제적인 처리기술이다.</p>
<p>④ 비원위치 정화방법 (non-in situ technology)</p>	<p>1. 설치비, 부지준비, 경지작업 : \$0.55~1.10/ton, limn 혹은 비료 \$0.6/ton land : \$0.55~1.10/ton treated material dump truck : \$80,000~100,000 tracer : \$23,000 rototiller : \$17,000 discharrow : \$33,000 spriker : \$1,000</p> <p>2. 운영관리비 -cultivation과 site operation \$1.65~2.2 -재료의 운송 및 살포 : \$9.35 -토양분석 : \$1,000</p>

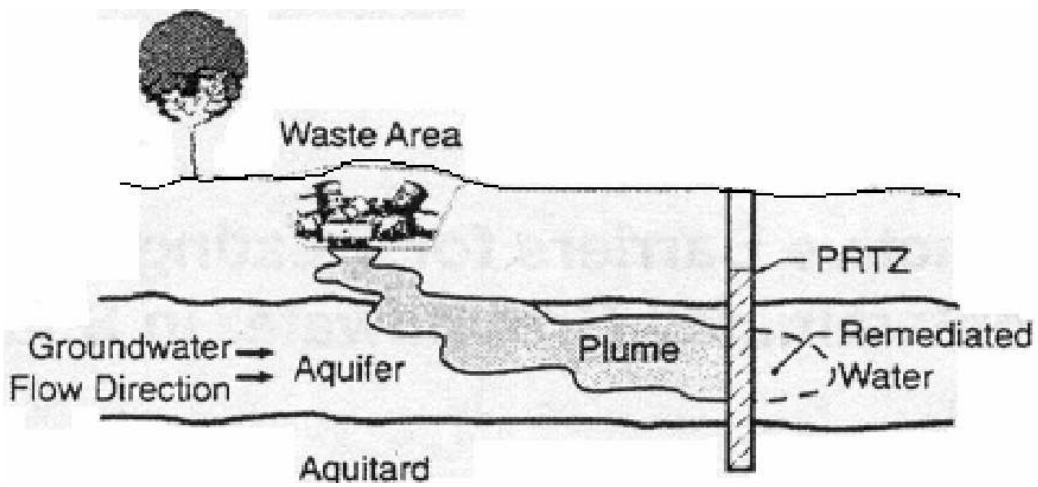
수처리공법에 비하면 무려 1/3~1/4가량의 비용절감을 기대할 수 있다. 본 연구에서는 이런 투수성 반응벽체를 이용하여 농어촌지역에서의 질산성질소로 오염된 지하수를 정화처리하는 방법을 개발코자 하였다.

제3절 투수성 반응벽체

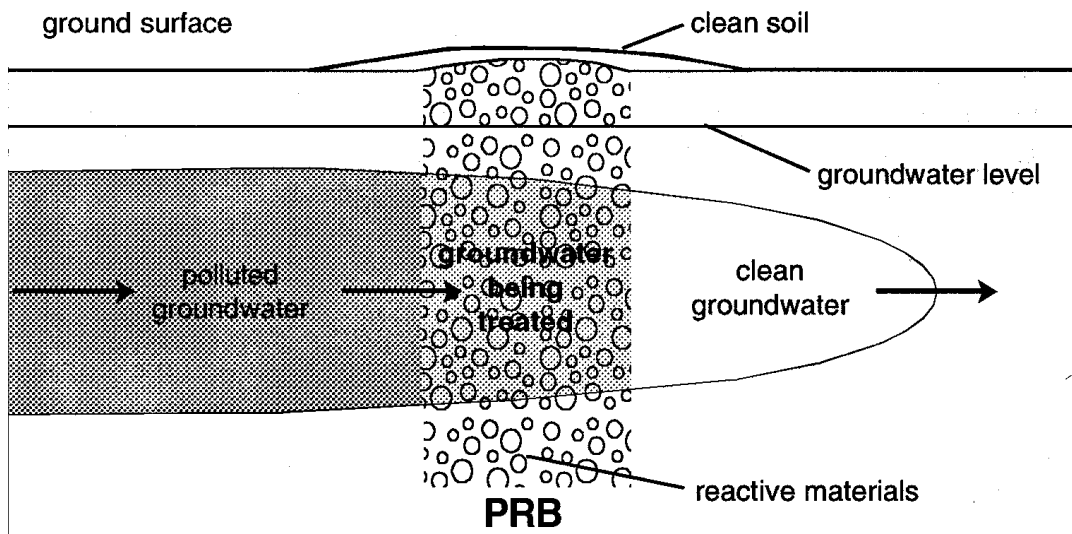
1980년대까지 오염토양 및 지하수를 정화처리하기 위하여 공기 등을 주입하거나 직접 양수하여 정화처리한 후 다시 주입하는 등의 방법을 많이 사용하였다. 그러나 이런 방법은 비용이 많이 소요될 뿐만 아니라 처리방법도 어렵고 지상에서 처리 시 부산물들이 또 다른 오염원이 될 수 있기 때문에, 90년대부터 선진국에서는 오염지역 내에서 처리하는 방법들에 대하여 많이 연구하게 되었다. 이들 중 지중에 트렌치를 파서 주변 대수층보다 투수성이 높은 반응물질질을 넣어 오염된 지하수가 이 벽체를 통과하면서 반응물질과 반응하여 정화될 수 있도록 설계한 permeable reactive barrier가 최근 활발하게 연구되고 있는데, 본 연구에서는 이를 투수성 반응벽체라 명명한다. 이 기술은 1985년 McMurthy와 Elton에 의해 처음 보고되었으며 1990년대 이후 가장 활발하게 연구·개발되고 있으며, 다가오는 21세기에 시장개방 시 최첨단 선진기술로서 도입될 것이 전망되므로, 미리 자체기술력을 향상시킬 필요가 있어 본 연구과제의 정화처리방식으로 선택하였다. 투수성 반응벽체(Permeable reactive barrier)는 투수성처리벽(permeable treatment beds)라고도 하는데, 투수성반응벽체가 이렇게 관심을 끄는 이유는 ① 처리비용에 비해 효과가 크고, ② 다른 정화방법으로 정화하기 어렵고 비용이 많이 드는 오염물질들을 처리할 수 있기 때문이다.

1. 기본개념

투수성반응벽체의 기본 개념은 비교적 간단하다. 오염된 지하수체가 대수층내로 이동하여 흘러 지나가는 지역에 투수성반응벽체를 설치하고, 지하수 자연구배에 의해 오염된 지하수체가 흘러가면서 벽체를 통과하여 벽체내부의 반응물질과 반응한 후 처리된 지하수는 다른 쪽 벽면을 통해 흘러나가도록 되어 있다(그림 3-1). 즉 투수성 반응벽체는 지하수를 흐름을 막는 벽이 아니라 오염물질을 막는 벽으로, 오염물질을 수질기준이하의 농도로 정화시킨다.



(가) 오염원, 오염운(plume)과 투수성반응벽체에 의한 정화처리 모식도(Ott N., 2000) (*PRTZ : Permeable Reactive Treatment Zone)



(나) 투수성반응벽체 확대한 모식도 (EPA, 2001)

그림 3-1. 투수성반응벽체 모식도

투수성반응벽체는 매우 낮은 유지비로 최소한 5~10년까지 사용할 수 있으며, 모니터링과 주기적인 작동 검사 외 다른 운영비가 들지 않는다.

2. 반응물질 및 정화처리대상물질

투수성반응벽체 내에서는 침전, 흡착, 산화 및 환원, 분해 등 물리·화학·생물학적 반응에 의해 오염물질이 분해되는데, 주요 반응기작으로 흡착(sorption), 침전(precipitation), 분해(degradation) 세 가지로 구분할 수 있다. <그림 3-2>를 보면 그 차이를 더 명확히 알 수 있는데, 흡착은 반응물질이 오염물질을 변환시키지 않고 벽체 반응물질 표면에 붙어있는 것으로 반응벽체 물질로는 숯, 활성탄, 각종 금속의 산화물(활성알루미나, 실리카, 산화티탄 등), 벤토나이트, 산성백토, 규조토 등이 있다. 침전은 일반적으로 액체 속에 존재하는 작은 고체가 액체 바닥에 가라앉아 쌓이는 것으로 오염물질이 고체상으로 변하면서 반응벽체 내에 남아있게 된다. 예를 들면 납의 농도가 높은 자동차용 배터리의 용액이 지하수에 스며들어 지하수를 오염시킨 경우 이 오염운을 석회석으로 구성된 반응벽체에 통과시킬 경우 중화되면서 납성분이 고체상으로 침전되어 벽체 내에 잔존하게 되며 벽체를 거쳐 나오는 지하수에는 납의 농도가 현저히 낮아진다. 분해는 큰 고분자화합물이 작게 분리되는 것으로, 생성된 화합물의 구조는 원래의 화합물과 과히 크게 다르지 않다. 반응벽체는 미생물에게 영양분과 산소를 제공해주므로 벽체내에 미생물이 많이 서식할 수 있으며 이들 미생물작용으로 유해한 오염물질이 무해한 형태로 degrade 되는 것(biodegradation)을 의미하며, 예를 들면 TCE(Trichloroethylene) 등의 유기화합물로 오염된 지하수가 Fe(0)입자로 구성된 반응벽체를 통과할 경우 벽체내에 서식하는 미생물에 의해 분해되어 유기화합물 농도가 현저히 감소하게 된다.

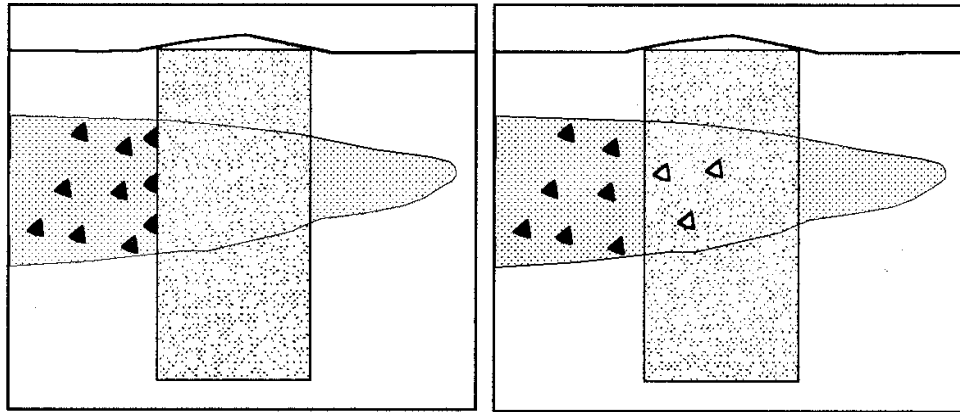
지금까지 설치된 투수성반응벽체는 바로 앞에서 설명한 Fe(0)를 반응물질로 사용하여 오염물질을 비독성, 비유동성 물질로 바꾸는 것으로 TCE를 ethene으로 변화시키는 등 hydrocarbon을 dehalogenate하는 기능이 있다. 또한 음이온과 수산화이온을 침전시키는데 그 예로 용해된 Cr(VI)산화이온을 불용해된 Cr(III)수산화이온으로 변화시킨다. 유기물질을 투수성 반응벽체의 반응물질로 사용하여 질산염이나 황산염과 같은 오염물질을 생화학적으로 정화처리하기도 한다(표 3-3).

3. 투수성반응벽체 종류

Vidic et al.(1996)에 의하면, 투수성반응벽체는 그 형태에 따라 연속반응벽체(continuous

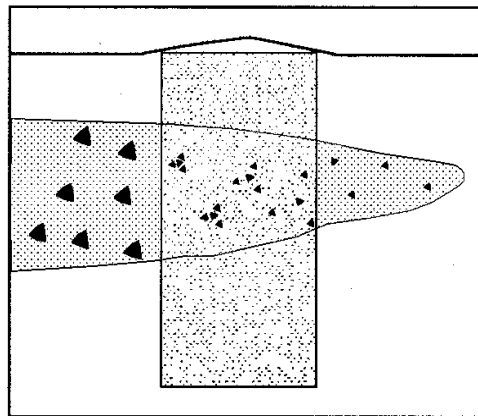
permeable reactive barrier), funnel-and-gate형 투수성반응벽체, 그리고 주입식 투수성반응벽체 (injected treatment zone)으로 구분할 수 있다(그림 3-3).

연속투수성반응벽체(continuous PRB)는 연속적으로 긴 트렌치를 파고 그 안에 반응물질을 채워 오염원이 들어와 반응물질과 반응하여 오염물질이 농도를 감소시켜 정화된 지하수가 흘러나갈 수 있도록 만든 반응벽체이고, funnel-and-gate형 투수성반응벽체는 불투수성벽(sheet piling, slurry wall)을 'funnel'로 사용하는데 이 'funnel'은 오염원을 반응물질이 있는 'gate'로 유도하여 'gate' 내에서 반응물질과 반응하여 정화처리 된 지하수가 흘러나갈 수 있도록 설계한 것으로 연속투수성반응벽체보다 funnel-and-gate형이 지하수의 흐름 변화에 보다 많은 영향을 준다. 오염원이 반응벽체를 통과하지 않고 그 주변으로 흘러갈 수 있기 때문에 투수성반응벽체를 시공할 때에는 이와 같은 지하수 흐름의 분산을 방지하기 위해 반응벽체의 투수율은 반드시 대수층의 투수율과 같거나 이보다 더 크도록 반응물질의 투수계수를 미리 설정하여야 한다.



(가) 흡착(sorption)

(나) 침전(precipitation)



(다) 분해(degradation)

그림 3-2. 투수성반응벽체에서 오염물질 흡착·침전·분해 작용 모식도 (EPA, 2001)

표 3-3. 투수성반응벽체 정화처리대상 오염물질과 반응물질에 관한 사례연구 (EPA, 1998)

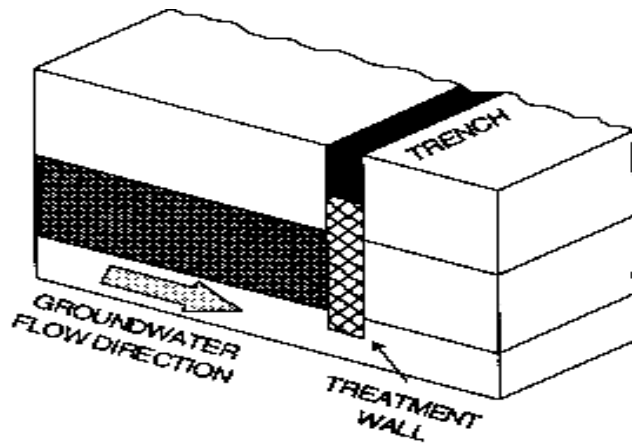
오염물질 (정화처리대상물질)	반응물질 (투수성반응벽체 매개물질)	실험형태	
1,2- DCE, TCE, Freon, VC	Fe	Treatment Wall	
1,2,3-trichloro propane	Fe	Column	
1,2-dibromo-3-chloro-propane	Fe & H ₂ /Pd/ Al ₂ O ₃	Batch	
10 monosubstituted Nitrobenzens	Mineral oxides in presence of Fe(II)	Batch	
10 Nitrobenzens	Iron, Fe-reducing microbes	Column	
2,3-dibromopentane	Zn	Batch	
11 Chlorinated solvents	Al, Fe, Zn	Batch	
2-chloro-2-propen-1-ol, CT, Chlorobenzene	Pb/C	Batch	
4-amino-azo-benzene(4-AAB)	Fe	Batch	
4-chlorophenol	Pd/C	Batch	
acid mine drainage	mixture organics, sulphate-reducing bacteria	Reactive wall	
	Fe	Test Reactive Wall	
Al, Cd, Co, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn	Fe	Electrochemical Cell	
Alachor, Metalochor	Fe	Batch Kinetics	
As, Se, Mo, U, sulfate, nitrate	Fe Foam	Batch, Column	
Atrazine	Fe	Batch	
	Fe	Batch, Soil	
Azo Dyes	H ₂ O ₂ /Fe Power	Batch	
Background hydrocarbon formation CCL ₄	Fe	Batch	
	Fe	Column, Batch	
	Corrin, reductant	Batch	
	Fe	Batch	
	Fe	Column	
	Fe	Reduction kinetics	
	Al, In, Cd, Bi, Sn, Ag, Ge, Sb, Cu, Hg, Pb, Th, Pd, Ti, Mn, Cu		Batch
	Fe and sulfur	Batch	
	Fe, Zn	Batch	
	Pyrite	Batch	
	Sn, Zn & Mg	Batch	
	Sulfide, Biotite, Vermiculite	Batch	
	Zn	Batch	

표 3-3. 계속

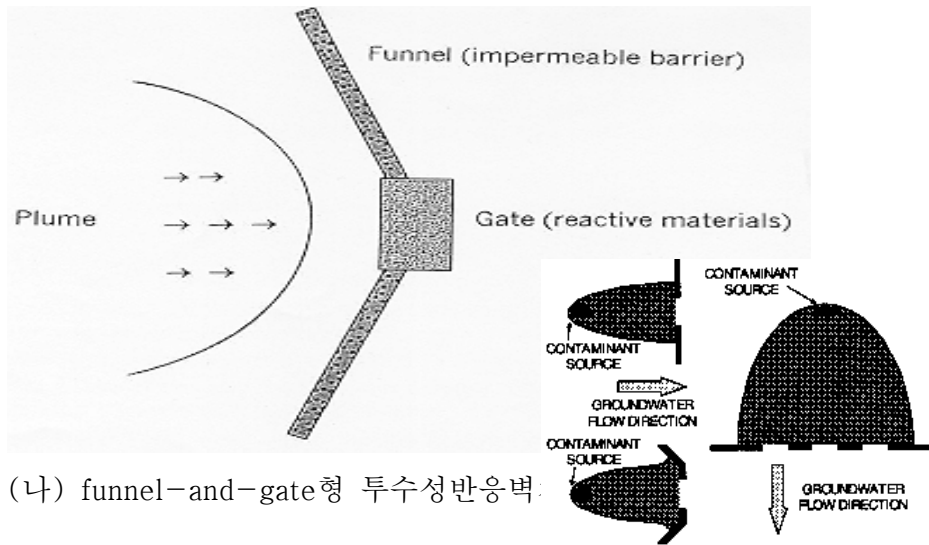
오염물질 (정화처리대상물질)	반응물질 (투수성반응벽체 매개물질)	실험형태
Halogenated organics	Fe	Batch
Halo-organic compounds	Fe	Wall, Borden
Hexachlorobenzene(HCB)	Zn	Batch
Hydrocarbon (HC) formation	Fe	Batch
Mine Waste	Organics mix, anaerobic bacteria	Batch
Mo, U	Amorphous ferric oxyhydroxide	Batch
	Chemical Barriers	Column
	Fe and sulfur	Batch, Column
Nitrate	Fe	Batch
Nitrate, Nitrite	Fe	Batch
Nitrate-tile drainage	mixed organics, bacteria	in-line bioreactor
Nitrobenzene	Fe	Batch
Nitrobenzene and carbonate	Fe	Batch
Organics	Ni-Fe wall	in situ-Otis AFB, MA
PCB	Fe, Pd/Fe	Batch
PCB, TCE	Nano-Fe or Pd/Fe particles	Batch
PCBs (Aroclor 1221, 1254)	Fe	Batch
PCE	Fe	Batch
	Fe	Surface chemistry
PCE, cDCE, TCE	Fe Ni/Fe	Canister, NJ
PCE, TCE, cDCE, VC	Fe	Column
	Fe	Pilot-scale Test
PCP	Fe	Batch
Phosphorous	metal oxide from steel manufac., limestone	Column, cylinder, reactive wall
Precipitation	Fe	Batch
	Fe	Column
Se	Ferric Oxyhydorxide	Batch, Site Sample
Sr, Cs, TCE	zeolite, 3 media types	Containers, TN & OH
1,1,1-TCA	Al	Batch
TCA, TCE	Fe	Batch, Column
TCE, DCE, VC, dichloromethane	Fe	Batch, Column
TCE, cDCE, VC	Fe	Funnel-and-Gate
TCE, DCE	Fe	Column

표 3-3. 계속

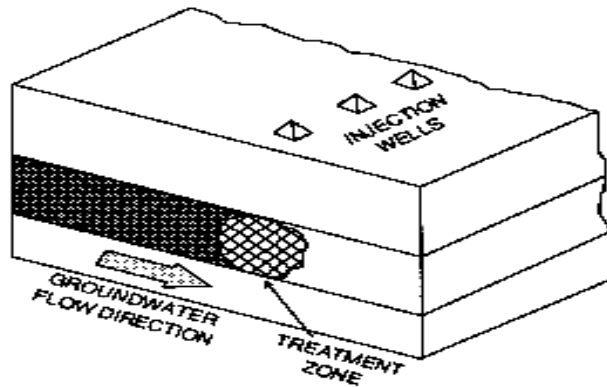
오염물질 (정화처리대상물질)	반응물질 (투수성반응벽체 매개물질)	실험형태
TCE	Fe	Batch
	Fe	Batch, Column
	Fe	Column
	Fe	Funnel-and-Gate
	Fe and FeS	Batch, Column
	Fe, Mg	Batch
	Fe, Mg, Ultrasound(US)	Batch
	Fe, Ni/Fe, Pd/Fe	Column
	Fe, Pd/Fe	Batch
	Fe/Pyrite mixture	Column
	Palladized iron (Pd/Fe)	Batch
	Pd/Zn	Batch
TCE, DCE, VC	Fe, Ultrasound(US)	Batch, Column
TCE, DCE, VC	Fe	Batch, Column
TCE, DCE, cis&trans-1,2-dis-chloroethylene PCE	Palladized iron (Pd/Fe)	Batch
TCE, PCB	Fe, surfactant	Batch, Column
TCE, PCE	Fe	Reac. Wall, Borden
	Fe, Sulfur	Batch
	Fe, US	Site demo, Moffett, CA
	Iron filings/pyrite	Batch
TCE, PCE, TCA	Fe	Column, reactor, Belfast, Ireland
TCE, CCL ₄	Fe	Batch
TcO ₄ ⁻	Fe(II)	Batch
tDCE, cDCE	Fe	Batch
Te99	Steel wool	Column
Tracers, D ₂ O	Fe	Column
U	Fe	Batch
	Fe	Column
	Fe	Pilot barrier in CO
	Iron oxid aggregate	Batch
	Organics, inoculated w/ bacteria	Batch, Column
UO ₂ ²⁺ , Mo ₄ ¹⁻ , TCO ₄ ⁻ , CrO ₄ ²⁻	Fe	Batch
Various	Fe Colloid Barrier	Batch
	Fe Colloid Barrier	Column
VC	Fe	Batch
Velocity measurements	PRB	Tracer
VOCs	In situ Fe Wall	Field site CA



(가) 연속 투수성 반응벽체 (continuous PRB)



(나) funnel-and-gate형 투수성반응벽



(다) 주입식 투수성 반응벽체 (injected treatment zone)

그림 3-3. 투수성반응벽체 종류 (VIdic, 1996)

제4장 연구내용 및 결과 I : 실내실험 연구

제1절 서 론

반응벽체 충전 매질로 사용되는 유기물은 썩이나 당밀 등이 있고, 종속영양탈질 미생물은 이를 외부 탄소원으로 이용하여 탈질을 진행한다. 토양에 흔히 존재하는 종속영양탈질 미생물은 독립영양 탈질 미생물에 비해 성장이 빠르고 수율이 높은 특징을 가지고 있어 짧은 시간 내에 목표 정화 수준에 도달할 수 있는 장점이 있다. 그러나 지반환경 내에 유기탄소가 과잉 유입된다면 이로 인한 이차 오염이 발생할 가능성이 있다.

질산성질소 오염지역을 대상으로 한 미생물 군집조사는 그 동안 농촌 현장, 하천 강변의 저니 등의 광범위한 환경 샘플에 대하여 실시된 바 있다(Nolgaes et al., 2002; Braker et al., 1998). 이들 연구에서는 현장 미생물 군집의 탈질능을 확인하기 위하여 현장의 환경샘플로부터 추출한 단위 유전자(Bulk DNA)를 이용, 탈질의 각 단계에 관여하는 효소를 코딩하는 탈질 유전자를 분자생물학적 기법을 통해 확인하였다. 탈질에 관여하는 유전자는 *narG*, *napA*, *nirS*, *nirK*, *nosZ* 등이 있으며 이러한 주요 탈질 유전자는 다른 많은 문헌을 통해서도 보고되어 있다. 탈질은 계통학적으로 넓은 미생물 중에서 이루어진다. 그러므로 서로 다른 미생물에서 얻은 탈질 효소를 코딩하는 유전자의 염기서열 중에서 보존적인 부위를 찾기 어려운 것이 현실이다(Braker et al., 1998). 결국, 농촌 질산성 질소 오염지역의 탈질 가능 여부 및 정량적 탈질능의 변화를 판단하기 위해서는 모니터링 대상 지역의 미생물 군집을 조사하는 것이 선행되어야 하며, 이들 미생물들의 기존에 밝혀져 있는 탈질 유전자를 Genbank를 통해 확인하는 작업이 필요하다. 이로부터 현장 미생물 군집의 탈질능에 관한 분자생물학적 분석을 위해 사용될 probe나 primer를 선정할 수 있다(Scala and Kerkhof, 1999).

본 연구는 외부탄소원인 당밀을 충전매질로 사용한 반응벽체를 이용하여 질산성질소로 오염된 지하수를 정화할 때, 현장 토착 탈질미생물의 탈질능 향상 정도를 확인하고, 지반환경 내 외부탄소원의 충격을 최소로 하기 위하여 당밀과 질산성질소의 최적 반응조건을 도출하는데 목적이 있다. 또한 토착 탈질 미생물의 탈질능 향상을 분자생물학적 기법을 통해 모니터링하여 미생물의 활성에 영향을 미치는 다양한 환경 인자들을 조사, 최적의 탈질 반응 벽체 설계의 가이드라인을 제시하고자 한다.

1. 연구개발의 목표

본 연구는 질산성질소로 오염된 농촌 지하수 정화를 위한 현장 생물학적 반응벽체 개발에 필요한 종속영양 탈질미생물을 확보하며 현장에서의 탈질능 및 군집변화 모니터링 기술을 개발하는 것을 목표로 한다. 이를 위하여 다음의 네 가지 세부 목표를 산정하였다.

- 가. 현장의 토착 탈질미생물 조사, 분리 및 공정 적용 가능성 검토
- 나. 당밀을 탄소원으로 이용하는 탈질미생물의 탈질능에 관한 동력학적 분석
- 다. 실험실 규모 실험을 통한 탈질미생물의 시간에 따른 군집변화 분석 및 적응성 확인
- 라. 원위치 탈질 반응벽체 현장 적용 시 미생물 군집변화 분석을 통한 탈질능 모니터링 및 예측

2. 연구개발의 내용

- 가. 현장 토착 탈질 미생물의 분리 및 공정 적용 가능성 검토
 - 1) 농촌 현장 내 토착 탈질미생물의 분자생물학적 기법을 이용한 분석
 - 2) Molasses를 탄소원으로 하는 종속영양탈질미생물 분리
- 나. 반응동력학적 분석을 통한 종속영양 탈질미생물 탈질능 조사 및 현장적용 가능성 확보
 - 1) 회분식실험을 통한 molasses 이용 현장 토착 탈질 미생물의 탈질능력 kinetic test
 - 2) 주상실험을 통한 현장토착 탈질미생물 탈질능 조사(pH, COD, NO₃, 최적 C/N 비율 등)
- 다. 현장설치 반응벽체 실증실험을 통한 기술 효율성 평가
 - 1) Field scale molasses 반응벽체에서 탈질 미생물 적응성 분석과 탈질능 확인
 - 현장 설치 반응기의 미생물 군집 변화 분석
 - 미생물 적응성 조사 및 반응벽체의 탈질능 확인
 - 반응벽체 전후 지하수대에서의 미생물 생태계 변화 확인

제2절 연구방법

1. 당밀을 탄소원으로 이용하는 중속영양탈질미생물 분리

당밀을 단일 탄소원으로 이용하는 중속영양 현장 토착 탈질 미생물을 관정형 반응벽체 실험시설이 설치될 경기도 ○○지역의 밭 부지 하부 천부대수층 토양(깊이 2.5m 이내)에서 분리하였다. 50 mL tube에 0.8% 식염수 20 mL과 현장 토양 10 g을 넣고 2-3 분간 vortex로 강하게 흔들어 준 뒤 15 분간 정지하였다. 여기서 생긴 상등액에는 토양 입자로부터 떨어진 미생물이 있었다. 이 상등액 1 mL을 당밀 선택배지에 접종하였다. 지하수는 10,000 ×g 로 원심분리 하여 튜브 바닥에 얻어진 미세입자와 바닥수를 제외한 상등액은 버리고 미세입자와 바닥수를 1 mL 취하여 선택배지에 접종하였다.

당밀 선택배지의 조성은 <표 4-1>과 같은 조건으로 조성하였으며, 배지를 탈질 조건으로 조성하기 위하여 Ar 가스를 20분간 purging하여 탈질 조건을 조성하였다. 용기의 상부는 butyl rubber와 alum cap을 이용하여 기밀하였다. 당밀이 유일한 탄소원인 배지에서 2주 이상 적응시킨 미생물을 당밀이 유일한 탄소원인 고체 배지에 spreading 하여 각각의 콜로니를 단일 배양하였다. 고체배지의 조성은 <표 4-2>의 액체 배지 조성과 동일하며 여기에 15g의 agar powder(BD corp., USA)를 넣어주었다.

분리한 현장 토착 탈질 미생물의 계통학적 분석을 위해 당밀 선택배지에서 2주간 배양한 뒤, 얻은 colony를 분자생물학적 분석 방법을 통하여 동정하였다. 분리된 미생물을 cell pallet 상태로 회수하여 Wizard® Genomic DNA Purification Kit (Promega, USA)를 이용, DNA를 추출하였고 추출한 DNA의 16S rDNA 부분을 PCR (Polymerase chain reaction) 방법으로 증폭했다. 이 염기 서열을 분석하여 BLAST (Basic Local Alignment Search Tool) search를 통해 GenBank (EMBL, DDBJ, PDB)에 등록되어 있는 기존 미생물들과 비교하였다.

2. 회분식실험을 통한 당밀 이용 현장 토착 탈질 미생물의 탈질능력 kinetic test

가. 최적 C/N 비율 도출

현장토착탈질미생물이 있을 때 C/N 비율에 따른 최적반응을 도출하기 위하여 C/N 비율 1/1, 2/1, 3/1, 4/1, 5/1, 10/1 에 대한 kinetic test를 수행하였다. 실험은 질산성 질소 농도 100 mg/L를 기준으로 각 C/N (w/w) 비율에 따라 당밀을 주입하여 만든 배지를 혐기성 상태를 유지하기 위하여 160 mL serum bottle에 98 mL 씩 분주한 뒤 Ar 가스로 2 분간

표 4-1. 당밀 선택배지의 조성

Compound	Quantity
KNO_3	4 g/L
K_2HPO_4	0.4 g/L
KH_2PO_4	0.15 g/L
NH_4Cl	0.4 g/L
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.4 g/L
Trace element solution SL-10 ^a	10 mL/L
Carbon source (molasses)	C/N 비율에 따름

표 4-2. 미량성분 용액 SL-10^a의 조성

Compound	Quantity
HCl (25%; 7.7M)	10 mL/L
FeCl ₂ ·4H ₂ O	1.5 g/L
ZnCl ₂	70 mg/L
MnCl ₂ ·4H ₂ O	100 mg/L
H ₃ BO ₃	6 mg/L
CoCl ₂ ·6H ₂ O	190 mg/L
CuCl ₂ ·2H ₂ O	2 mg/L
NiCl ₂ ·6H ₂ O	24 mg/L
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	36 mg/L

^afrom DSMZ media 320

purging하여 용존산소를 제거하고 용기의 상부는 butyl rubber와 alum cap을 이용하여 기밀하여 사용하였다. 이 밀봉한 serum bottle을 autoclave로 멸균한 뒤 미리 배양한 현장토착미생물을 2 mL 씩 접종하고 25°C에서 12일 동안 배양하면서 시간에 따라 질산이온과 질소가스를 분석하였다.

나. 현장토착탈질미생물의 제한 기질 확인

본 실험은 정화대상 오염물질이자 전자수용체인 질산성 질소가 현장토착탈질미생물의 제한기질로 작용하는지를 확인하기 위하여 수행되었다. 실험에서는 질산성 질소 농도 10, 20, 40, 80, 100 mg/L를 기준으로 당밀을 C/N 비율 3/1로 주입하여 만든 배지를 혐기성 상태를 유지하기 위하여 160 mL serum bottle에 98 mL씩 분주한 뒤 Ar 가스로 2분간 purging하여 용존산소를 제거하고 용기의 상부는 butyl rubber와 alum cap을 이용하여 기밀하고 실험하였다. 미생물 배양조건은 kinetic 실험과 같이 미리 배양한 현장토착미생물을 당밀 선택배지에 2 mL 씩 접종하고 25°C에서 7일간 배양하면서 실험하였다. 질산성 질소의 저감 정도를 확인하기 위하여 시간에 따라 멸균된 주사기를 이용하여 2 mL씩 샘플링하고 질산이온의 농도를 측정하였다.

3. 주상실험 규모에서의 현장토착탈질미생물을 이용한 탈질능 검증

가. Ottawa sand와 단일 현장토착탈질미생물을 이용한 C/N 비율별 주상실험

주상실험은 길이 20 cm, 직경 4 cm로 이루어진 pyrex 타입의 원통형 컬럼을 이용하여 수행하였다(표 4-3, 그림 4-1). 컬럼의 유입구와 유출구에는 밸브를 달아 샘플링과 미생물 부착 실험을 용이하도록 만들고 그 양 끝에는 최소 직경의 tubing(masterflex no. 13)을 연결하여 배지를 담은 용기로부터 컬럼으로 유입되는 유입수의 dead volume을 최소화 하였다. 또한, <표 4-1>과 같이 미량원소 및 buffer 이온으로 조성된 질산성 질소 용액 100 mg/L와 전자 공여체인 당밀용액 각각을 1 L Duran bottle에 담아 121°C에서 15 psi로 18분간 멸균시킨 뒤 상온에서 식혀 유량조절 펌프(peristaltic pump)를 이용하여 두 배지로부터 Y관을 지나 유량이 0.1 mL/min이 되도록 하여 컬럼에 주입하였다. 실험은 25°C에서 이루어졌으며 컬럼 내에 충전된 Ottawa Sand는 20-30 Mesh의 약 0.4 um의 직경을 가지고 있다. 실험에 사용된 컬럼의 공극률은 표 6과 같이 1/1, 3/1, 10/1 컬럼에서 0.37이고 4/1 컬럼에서 0.38이다. 실험은 질산성 질소 농도 100 mg/L를 기준으로 각각 C/N(w/w) 비율 1/1, 3/1, 4/1, 10/1에서 수행하였다.

표 4-3. 주상실험용 실내 컬럼 규격

컬럼 재질	Pyrex			
충진 매질	Ottawa sand			
튜브 재질	Masterflex			
펌프	Peristaltic pump			
유입 유량	0.1 mL/min			
C/N 비율별 컬럼	1/1	3/1	4/1	10/1
Sand 무게 (g)	962.4	970.3	956.7	973.6
공극 부피 (mL)	87.7	89.17	89.77	88.55
컬럼 부피 (mL)	239	240	234	242
공극률	0.37	0.37	0.38	0.37

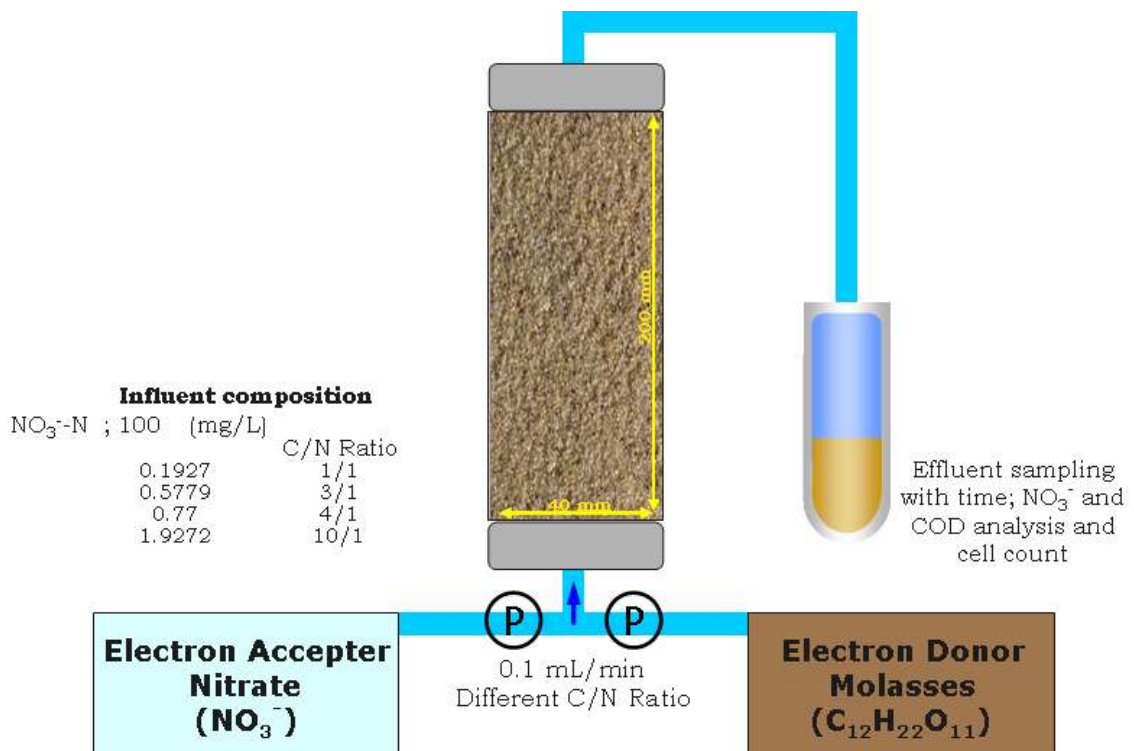


그림 4-12. 단일 현장토착탈질미생물을 이용한 1차원 컬럼의 개요도

컬럼에 *ottawa sand*를 3회에 걸쳐 나누어 담고 각 회마다 vortexing하여 sand의 충전율을 고르게 하였다. 고르게 충전된 *ottawa sand*를 담은 컬럼에 유입수가 균질하게 공극을 채울 수 있도록 컬럼 하부로 CO₂를 주입하여 상부로 유출되도록 2분간 purging 하였다. 각각 purging을 마친 컬럼은 밸브를 잠그고 스탠드에 설치하였다. 설치한 컬럼에 deionized water를 하부에서 0.1 mL/min으로 주입시켜 모든 공극을 물로 채운 뒤 실험을 시작하였다. 미리 대량 배양한 현장토착탈질미생물을 0.8% Phosphate Buffered Saline 용액으로 2회 cell washing을 실시하여 suspension 상태로 400 mL을 준비하였다. 미생물을 포함한 suspension 용액은 cell count를 실시한 결과 미생물의 농도가 10⁸ CFU/mL 였다. 이 미생물 용액을 컬럼으로 순환할 수 있도록 컬럼과 미생물 용액을 담은 용기를 closed system으로 구성하여 0.1 mL/min으로 24시간 동안 순환하였다. 컬럼의 주입구와 유출구를 모두 잠그고 미생물의 *ottawa sand*에 대한 부착성을 높이기 위해 다시 48시간 동안 방치하였다. 미생물은 starvation 상태에서 EPS를 방출하여 효과적으로 biofilm을 형성하는 것으로 밝혀져 있다. 다음으로 당밀 없이 질산성 질소 용액만 100 mg/L 농도로 96시간 동안 주입하여 유출수로부터 전자 공여체가 없을 때, 탈질이 수행되지 않는 것을 확인하였다. 그리고 비율별 당밀의 유입에 따른 탈질능을 확인하기 위하여 244시간 동안 당밀과 질산성 질소를 컬럼에 유입시켜 유출수로부터 질산성 질소의 농도 저감과 COD 및 pH를 측정하였다.

나. *Ottawa Sand*와 단일 현장토착탈질미생물을 이용한 CRM (Controlled Release Molasses) 적용 주상실험

본 연구에 사용된 컬럼은 길이 14 cm, 직경 2 cm의 아크릴 재질 컬럼이다(그림 4-2). 컬럼의 주입구와 유출구에 연결된 tubing은 viton tubing 이며 컬럼 내에 충전된 매질은 20-30 mesh의 약 0.4 um의 직경을 가진 *ottawa sand*이다. 컬럼은 <표 4-4>와 같이 컬럼 부피 33 mL에 공극 부피 12 mL이며, porosity는 0.364 이다. 컬럼에 현장으로부터 얻은 탈질미생물을 접종하기 위하여 당밀 선택배지에서 최대성장에 이를 때까지 배양하였다. 현장토착탈질미생물을 배양한 배지는 혐기성 상태를 유지하기 위해 160 mL serum bottle에 배지를 100 mL씩 분주하고 He 가스로 2분간 purging하여 용존산소를 제거하고 용기의 상부는 butyl rubber와 alum cap을 이용하여 기밀한 뒤 사용하였으며 25°C에서 배양하였다. Kinetic 실험으로부터 구한 토착탈질미생물의 최대 성장 상태에서 미생물을 포함하고 있는 suspension을 cell count를 실시한 뒤 미생물의 농도가 10⁸ CFU/mL 였을 때 컬럼에 접종하였다. 이 미생물 suspension

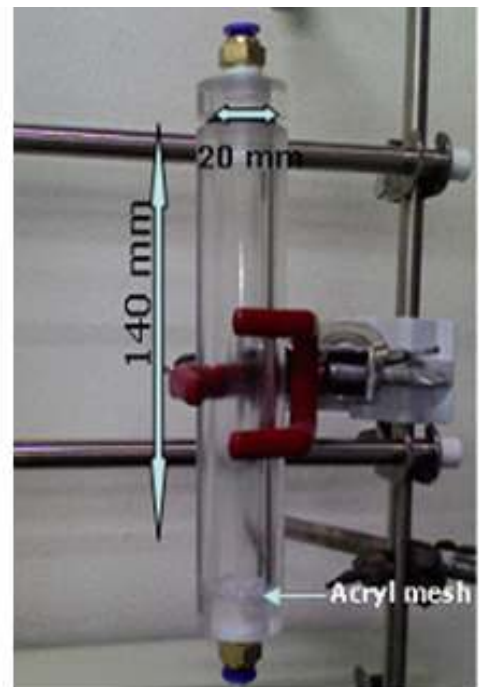


그림 4-2. 단일 현장토착탈질미생물과 CRM (Controlled Release Molasses)을 적용한 1차원 컬럼 사진

표 4-4. CRM 주상실험용 실내 컬럼 규격

컬럼 재질	아크릴
충진 매질	Ottawa sand
튜브 재질	Viton tubing
펌프	Peristaltic pump
Sand 무게	53.8 g
공극 부피	12 mL
컬럼 부피	33 mL
공극률	0.364
유입 유량	0.1 mL/min

을 컬럼으로 순환할 수 있도록 컬럼과 미생물 용액을 담은 용기를 closed system으로 구성하여 0.1 mL/min으로 24시간 동안 순환하였다. 컬럼의 주입구와 유출구를 모두 잠그고 미생물의 *ottawa sand*에 대한 부착성을 높이기 위해 다시 48시간 동안 방치하였다.

실험에서 사용된 CRM은 농어촌 연구원의 연구결과로부터 얻어진 최적 비율을 이용하여 제조 되었으며 총 무게 105 g을 기준으로 한, 당밀과 silica, cellulose, 그리고 HPMC의 비율은 <표 4-5>와 같다. CRM은 70°C 오븐에서 24시간 이상 건조한 뒤 1x1 cm mesh의 망으로 싸서 3.2 L 수조의 중앙 부분에 띄워 중력 방향과 유체 내에서의 분산에 의해 유출되는 당밀을 포함한 용액을 유량조절펌프(peristaltic pump)를 이용하여 수조 하부로부터 컬럼으로 0.1 mL/min의 유속으로 주입하였다. 수조 내에 존재하고 있는 용액은 질산성 질소 농도 100 mg/L 와 표 3과 같이 buffer 및 미량원소를 포함하고 있는 용액이다. 용액은 멸균하기 위하여 121°C, 15 psi에서 18분간 autoclave 하였고, 이를 상온에서 식힌 뒤 기포가 생기지 않도록 수조에 붓고 수조에서 오염되지 않도록 cycloheximide를 200 mg/L 농도로 주입하였다.

4. 분석 방법

회분식 실험과 주상실험으로부터 정화 수준을 측정하기 위해 일정한 시간 간격으로 배지를 취하여 질산성 질소와 아질산성 질소의 농도를 Ion Chromatography(Dionex DX500, USA)를 이용하여 분석하였다. Ion Chromatography의 자세한 분석조건은 <표 4-6>과 같다. 또한, 회분식 실험과 주상실험으로부터 시간에 따라 얻은 액상 시료 중 유기탄소원의 소모를 정량적으로 측정하기 위하여 COD-M kit(Humus, Korea)를 이용하여 반응을 시키고 DR 2000(HACH, USA)을 이용하여 유기물 산화에 따른 흡광도를 측정하였다. 한편, 회분식 실험으로부터 시간에 따라 serum bottle의 head에서 탈질의 최종 대사산물인 질소가스를 측정하기 위하여 500 uL glass syringe를 이용하여 가스 상을 채취하고 표 9의 Gas Chromatography를 이용하여 분석하였다(표 4-7).

제3절 연구결과

1. 당밀을 탄소원으로 이용하는 종속영양탈질미생물 분리

농촌 현장실험부지 토양시료로부터 분리한 미생물을 당밀 선택배지에서 2주간 배양

표 4-5. CRM 적용시의 탈질능을 평가를 위한 재원

구분	구성 성분	용량
전자공여체 (Controlled Release Molasses)	Molasses	48 g/105 g
	Silica	9 g/105 g
	Cellulose (Microcrystalline Powder)	27 g/105 g
	HPMC	14 g/105 g
전자수용체 (Nitrate Sol.)	$\text{NO}_3^- - \text{N}$	100 mg/L
정화미생물	<i>Pseudomonas</i> sp. KY1	

표 4-6. 이온 크로마토그래피의 분석조건

Parameter	Condition
Column	IonPac AS4-SC 4 mm 043174
Detector	Conductivity
Eluent	1.8 mM NaHCO ₃ /1.7 mM Na ₂ CO ₃
Flow rate	2.0 mL/min

표 4-7. 가스 크로마토그래피의 분석조건

Parameter	Condition
GC	600D (Younglin, Korea)
Column	1.8 m×3.2 mm, S.S. Porapak Q (80/100)
Detector	TCD
Carrier gas	He gas, 50 mL/min
Injector temp.	40°C
Detector temp.	100°C
Oven temp.	50°C

한 뒤, 얻은 colony를 분자생물학적 기법을 이용하여 동정하였다(그림 4-3). 현장에서 분리된 미생물은 cell pallet 상태로 회수하여 Wizard® Genomic DNA Purification Kit (Promega, USA)를 이용하여 DNA를 추출하였고, 추출한 DNA의 16S rDNA 부분을 PCR (Polymerase Chain Reaction) 방법으로 증폭하였다. PCR을 통해 얻은 현장토착탈질미생물의 염기 서열을 분석하여 BLAST (Basic Local Alignment Search Tool) search를 통해 GenBank (EMBL, DDBJ, PDB)에 등록되어 있는 기존 미생물들과 비교한 결과 토양 내에 흔히 존재하는 주요 탈질 미생물인 *Pseudomonas fluorescens*와 100% Similarity를 가지는 것으로 밝혀졌다. 현장 토착미생물은 DDBJ에 *Pseudomonas* sp. KY1(Accession number: AB362313)으로 등록하였으며 그 계통학적 관계도는 <그림 4-4>와 같다. Archaea domain의 *Desulfurococcus fermentans* (Z-1312)와 *Desulfurococcus mobilis* (M36474)는 위 Phylogenetic Tree의 Out Group이다. Scale Bar는 Nucleotide당 0.05에 대응하며 각 마디의 숫자는 Bootstrap 값을 나타낸다. Tree 가장 위쪽의 「● *Pseudomonas* sp. KY1」은 이 연구에서 얻은 미생물이다.

2. 회분식실험을 통한 당밀 이용 현장 토착 탈질 미생물의 탈질능력 kinetic test

가. 최적 C/N 비율 도출

Pseudomonas sp. KY1을 이용한 회분식 실험 결과는 <그림 4-5>부터 <그림 4-9>과 같다. 탈질 속도는 비율별로 차이를 보였으나 COD의 소모율은 C/N 비율별로 크지 않았고 최종 탈질 산물인 질소가스의 경우에도 작은 범위 내에서 차이를 보였다. 질산성 질소의 소모의 경우 C/N 비율 1/1에서는 300시간 이내에 초기 질산성 질소 농도(100 mg/L)의 60% 이하, C/N 비율 2/1에서는 300시간 이내에 40% 이하로 저감되었다. 나머지 C/N 비율 3/1, 4/1, 5/1, 그리고 10/1은 100시간 이내에 초기 질산성 질소 농도로부터 20% 이하로 저감되었다. 특히, C/N 비율 5/1과 10/1의 경우 질산성 질소가 50시간 이내에 10% 이내로 저감되어 가장 높고 빠른 탈질율을 보였다. 한편, 잔류될 경우 이차오염원의 우려가 있는 당밀의 COD는 모든 비율에 걸쳐 소모율에 있어 큰차이를 보이지 않았다. 각각 C/N 비율별 실제 COD는 1/1은 237.5 mg/L 2/1은 475 mg/L, 3/1은 712.5 mg/L, 4/1은 950 mg/L, 5/1은 1187.5 mg/L 그리고 10/1은 2375 mg/L 이다. 그림. 15와 같이 C/N 비율 3/1, 4/1, 그리고 5/1은 1/1, 2/1, 10/1 보다 96 시간 이내 COD의 소모가 33%~50% 더 이루어졌으며 이는 초기 C/N 비율별 당밀 농도의 60% 이하였다. 이에 반해 C/N 비율 1/1과 2/1에서는 COD 소모가 거의 이루어 지지 않고 80% 이상이 잔류하였다. 실제로 COD가 거의 저감되지 않은 초기농도 475 mg/L의 C/N 비율 2/1과



그림 4-14. 당밀 선택배지의 현장토착 미생물

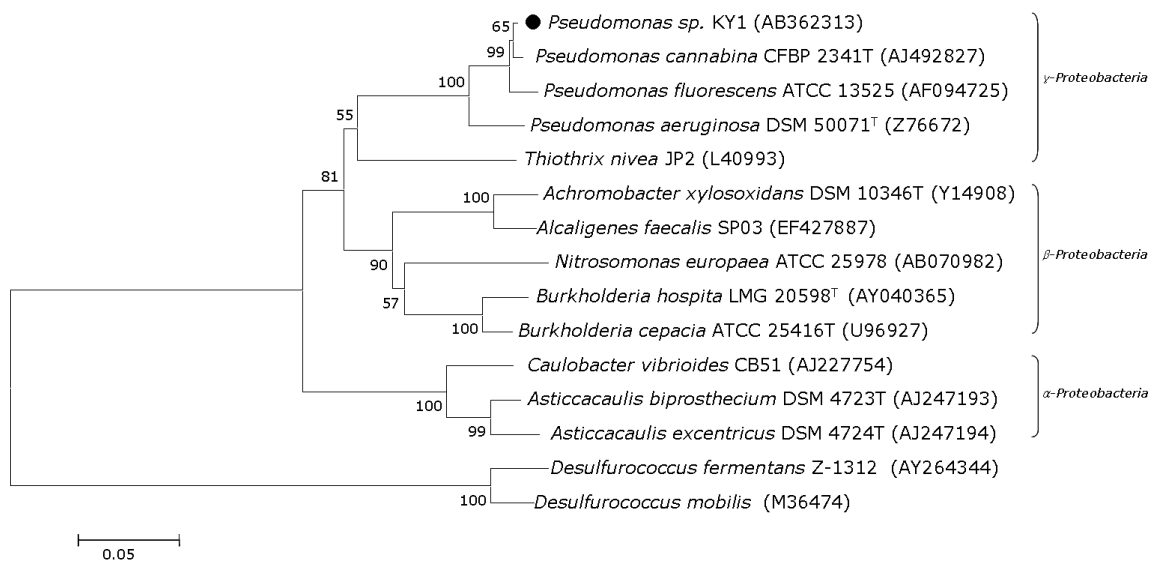
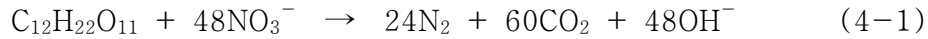


그림 4-15. *Pseudomonas sp.* KY1의 계통학적 관계도

60% 이하로 저감된 C/N 비율 3/1의 탈질 후 96시간 쯤의 COD 농도는 유사하였다.

탈질의 최종 대사산물인 질소 가스는 다음과 같은 이론식으로부터 개략적인 최종 생성량을 예측할 수 있다.



주입한 질산성 질소 농도 100 mg/L는 0.722 g의 KNO_3 를 1L의 물에 혼합하므로 <식 4-1>에 대입하여 이론적 발생량을 계산을 하면 실험에 사용한 100 mg/L의 100 mL 배지에서 최종적으로 8 mL의 질소가스가 발생하게 되며 이는 headspace의 11.76%를 차지하게 된다. 실제 발생량을 비교해 보면, 그림 16.과 같이 C/N 비율 1/1, 4/1, 그리고 5/1에서는 headspace의 5% 이하로 질소가스가 발생하였고 2/1은 7% 이하, 3/1은 9% 이하로 발생하였다. 그리고 10/1에서는 165 시간 이내에 이론적 총 질소 가스 발생량인 11%에 도달하여 소모된 질산성 질소가 모두 질소가스로 바뀌었음을 알 수 있다. 위의 실험 결과를 토대로 각 C/N 비율에 따른 탈질 반응에 대한 일차반응속도상수를 <그림 4-8>과 같이 나타낸 결과 반응속도는 3/1부터 4/1, 5/1, 그리고 10/1에 걸쳐 0.03 hr^{-1} 근처에서 유사함을 알 수 있다.

이러한 결과들을 토대로 당밀을 가장 효과적으로 소비하면서 탈질 속도가 빠르고 탈질이 최종반응까지 잘 유도되는 탈질능이 우수한 C/N 비율은 3/1임을 확인하였다. 그리고 C/N 비율 3/1일 때의 일차반응속도상수는 0.0263 hr^{-1} 임을 확인하였다(그림 4-9).

나. 현장토착탈질미생물의 제한 기질 확인

기존의 연구들에서는 미생물에 의한 탈질능을 해석하기 위해, 정화 대상 물질인 질산이온(전자수용체)와 탄소원(전자공여체) 모두를 제한 기질로 고려한 double monod 방정식이 제안되어 왔다(Bae and Rittman, 1996; Clement et al., 1997). 본 연구에서는 현장으로부터 분리한 토착탈질미생물인 *Pseudomonas* sp. KY1에 의한 탈질과정 중 질산염이 실제 제한기질로 이용되는지를 밝히고, *Pseudomonas* sp. KY1을 이용한 탈질의 해석 인자를 선정하기 위하여 실험하였다.

회분식 실험으로부터 탈질이 효과적으로 일어나는 C/N 비율이 3/1임을 확인하였다. 이를 바탕으로 C/N 비율 3/1에서 수행된 제한기질 확인 실험에서는 질산성질소가 제한기질

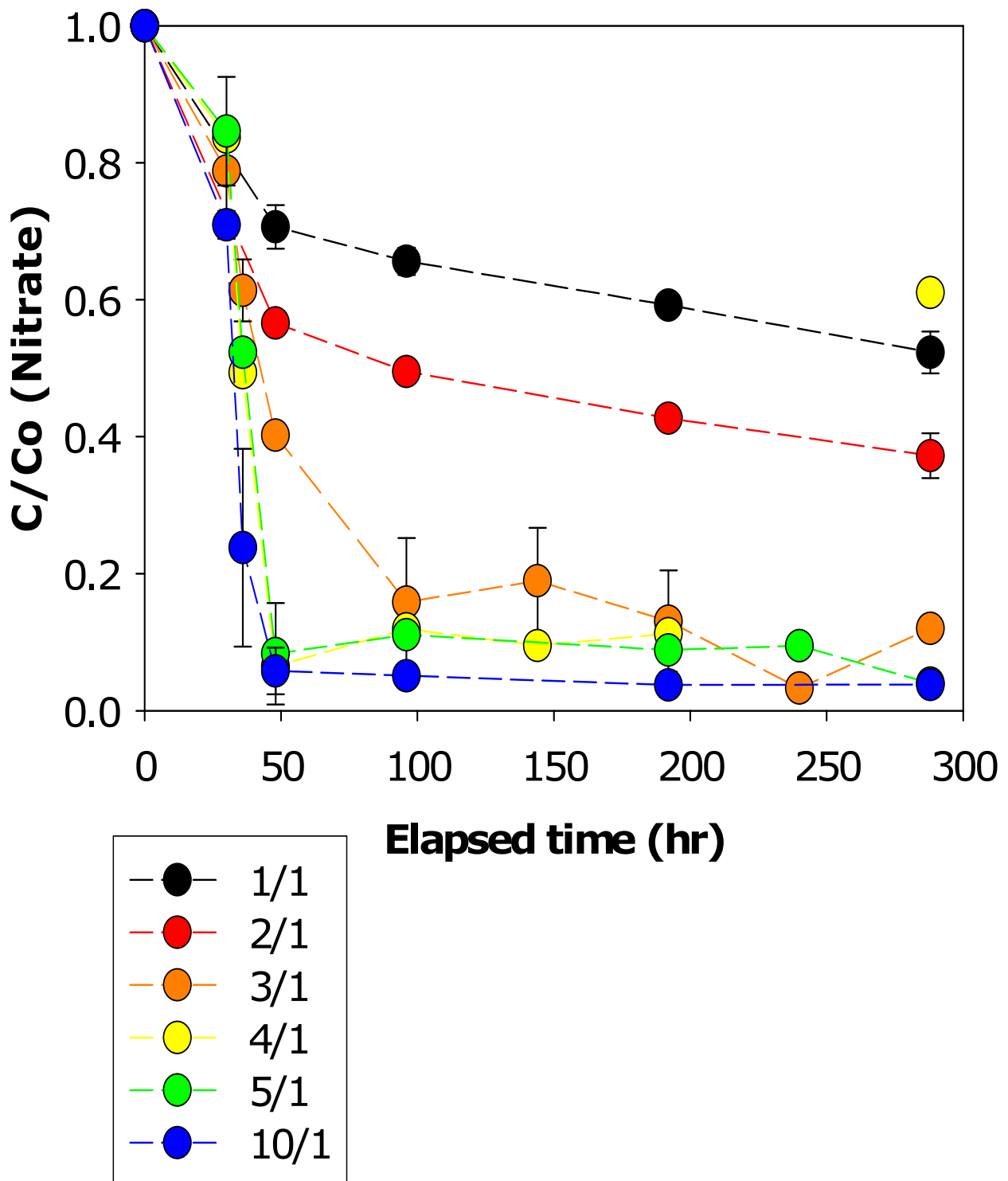


그림 4-16. *Pseudomonas* sp. KY1의 C/N 비율별 당밀 소모에 의한 질산성 질소 소모

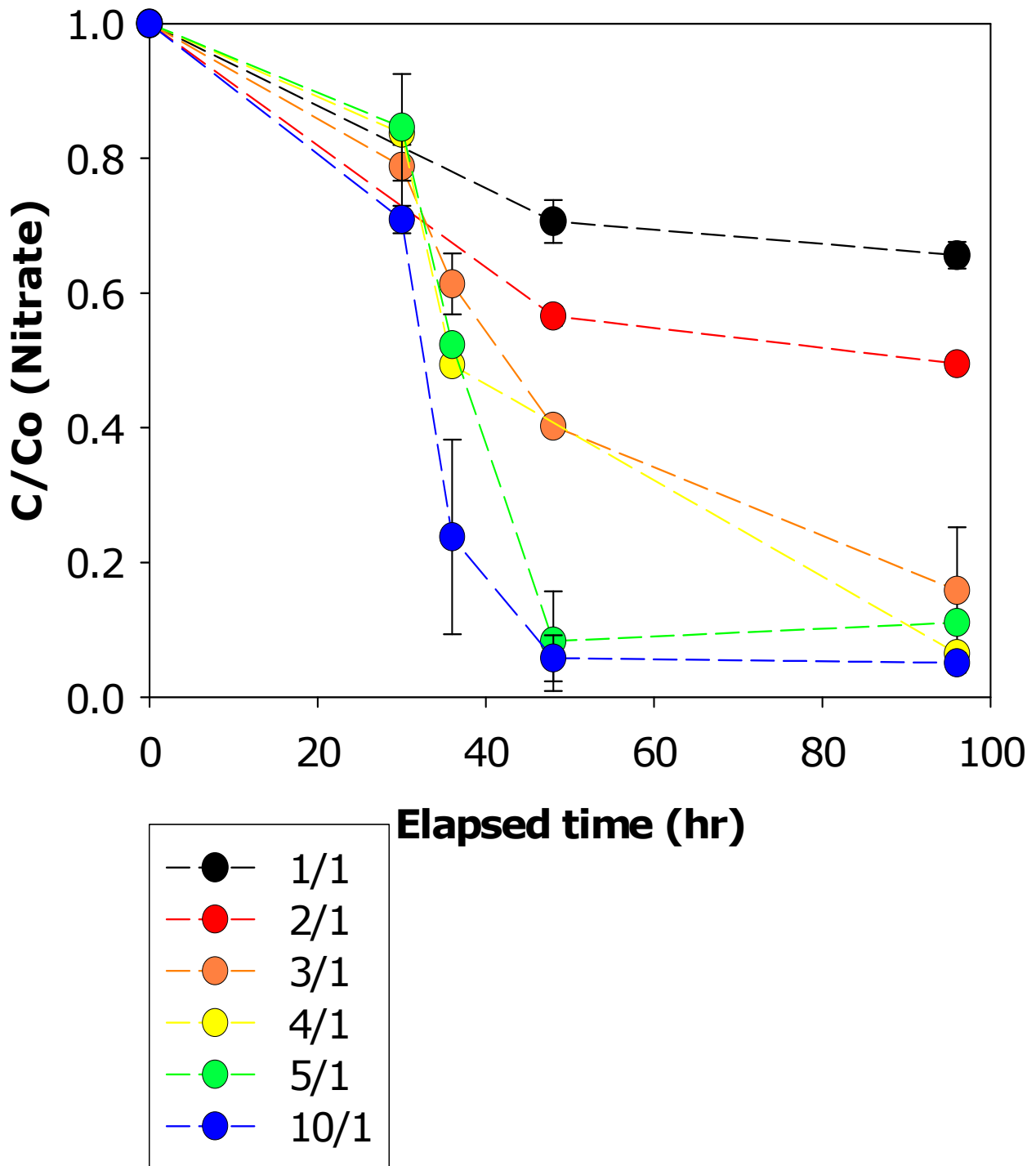


그림 4-17. *Pseudomonas* sp. KY1의 C/N 비율별 당밀 소모에 의한 질산성질소 소모 초기경사

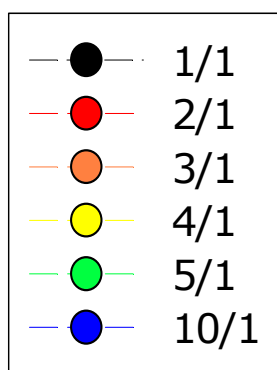
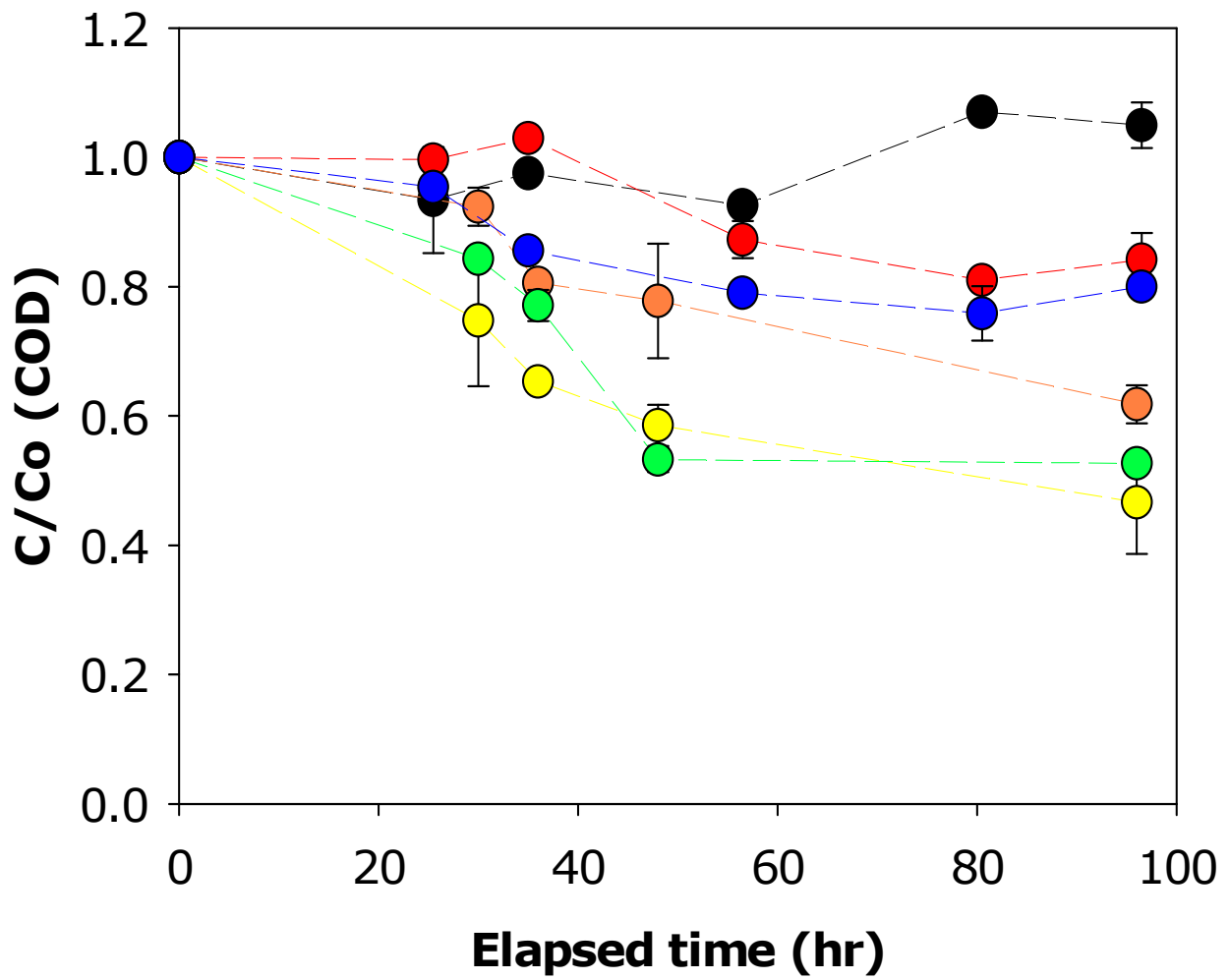


그림 4-18. *Pseudomonas* sp. KY1이 당밀을 유일한 탄소원으로 이용한 탈질 중 C/N 비율별 COD 소모

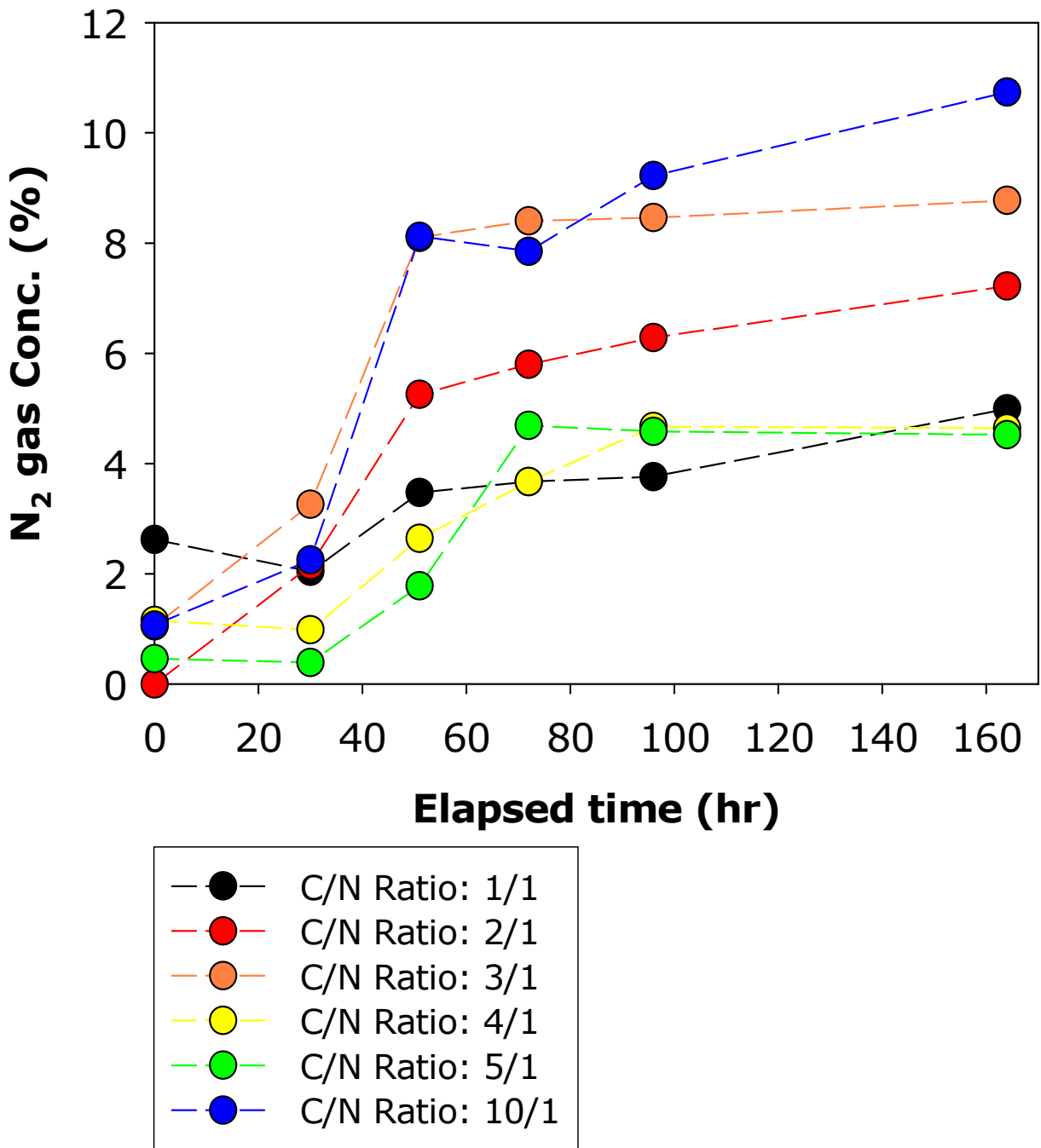


그림 4-19. *Pseudomonas* sp, KY1이 당밀을 유일한 탄소원으로 이용할 때 C/N 비율별 탈질 시 발생하는 질소가스

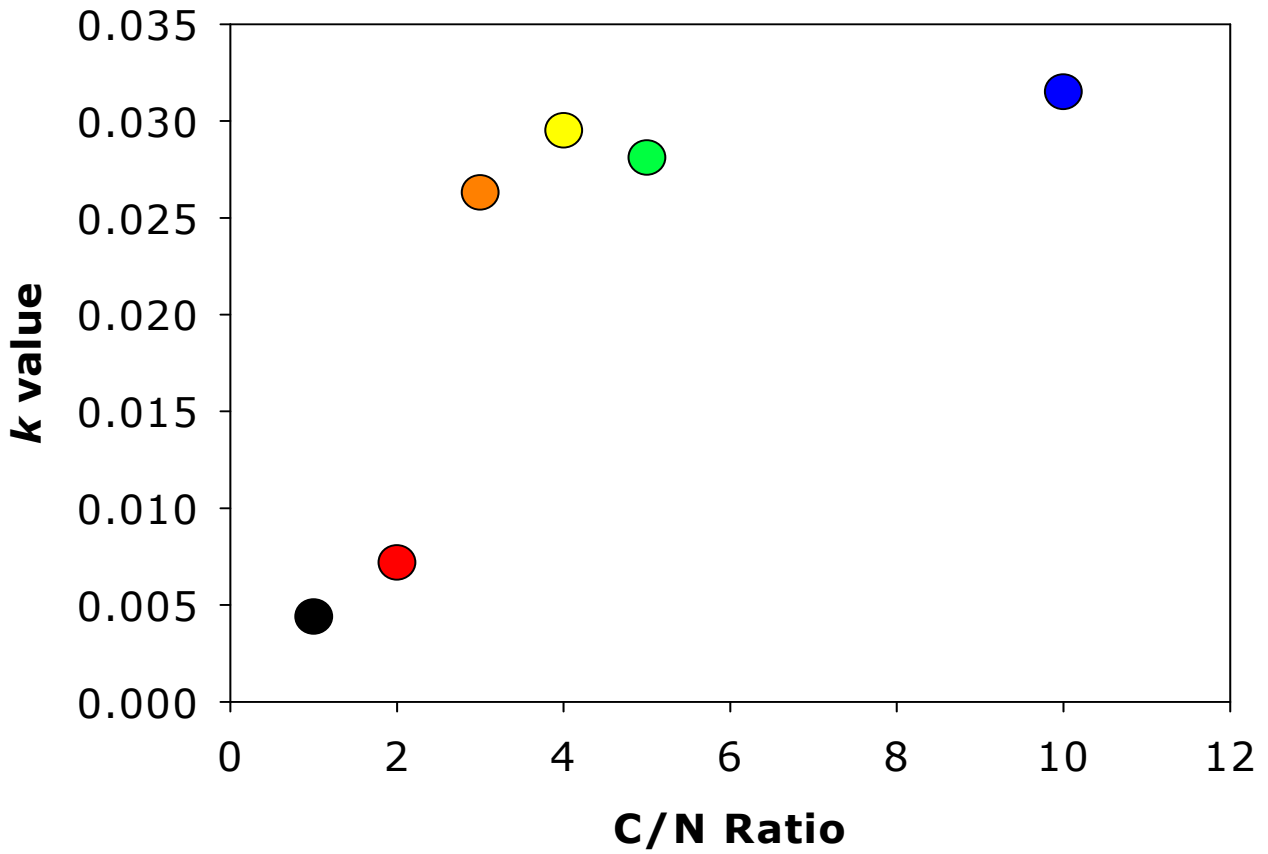


그림 4-20. *Pseudomonas* sp. KY1이 당밀을 유일한 탄소원으로 이용할 때 C/N 비율별 탈질을
에 따른 반응속도상수

로 작용하지 않음을 확인하였다. <그림 4-10>.과 같이 각기 다른 초기 질산성 질소 농도 10, 20, 40, 80, 100 mg/L는 150 시간 이내에 20% 이하로 저감되었다. 각각의 농도에 따른 차이는 보이지 않았으며 무엇보다 10과 20 mg/L에서도 서서히 질산성 질소의 농도가 감소되었다. 이에 따라 실험으로부터 질산이온은 *Pseudomonas* sp, KY1에 의해 탈질이 수행될 때, 제한 기질로 작용하지 않음을 알 수 있었고 이 반응을 해석할 때, 탄소원에 의한 영향만을 고려한 single monod를 이용하여 해석할 수 있다.

3. 주상실험 규모에서의 현장토착탈질미생물을 이용한 탈질능 검증

가. *Ottawa Sand*와 단일 현장토착탈질미생물을 이용한 C/N 비율별 주상실험

본 실험은 회분식 실험을 통해 도출한 최적 C/N 비율 3/1의 1차원 컬럼에서의 탈질능을 검증하기 위해 수행되었다. 주상실험 역시 생물학적 탈질을 위하여 매질인 *Ottawa Sand*에 *Pseudomonas* sp. KY1을 부착하고 수행되었다.

1차원 컬럼에 부착된 *Pseudomonas* sp. KY1에 의하여 초기 100 mg/L 질산성 질소 농도가 주입된 96시간 동안 유출수에서는 탈질이 일어나지 않아 질산성 질소의 저감이 일어나지 않았다(그림 4-11). 질산성 질소는 100 시간 이 후부터 급격히 저감되어 180시간 이후부터는, 지속적으로 100 mg/L의 질산성 질소를 유입하였음에도 불구하고, 탈질에 의하여 C/N 비율 1/1, 3/1, 4/1 그리고 10/1에 걸쳐 초기농도의 20% 이하로 유출되었다. 각 C/N 비율의 탈질율은 비슷한 경향을 보였으며 최종 질산성질소 농도가 가장 높은 1/1과 10/1의 농도차이는 10% 이하였다. 96시간 이후에 주입되기 시작한 전자 공여체인 당밀의 소모는 총 반응시간에 걸쳐 모든 C/N 비율에서 거의 이루어지지 않았다(그림 4-12). pH 역시 비율별로 큰 차이를 보이지 않다가 200 시간 이후부터 C/N 비율 10/1, 4/1, 3/1, 그리고 1/1의 순으로 떨어지기 시작하였다. 그러나 가장 pH가 높은 C/N 비율 1/1과 가장 낮은 10/1의 pH 차이는 1 order 이내의 차이이다(그림 4-13). 위 실험에서 1차원 컬럼에 *Pseudomonas* sp. KY1을 부착한 조건에서 유일한 탄소원인 당밀을 C/N 비율 3/1로 하여 100 mg/L 질산성 질소용액과 함께 주입하고 340시간 동안 실험한 결과 1차원 컬럼에서는 C/N 비율에 따른 탈질율의 차이가 미미함을 확인하였다. 이러한 결과는 미생물이 컬럼 내 매질에 부착되어 있으므로, 액상에 존재하는 탄소원을 직접적으로 이용할 수 있는 회분식 실험과 달리 탄소원의 전달효율에 영향을 받기 때문이며, 실제 주입한 전체 탄소원의 농도보다 미생물에 의해 이용 가능한 탄소원의 농도가 보다 큰 비중을 차지하기 때문인 것으로 사료된다.

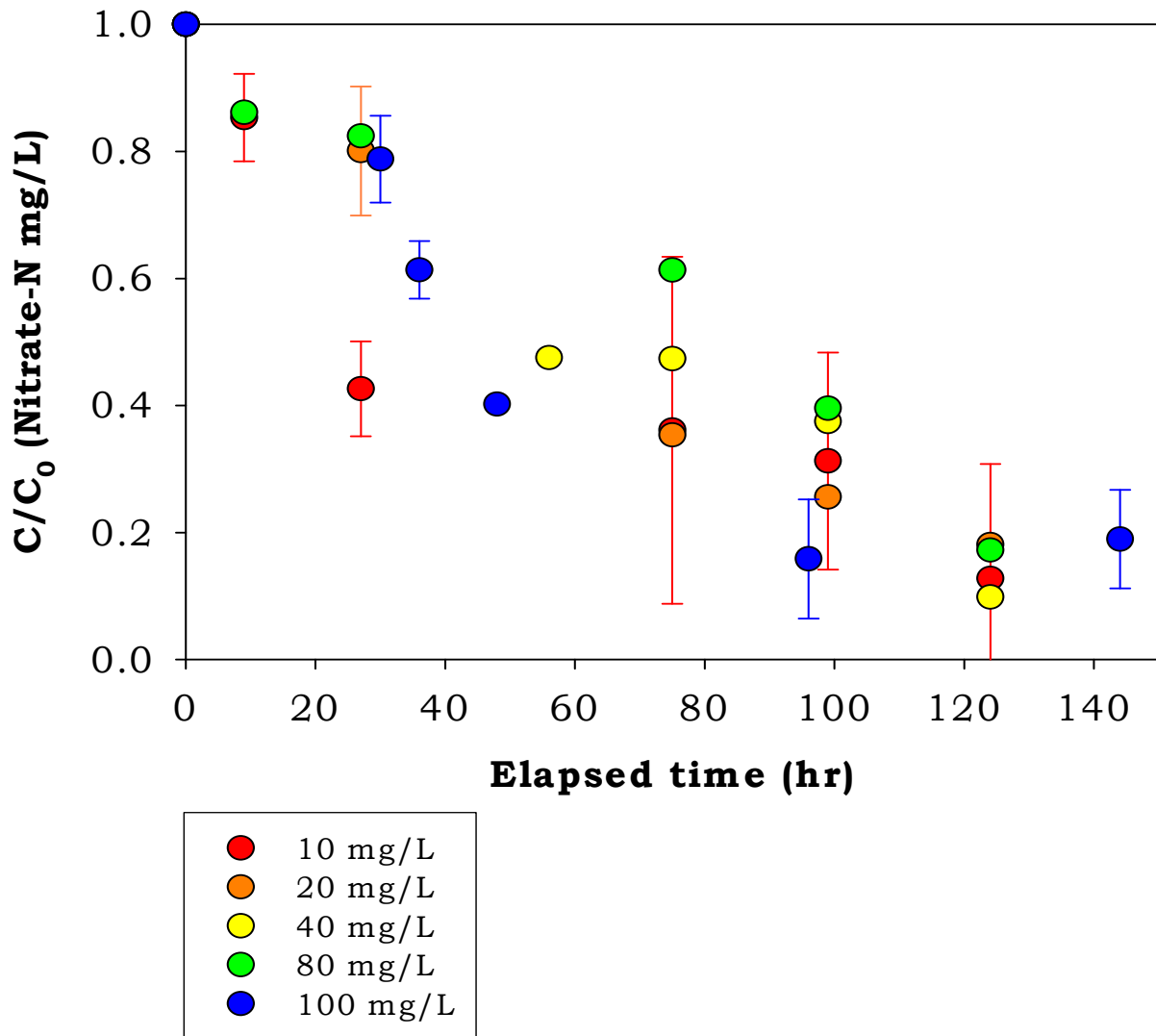


그림 4-10. 질산성질소를 제한기질로 한 탈질능 실험

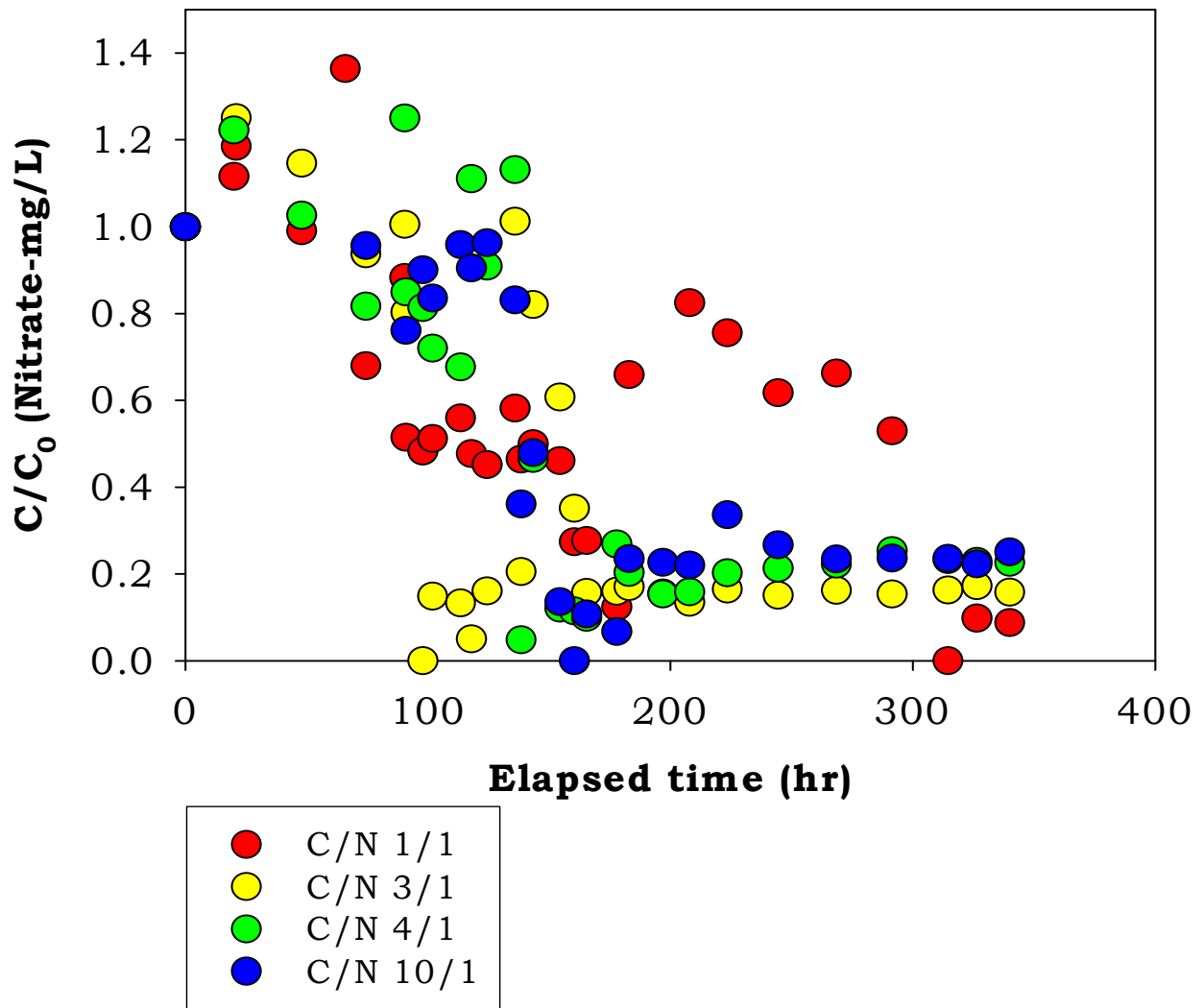


그림 4-22. *Pseudomonas* sp. KY1을 이용한 1차원 컬럼에서의 질산성질소 저감

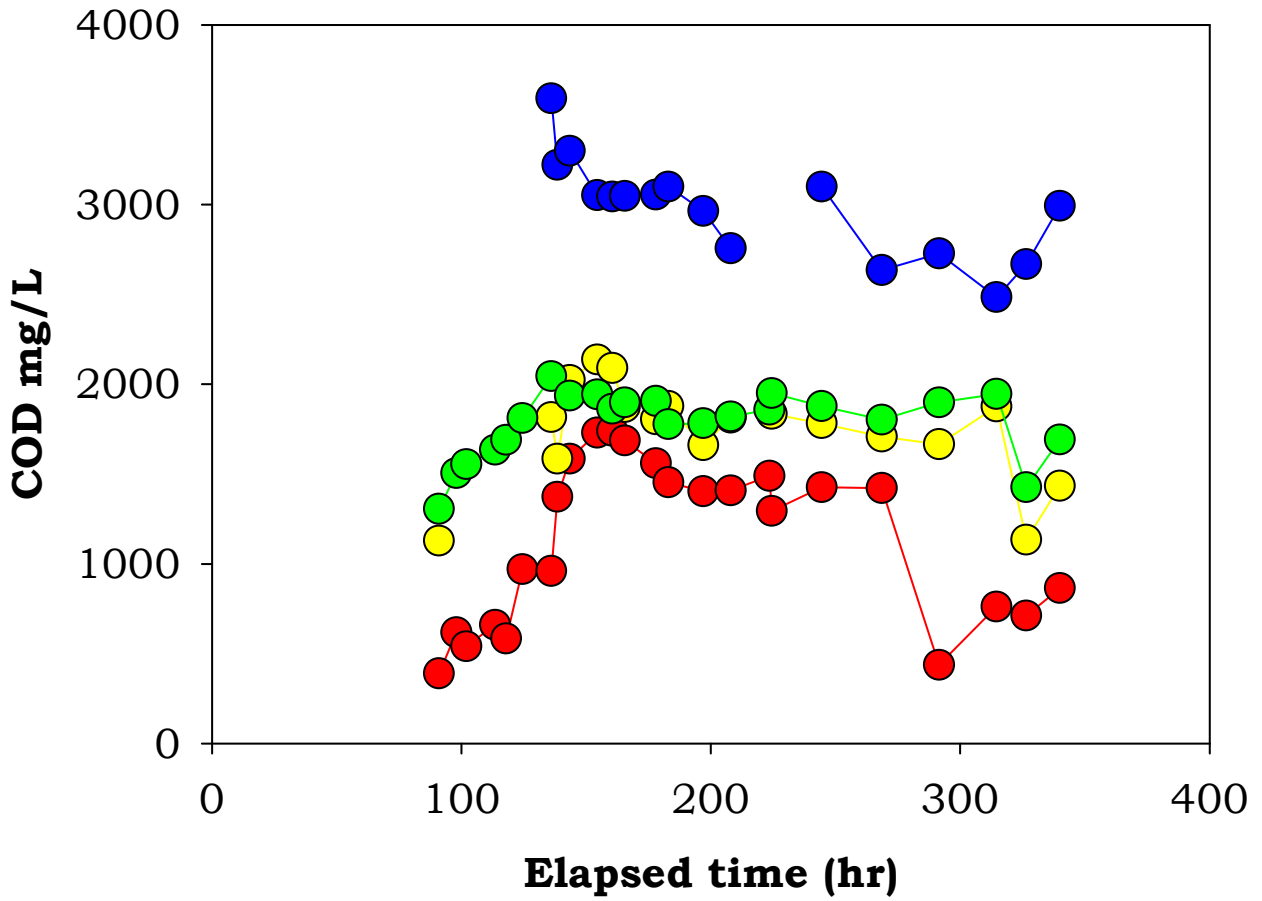


그림 4-23. *Pseudomonas* sp, KY1의 1차원 컬럼에서의 탈질시 당밀 소모

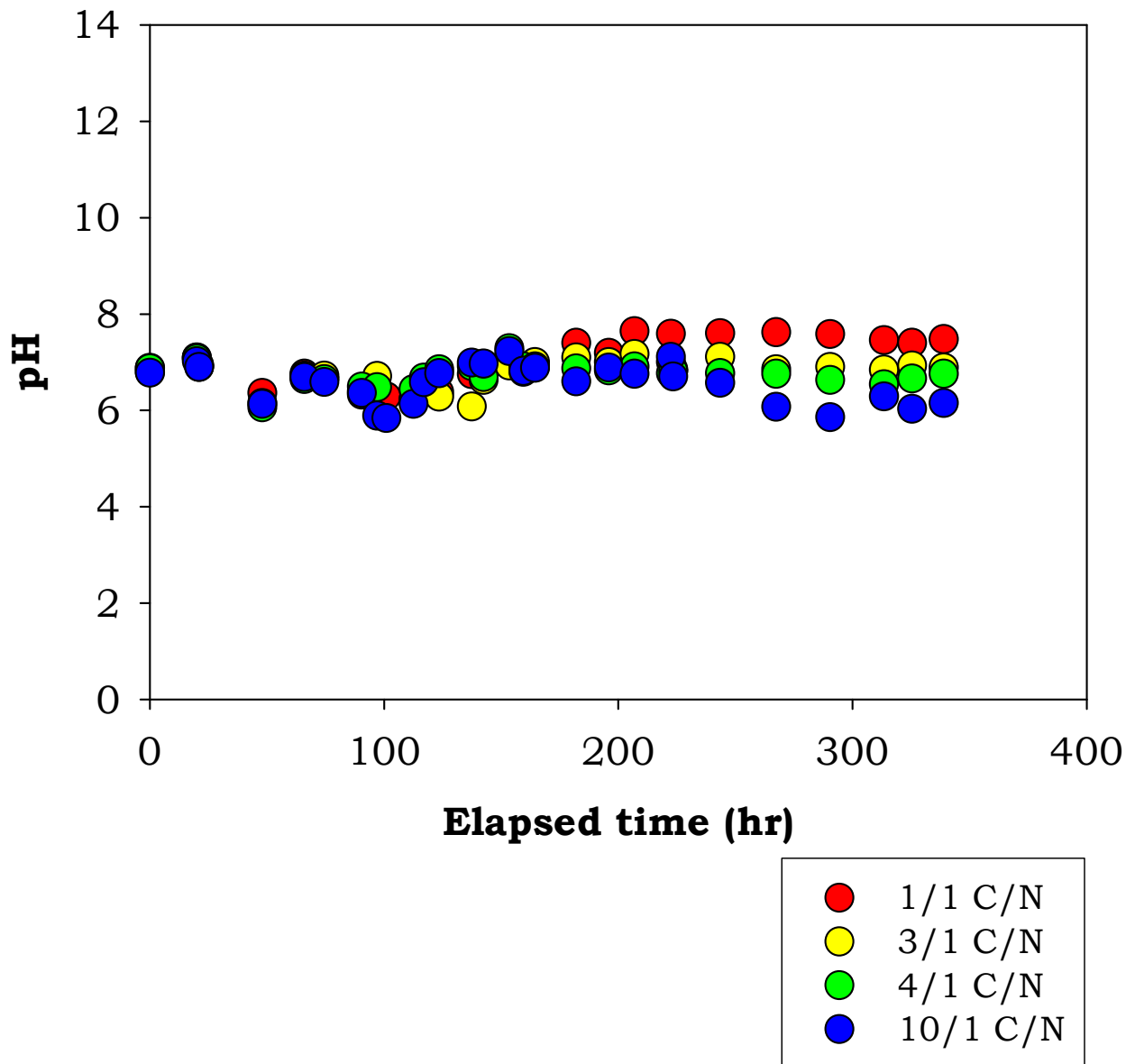


그림 4-24. *Pseudomonas* sp. KY1을 이용한 1차원 컬럼에서의 탈질에 따른 pH 변화

나. *Ottawa Sand*와 단일 현장토착탈질미생물을 이용한 CRM(Controlled Release Molasses) 적용 주상실험

본 실험은 당밀을 농어촌연구원에서 개발된 방출형 고체당밀과 같은 조건으로 제조하여 실험하였으며 당밀 방출에 따른 질산성 질소의 저감 효율과 당밀 방출 양상을 관찰하기 위하여 수행하였다. 전자수용체와 미량원소를 포함하고 있는 3.2 L 용액에서 고체당밀인 CRM을 용출시켰다. 당밀은 361시간 동안 시간 흐름에 따라 <그림 4-14>와 같이 78에서 6,131 mg/L-COD로 용출되었다. 유출수에서는 1,168로 부터 3,306 mg/L-COD로 용출되었다. 이에 따라 *Pseudomonas* sp. KY1에 의한 당밀의 소모가 초기 109 mg/L에서 2,825 mg/L로 증가하였음을 확인하였다. 질산성 질소는 <표 4-8>과 같이 초기 20 mg/L로부터 95 시간 이내에 33%, 167 시간 내에 56%, 215 시간 내에 68% 그리고 361 시간째에 86% 제거되었다(그림 4-15). 컬럼 실험 종료 후 현장 토착 탈질 미생물인 *Pseudomonas* sp. KY1의 부착상태를 확인하기 위하여 FE-SEM (NICEM, Seoul National Univ.)을 이용하여 <그림 4-16>과 같이 *ottawa sand* 표면을 5,000과 10,000배 확대하여 촬영하였다. 매질 전반에 걸쳐 미생물이 고르게 분포하며 군집을 이루고 있었으며 미생물이 효과적으로 부착되었음을 확인하였다.

제4절 결 론

농촌 현장토양으로부터 농촌현장의 대수층에 존재하고 있는 탈질균을 당밀선택배지에서 2주 이상 적응시킨 뒤 분리하였으며 이 탈질 미생물의 염기 서열을 분석하여 BLAST (Basic Local Alignment Search Tool) search를 통해 GenBank (EMBL, DDBJ, PDB)에 등록되어 있는 기존 미생물들과 비교한 결과 *Pseudomonas fluorescens*와 100% similarity를 가지는 미생물로 밝혀져 DDBJ를 통해 *Pseudomonas* sp. KY1으로 등록하였다. *Pseudomonas fluorescens*는 토양내 흔히 존재하는 미생물로서 주요탈질 미생물 중 하나인 것으로 알려져 있어 현장 탈질반응을 모사한 실험실 규모의 실험에서 모델 미생물로 적합한 것으로 나타났다.

현장토착 탈질미생물인 *Pseudomonas* sp. KY1과 질산성 질소 정화제인 당밀을 이용하여 탈질을 최적으로 도출하는 C/N 비율을 조사한 결과, 각각의 C/N 비율에서 탈질 속도는 비율별로 차이를 보였으나 COD의 소모율은 C/N 비율별로 크지 않았고 최종 탈질 산물인 질소 가스의 경우에도 작은 범위 내에서 차이를 보였다.

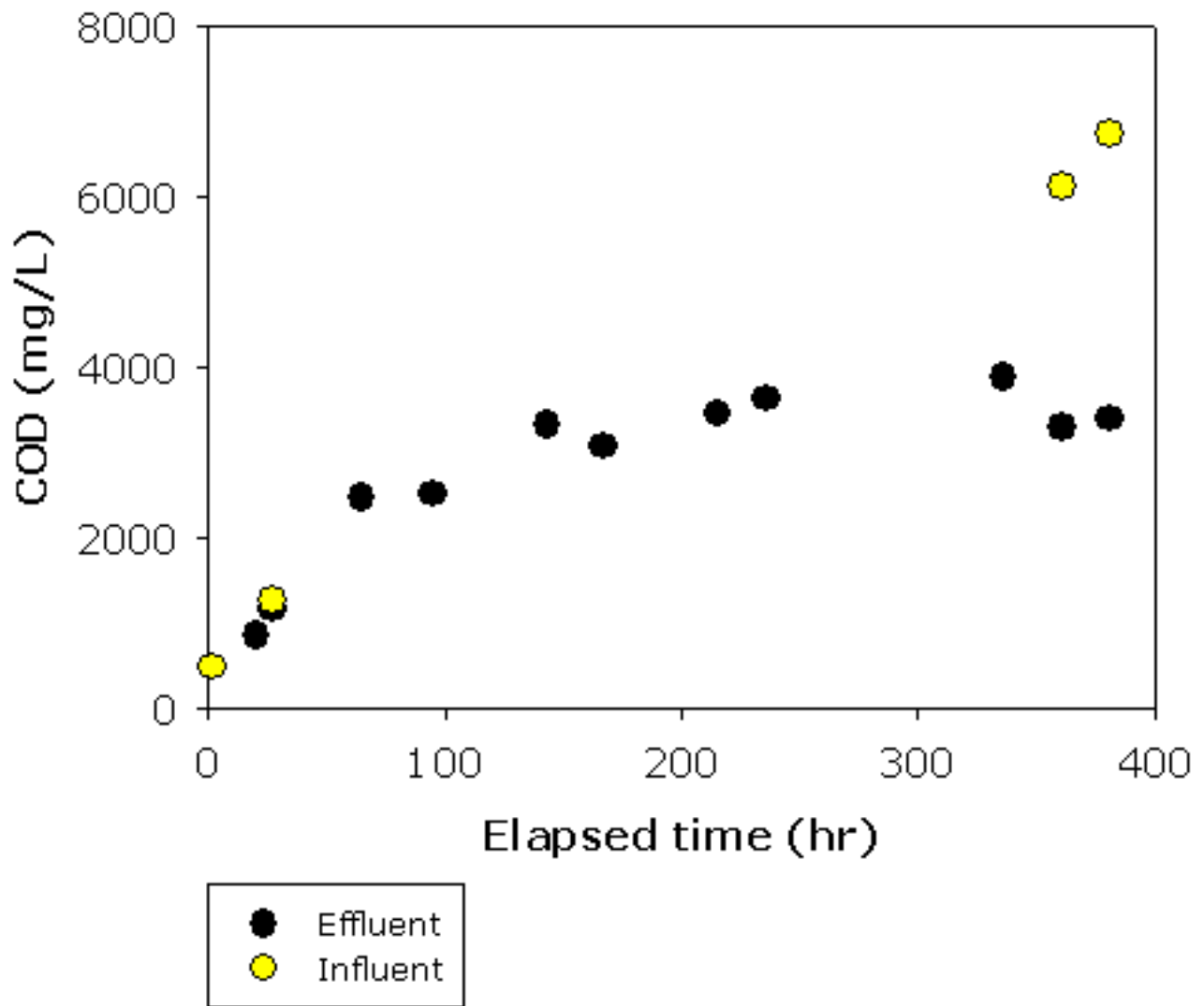


그림 4-25. CRM 방출에 따른 COD 변화

표 4-8. *Pseudomonas* sp, KY1에 의한 CRM 적용시의 탈질효율

시간	질산성질소 농도 (mg/L)	정확효율(%)
0	20.00	-
20	15.24	24
27	15.69	22
73	10.67	47
95	13.36	33
143	12.24	39
167	8.80	56
215	6.46	68
361	2.89	86

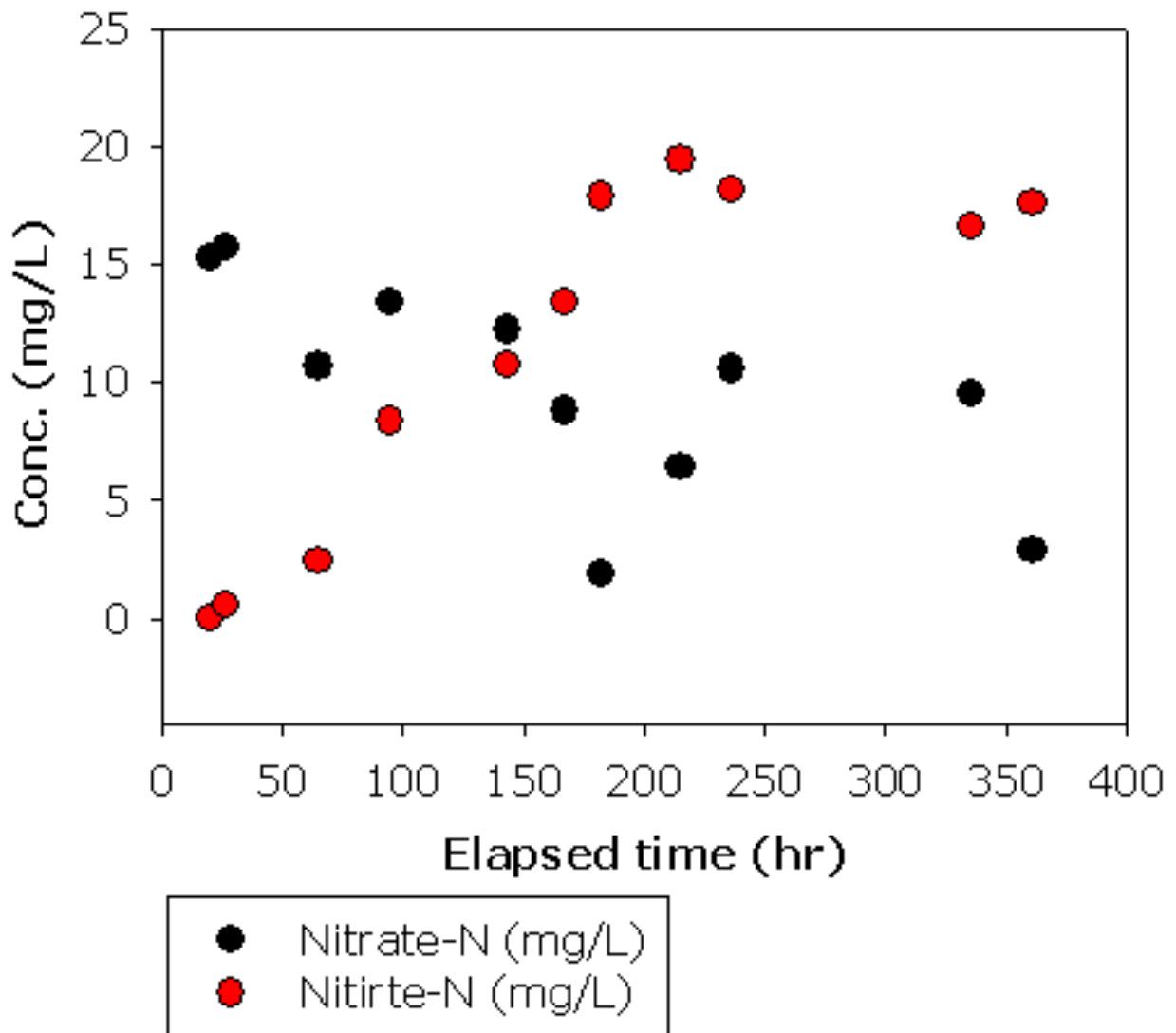


그림 4-26. *Pseudomonas* sp. KY1에 의한 질산성 질소와 아질산성 질소 저감

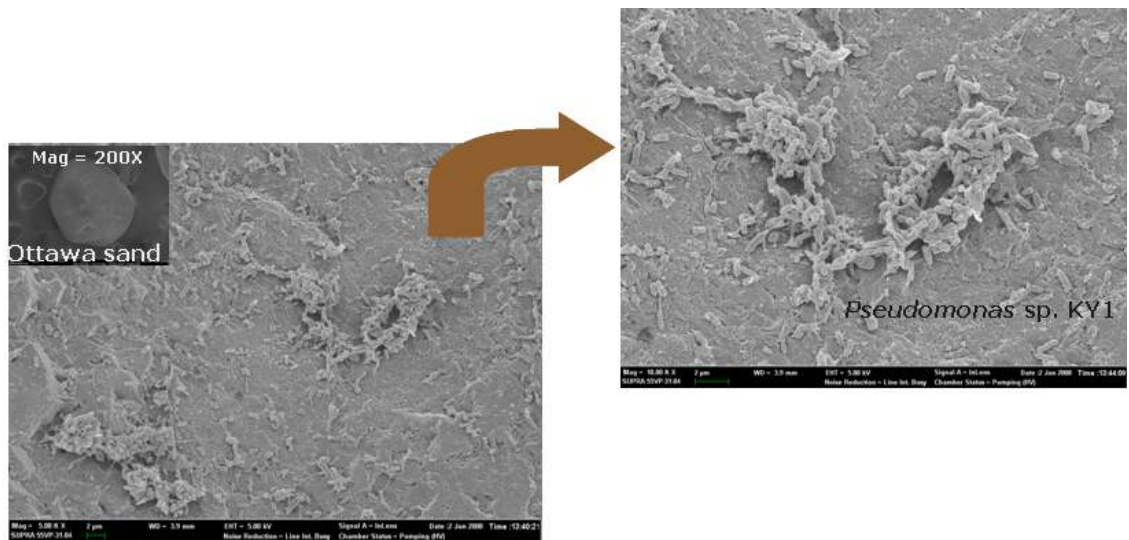


그림 4-27. *Pseudomonas* sp, KY1이 *Ottawa Sand*에 부착되어 있는 모습

C/N 비율 1/1과 2/1의 경우 총 반응 시간인 300시간 이내의 탈질반응속도가 다른 비율에 비해 현격히 느리고 최종 질산성 질소농도가 수질기준치 이상으로 검출되었다. C/N 비율 3/1, 4/1, 5/1, 그리고 10/1은 탈질속도가 가장 빠르고 탈질율이 높았으나 이중 5/1과 10/1은 당밀의 잔류량이 고농도였다. 탈질 최종 대사산물인 질소 가스는 10/1에서 이론적 양에 도달하여 탈질이 효율적으로 이루어지고 있었고 3/1에서 이에 뒤 이어 효율적인 탈질에 따른 질소가스 배출량을 나타내었다. 이러한 결과를 토대로 중속영양 현장토착탈질미생물 *Pseudomonas* sp. KY1을 이용한 탈질에서 적합한 C 주입량을 산출하였으며 이는 C/N(w/w) 비율 3/1일 때 이다. 또한 최적 비율에서의 탈질의 일차반응 속도상수는 0.0263 hr^{-1} 였다.

1차원 컬럼에 균질한 매질인 ottawa sand를 충전하여 *Pseudomonas* sp. KY1을 부착 후 회분식 실험에서 얻은 최적 탈질율을 검증 실험하였다. 100 mg/L 질산성 질소만 주입한 96 시간 이내의 유출수에서는 탈질이 일어나지 않았고 당밀을 주입한 100 시간 이 후부터 질산성 질소는 급격히 저감되어 C/N 비율 1/1, 3/1, 4/1 그리고 10/1에 걸쳐 초기농도의 20% 이하로 유출되었다. 각 C/N 비율의 탈질율은 비슷한 경향을 보이며 최종 질산성질소 농도가 가장 높은 1/1과 10/1의 농도차이는 10% 이하였고 340시간 동안 실험한 결과 1차원 컬럼에서는 1/1에서는 시간에 따라 약간의 변동이 있었으나 질산성 질소의 최종농도가 C/N 비율에 따른 탈질율의 차이가 미미함을 확인하였다. 이는 미생물이 액상에 존재하는 탄소원을 직접적으로 이용할 수 있는 회분식 실험과 달리 1차원 컬럼에서는 매질에 부착된 미생물에 전달되는 탄소원 효율에 탈질능이 영향을 받으며, 부착된 미생물로 탄소원의 전달효율은 실제 C/N 비율에 따른 효율보다 큰 영향을 미치기 때문으로 사료된다.

상기 결과를 통하여, 실제 당밀 충전 반응벽체의 설계 시 당밀의 방출은 C/N 비율 3/1 이하로 하여 질산성 질소오염 지하수 정화 시 외부탄소원 주입에 의한 충격부하를 최소화하면서 현장토착 탈질미생물에 의한 탈질을 최적으로 이끌어 낼 수 있음을 확인하였다.

제5장 연구내용 및 결과 II : 지하수 수리시험장 추적자 시험

제1절 서 론

분산지수(dispersivity; α)는 용질의 지하수 내 거동을 논의할 때 중요한 고려 상수이다. 적절한 분산지수의 선택은 용질 거동의 현장재현성과 적합성을 결정하는데 중요한 역할을 한다. 그런데 분산지수는 규모종속효과 및 대수층의 불균질성 때문에 명확히 산출되기 어려워, 일반적으로 문헌을 인용하거나 경험식을 이용하는 경우가 많다. 이 연구는 파일럿 규모 추적자 시험 결과를 이용하여, 널리 알려진 여러 경험식을 활용하여 분산지수를 산출하여 각 경험식의 현장적용 타당성을 검토하고자 하였다. 최적의 경험식을 이용한 대수층 매질의 수리적인 특성 규명을 통해, 현장규모 질산성질소 정화실험 해석 및 당밀 자연배출 모델 개발의 기초자료로 활용하고자 하였다.

제2절 연구방법

한국농어촌공사 농어촌연구원에 설치된 수리시험장 내 인공사질 자유면대수층($L \times W \times D = 8 \text{ m} \times 4 \text{ m} \times 2 \text{ m}$, 모래(입경 0.075~4.175 mm) 96.4%)에서 약 95시간 동안 추적자 시험을 실시하였다. 수리시험장 내 인공사질 자유면대수층은 105개 관측공이 유한차분형태로 배열되어 있으며, 각 관측공마다 깊이별로 3개(1.0 m, 1.5 m, 2.0 m 깊이)의 수질시료 채취관이 부착되어 있다. 수리시험을 통해 도출해 낸 수리전도도는 8.01×10^{-2} (cm/sec)이고, 시험기간 동안 입수조와 배수조 내 물막이벽 사이의 수두구배(dh/dl)를 0.0096으로 고정하여, 평균선형유속을 1.46 m/day 으로 유지하였다. 추적자로는 초기농도(C_0) 400 mg/L의 브롬 수용액을 순간주입(pulse injection) 방법으로 1시간 동안 상류부 1.0 m 구간에 주입하였다. 이 후, 추적자 주입공 하류부의 모든 관측공에서 시료를 채수하여 추적자의 농도를 한국농어촌공사 농어촌연구원의 IC(Metrohm 761 Compact IC, Switzerland)를 이용하여 분석하였다. 수질시료의 채수분석은 수질오염공정시험방법, 지하수 수질보전 등에 관한 업무수행지침 등을 준수하였다.

제3절 연구결과

추적자의 농도는, 1.0 m 깊이에서는 거리 4.5 m 구간 하류부 이 후 증가하였고, 2.0 m 깊이에서는 거리 4.5 m 구간 하류부 이 후 감소하였다. 이는 거리 4.5 m 구간 하류로는 배수조 내 물막이벽에 의한 영향으로 인공지하수가 상향흐름하고 있는 것으로 추정된다. 이는 파일럿 시험조의 구조적인 원인으로, 이에 따라 분산지수 산출을 위해서는 거리 4.5 m 이 내 구간의 자료만이 유의미하였다. 따라서, 3.5 m 및 4.0 m 구간에서 검출된 추적자 농도를 이용하여 분산지수를 산출하였다(그림 5-1). 이 후, Bear(1961)의 (식 5-1)을 활용하여 각 관측지점에서의 최대검출농도(C_{max})를 계산하였다. 이 때, 최대검출농도 값에 큰 영향을 미치는 분산지수를 4개의 분산지수 경험식(Fried and Combarous, 1971; Neuman, 1990; Gelhar *et al.*, 1992; Xu and Eckstein, 1995)을 이용하여 산출하였다(표 5-1). 그리하여, 4개의 각기 다른 최대검출농도 결과치와 실제로 측정된 최대검출농도치와 비교하여, 각 분산지수 경험식의 적용성을 검토하였다. 이 외의, 브롬의 분자확산계수(diffusion coefficient; D_d)는 $1.74 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{day}$ (Li and Gregory, 1974)를, 공극의 곡률 상수(tortuosity constant; ω)는 0.1을, 수력학적 횡분산계수(longitudinal hydrodynamic dispersion coefficient; D_T) 및 횡분산지수는(α_T)는 수력학적 종분산계수(D_L) 및 종분산지수(α_L)의 10% 로 하였다(Fetter, 1999).

각각 수식으로 계산된 농도는 관측공에서 얻은 실제 농도값과 비교되었고, 이를 통해 파일럿 규모 인공사질자유면대수층에서 실제 농도를 가장 잘 표현하는 것은 Neuman(1990) 및 Xu and Eckstein(1995)의 수식으로 평가되었고, Fried and Combarous(1971) 수식은 계산농도가 상대적으로 큰 수치가 산출되었고, Gelhar *et al.*(1992)의 수식은 상대적으로 상대적으로 적은 수치가 산출되는 것으로 평가되었다(표 5-2). Neuman(1990) 및 Xu and Eckstein(1995)의 수식에서 산출된 종분산지수(α_L)는 각기 0.07-0.11 및 0.09-0.19 범위로서, 캐나다 Borden 지역 사질대수층의 종분산지수 범위(0.01-0.22)와 유사하게 산출되었고(Sudicky and Cherry, 1979), Peclet 수는 각기 18.3-27.9 및 30.5-36.4 범위이며, D_L/D_d 와 D_T/D_d 는 각기 76-161, 8-16 및 58-97, 6-10 으로서, 인공사질자유면대수층의 용질이동기작은 종방향의 경우 이류, 횡방향의 경우 이류와 분산에 의해 지배되는 것으로 나타났다(그림 5-2).

depth 1.0m		inlet														outlet	
27 hours		0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	
G	3.5						0	0	0	0							
F	3.0						0	0	0								
E	2.5							0	0	0							
D	2.0						42.64	6.34		0							
C	1.5							1.05	0	0							
B	1.0						0	0	0	0							
A	0.5						0	0	0	0							

*0, not determined; b blank, not sampled; 0, tube 0 by sand

depth 1.5m		inlet														outlet	
		0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	
G	3.5						0	0	0	0							
F	3.0						0	0	0	0							
E	2.5						19.82	41.74	18.38	0							
D	2.0						19.74	49.30	0.35	0							
C	1.5						8.51	25.78	0.68	0							
B	1.0						0	0	0	0							
A	0.5						0	0	0	0							

*0, not determined; b blank, not sampled; 0, tube 0 by sand

depth 2.0m		inlet														outlet	
		0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	
G	3.5						0	0	0	0							
F	3.0						0	0	0								
E	2.5							0	78.60	19.06							
D	2.0						7.44	27.84		10.37							
C	1.5							42.06	96.44	3.12							
B	1.0						0	0	0	0							
A	0.5						0	0	0	0							

*0, not determined; b blank, not sampled; 0, tube 0 by sand

(a)

depth 1.0m		inlet														outlet	
52 hours		0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	
G	3.5									0	0	0	0				
F	3.0									0	0						
E	2.5									16.49	10.98	0	0				
D	2.0									2.30	43.38	0.84	0				
C	1.5									1.45	38.17	0	0				
B	1.0									0	0						
A	0.5									0	0	0	0				

*0, not determined; b blank, not sampled; 0, tube 0 by sand

depth 1.5m		inlet														outlet	
		0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	
G	3.5									0	0	0	0				
F	3.0									0	0	0	0				
E	2.5									0.28	31.26	43.68	0				
D	2.0									6.15	43.69	19.95	0				
C	1.5									1.81	10.72	12.76	0				
B	1.0									0	0	0	0				
A	0.5									0	0	0	0				

*0, not determined; b blank, not sampled; 0, tube 0 by sand

depth 2.0m		inlet														outlet	
		0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	
G	3.5									0	0	0	0				
F	3.0										0	0					
E	2.5									0.76	2.07	6.62	4.01				
D	2.0									0.39	2.06	15.13					
C	1.5									1.45	1.37	9.13	3.66				
B	1.0									0	0						
A	0.5									0	0	0	0				

*0, not determined; b blank, not sampled; 0, tube 0 by sand

(b)

그림 5-1. 수리시험장 내 추적자 시험 결과 ; (a) 추적자 주입 27시간 후, (b) 추적자 주입 52 시간 후 추적자(Br)의 농도

표 5-1. 본 연구에 활용된 여러 분산지수 산출 방정식

$$C_{\max} = \frac{C_o A}{4\pi t \sqrt{D_L D_T}} \quad (\text{Bear, 1961})$$

$$\alpha_L = (1.8 \pm 0.4)d \quad (\text{Fried and Combarous, 1971})$$

$$\alpha_L = 0.0169L^{1.53} \quad (\text{Neuman, 1990})$$

$$\alpha_L = 0.1L \quad (\text{Gelhar et al., 1992})$$

$$\alpha_L = 0.83(\text{Log}(L))^{2.414} \quad (\text{Xu and Eckstein, 1995})$$

$$D_L = \alpha_L V_x + D^*$$

$$D^* = \omega D_d$$

A = the injected area of tracer

V_x = mean linear velocity

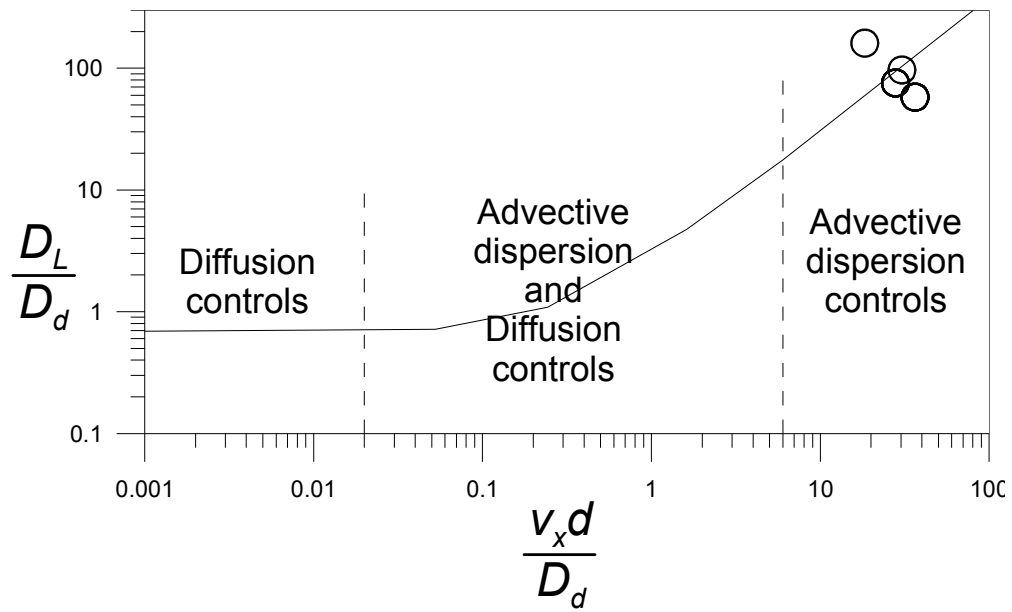
D^* = effective diffusion coefficient

d = mean grain diameter(0.075–4.175mm)

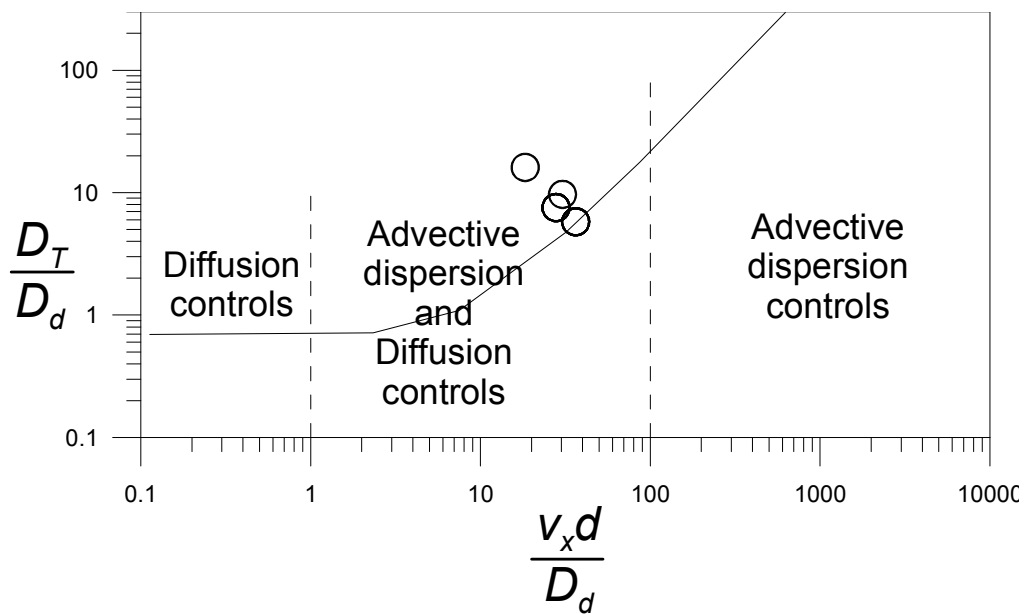
L = distance

표 5-2. 여러 분산지수 산출방정식에 의한 계산값과 실측값과의 비교

x (m)	y (m)	z (m)	measured C _{max} (mg/L)	Fried and Combarnous (1971)		Neuman (1990)		Gelhar <i>et al.</i> (1992)		Xu and Eckstein (1995)	
				C _{max} (mg/L)	accuracy (%)	C _{max} (mg/L)	accu. (%)	C _{max} (mg/L)	accu. (%)	C _{max} (mg/L)	accu. (%)
2.5	0.5	1.5	41.7	421.3	18	56.7	85	15.6	54	43.4	98
2.5	0.0	1.5	49.3	406.7	22	54.7	95	15.0	47	41.9	92
2.5	-0.5	1.5	25.8	406.8	12	54.7	64	15.0	74	41.9	76
3.5	-0.5	1.5	13.2	301.3	8	24.2	71	8.0	75	14.6	95
2.5	0.0	2.0	56.0	451.6	22	60.7	96	16.7	46	46.5	91
2.5	-0.5	2.0	77.3	452.5	29	60.9	88	16.7	36	46.6	75



(a)



(b)

그림 5-2. 추적자 시험에 의해 산출된 Peclet 수; (a) 수평방향 Peclet 수, (b) 수직방향 Peclet 수

제4절 결 론

정확한 분산지수의 산출은 오염물질의 대수층 거동을 예측하는데 중요하므로, 현장적용시 시간과 거리에 따른 용질의 이송농도 예측이 뛰어나고 동시에 재연성이 큰 분산지수 산출식을 활용하는 것이 중요하다. 여러 산출식 가운데, 이 연구에서는 Neuman(1990) 및 Xu and Eckstein(1995)의 분산지수 산출식이 사질인공자유면대수층에서 가장 유용하게 예측 활용될 수 있음을 보였고, 이는 향후 사질대수층에 대한 추적자 시험의 현장적용 시 상기 산출식이 다른 식들보다 유용하게 활용될 수 있음을 시사하였다. 상기 두 관계식을 이용하여 대수층 매질의 수리 특성을 해석할 수 있다면, 질산성질소의 대수층 내 거동특성을 알 수 있고, 따라서 반응벽체의 적지선정, 규모산정을 위한 방법으로 적절히 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

제6장 연구내용 및 결과 III : 당밀탈질 관정형 반응벽체 연구

제1절 서 론

지하수와 토양 내에서 질산염을 제거할 수 있는 종속영양 탈질 미생물로는 *Pseudomonas* spp., *Bacillus* spp., *Paracoccus* spp., *Achromobacter* spp., *Bosea* spp., *Ensifer* spp. 등 다양한 종류가 있으며, 이들에 의한 미생물학적, 생리학적 특성은 이미 잘 알려져 있다 (Casida, 1982; Zumpt, 1997; Song et al., 2000; Dandie et al., 2007). 그리고 지하수 중 질산염을 제거하기 위한 여러 방법 가운데, 외부 탄소원으로 액상 당밀과 종속영양 탈질 미생물을 이용한 질산염 제거 연구는 그 동안 몇몇 연구자 등에 의해 수행된 바 있다(Cunningham et al., 2003; Quan et al., 2005). 당밀은 사탕수수에서 설탕을 추출하고 남은 잔류물로서, 당(sugar) 성분이 48~56% 포함된 액상(시럽) 물질이어서 고체 형태로 제조하기가 쉽지 않다. 이 때문에 언급한 연구 사례에서도 액상 당밀을 주입하는 지상주입설비를 이용하여 질산염으로 오염된 지하수에 주입 후, 액상 당밀을 탄소원으로 활용하는 탈질미생물을 활성화시켜 질산염 오염 지하수를 정화하는 기술을 보고한 바 있다. 그러나 지상주입설비를 이용한 액상 당밀의 지속적 주입은 시설비, 운영비, 운영에 따른 인건비 등이 소요되어 정화처리에 막대한 비용이 소요되는 단점이 있다. 따라서, 정화비용 절감을 위해 지상주입설비를 이용하지 않고도 질산성질소 오염 지하수를 장기간 정화하는 기술이 요구된다. 그러므로, 질산성질소로 오염된 지하수에 단 한 번의 투여만으로도 장기간 당밀의 용출이 가능하고, 지상주입설비가 없어도 장기간 정화가 가능하여 운용에 따른 비용을 절감할 수 있는 고체 당밀 정화제를 제작할 필요가 있다. 이렇게 제작된 고체 당밀정화제를 오염 지하수의 장기 원위치 정화 방법인 반응벽체 공법에 적용하여 토양 내 토착 탈질 미생물의 탈질능을 활용하고, 현장을 재현한 규모의 실험을 수행하여 개발된 기술의 현장 적용성을 타진할 필요가 있다. 본 연구는 고체 당밀정화제와 종속영양 탈질 미생물 *Ensifer adhaerens*와 97% 유사한 미생물의 탈질반응을 이용하여 장기간 지하수 내 질산염을 제거하는 현장규모 미생물 반응벽체(길이 × 너비 × 깊이 = 3 m × 4 m × 2 m)를 개발하고, 이를 이용하여 질산염 제거 효율을 시간별로 알아보아서, 최종적으로 현장 적용성을 검토하는데 목적이 있다.

제2절 연구방법

1. 관정형 고체 당밀정화제 개발

관정형 고체 당밀정화제(이하 당밀정화제)는 주성분인 액상(시럽) 당밀, 부성분으로 제1셀룰로우스 계열의 화합물을 포함하고 액상을 분말화하는 결합제인 미결정셀룰로우스와 무수규산, 또 다른 부성분으로 고체 당밀이 수중에 주입되었을 때 당밀 방출량을 제어하여 장기간 꾸준히 방출되도록 하는 제어방출 물질인 파라핀을 혼합하여 제조하였다. 당밀정화제 제작을 위해 액상 당밀은 (주)하이텍스 스토리지에서 구매하였고, 결합제인 무수규산(Samchun chemical, Korea), 미결정셀룰로우스(Sigma-Aldrich, U.S.A.), 파라핀은 화학약품 등급의 제품을 구매하였다. 당밀정화제의 제조순서는 다음과 같다. 미결정셀룰로우스와 무수규산의 혼합분말에 액상 당밀을 혼합한 뒤 균일하게 섞는다. 이 후 고체 파라핀을 증기 중탕으로 녹는점(60~70°C)에서 액상화 시킨 후 상기 혼합물질을 섞는다. 그리하여 이를 미리 준비된 폴리프로필렌 재질의 봉형 제조틀(지름 × 길이 = 4 cm × 30 cm)에 붓고, 상온에서 약 1-2시간 자연 건조시킨 뒤, 제조틀을 해체하면 당밀정화제가 제조된다(당밀 : 미결정셀룰로우스 : 무수규산 : 파라핀의 중량비(wt%) = 5 : 3 : 1 : 6). 당밀정화제에서 당밀의 방출은, 표면부터 내부의 당밀까지 순차적으로 진행된다(그림 6-1).

2. 관정형 반응벽체 설치

지하수 흐름방향을 교란시키지 않으며, 순차적인 정화를 도모하기 위해 3 개 관정군으로 구성된 현장규모 관정형 반응벽체(길이 × 너비 × 깊이 = 3 m × 4 m × 2 m)가 한국농어촌공사 수리시험장(길이 × 너비 × 깊이 = 8 m × 4 m × 2 m)에 설치되었다(그림 6-2). 관정군 사이의 거리는 1 m 이고, 1 개 관정군은 40 개의 관정으로 구성되며, 개별 관정 사이의 간격은 0.2 m 이다. 반응주입공체를 구성하는 각 관정은 관정 벽면의 스크린을 통하여 인공오염지하수의 유입·유출이 가능하며, 관정에 주입된 고체 당밀 정화제로부터 당밀이 서서히 장기간 용출될 수 있다. 수리시험장에는 약 95 톤의 모래(밀도, 1.47 g/cm³; 공극율, 0.45; 총유기탄소함량, 0.18%; 투수계수, 8.01×10^{-2} cm/s)가 채워졌고, 반응주입공체 전·후로 105 개의 수질 시료 채취관이 설치되었고, 이 가운데 15 개가 이 연구에 사용되었다. 이 후, 수리시험장 모래에 비닐을 덮고 콘크리트를 씌워서 시험조 내부물질과 대기와의 접촉을 차단하였다(그림 6-3).

인공오염지하수 제조를 위하여, 인위적으로 제조된 질산염(NO₃) 용액(0.5 m³/day) 을

수돗물(1.1 m³/day)과 혼합하였고, 유량조절 밸브로 주입량을 조절하여 수리시험장에 유입시켰다. 질산염 농도 약 142 mg/L인 인공오염지하수를 제조하기 위하여, 1 m³의 물통에 KNO₃ 508 g을 용해시키면 질산염 농도 약 312 mg/L의 1 m³ 용액이 제조된다. 이를 수돗물과 부피비 약 1 : 2.2으로 혼합시키면 약 142 mg/L의 질산염 인공오염지하수가 제조된다. 이렇게 제조된 142 mg/L 인공오염지하수를 정화실험 전, 약 8주 동안 수리시험장 내부로 통과·순환시켰다. 질산염 농도가 전 구간에서 142 mg/L로 일관되게 검출되어 시험조 내부에서 자연적인 저감이 발생되지 않음을 확인한 후, 각기 14일(1차), 21일(2차), 54일(3차)간 정화실험을 실시하였다. 시료채수 간격은 1차 실험의 경우 2, 6, 9, 13일 경과 후, 2차 실험은 2, 6, 9, 13, 17, 21일 경과 후, 3차 실험의 경우 2, 5, 9, 12, 16, 19, 30, 44, 54일에 시료를 채수하였다. 인공오염지하수에는 무기염 배지로 NH₄Cl 19 mg/L, KH₂PO₄ 7 mg/L, KH₂PO₄ 19 mg/L, MgSO₄ 19 mg/L을 포함시켜 주입하였다.

당밀 정화제는 각기 메쉬망에 넣어진 후 인공오염지하수에 주입되었다. 고체 당밀정화제는 1차 실험에 총 120 개, 2차 및 3차 실험에 총 240 개를 사용하였다. 1차 및 2차 질산염 정화실험에서는 수리시험장 내 토착 종속영양 탈질 미생물인 *Ensifer adhaerens*(97% 유사성, 이하 *Ensifer* sp. KY2)의 탈질능을 활용하였고, 3차 실험에서는 *Ensifer* sp. KY2와 더불어 외부 종속영양 탈질 미생물인 *Pseudomonas* sp. KY1이 대량 증식된 배지용액 1 m³을 관정형 반응벽체 주변에 주입·접종하여 2차 실험 결과와 비교하였다.

3. 토착 종속영양 탈질 미생물(*Ensifer* sp. KY2) 분리

수리시험장을 채운 토양으로부터, 외부 탄소원으로 당밀을 이용하며 질산염을 제거할 수 있는 토착 종속영양 탈질 미생물을 <그림 6-2.(a)>의 1, 2, 3, 4 지점에서 분리하였다. 원심분리용 튜브에 0.8% 식염수 20 mL와 토양 10 g을 넣고 2~3 분간 강하게 교반한 뒤 15 분간 정치하였다. 여기서 생긴 상등액에는 토양 입자로부터 떨어진 미생물이 있다. 이 상등액 1 mL을 당밀 선택배지에 접종하였다. 상기 당밀 선택배지의 조성은 1L의 증류수에 질산칼륨(KNO₃) 4g, 제이인산칼륨(K₂HPO₄) 0.4 g, 인산이수소칼륨(KH₂PO₄) 0.15 g, 염화암모늄(NH₄Cl) 0.4 g, 황산마그네슘(MgSO₄·7H₂O) 0.4 g, 미량성분 용액 SL-10^a 10 mL가 포함되며, 탄소원으로 당밀이 추가적으로 포함되어 있다. <표 6-1>은 상기 당밀 선택배지의 조성을 정리한 것이고, <표 6-2>는 미량 성분 용액 조성을 정리한 것이다. 토양에서 분리한 미생물을 상기 당밀 선택배지에 접종하고 2주 동안 배양한 후 분자생물학적 분석을 수행하였다.

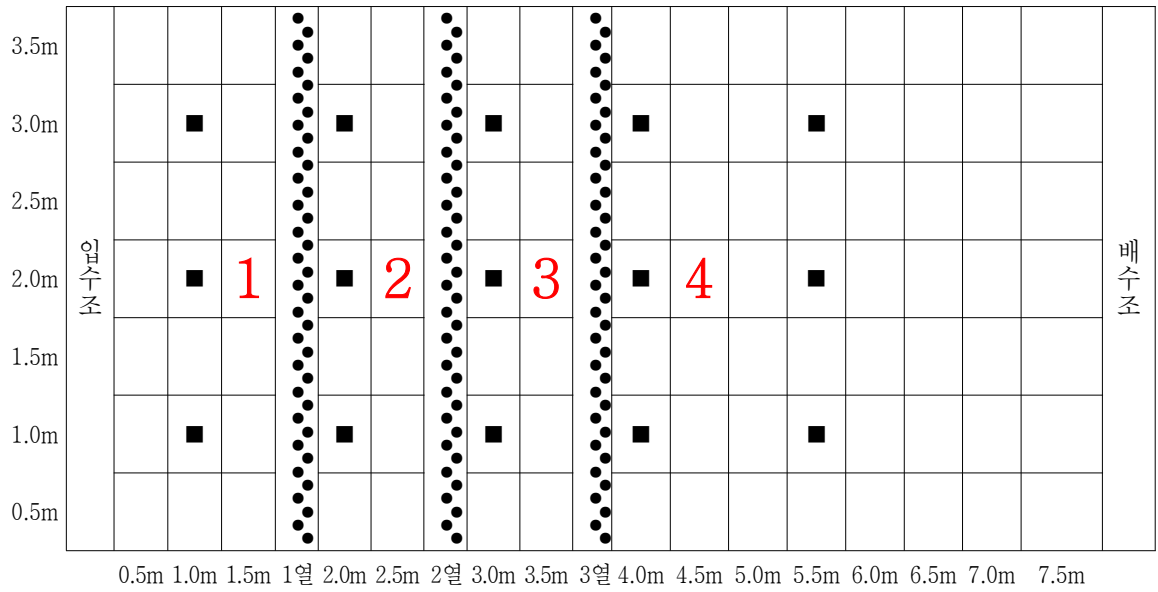


(a) 반응주입공체 주입 전 시작품



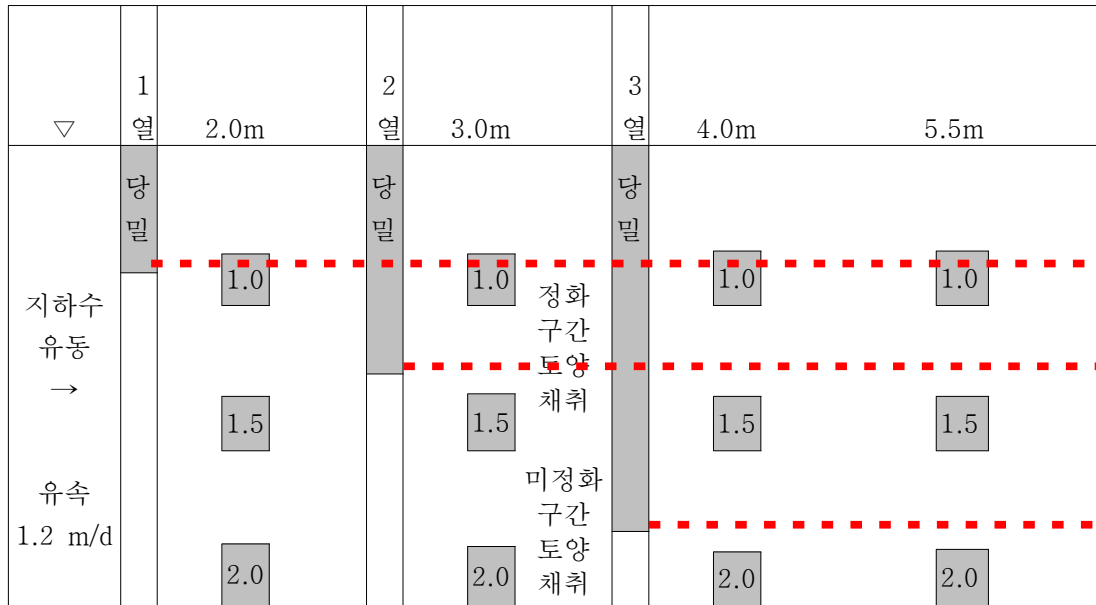
(b) 실험 종료 후 당밀이 빠져나간 사진

그림 6-1. 고체 당밀정화제



지하수 유동방향 →

(a) 평면도



(b) 측면도

그림 6-2. 한국농어촌공사 수리시험장에 설치된 관정형 반응벽체 (●, 당밀 주입공; ■, 수질시료 채취 위치; 1,2,3,4, 토양시료 채취 위치)

먼저 상기 콜로니의 미생물에 대해 셀 팔렛(cell pallet) 상태로 채취(harvest)하여 미국의 Promega사의 Wizard® Genomic DNA Purification Kit를 이용하여 DNA를 추출하였고, 추출한 DNA의 16S rDNA 부분을 PCR(Polymerase Chain Reaction) 방법으로 증폭하였다. 이 염기 서열을 분석하여 BLAST(Basic Local Alignment Search Tool) 조사를 통해 GenBank (EMBL, DDBJ, PDB)에 등록되어 있는 기존 미생물들과 비교하였다. 상기와 유사한 방법으로 *nirK* 유전자를 분리하였다.

<그림 6-4>와 같이, 토착미생물을 나타내는 밴드는 1번 밴드(반응 전)과 2번 밴드(1열 후)의 토양에서 비슷하게 조사되었으며, 3번 밴드(2열 후)와 4번 밴드(3열 후)가 유사하였다. 또한, 1, 2, 3번 밴드를 통해 시료 채취지점 1, 2, 3, 4번 지점에 걸쳐 3종류의 미생물이 동일하게 존재하고 있음을 알 수 있었다. 문헌조사 결과, 탈질과 관련이 있는 미생물은 *Ensifer adhaerens*와 97%, *Mesorhizobium ciceri*와 99% 유사성을 가지는 미생물로 밝혀졌다. 이 가운데 *Ensifer adhaerens*는 토양 내 흔히 존재하는 미생물로서 주요 탈질 미생물 중 하나인 것으로 알려져 있다. 수리시험장 토양 속에는 계통학적으로 넓은 그룹에 속하는 미생물들이 조사되었으며 α , β , γ -proteobacteria, 그리고 Firmicutes에 속하는 미생물들이 존재하고 있었다(그림 6-5). 이를 토대로 수리시험장에서는 당밀 주입에 의한 탈질이 수행될 수 있음을 확인하였다. 실험을 통해 얻은 *Ensifer* genus에 속하는 미생물의 16S rDNA 부위를 DDBJ를 통하여 GenBank에 Uncultured *Ensifer* sp. Gene for 16S Ribosomal RNA, Partial Sequence, Clone: KY2(Accession No.: AB481086)로 등록하였다(그림 6-4). <그림 6-5>는 *Ensifer* sp. KY2의 계통학적 분류를 나타낸다. 단위 막대는 뉴클레오티드(nucleotide)당 0.05에 대응하며 각 마디의 숫자는 부트스트랩(bootstrap) 값을 나타낸다.

3차 실험에 이용할 *Pseudomonas* sp. KY1 을 일정량 이상 확보하기 위하여, 경기도 OO지역 현장실험부지 토양에서 분리한 *Pseudomonas* sp. KY1를 계대 배양하고, 실내 대량 배양(10 L)을 실시하였다. 계대배양 및 실내 대량배양의 무기염 배지의 조성은 Na_2HPO_4 1.2 g, KH_2PO_4 1.8 g, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.1 g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.1 g, CaCl_2 0.03 g, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.02 g, $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.02 g, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 10 g, NaHCO_3 0.5 g, KNO_3 5 g / 1 L로 구성되었다. 계대배양 시 160 mL 의 내열 유리 재질 시료병(pyrex serum bottle)에 무기염배지 100 mL을 채우고 N_2 기체로 불순물을 제거한 후 부틸 고무마개와 알루미늄 뚜껑으로 닫아서 탈질 환경을 조성하여 배양하였다. 실내 대량 배양을 위해 20 L 내열 유리 재질 병에 무기염 배지를 10 L 채워 N_2 기체로 불순물을 제거하고 뚜껑이 달린 마개로 막아 4주간 배양하였다.

이렇게 실내 대량 배양된 *Pseudomonas* sp. KY1 을 현장규모 수리시험장에 활용하고자 현장규모로 한 번 더 대량 배양(1 m³)을 실시하였다. 즉, *Pseudomonas* sp. KY1 가 배양된 10 L 배지용액을 액체배지가 채워진 1 m³ 용량의 물통에 넣었다(그림 6-6). 1 m³ 용량 물통의 액체 배지조성은 KNO₃ 0.6 g/L, KH₂PO₄ 0.8 g/L, NH₄Cl 0.1 g/L, MgCl₂·6H₂O 0.1 g/L, FeSO₄·7H₂O 0.004 g/L 로 구성되었다. 이 후, 약 15일 간 25~30°C 에서 1 m³ 용량 물통 내 배지용액을 순환시키면서(유량 19 L/min) 현장규모 실험에 필요한 만큼 *Pseudomonas* sp. KY1을 증식시켰다(그림 6-6).

Pseudomonas sp. KY1의 증식이 성공적으로 진행되는지를 살펴보고자, 매일 시료를 채수하여 질산염 농도를 한국농어촌공사의 IC(Metrohm, 761 Compact, Switzerland)로 분석하였다. 1 m³ 용량 물통 내 질산염 농도 저감이 더 이상 발생되지 않았을 때(15일), *Pseudomonas* sp. KY1이 대량 증식된 배지용액 1 m³을 관정형 반응벽체 주변 토양에 주입·접종하였다. 이 후, *Pseudomonas* sp. KY1이 토양 내에서 생리적 활동공간(niche)을 확보할 수 있도록 3일간 정치시킨 후에 3차 실험을 실시하였다.

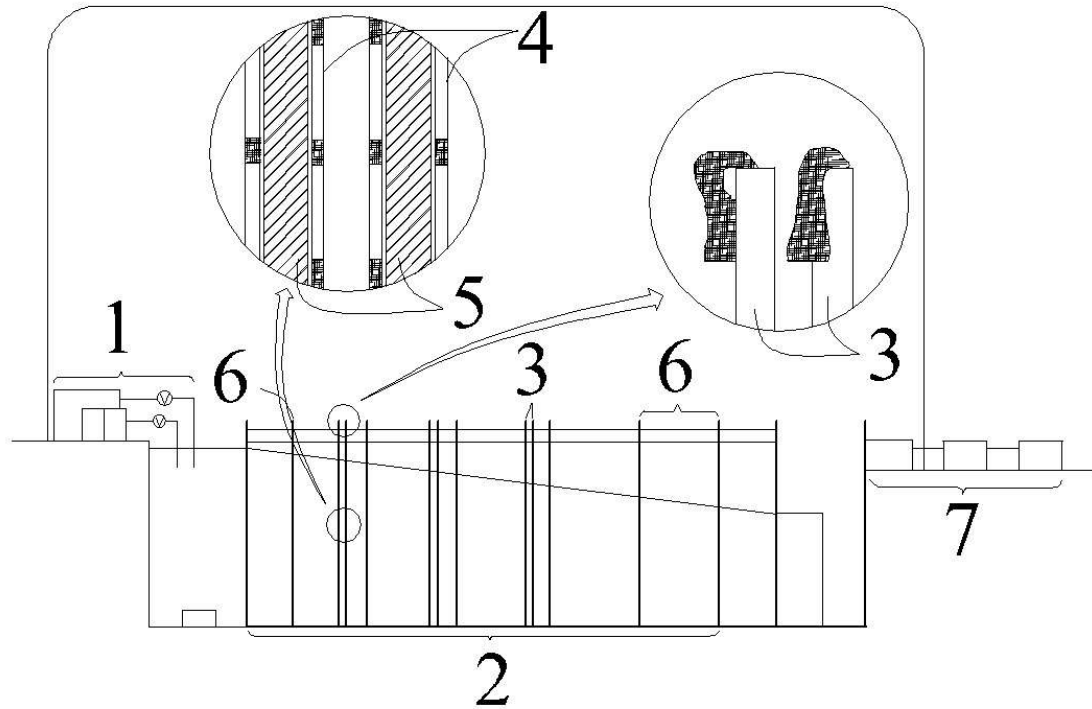
4. 시료채수 및 분석

수질 시료는 다중심도 시료 채수관의 고인물의 4~5배를 양수하고 수온이 일정해진 후 3 개 심도(지표 하 1.0 m, 1.5 m, 2.0 m)에서 채수하였다. 채수와 동시에 수온, pH, 산화환원전위(ORP) 및 용존산소(DO)(Thermo Orion 3-Star series, USA), 전기전도도(EC)(TOA CM-14P, Japan)를 기록하였다. 채수한 물 시료는 0.20 μm 막여과지를 이용하여 부유물을 걸러내었고, 당밀의 간접적인 농도 측정을 위하여 곧바로 COD(HACH, DR-2800, USA)를 측정하였다. 남은 시료는 4°C로 냉장보관 후, 서울대학교 농생명과학공동기기원에 의뢰하여 IC(Dionex, DX-500, U.S.A.)로 NO₃, NO₂ 분석을 실시하였다.

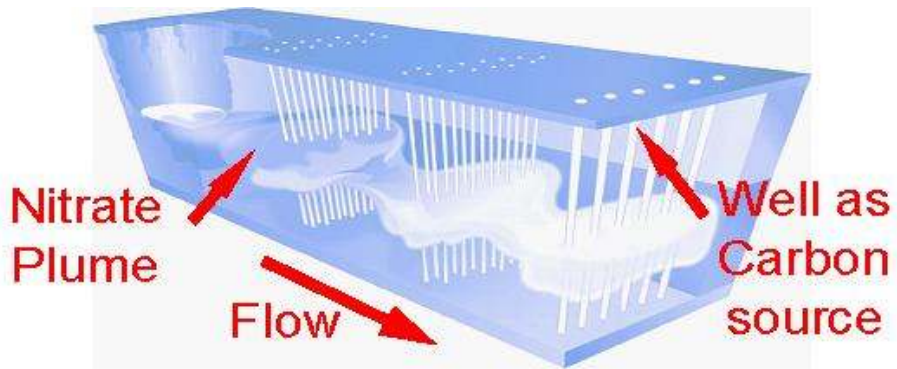
제3절 연구결과

1. 기초수질의 변화

화학 양론식을 살펴보면 당밀 탈질 반응은 수중 OH⁻이온의 농도를 증가시키는 등의 기초수질 변화를 야기한다(식 6-1).



(a) 수리시험장 모식도



(b) 관정형 반응벽체 모식도

그림 6-3. 수리시험장 모식도(1: 인공오염지하수 제조 및 주입 시스템, 2: 수리시험장(토양매질이 채워진 부분), 3: 관정형 반응벽체(반응주입공체), 4: 당밀정화제 주입관정, 5: 당밀정화제, 6: 시료채수관, 7: 하수처리 시스템)

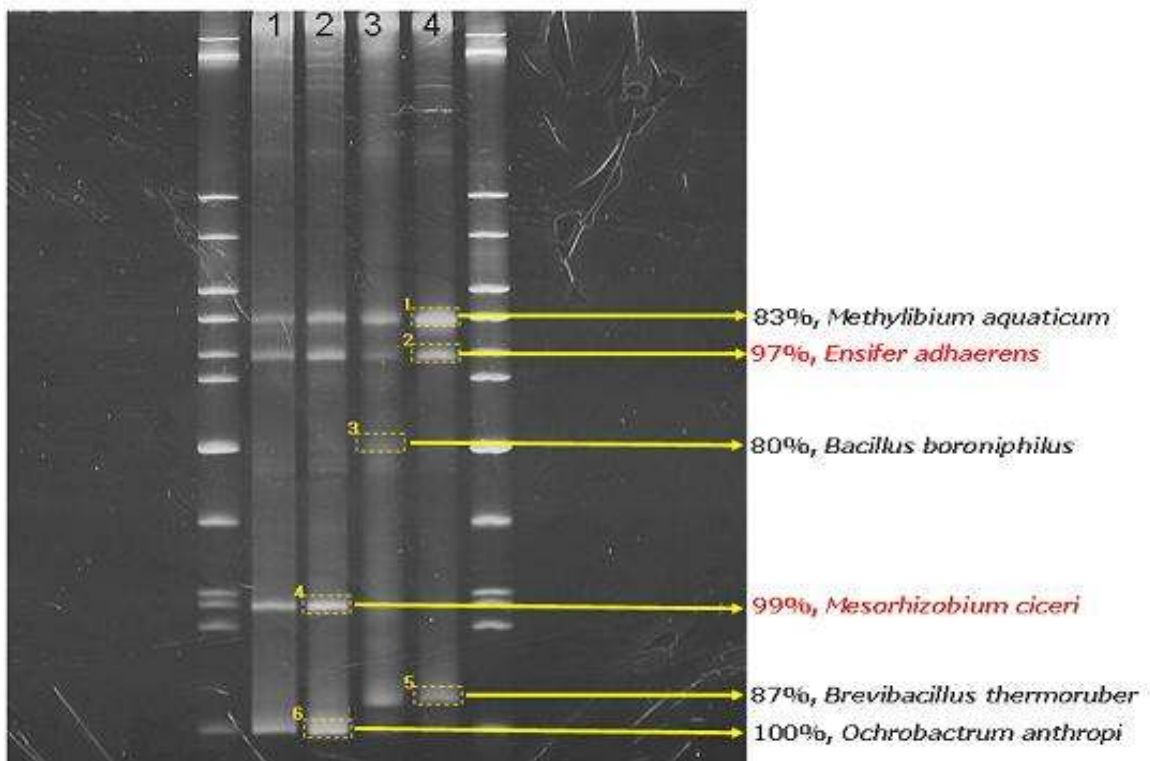


그림 6-4. 16S rDNA 부분을 증폭, DGGE 기법을 이용한 수리시험장 토착미생물 조사 결과

표 6-1. 당밀 선택배지의 조성

화합물	함량
KNO ₃	4 g
K ₂ HPO ₄	0.4 g
KH ₂ PO ₄	0.15 g
NH ₄ Cl	0.4 g
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.4 g
Trace element solution SL-10 ^a	10 mL

^afrom DSMZ media 320

표 6-2. 당밀선택배지 미량 성분 용액 조성

화합물	합량
HCl (25%; 7.7M)	10 mL
$\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$	1.5 g
ZnCl_2	70 mg
$\text{MnCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$	100 mg
H_3BO_3	6 mg
$\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	190 mg
$\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$	2 mg
$\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	24 mg
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	36 mg
증류수	990 mL

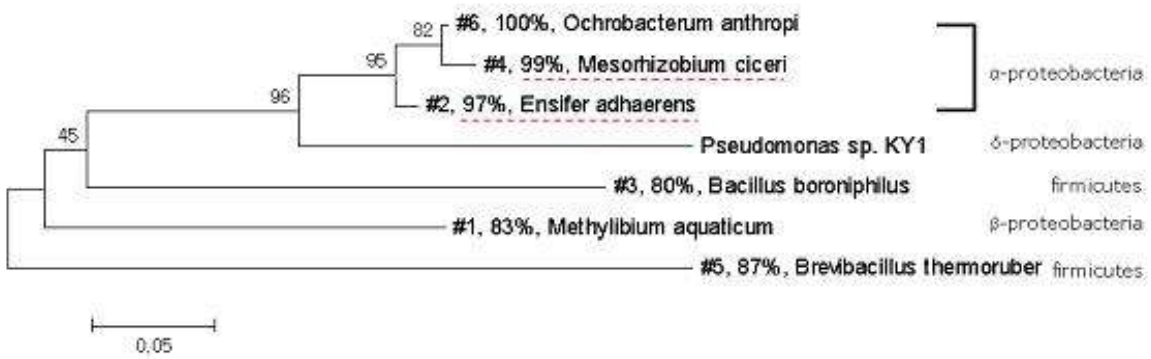
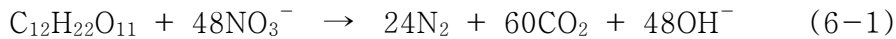


그림 6-5. 수리시험장 미생물의 계통학적 분류



본 수리시험장 정화연구에서는 인공오염지하수 자체의 산도와 수리시험장을 채운 토양 매질 내 $CaCO_3$, $Ca(Mg, Fe)(CO_3)_2$ 등의 용해에 따라 탈질반응 생성물인 OH^- 이온이 중화되어 탈질과정 동안 pH는 당밀 설치 구간 및 채수 깊이와 관계없이 6.4~8.0 범위에서 유지되었다(그림 6-7). 따라서 현장적용 시에도 탈질에 따른 pH의 영향이 크지 않을 것임을 시사했다.

EC는 고체 당밀정화제에서 방출되는 당밀의 영향으로 열이 거듭될 수록 증가한다. 상세하게는, 1.0 m 깊이 구간에서 반응 전 483~557 $\mu S/cm$ 였던 인공오염지하수는 1열 반응 후 497~842 $\mu S/cm$, 2열 반응 후 500~938 $\mu S/cm$, 3열 반응 후 527~957 $\mu S/cm$, 이 후 5.5 m(3열로부터 1.5m 하류 지점)에서 552~1,153 $\mu S/cm$ 로 증가하였다(그림 6-7). 1.5 m 깊이 구간에서는 반응 전 484~559 $\mu S/cm$ 였던 인공오염지하수는 1열 통과 후 489~548 $\mu S/cm$, 2열 통과 후 481~546 $\mu S/cm$ 로 큰 변화가 없었으나 3열 반응 후 507~934 $\mu S/cm$, 이 후 5.5 m에서 541~1,097 $\mu S/cm$ 로 증가하였다. 2.0 m 깊이 구간에서는 반응 전 486~559 $\mu S/cm$ 였던 인공오염지하수는 1열 통과 후 491~554 $\mu S/cm$, 2열 통과 후 494~550 $\mu S/cm$, 3열 통과 후 497~587 $\mu S/cm$ 로 큰 변화가 없었으나, 이 후 5.5 m에서 493~720 $\mu S/cm$ 로 약간 증가하였다. 상기 EC 검증결과는, 당초 당밀이 물보다 밀도가 높으므로 당밀운이 수직적인 커튼 모양을 형성할 것을 기대하였으나, 수리시험장처럼 수평흐름이 수직흐름보다 우세한 대수층 내에서는(Lee et al., 2009), 당밀이 비록 밀도가 물보다 무겁더라도 수직적인 거동이 크게 나타나지 않아 커튼처럼 생성되지 않았고, 단지 지하수의 흐름방향대로 수평적으로만 생성되었음을 간접적으로 증명한다. 따라서, 향후 당밀정화제를 현장에 설치 시, 대상 오염운의 거동 구간을 모두 아우를 수 있을 만큼 관정 내에 수직적으로 당밀정화제를 가득 설치해야 함을 시사한다.

DO의 경우, *Ensifer* sp. KY2와 *Pseudomonas* sp. KY1 모두 공통적으로 통성혐기성 미생물이므로, 탈질과 관계없이 용존산소를 소모할 수 있다. 따라서 1.0 m 깊이에서 반응 전 3.2~6.5 mg/L 였던 인공오염지하수는 1열 반응 후 1.5~6.3 mg/L, 2열 반응 후 0.7~5.7 mg/L, 3열 반응 후 0.8~5.5 mg/L, 이 후 5.5 m에서 0.5~4.5 mg/L 로 감소하였다(그림 6-7). 1.5 m 깊이에서는 반응 전 4.1~7.0 mg/L 였던 인공오염지하수는 1열 통과 후 2.8~6.5 mg/L, 2열 통과 후 3.0~6.2 mg/L 으로 별 차이가 없었으나, 3열 반응 후 1.2~5.9 mg/L, 이 후 5.5 m에서 0.4~4.2 mg/L 로 감소하였다. 2.0 m 깊이에서는 반응 전 3.5~6.7 mg/L 였던 인공오염지하수는 1열 통과 후 3.1~6.4 mg/L, 2열 통과 후 2.6~7.2 mg/L, 3열 통과 후 1.5~7.0 mg/L 으로

별 차이가 없었으나, 5.5 m에서 1.1~4.7 mg/L 로 감소하였다.

수온의 경우, 계절적인 영향으로 시간이 지날 수록 23°C(8월)에서 5°C(12월)로 감소하였다. 산화환원전위의 경우, 반응과 관계없이 거리에 따라 mV가 감소하였다.

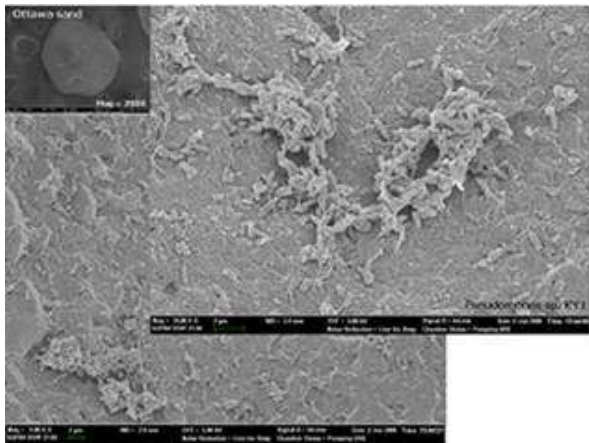
2. *Pseudomonas* sp. KY1의 대량 증식 중 질산염 제거능

1 m³ 용량 배지용액 물통을 이용하여 3차 실험에 사용할 *Pseudomonas* sp. KY1을 대량 증식하였다. *Pseudomonas* sp. KY1은 탈질반응 동안 당밀(C₁₂H₂₂O₁₁)을 탄소원 및 에너지원으로 사용하면서, NO₃를 N₂로 환원시킨다(식 6-1).

1 m³ 용량 배지용액 물통에서 *Pseudomonas* sp. KY1가 성공적으로 대량 증식되는지 여부는 1 m³ 배지용액 내 질산염 저감으로 확인 가능하다. 초기 농도 357 mg/L(5.8 mM)의 질산염은, 3일 경과 후 ~17%, 6일 경과 후 ~64%, 9일 경과 후 ~72%, 종료 시(14일)까지 ~89%가 제거되어 최종적으로 357 mg/L(5.1 mM)가 제거되었다(그림 6-8). 이 결과는 *Pseudomonas* sp. KY1과 같은 종속영양 탈질 미생물은 물통처럼 닫힌계에서 성공적으로 대량 증식하면서 질산염을 최대수준까지 제거할 수 있음을 시사하였다.

3. 반응주입공체 정화효율 및 내구연한

1, 2, 3차 실험 공통적으로 탈질반응 시, 특히 1.0 m 깊이의 경우 1, 2, 3열과 순차적인 반응이 진행될수록 질산염 농도가 순차적으로 저감되었고, 결과적으로 질산염이 성공적으로 정화되었다(그림 6-9, 표 6-3). 1.0 m 깊이에서는, 1차 실험의 경우 반응 전 질산염 농도 평균 142 mg/L(2.3 mM)이었던 인공오염 지하수는 1열 반응 후 평균 32%, 2열 반응 후 평균 61%, 3열 반응 후 평균 80%의 정화효율을 보였다. 2차 실험의 경우, 1열 반응 후 평균 32%, 2열 반응 후 평균 68%, 3열 반응 후 평균 84%의 정화효율을 보였다. 3차 실험의 경우, 1열 반응 후 평균 24%, 2열 반응 후 평균 70%, 3열 반응 후 평균 79%의 정화효율을 보였다. 이 후 5.5 m 구간(3열로부터 1.75 m 하류 지점)에서 1, 2, 3차 실험 각기 평균 82%, 91%, 88%의 최종 정화효율을 보여, 최종적으로 평균 116 mg/L(1.9 mM), 129 mg/L(2.1 mM), 125 mg/L(2.0 mM)가 제거되었다(그림 6-10). 1.5 m 깊이에서는, 1차 실험의 경우 반응 전, 1열 및 2열 통과 후 질산염 농도 평균 146 mg/L(2.4 mM)이었던 인공오염 지하수는 3열 반응 후 평균 62%의 정화효율을 보였다. 2차 실험의 경우, 반응 전, 1열 및 2열 통과 후 질산염 농도 평균 137 mg/L(2.2 mM)이었던 인공오염 지하수는 3열 반응 후 평균 60%의 정화효율을 보였다.



(a) 토양의 당밀 탈질 미생물 분리



(b) 당밀정화제 준비



(c) 당밀정화제 주입



(d) 정화실험



(e) COD 및 질산염 분석



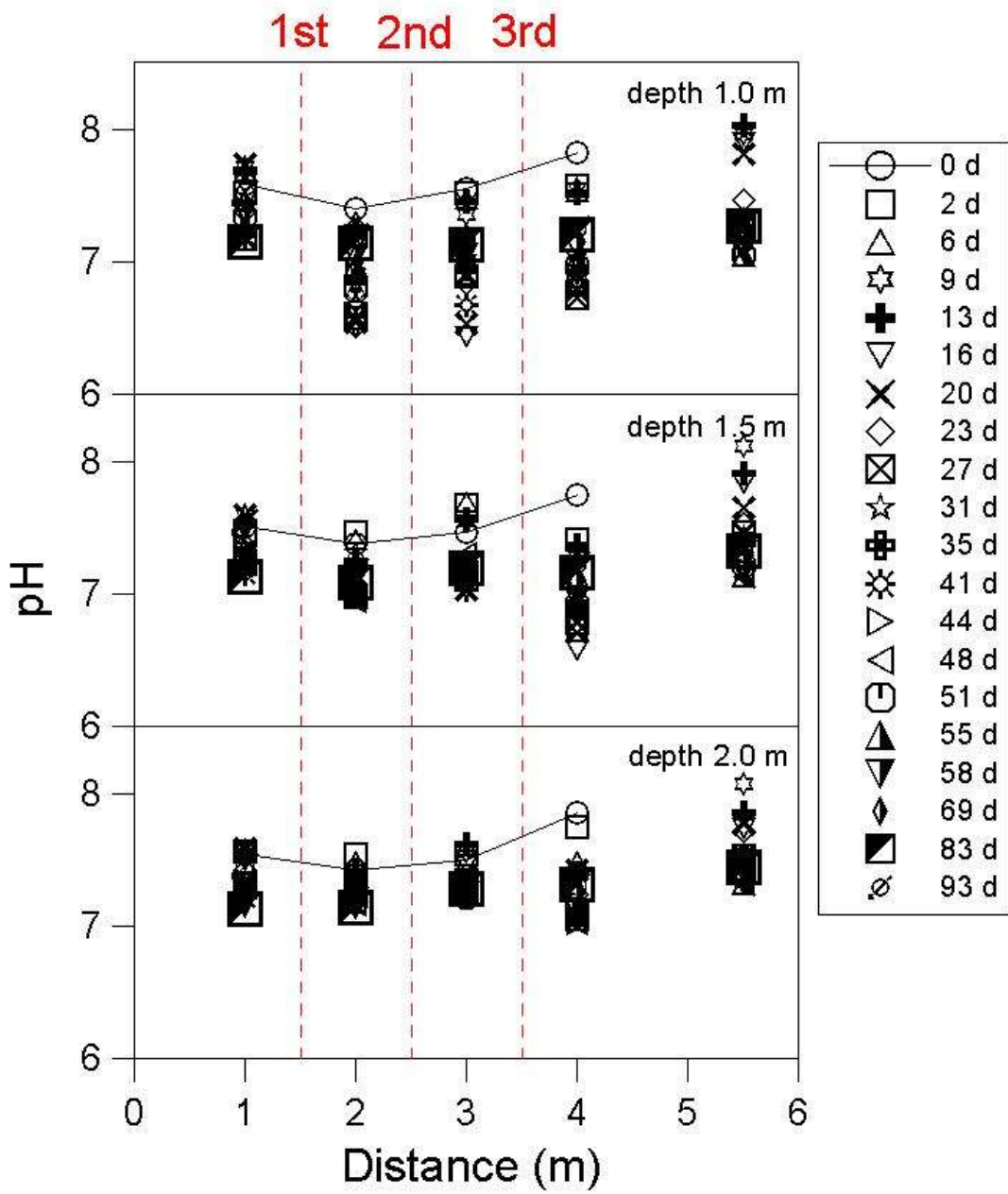
(필요 시 외부 탈질미생물 배양·주입)

그림 6-6. 당밀탈질 미생물 반응벽체 탈질 실험 순서

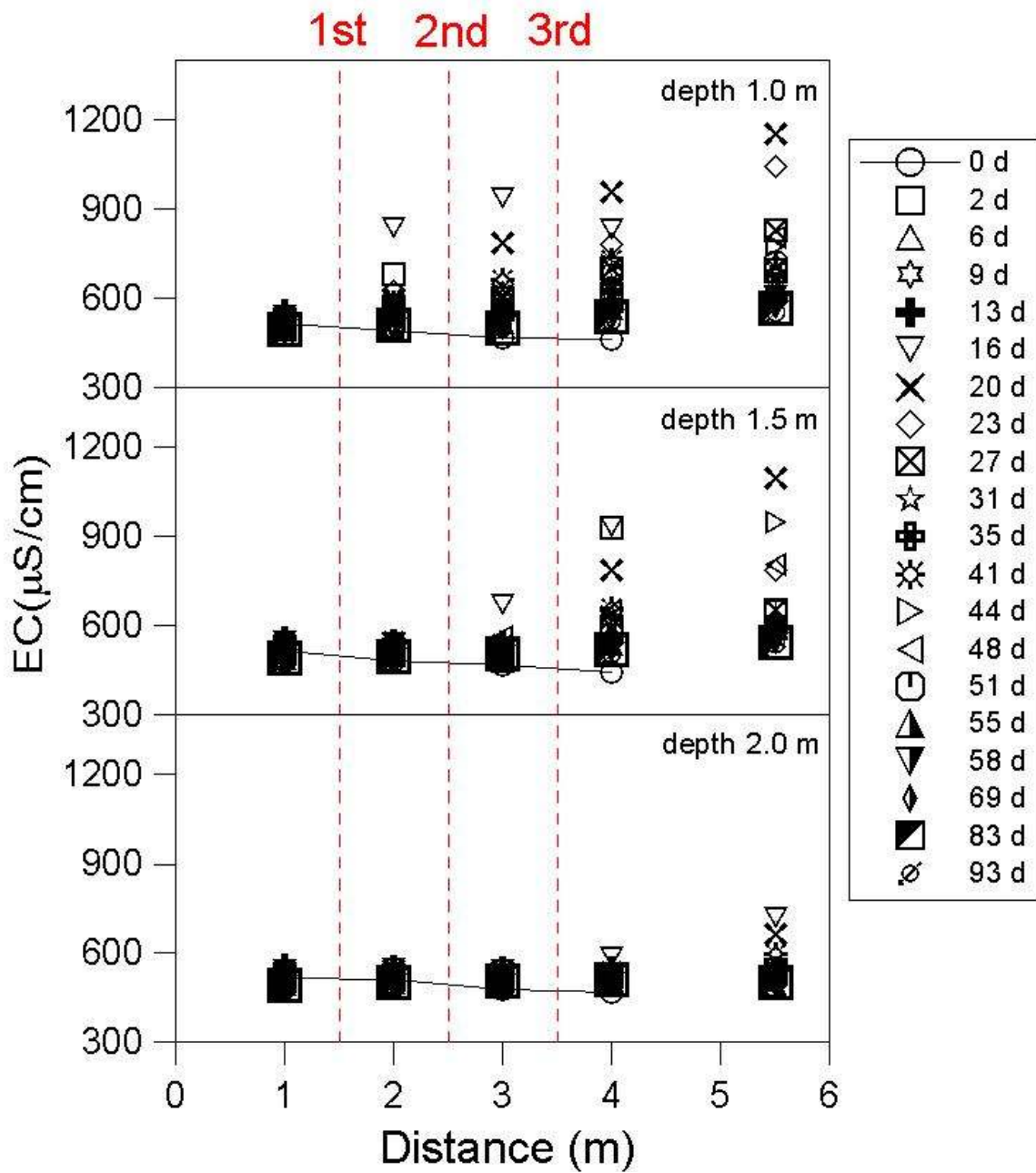
3차 실험의 경우, 반응 전, 1열 및 2열 통과 후 질산염 농도 평균 141 mg/L(2.3 mM)이었던 인공오염 지하수는 3열 반응 후 평균 29%의 정화효율을 보였다.

이 후 5.5 m 구간(3열로부터 1.75 m 하류 지점)에서 1, 2, 3차 실험 각기 평균 53%, 69%, 43%의 최종 정화효율을 보여, 최종적으로 평균 78 mg/L(1.3 mM), 94 mg/L(1.5 mM), 61 mg/L(1.0 mM)가 제거되었다. 2.0 m 깊이에서는, 1차 실험의 경우 반응 전, 1열, 2열 및 3열 통과 후 질산염 농도 평균 각 149, 150, 146, 144 mg/L로서 반응벽체 유무와 관계없이 큰 차이가 없었고, 2차 실험 역시, 반응 전, 1열, 2열 및 3열 통과 후 질산염 농도 평균 각 137, 139, 141, 138 mg/L로서 큰 차이가 없었으며, 3차 실험도 반응 전, 1열, 2열 및 3열 통과 후 질산염 농도 평균 각 136, 137, 138, 136 mg/L로서 큰 차이가 없었다. 그러나, 이 후 5.5 m 구간(3열로부터 1.75m 하류 지점)에서 1, 2, 3차 실험 각기 평균 11%, 18%, 2%의 최종 정화효율을 보여, 최종적으로 평균 16 mg/L(0.3 mM), 25 mg/L(0.4 mM), 3 mg/L(0.05 mM)가 제거되었다. 이는 당밀이 상대적으로 원거리로 이송되었을 경우, 분산(dispersivity) 및 중력방향 밀도류에 의해 주입위치보다 하부로 가라앉아 해당 구간의 당밀탈질 미생물을 활성화시켜 탈질이 발생된 결과로 생각된다. 종합하면, 결론적으로 2, 3차 실험이 1차 실험에 비해 당밀정화제가 2배 주입되어 탈질 미생물이 활용할 수 있는 당밀의 양이 상대적으로 많아졌고, 그로 인해 증식된 미생물의 양이 더 많을 수 있었으며, 따라서 질산염도 그만큼 더 제거될 수 있었을 것으로 생각된다. 그러나 최종 제거된 질산염의 총량을 살펴보면, 2, 3차 실험이 1차 실험보다 6~9%(1.0 m 깊이), ~16%(1.5 m 깊이), ~7%(2.0 m 깊이) 더 제거되는 걸로 나타나, 고체 당밀정화제의 양적인 차이가 질산염 제거량에 끼치는 영향은 상대적으로 그다지 크지 않았던 것으로 생각된다(그림 6-10).

탈질이 일어나고 있음은 탈질의 중간산물인 아질산염(NO_2)의 생성여부로도 확인할 수 있다. <그림 6-11>을 살펴보면, 질산염과 아질산염의 농도가 음의 상관관계를 보인다. 이는 질산염 농도가 낮은 시료에서는 탈질이 많이 진행되었기 때문에 탈질의 중간산물인 아질산염이 상대적으로 많이 생성되었음을 설명한다. 반대로, 질산염 농도가 높은 시료에서는 탈질이 잘 일어나지 않아서 탈질의 중간산물인 아질산염이 거의 생성되지 않았음을 설명한다. 이와 유사하게, 당밀 농도와 질산염의 농도 사이에도 음의 상관관계가 보이는데(그림 6-12), 이 역시 마찬가지로 당밀 공급량이 많은 시료에서는 미생물이 사용할 수 있는 당밀의 양이 상대적으로 많기 때문에 질산염 제거가 쉽게 발생하였지만, 이와 반대로 당밀 공급량이 적은 시료에서는 미생물이 활용가능한 당밀이 적었기 때문에 질산염 제거에 어려움이 있었던 것으로 풀이된다.

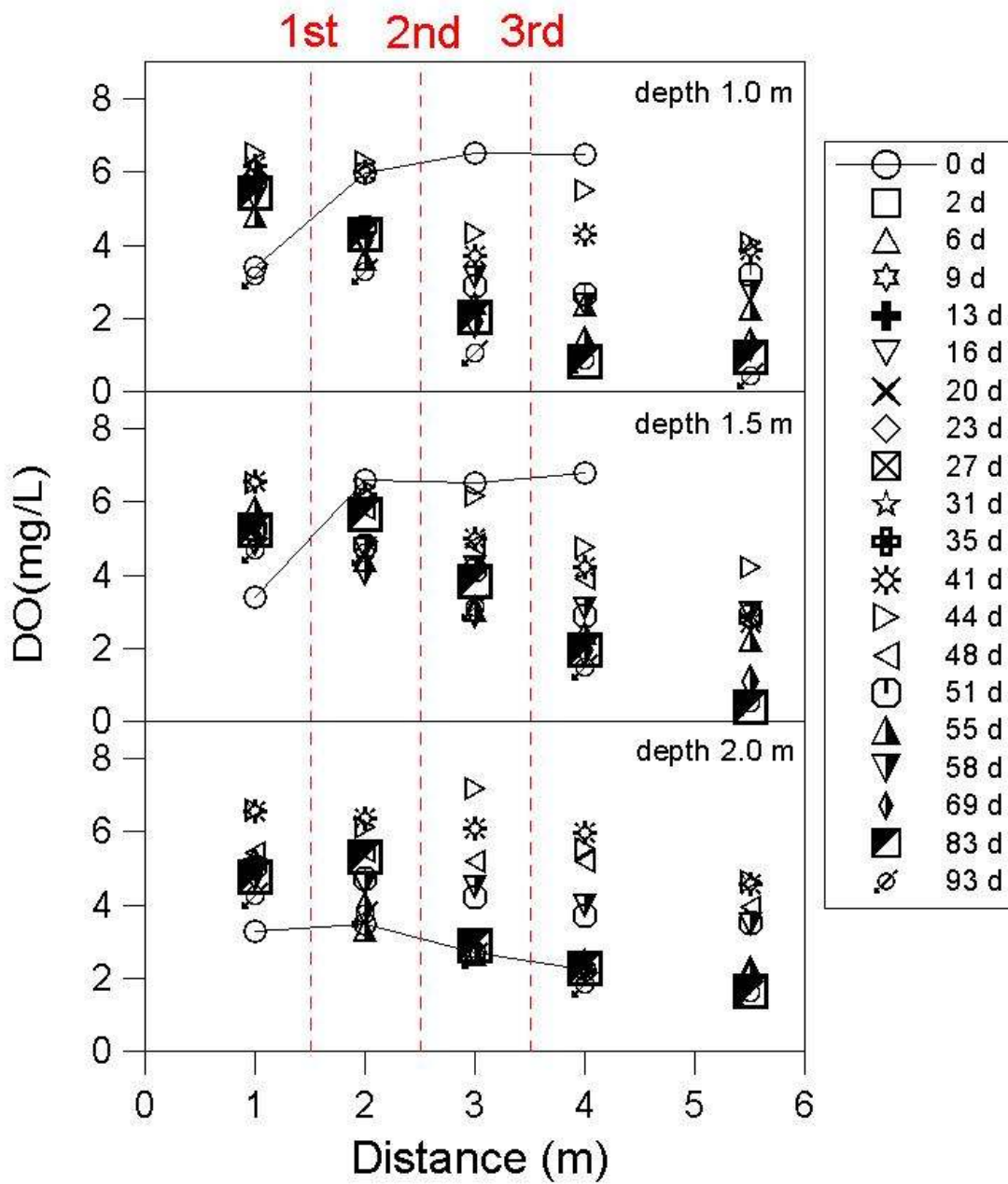


(a) 시간 및 거리에 따른 pH의 변화
 그림 6-7. 시간 및 거리에 따른 수리물리특성값의 변화



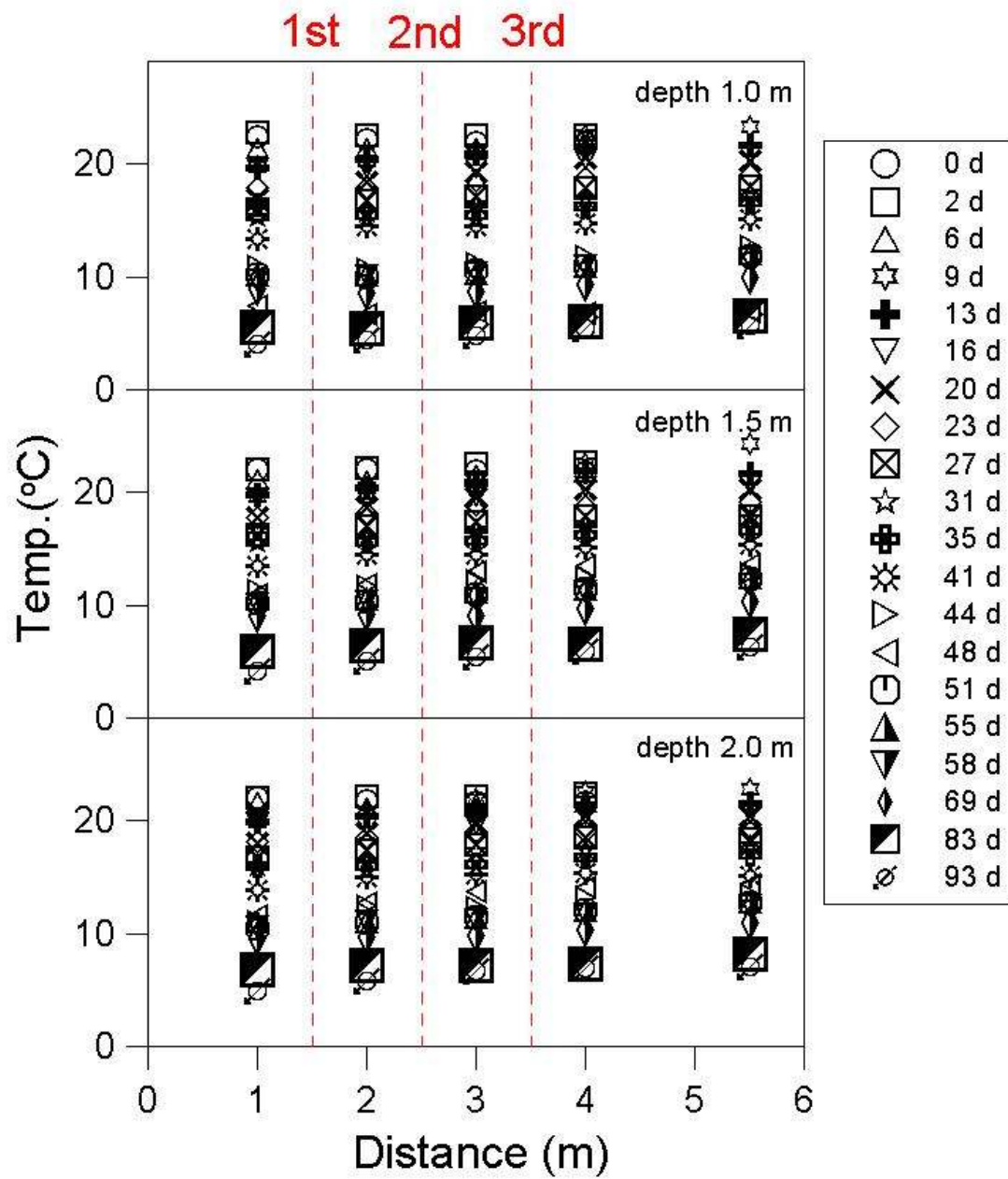
(b) 시간 및 거리에 따른 EC의 변화

그림 6-7. 계속.



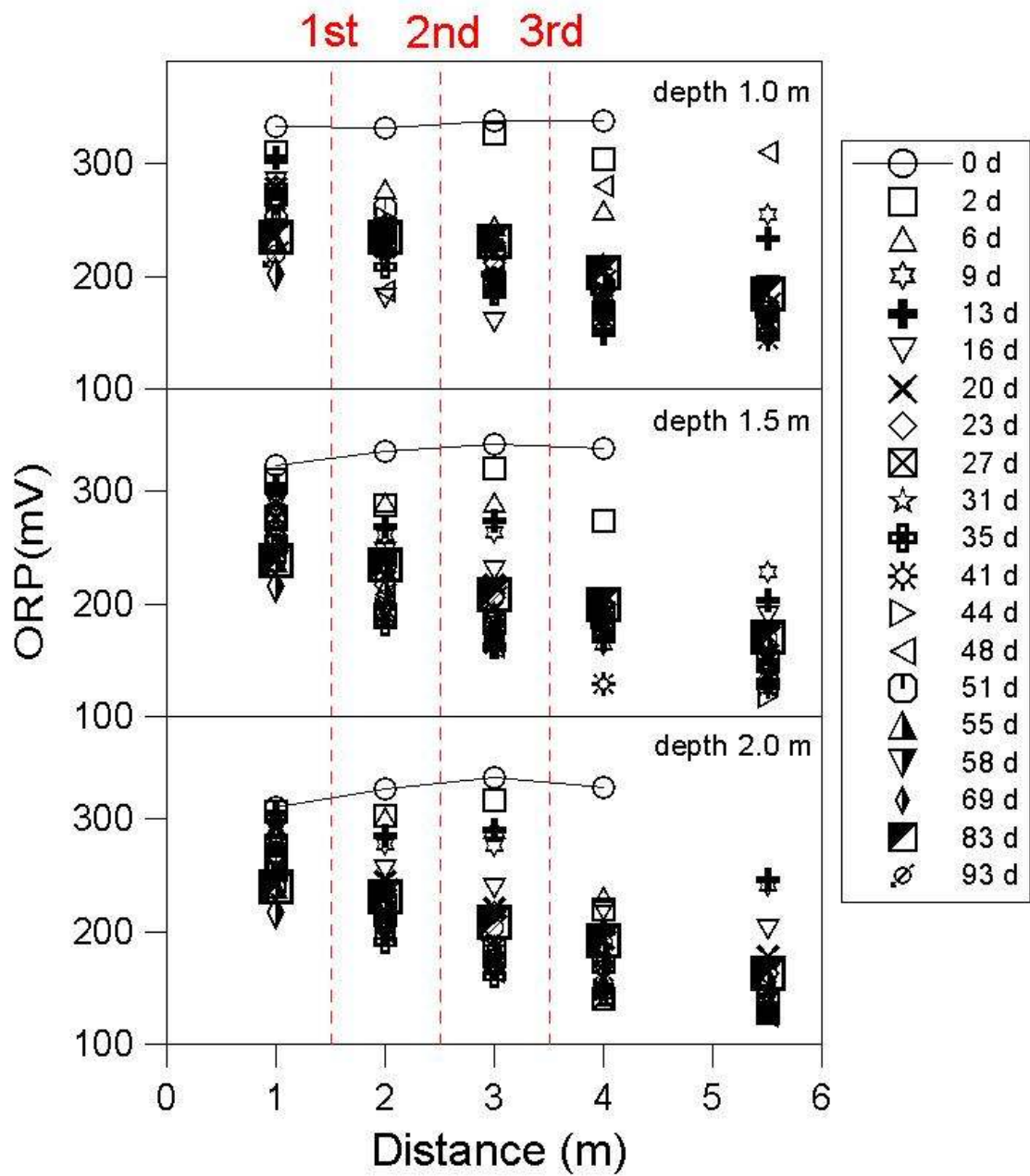
(c) 시간 및 거리에 따른 DO의 변화

그림 6-7. 계속.



(d) 시간 및 거리에 따른 수온의 변화

그림 6-7. 계속.



(e) 시간 및 거리에 따른 산화환원전위의 변화

그림 6-7. 계속.

반응주입공체의 내구연한(수명) 측면에서는, 고체 당밀정화제 주입량이 많을수록 상대적으로 장기간 동안 질산염을 제거하는 것으로 나타났다. 순차적인 반응이 발생한 1.0 m 구간의 경우를 대표적으로 살펴보도록 하자. 1차 실험의 경우, 13일 경과 후 5.5 m 구간에서 최종 COD 농도가 38 mg/L이어서 당밀 방출이 거의 종료 되어가고 있음을 보였다. 그런데 1차 실험에 비해 당밀 정화제가 2배 주입된 2, 3차 실험은, 13일 경과 후 동일구간의 최종 COD가 204~263 mg/L, 21일 후 121~175 mg/L였다. 그리고 3차 실험의 경우, 54일 경과 후에 65 mg/L였다(그림 6-13). 즉, 2, 3차 실험의 13일째 COD 농도는 1차 실험의 동일기간 COD 농도의 4~5배였고, 3차 실험의 54일째 최종 COD 농도는 1차 실험의 13일째 최종 COD 농도보다 높았다. 즉, 2, 3차 실험이 1차 실험에 비해 당밀정화제 주입량이 2배가 됨에 따라 방출되는 당밀의 양이 상대적으로 많아져서, 당밀 반응주입공체는 약 40일 이상의 내구성이 증가하였음을 의미한다. 그리고 이러한 당밀정화제의 주입량의 차이는, 정화효율 유지기간에도 영향을 주었다. 1차 실험의 경우, 13일 경과 후 최종정화효율이 77%였다. 그런데 2차 실험의 경우 13일 경과 후 최종정화효율이 94%였고, 21일 후에도 93%를 유지하였다. 3차 실험의 경우, 12일 경과 후 최종정화효율이 90%였고, 44일 경과 후 78%, 54일 경과 후 74%였다. 3차 실험 54일째의 정화효율은 1차 실험의 13일째 정화효율과 유사하다. 즉, 1차 실험에 비해 2, 3차 실험이 2배의 당밀정화제를 주입한 결과, 약 40일 이상 지속적인 정화효율을 더 유지할 수 있었다. 나아가, 외부 탈질 미생물의 주입 유무에 따라서 정화효율 유지기간 차이가 나타났다. 2, 3차 실험의 경우 모든 조건은 동일하지만, 3차 실험에서는 외부 탈질 미생물인 *Pseudomonas* sp. KY1을 인위적으로 주입하였다. <그림 6-10>을 살펴보면, 3차 실험의 정화효율 그래프의 기울기가 2차 실험 정화효율 그래프의 기울기보다 완만하게 나타난다. 이는 3차 실험이 2차 실험보다 정화효율이 상대적으로 장기간 안정적으로 유지됨을 의미한다. 예를 들어, 2차 실험은 17일 경과 후, 1열 13%, 2열 57%, 3열 80%의 정화효율을 보였다. 그런데 3차 실험은 16일 경과 후, 1열 24%, 2열 78%, 3열 89%의 정화효율을 보였고, 30일 경과 후 1열 25%, 2열 52%, 3열 76%의 정화효율을 보였다. 3차 실험의 30일째의 정화효율은 2차 실험의 17일째 정화효율과 유사하다. 즉, 외부 종속영양 탈질 미생물이 도착 탈질 미생물과 더불어 탈질을 수행하였기 때문에 반응주입공체의 정화효율 유지기간이 약 2배 정도 증가한 것으로 사료된다. 종합하면, 정화효율을 장기간 안정적으로 유지하면서 반응주입공체의 내구연한을 연장시키기 위해서는 당밀정화제 주입량을 조절할 필요가 있고, 필요시 외부 당밀 탈질 미생물을 주입하여 시너지 효과를 모색할 수도 있다.

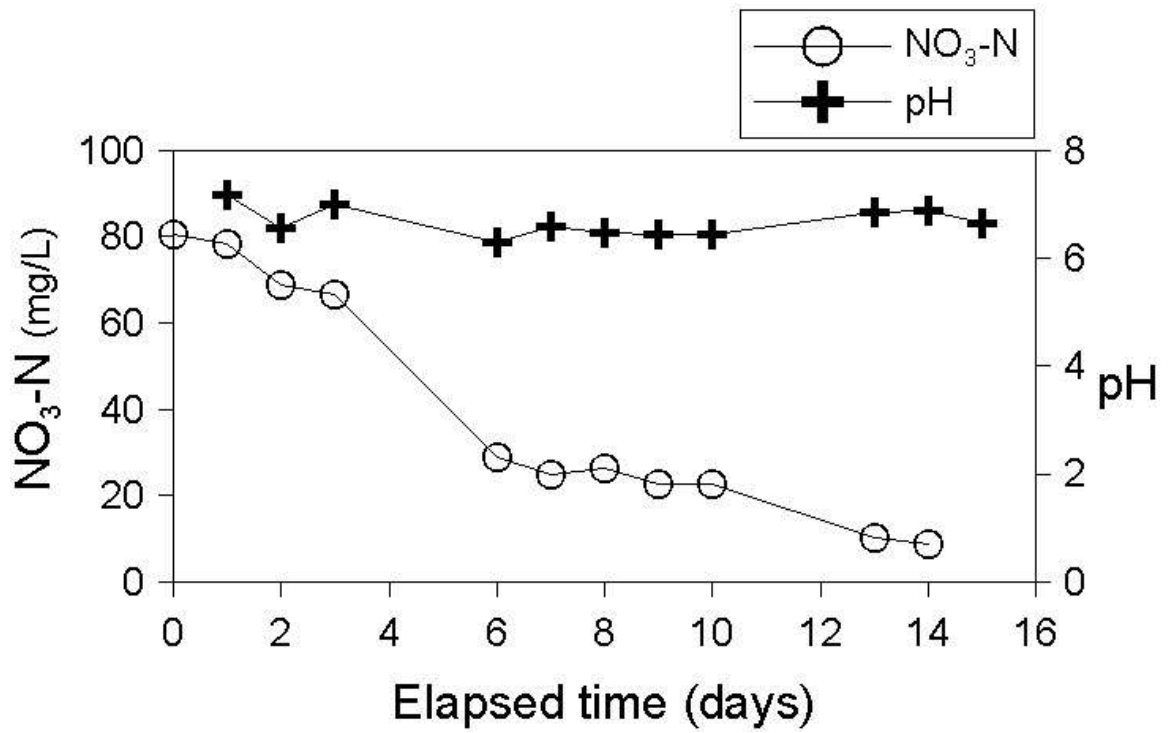


그림 6-8. *Pseudomonas* sp. KY1의 대량 증식 중 질산염 제거능

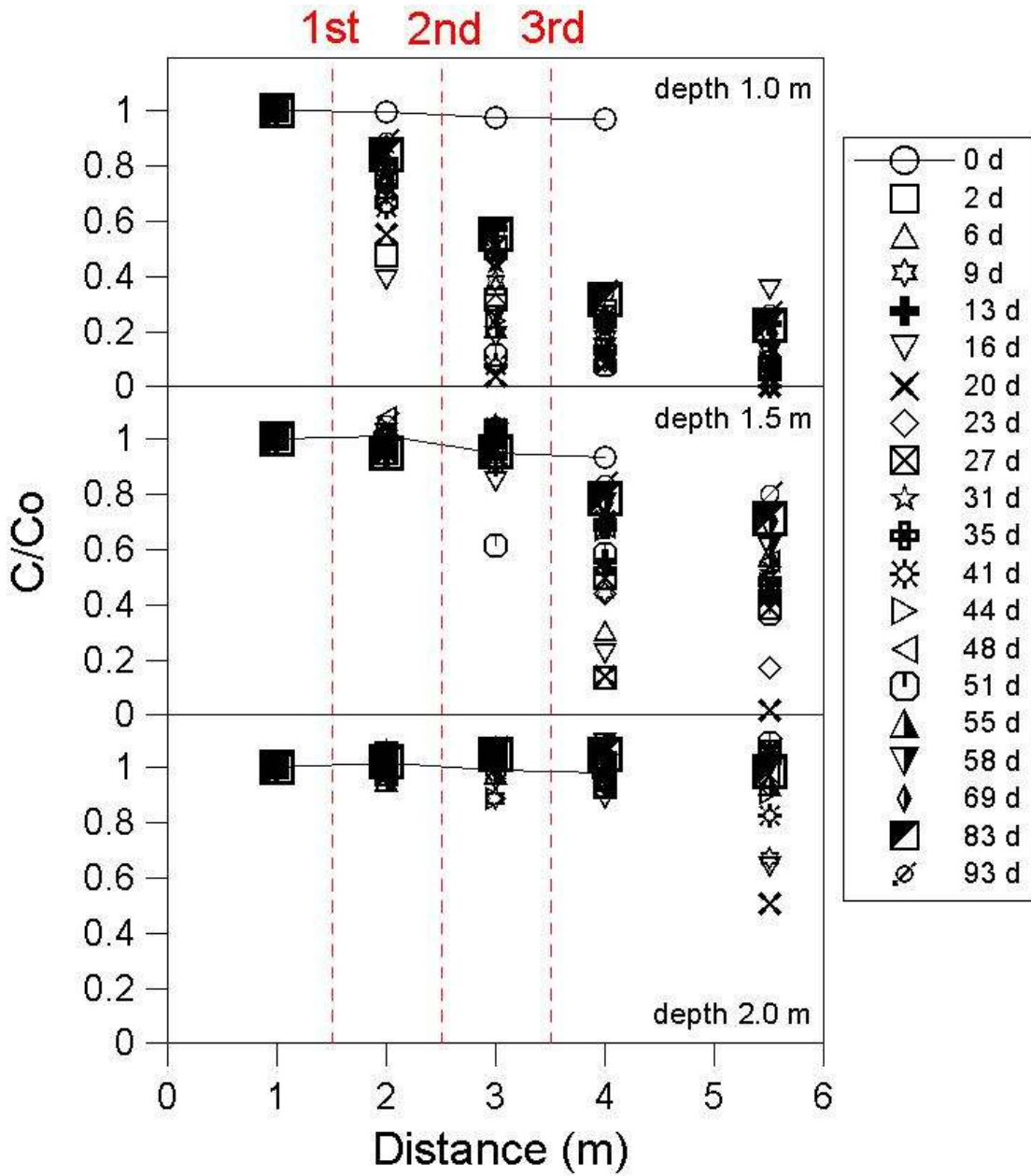


그림 6-9. 시간 및 거리에 따른 질산염의 정화효율

4. 수리시험장 탈질 미생물

nirK 를 가진 탈질 미생물의 존재여부를 확인하고, 16S rDNA 부위를 증폭하여 DGGE 를 실행한 실험에서 얻어진 미생물 군집과 비교한 결과, *nirK* 유전자를 가진 미생물은 수리시험장 토양채취지점 1, 2, 3, 4 번에서 동일하게 2가지 밴드로 분석되었다. <그림6-14>의 HC-1 은 Uncultured Bacterium Clone GC234d1-E05 Nitrite Reductase K (*nirK*) gene과 98% 유사성을 가지며 HC-2는 α -Proteobacteria에 속하는 *Ensifer* sp. R-32544 Partial *nirK* Gene 과 94% 유사성을 가지는 유전자 조각으로 밝혀졌다. HC-1 밴드의 경우, 미생물 군집조사 시 나타나지 않았던 미생물로부터 유래한 것으로 여겨지며, HC-2의 밴드는 미생물 군집조사에서 나타난 *Ensifer* sp. KY1에 속하는 것으로 밝혀졌다. 이 분석을 통해서 수리시험장에서는 토착미생물에 의한 탈질 가능성이 매우 높으며 특히, *Ensifer* sp. KY1이 본 연구에서 분자생물학적 기법을 이용한 탈질능 분석에서 추적 미생물로서의 의의가 있음을 보였다.

5. 관정형 반응벽체의 현장적용 시 제언

본 연구에서 고체 당밀정화제에서 용출된 당밀은 COD 기준 ~ 1.0 mM 이고, 초기 질산염 농도는 2.3 mM 이다. 화학양론식에 따르면, 1 mM 당밀을 탈질미생물이 모두 이용한다면 48 mM의 질산염을 완벽히 제거할 수 있다. 따라서, 본 연구에서 주입한 초기 질산염 농도는 모두 제거가 되었어야 한다. 그러나, 결과적으로 약 20% 내외의 질산염이 미제거 되었다. 이러한 원인은 몇 가지로 추정 가능하다. 첫째, Lee et al.(2009)이 본 수리시험장에서 수행한 추적자 시험 결과를 살펴보면, 수리시험장의 인공사질 대수층은 종방향의 이류가 매우 우세하여, 반응주입공체를 구성하는 개별 관정사이의 빈 공간을 $\sim 35\%$ 의 인공오염지하수가 당밀을 이용하는 탈질 미생물에 의해 환원되지 않으면서 배수조로 배출되었음을 보였다. 즉, 탈질 미생물은 존재하나 당밀이 도달하지 못하여 탈질이 발생하지 못하는 토양구역이 생기게 되고, 이 구역을 통과한 미반응 인공오염지하수가 존재함에 따라 제거효율이 낮았을 가능성이 있다. 둘째, 당밀의 성분 가운데 탄소결합 사슬이 긴 일부 다당류는 단당류에 비해 탈질 미생물에 의한 분해성이 상대적으로 떨어진다는(Najafpour and Shan, 2003). 따라서 탈질 미생물이 다당류를 분해하는데 걸리는 시간이 상대적으로 오래 걸렸기 때문에 인공오염지하수 내 질산염 제거가 다소 적게 되었을 가능성이 있다. 따라서, 미반응 질산염 오염 지하수의 양을 줄이기 위해서는 당밀의 황분산이 최대한 발생할 수 있도록 개별 관정 간격을 조절하거나, 블래더 펌프 등을 관정주변의 토양 내에 설치하여 관정에서 용출된 당밀을 인위적으로 황분산시킬 필요도 있다.

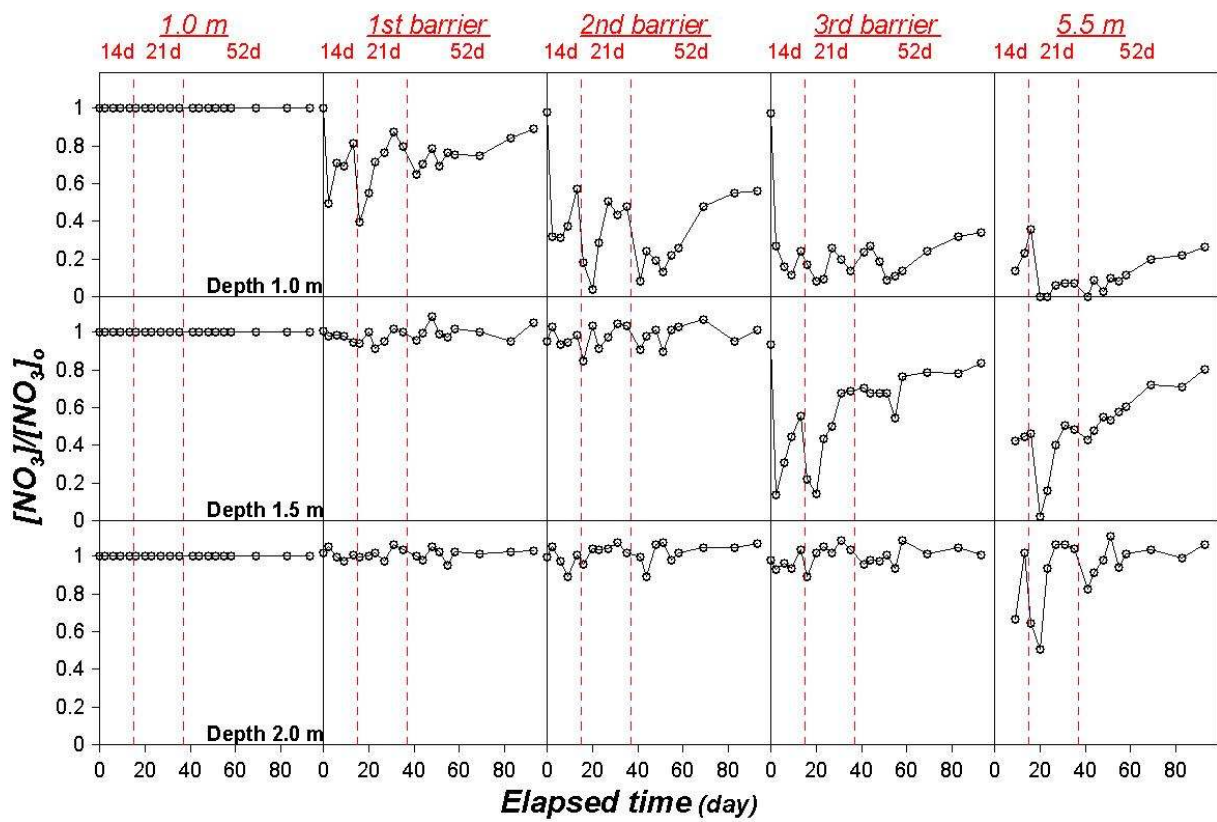


그림 6-10. 시간 및 시료 채수위치에 따른 질산염의 정화효율

표 30-3. 시간에 따른 질산성질소 정화효율

경과시간 (일)		1차 실험				2차 실험					3차 실험									
		2	6	9	13	16	20	23	27	31	35	41	44	48	51	55	58	69	83	93
질산성질소 농도 (mg-N/L)	1.0 m	32	32	36	35	33	31	33	30	27	33	32	32	32	34	30	31	29	29	30
	1열 후	15	26	25	29	13	17	24	23	24	26	21	23	25	23	23	23	22	24	26
	2열 후	10	12	14	20	6	1	10	15	12	16	3	8	6	4	7	8	14	16	17
	3열 후	9	6	4	8	6	3	3	8	6	4	7	8	6	3	3	4	7	9	10
	5.5 m			5	8	12	0	0	2	2	2	0	3	1	3	2	4	6	6	8
정화 효율 (%)	1.0 m	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	1열 후	53	18	30	18	61	45	27	24	12	21	35	30	21	33	24	25	25	16	11
	2열 후	69	63	62	42	82	96	70	49	56	53	92	76	81	88	78	74	52	45	44
	3열 후	72	82	89	76	83	92	90	74	79	86	77	74	81	92	89	86	76	68	66
	5.5 m			87	77	65	100	100	94	93	93	100	91	97	91	92	88	81	77	74

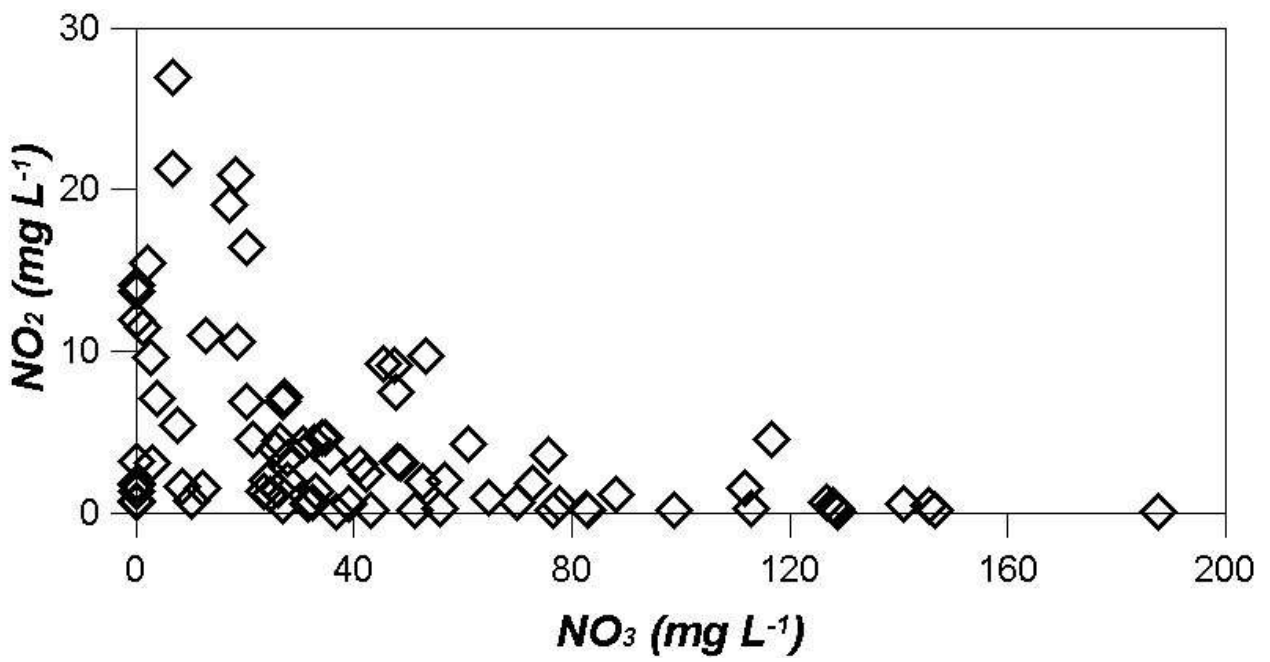


그림 6-11. 정화시료의 질산염과 아질산염의 상관관계

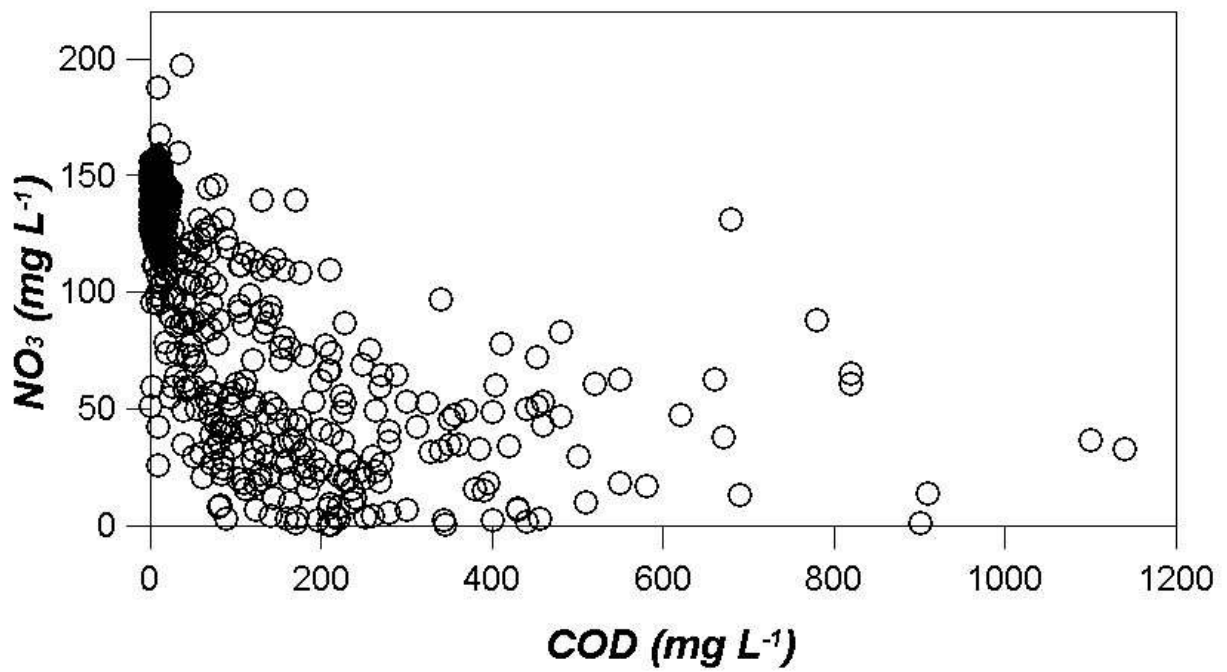


그림 6-12. 정화시료의 질산염과 COD의 상관관계

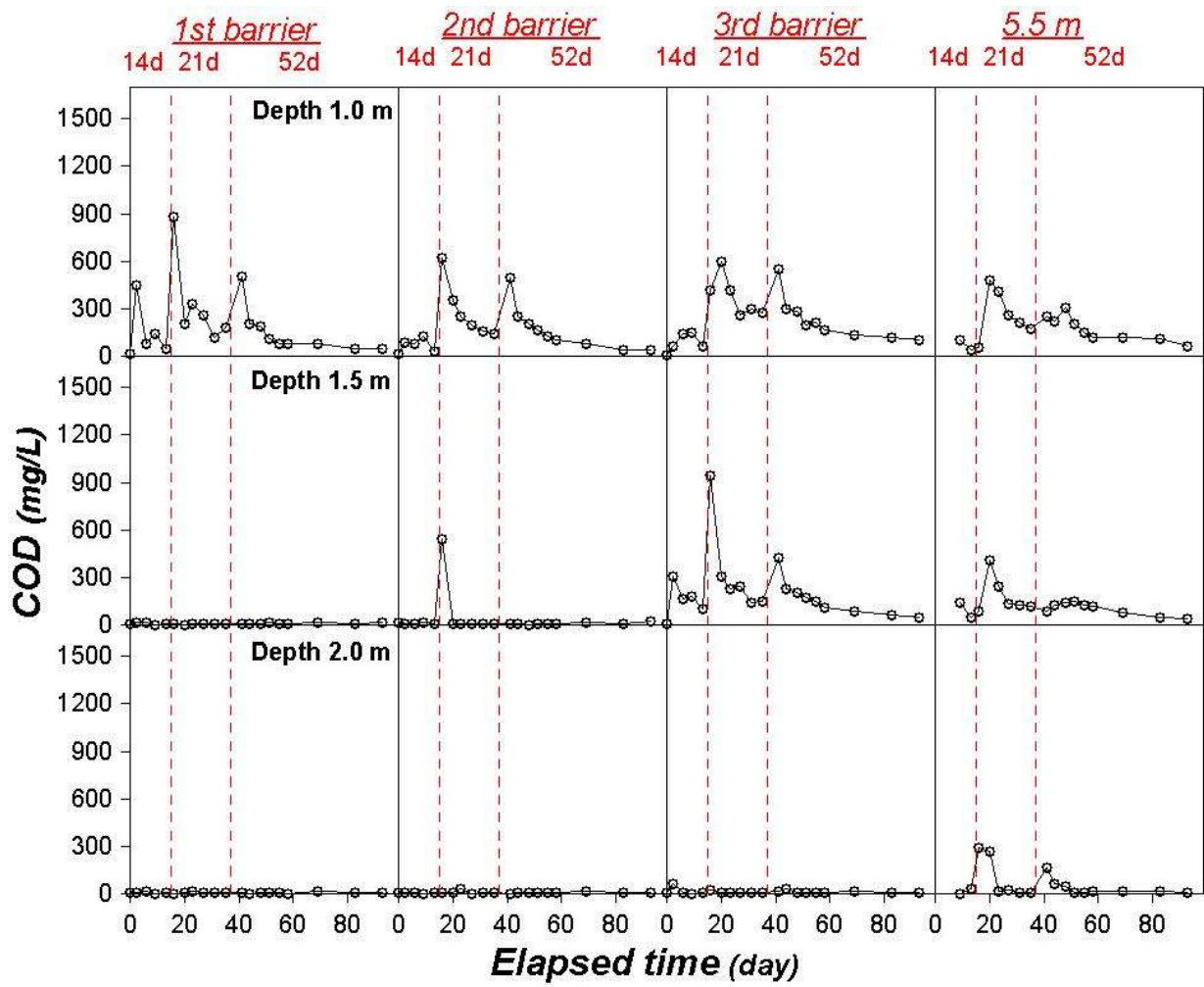


그림 6-13. 시간 및 시료 채수위치에 따른 COD 농도의 변화

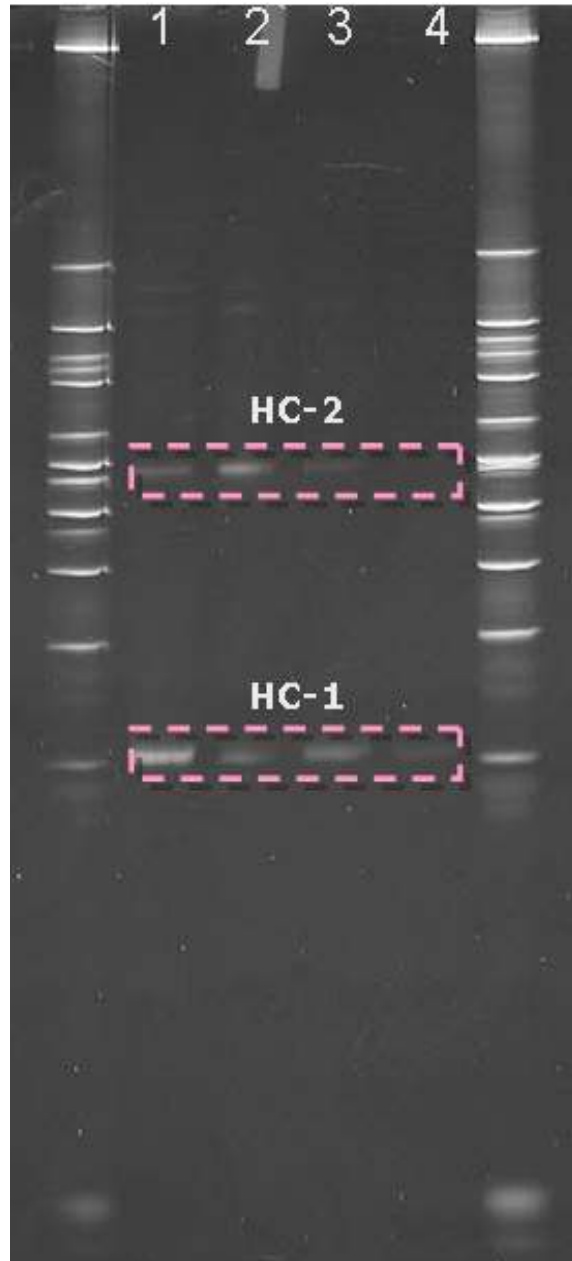


그림 6-14. DGGE 기법을 이용한 수리시험장 탈질미생물

나아가 당밀정화제 제조 전, 탈질 미생물이 쉽게 활용할 수 있도록 일부 다당류를 자당, 포도당, 과당 등의 환원형 단당류로 가수분해하여 당밀정화제를 제조할 수도 있다. 먹는물 수질 기준의 COD는 10 mg/L 이하이다. 그런데 본 연구의 5.5 m 구간(반응주입공체에서 1.75 m 하류 지점)에서 최종 COD는 1, 2, 3차 실험에서 38~479 mg/L(1.0 m 깊이), 38~407 mg/L(1.5 m 깊이), 1~171 mg/L(2.0 m 깊이)로 먹는물 수질기준을 초과하였다(그림 6-11). 그러나 당밀은 탈질 미생물 뿐만 아니라, 일반적인 미생물도 탄소원으로 사용할 수 있다. 따라서 현장 적용 시, 반응벽체에서 상대적으로 원거리에 지하수 취수정을 설치하여 지하수를 사용한다면, 반응벽체와 취수정 사이에 존재하는 각종 토양 미생물이 당밀을 이용할 수 있을 것이고, 따라서 취수정에서 양수하는 지하수의 COD는 현저히 줄어들 것으로 기대된다. 그러므로 취수정의 위치는 배출 당밀의 COD를 고려하여 반응벽체로부터 일정부분 원거리에 설치해야 할 것이다.

제4절 결 론

질산염 오염지하수 정화를 위하여, 중속영양 탈질 미생물의 탈질능을 활용한 현장규모 관정형 반응벽체(반응주입공체)를 설계하고 현장 적용성을 검토하였다. 이를 위해 당밀, 미결정 셀룰로오스, 무수규사, 파라핀을 혼합하여 고체 당밀 정화제를 개발하였다. 개발된 고체 당밀정화제를 이용하여 관정형 당밀 반응벽체를 설치하였고, 당밀 이용 토착 탈질 미생물 *Ensifer* sp. KY2를 분리하였으며, 탈질능은 *nirK* 유전자 primer를 이용하여 평가할 수 있음을 확인하였다. 현장규모 반응주입공체 실험 결과, 당밀 반응주입공체는 최대 54일 이상 82~91%(1.0 m 깊이), 43~69%(1.5 m 깊이), 2~18%(2.0 m 깊이)의 제거효율을 보였다. 당밀 반응주입공체의 내구연한은 당밀정화제 주입량 조절에 의해 결정될 수 있으며, 필요시 외부 당밀 탈질 미생물(예를 들어, *Pseudomonas* sp. KY1)을 주입하여 시너지 효과를 모색할 수 있다. 향후 현장 적용 시, 고체 당밀정화제의 4개 혼합물의 중량비는 해당 오염부지 지하수의 질산염 오염농도에 따라서 달라질 수 있다. 즉, 고농도 오염부지에는 당밀의 중량비를 상대적으로 높게, 저농도 오염부지에는 상대적으로 낮게 하여 당밀의 제어방출량을 조절할 수 있다. 또한 해당 질산성질소 오염부지의 오염수준을 고려하여 고체 당밀정화제의 주입 개수를 조절하여 주입하여야 한다. 본 연구의 결과는 고체 당밀정화제를 이용한 관정형 반응벽체가 현장에 즉시 적용할 수 있음을 보였다.

제7장 연구내용 및 결과 IV : 황탈질 관정형 반응벽체 연구

제1절 서 론

독립영양 황탈질 미생물에 의한 질산염(NO_3) 정화 방법은 외부탄소원의 공급이 필요없고, 슬러지 발생량이 매우 적기 때문에(Claus and Kutzner, 1985a; Zhang and Lampe, 1996), 오염수의 황탈질 매체 통과 전·후 수리적 교란이 거의 없는 장점이 있다. 이러한 독립영양 황탈질 미생물로는 *Thiobacillus denitrificans*, *Thiomicrospira denitrificans*, *Thiobacillus thiooxidans* 등이 있고, 이들에 의한 미생물학적, 생리학적 특성은 이미 잘 알려져 있다(Hoor, 1975; Holt et al., 1994; Kelly and Wood, 2000). 황탈질 미생물은 0가 상태의 황(S^0)을 전자공여체로 이용하고, 이산화탄소(CO_2)를 탄소원으로 이용하며, 질산염(NO_3)을 최종 전자수용체로 사용하여 질산염을 질소 기체(N_2)로 환원시켜 제거한다. 이러한 황탈질 미생물을 이용하여 그동안 국내외적으로 다양한 질산염 정화 연구가 되어왔고(Hashimoto et al., 1987; Kruithof et al., 1988; Koenig and Liu, 1996; Zhang and Lampe, 1999; Kim and Bae, 2000; Lee et al., 2001; Moon et al., 2004), 이러한 미생물들의 탈질특성을 활용하여 오염 지하수의 장기 원위치 정화 방법인 반응벽체 정화 연구가 칼럼규모 및 준과일렛 규모로 수행된 바 있으나(Moon et al., 2004; 문희선 외, 2005; 신도연 외, 2006), 현장을 재현한 과일렛 규모의 연구는 보고된 바가 없다. 본 연구는 널리 알려진 독립영양 황탈질 미생물 *Thiobacillus denitrificans*의 탈질반응을 이용하여 지하수 내 질산염을 제거하는 과일렛 규모 관정형 반응벽체(반응주입공체) 개발에 관한 것으로서, 질산염 정화 효율을 시간별, 대수층 깊이별로 알아보고, 현장 적용성을 검토하는데 목적이 있다.

제2절 연구방법

1. 관정형 반응벽체 설치

지하수 흐름방향을 교란시키지 않으며, 순차적인 정화를 도모하기 위해 3 개 관정군으로 구성된 과일렛 규모 관정형 반응벽체(반응주입공체; 길이 \times 너비 \times 깊이 = 3 m \times 4 m \times 2

m)가 한국농어촌공사 수리시험장(길이 × 너비 × 깊이 = 8 m × 4 m × 2 m)에 설치되었다(그림. 7-1).

관정군 사이의 거리는 1 m 이고, 1 개 관정군은 20 개의 관정으로 구성되며, 개별 관정 사이의 간격은 0.2 m 이다. 반응주입공체를 구성하는 각 관정은 관정 벽면의 스크린을 통하여 인공오염지하수의 유입·유출이 가능하며, 황입자(1.33 kg/관정, 총 80 kg, 입경 2-3 mm)에 부착된 탈질 미생물로 하여금 유입된 지하수 내 질산염을 제거한 뒤 유출되도록 하였다. 수리시험장에는 지표 하 1.0 m, 1.5 m, 2.0 m 깊이에서 시료채수가 가능한 다중 심도 시료채수관이 0.5 m 간격의 유한차분 형태로 105 개가 설치되었고, 이 가운데 28 개가 실험에 이용되었으며, 약 95 톤의 모래(밀도, 1.47 g/cm³; 공극율, 0.45; 총유기탄소함량, 0.18%; 투수계수, 8.01 × 10⁻² cm/s)가 채워졌다. 이 후, 수리시험장 모래에 비닐을 덮고 콘크리트를 씌워서 시험조 내부물질과 대기와의 접촉을 차단하였다(그림. 7-2).

인공오염지하수 제조를 위하여 인위적으로 제조된 질산염 용액(380 L/day) 을 수돗물(860 L/day) 과 혼합하였고, 유량조절 밸브로 주입량을 조절하여 수리시험장에 유입시켰다. 질산염 농도 약 181 mg/L인 인공오염지하수 1 톤을 제조하기 위하여, 1 톤 용량 물통에 KNO₃ 246 g/L 용액 4 L 를 주입하여 1,000 배 희석하면 질산염 농도 약 597 mg/L의 1톤 용액이 제조된다. 이를 수돗물과 부피비 약 1 : 2.3 으로 혼합되면 약 181 mg/L의 질산염 인공오염지하수가 제조된다. 이렇게 제조된 인공오염지하수를 수리시험장에 유입시켜 28일간 정화실험(1차 실험)을 실시하였고, 이 후 14일간 유사한 방법으로 281 mg/L 의 인공오염지하수를 제조하여 정화실험(2차 실험)을 실시하였다. 초기농도 181 mg/L인 인공오염지하수에 대한 1차 실험은 7, 14, 21, 28일 경과 후, 초기농도 280 mg/L인 인공오염지하수에 대한 2차 실험은 7, 14일 경과 후에 시료를 채수하였다. 인공오염지하수에는 무기염 배지로 NH₄Cl 23 mg/L, KH₂PO₄ 27 mg/L을 포함시켜 주입하였다(신도연 외, 2006).

정화실험 전, 약 8주 동안 수리시험장 내부로 110 mg/L 질산염 인공오염지하수를 통과·순환시켰다. 이 후, 질산염 농도가 전 구간에서 110 mg/L로 일관되게 검출되어 시험조 내부에서 자연적인 저감이 발생되지 않음을 확인하였다. 황탈질 미생물 *Thiobacillus denitrificans*가 부착된 황입자는 눈금 간격이 작은 메쉬망 60 개에 분산되어 담겨지고, 벽면에 창문모양으로 빈공간을 만든 파이프 형태의 플라스틱 주입틀에 넣어진 후, 관정형 반응주입공 60 개에 주입되었다. 이 후 관정 뚜껑을 비닐로 밀봉한 후 정화실험을 실시하였다. 인공오염지하수의 유속은 0.44 m/day 로 실험 내내 유지하였다.

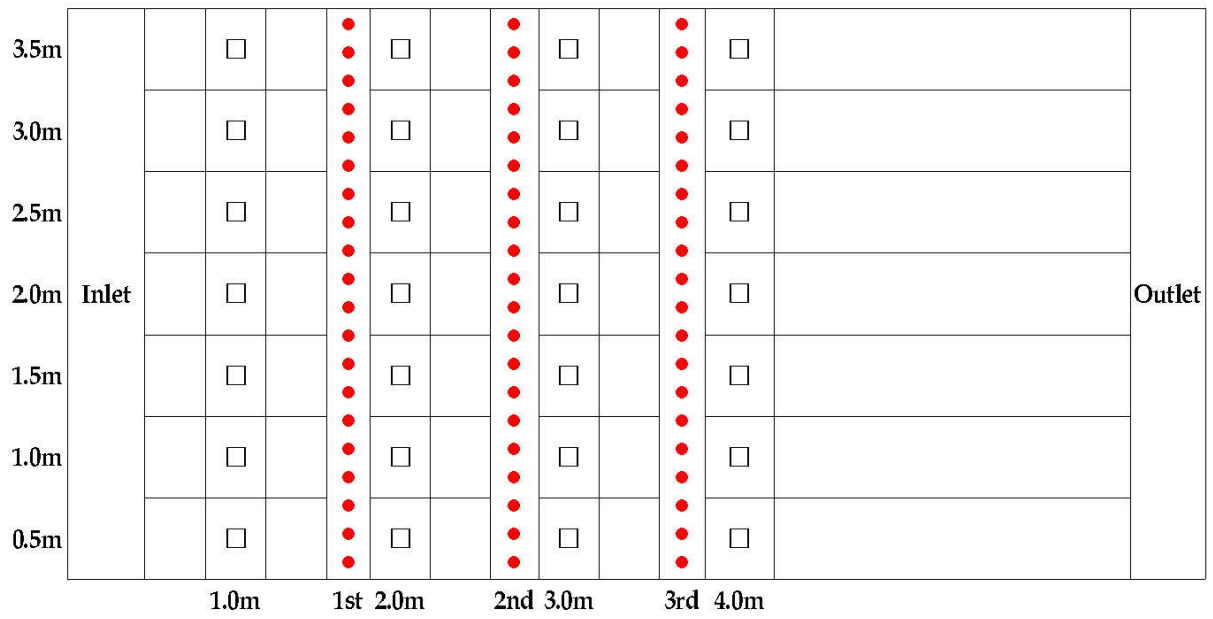


그림 7-59. 황탈질 관정형 미생물 반응벽체의 모식도; 시료채수관(□), 황탈질 미생물이 부착된 황입자(●)

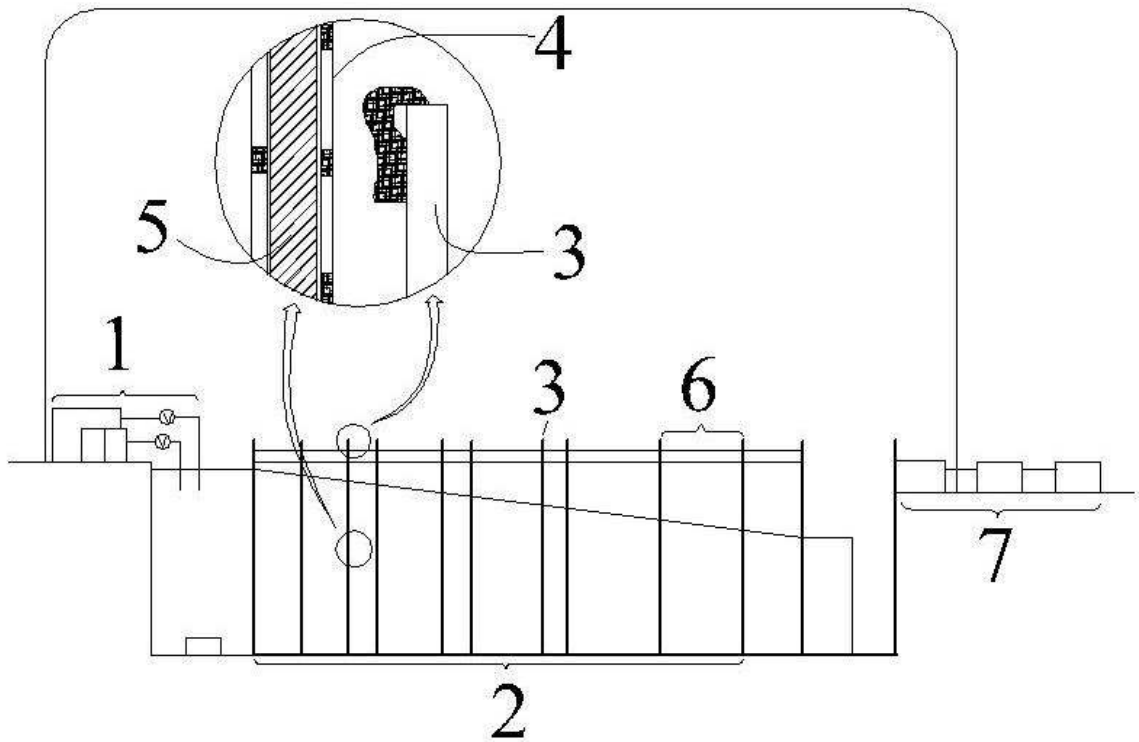


그림 7-60. 지하수 수리시험장의 측면 모식도; 1. 인공오염수 제조시설; 2. 시험조; 3. 관
 정형 반응벽체; 4. 황입자 주입공; 5. 황입자; 6. 다중심도 시료채수관; 7. 하수
 처리 시스템

2. 황탈질 미생물 배양

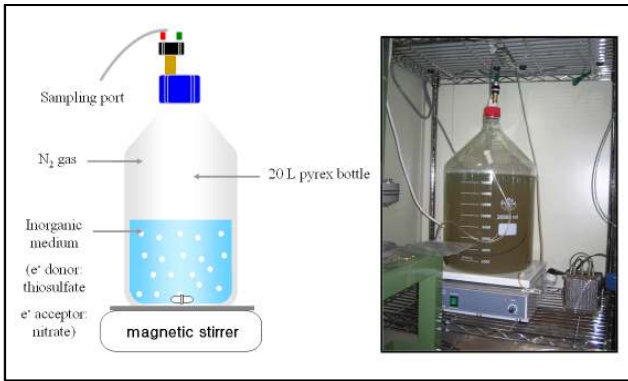
연구에 이용할 *Thiobacillus denitrificans*를 일정량 이상 확보하기 위하여, DSMZ(Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH, Germany)로부터 구입한 활성상태 *Thiobacillus denitrificans*를 계대 배양하여 대량 배양을 준비하였다(그림 7-3). 계대배양 및 대량배양의 무기염 배지의 조성은 Na_2HPO_4 1.2 g, KH_2PO_4 1.8 g, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.1 g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.1 g, CaCl_2 0.03 g, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.02 g, $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.02 g, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 10 g, NaHCO_3 0.5 g, KNO_3 5 g / 1 L로 구성되었다. 계대배양시 160 mL의 내열 유리 재질 시료병(pyrex serum bottle)에 무기염배지 100 mL을 채우고 N_2 기체로 불순물을 제거한 후 부틸 고무마개와 알루미늄 뚜껑으로 단아서 탈질 환경을 조성하여 배양하였다. 대량 배양을 위해 20 L 내열 유리 재질 병에 무기염 배지를 10 L 채워 N_2 기체로 불순물을 제거하고 뚜껑이 달린 마개로 막아 4주간 배양하였다. 모든 배양은 25°C에서 수행하였다.

3. 황탈질 미생물의 황입자 부착

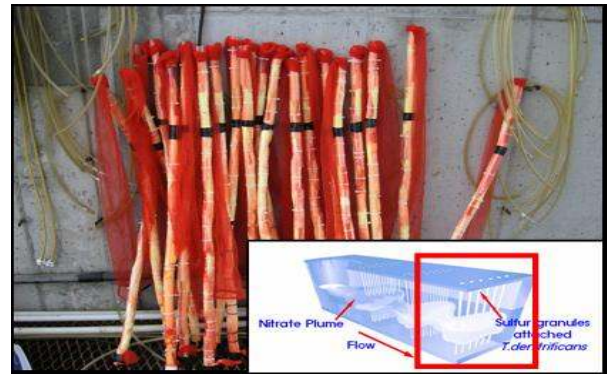
황탈질 미생물을 황입자에 부착하고자, 대량 배양된 황탈질 미생물 *Thiobacillus denitrificans*와 액체배지가 채워진 1톤 용량의 물통에 60개의 황입자 메쉬망을 담가 넣었다(그림 7-3). 액체 배지조성은 KNO_3 0.6 g/L, KH_2PO_4 0.8 g/L, NH_4Cl 0.1 g/L, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1 g/L, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.004 g/L로 구성되었다. 이 후, 약 2개월 간 25~30°C 에서 물통 내 배지 용액을 순환시키면서(유량 19 L/min) 황탈질 미생물의 황입자 부착을 유도하였다. 이 후, 황탈질 미생물이 황입자 표면에서 생리적 활동공간(niche)을 확보하는지를 살펴보고자, 매 1주일마다 시료를 채수하여 질산염 농도를 한국농어촌공사의 IC(Metrohm, 761 Compact, Switzerland)로 분석하였다. 물통 내 질산염 농도 저감이 더 이상 발생되지 않았을 때(60일), 황탈질 미생물이 부착된 황입자 메쉬망을 꺼내어 반응주입공체의 각 관정에 주입하였다.

4. 시료채수 및 분석

수질 시료는 다중심도 시료 채수관 28개의 각 1.0 m, 1.5 m, 2.0 m 깊이에서 고인물의 4~5배를 양수하고 수온이 일정해진 후 채수하였다. 채수와 동시에 수온 및 pH(ORION 290A), EC(TOA CM-14P), 용존산소(ORION 830A), ORP(ORION 290A)를 기록하였다(그림 7-3). 채수한 물 시료는 0.20 μm 막여과지를 이용하여 부유물을 걸러내고 4°C로 냉장보관 후, 서울대학교 농생명과학공동기기원에 의뢰하여 IC(Dionex, DX-80, U.S.A.)로 NO_3 , SO_4 를 분석하였다.



(a) *Thiobacillus denitrificans* 대량배양 (2 개월)



(b) 황입자 준비 (ID = 2~3 mm, 총 주입량 = 80 kg)



(c) *Thiobacillus denitrificans*의 황입자 부착 (2 개월)



(d) 미생물이 부착된 황입자를 관정형 반응벽체에 주입



(e) 관정형 반응벽체 밀봉



(f) 정화 실험

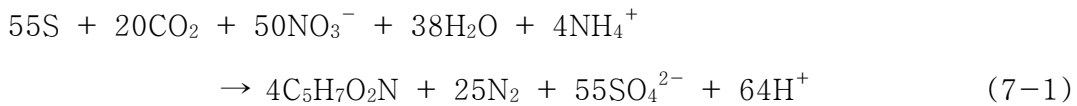
그림 7-3. 황탈질 미생물 반응벽체 탈질 실험 순서

알칼리도(HCO_3)는 0.01 N HCl를 이용한 적정법으로 분석하였다.

제3절 연구결과

1. 황탈질 미생물의 황입자 부착 중 질산염 정화능

*Thiobacillus denitrificans*는 탈질반응 동안 S^0 를 전자공여체로, NO_3 를 전자수용체로, CO_2 를 탄소원으로 사용하면서, NO_3 를 N_2 로 환원시키고 S^0 를 SO_4 로 산화시킨다(식 7-1).



80 kg의 황입자 표면에 *Thiobacillus denitrificans* 부착이 성공적으로 이루어지는지 여부는 1톤 배지용액의 NO_3 의 저감으로 확인 가능하다. 초기 농도 375 mg/L(6.1 mM)의 NO_3 은, 11일 경과 후 ~12%(0.7 mM 제거), 18일 경과 후 ~24%(1.3 mM), 32일 경과 후 ~45%(2.4 mM), 이 후 부착 종료 시(60일)까지 ~52%(2.8 mM)가 제거되었다. 이로써 최종적으로 199 mg/L 가 남아 황탈질 미생물이 황입자 표면에 성공적으로 부착·증식됨을 보였다(그림 7-4). *Thiobacillus denitrificans*가 황입자에 성공적으로 부착·증식되고 있음은 시간에 따른 SO_4 의 농도 증가로도 간접적인 확인이 가능하다. 화학 양론식에 따르면, 1 몰의 NO_3^- 이 제거되면 1.1 몰의 SO_4 가 생성된다. SO_4 는 실험시작 18일 경과 후 ~157 mg/L(1.5 mM 생성), 32일 경과 후 ~303 mg/L(3.1 mM), 그리고 실험 종료 시까지 ~330 mg/L(3.3 mM)까지 농도가 증가하였고(그림 7-4), 제거된 NO_3 와 생성된 SO_4 의 양은 화학 양론식의 몰비와 유사하게 산출되었다(그림 7-5). 이 결과는 물통처럼 닫힌 계에서 황탈질 미생물은 질산염 오염수를 화학 양론식을 만족시키는 수준까지 저감할 수 있음을 시사하였다.

2. 황탈질 반응주입공체 효율

가. 기초수질의 변화

황탈질 반응은 수중 H^+ 이온의 농도를 증가시키는 등의 기초수질 변화를 야기한다. *Thiobacillus denitrificans*를 비롯한 대부분의 탈질 미생물은 중성 pH 범위에서 가장 탈질을

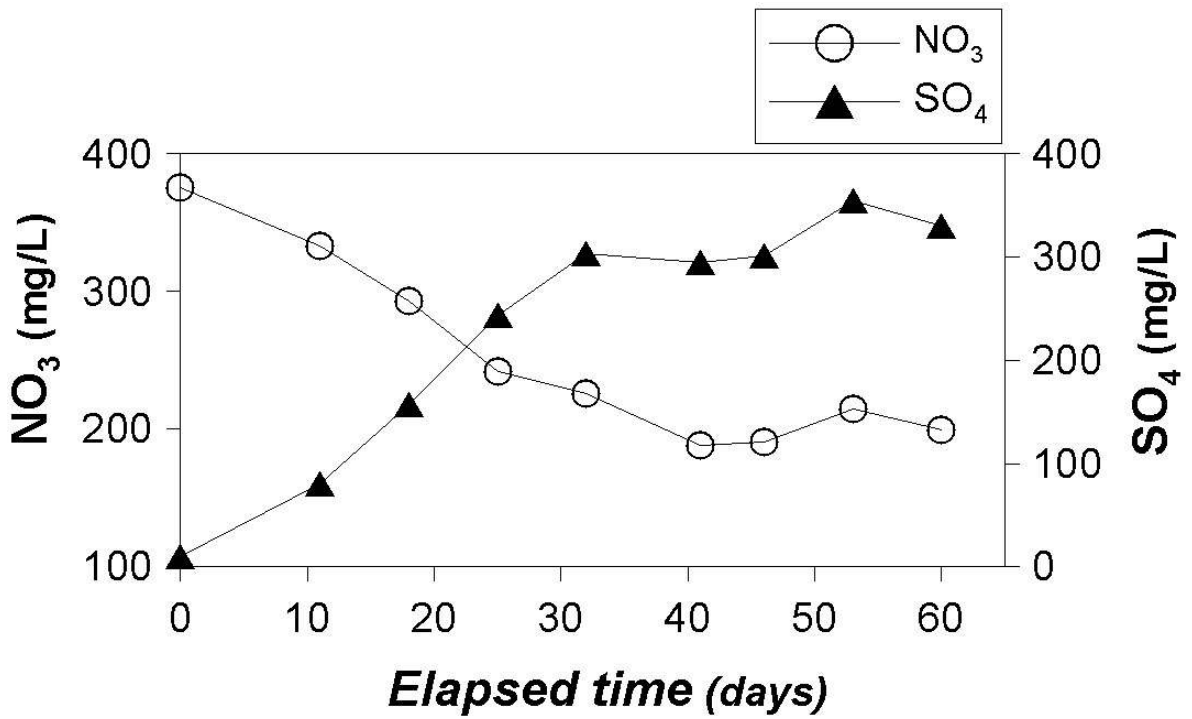


그림 7-4. 황탈질 미생물의 황입자 부착 중 질산염 정화능; 질산염 농도(mg/L, ○), 황산염농도(mg/L, ▲)

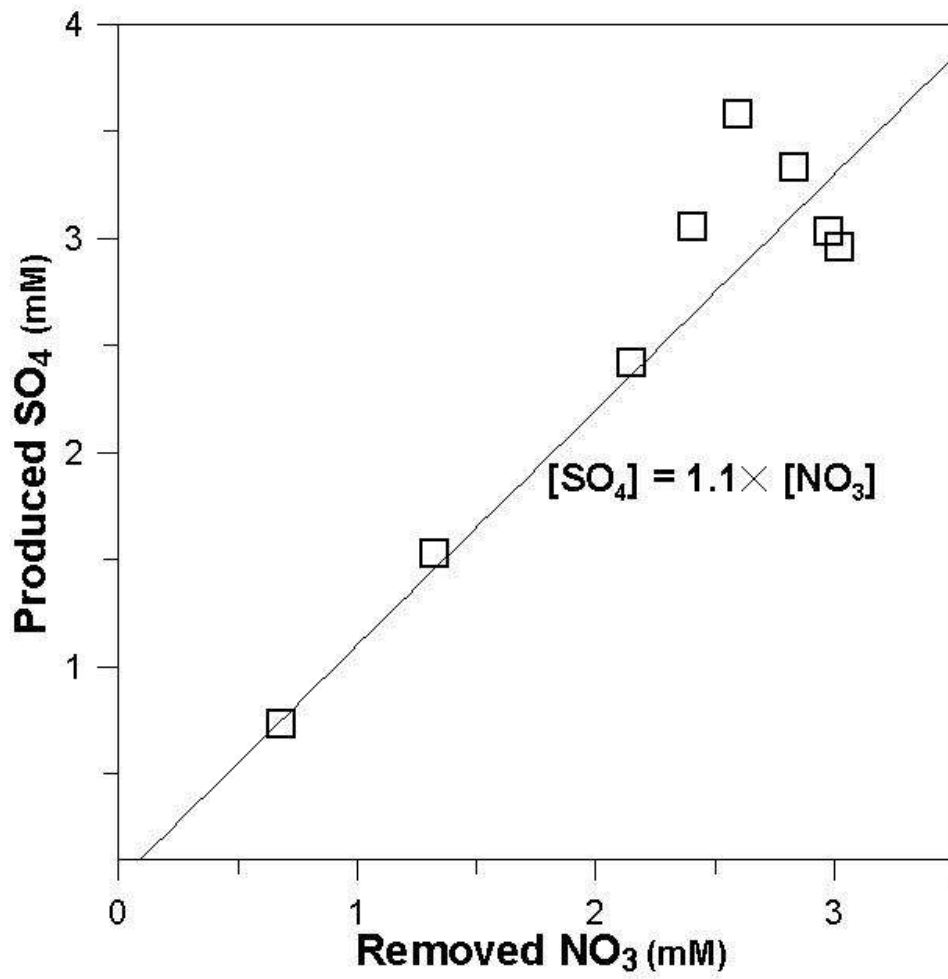


그림 7-5. 황탈질 미생물의 황입자 부착 중 제거된 질산염 농도 대비 생성된 황산염의 몰비

잘 시키는 것으로 알려져 있고(Claus and Kutzner, 1985; Oh et al., 1999), Moon et al.(2004)은 초기농도 177 mg/L의 질산염 오염수가 pH 7~8에서 질산염이 최대로 제거됨을 실험적으로 설명한 바 있다. 본 연구에서는 인공오염지하수 자체의 알칼리도와 수리시험장을 채운 토양 매질 내 CaCO₃, Ca(Mg, Fe)(CO₃)₂ 등의 용해 등에 기인하여 탈질반응 생성물인 H⁺ 이온이 중화되어 탈질과정 동안 pH는 6.7~8.3 범위에서 유지되고(Zhang and Shan, 1999), 따라서 현장적용시에도 탈질에 따른 pH의 영향이 크지 않을 것임을 시사했다. EC의 경우, NO₃이 N₂로 환원되어 제거되므로 탈질 반응시 EC는 감소하게 된다. 1차 실험 동안 반응 전 평균 549 μS/cm 였던 인공오염지하수는 1열 반응 후 531 μS/cm, 2열 반응 후 497 μS/cm, 3열 반응 후 471 μS/cm로 감소하였고, 2차 실험 동안 반응 전 평균 794 μS/cm 였던 인공오염지하수는 1열 반응 후 평균 789 μS/cm, 2열 반응 후 평균 767 μS/cm, 3열 반응 후 평균 757 μS/cm로 감소하였다. 수온의 경우, *Thiobacillus denitrificans*의 최적생장온도는 25~30°C로 알려져 있지만, Koenig and Liu(2001)는 약 15°C의 온도에서도 약 66 mg/L-hr의 황탈질 속도를 관찰하였다. 본 연구에서 수온은 15°C 내외였고, 용존산소는 0.9~2.8 mg/L의 범위였다.

나. 반응주입공체 정화효율

1, 2차 실험 공통적으로 반응주입공체의 1, 2, 3열과 순차적인 반응이 진행될수록 NO₃ 농도가 저감되었다(그림 7-6). 그러나 1, 2차 실험 모두 최종적으로 0.37~0.44 mM이 제거되어, 상술한 황입자 부착 실험보다 낮은 정화 효율을 보였다. 1차 실험의 경우, 반응전 NO₃ 평균 농도 181 mg/L(2.9 mM)이었던 인공오염 지하수는 1열 반응 후 177 mg/L(0.06 mM 제거), 2열 반응 후 164 mg/L(0.27 mM 제거), 3열 최종 반응 후 154 mg/L(0.44 mM 제거)로 저감되었다. 2차 실험의 경우, 반응전 NO₃ 평균 농도 281 mg/L(4.5 mM)이었던 인공오염 지하수는 1열 반응 후 280 mg/L(0.02 mM 제거), 2열 반응 후 264 mg/L(0.27 mM 제거), 3열 최종 반응 후 258 mg/L(0.37 mM 제거)로 저감되었다. 1차 실험의 정화 효율은 1열 반응 후 2%, 2열 반응 후 9%, 3열 반응 후 15% 였고, 2차 실험의 정화 효율은 1열 반응 후 1%, 2열 반응 후 6%, 3열 반응 후 8% 였다. 정화효율은 1차 실험이 2차 실험보다 높았으나, 제거된 NO₃의 몰 수는 유사하였다. 1, 2차 실험의 깊이별 정화 효율을 살펴보면, 1.0 m 깊이 구간에서는 1열 반응 후 ~1%, 2열 반응 후 5~7%, 3열 반응 후 7~15% 였고, 1.5 m 깊이 구간에서는 1열 반응 후 <1%, 2열 반응 후 4~7%, 3열 반응 후 5~11% 였으며, 2.0 m 깊이 구간에서는 1열 반응 후 5~7%, 2열 반응 후 8~14%, 3열 반응 후 13~19% 였다. 반면, 탈질 반응생성물인 SO₄ 농도

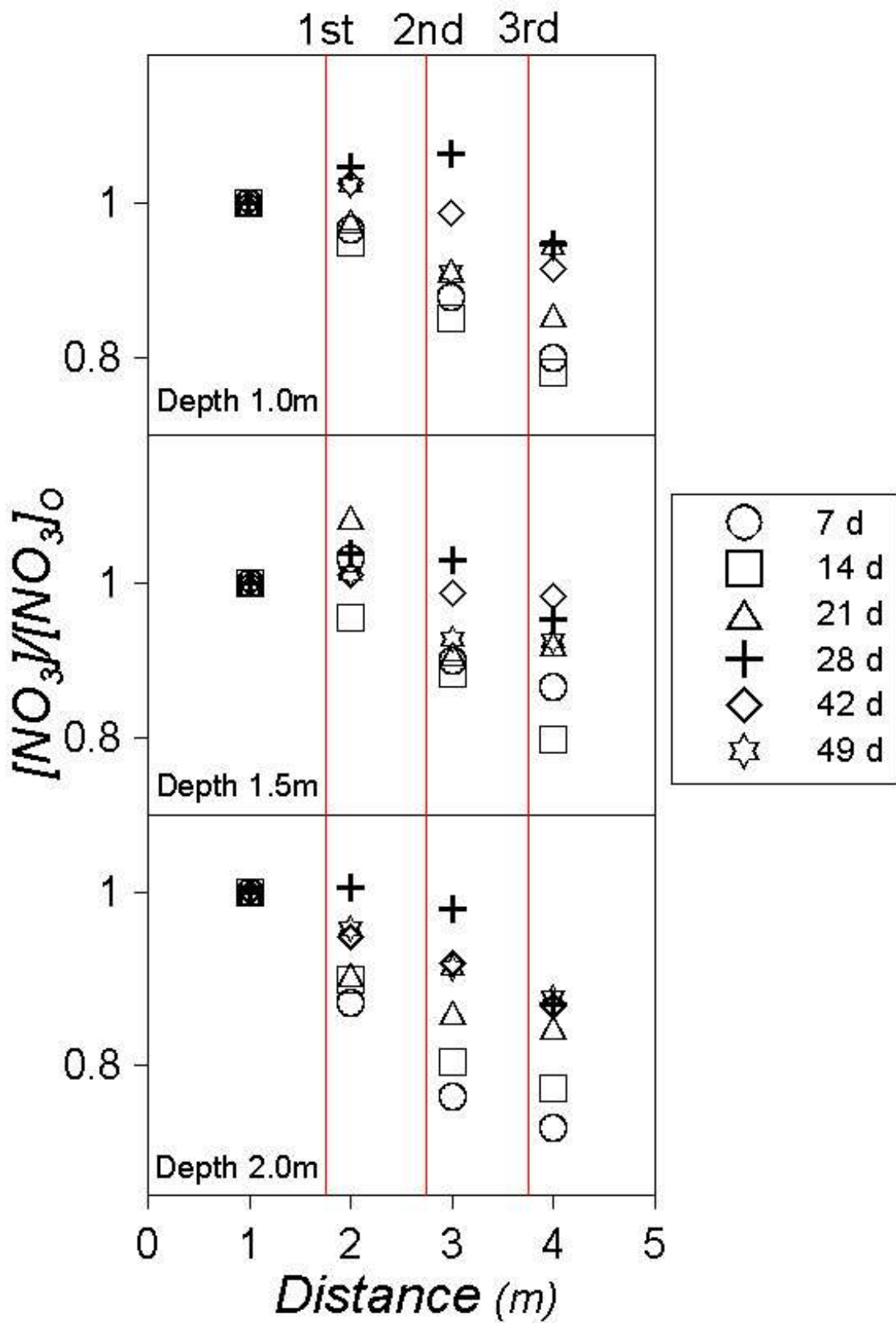


그림 7-6. 관정형 반응벽체의 순차적 반응 및 정화기간에 따른 질산염 정화 효율

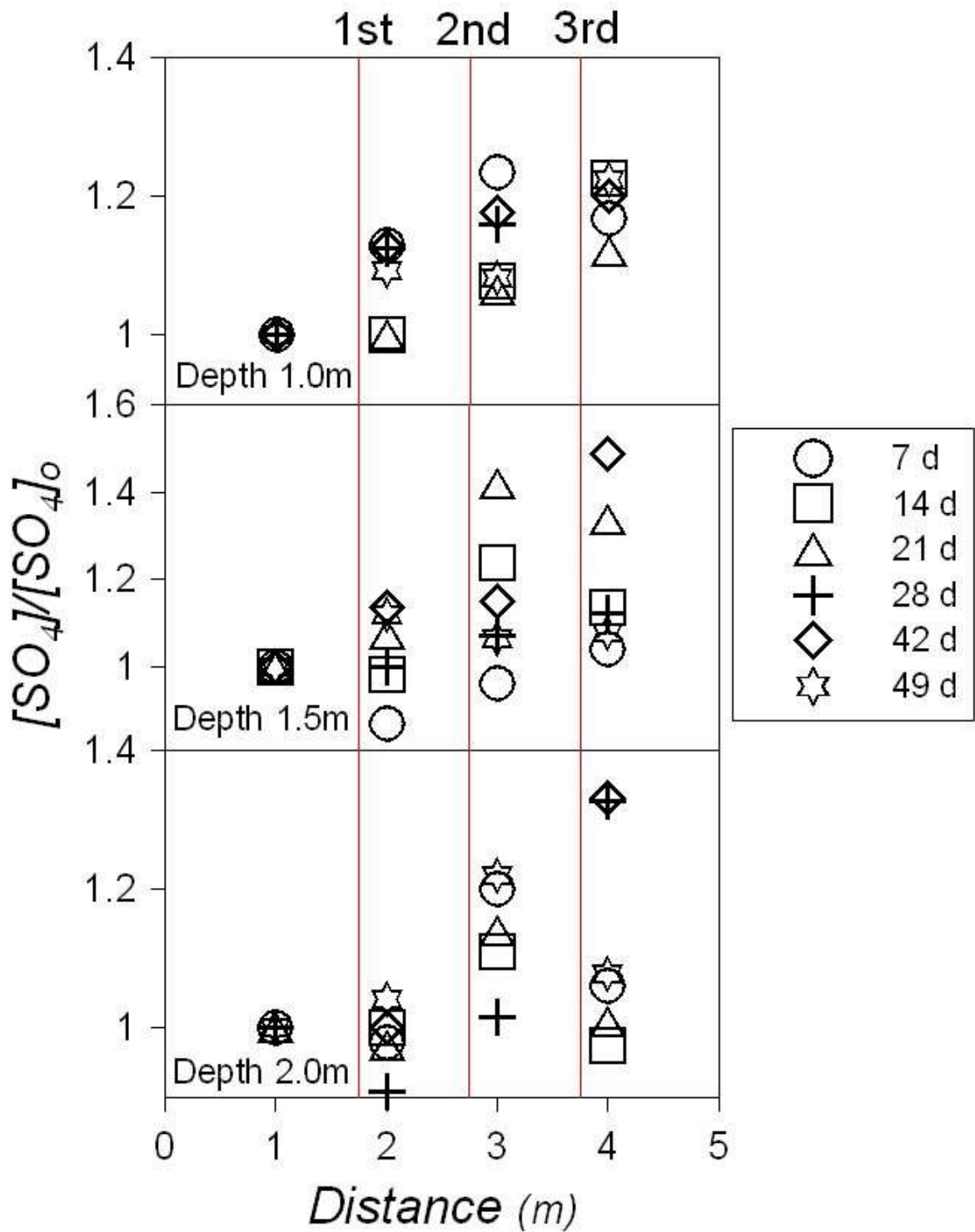


그림 7-7. 관정형 반응벽체의 순차적 반응 및 정화기간에 따른 황산염 생성

는 1, 2차 실험 기간 동안 초기 농도 대비 1열 반응 후 평균 3~8%, 2열 반응 후 13~15%, 3열 반응 후 13~20% 순차적으로 증가되었다(그림 7-7).

본 연구에서 낮은 정화효율이 발생된 원인은 몇 가지로 추정 가능하다. 첫째, 인공오염지하수가 3열의 반응주입공체를 지나면서 탈질에 필요한 충분한 체제시간을 갖지 못하였기 때문으로 추정된다. 황탈질 미생물의 황입자 부착을 실험 결과(그림 7-4)를 살펴보면, 초기 농도 375 mg/L(6.1 mM)인 1톤의 NO₃ 오염수가, 80 kg의 황 입자 부착된 황탈질 미생물에 의해 ~12%(0.7 mM 제거)의 정화효율에 도달하는 시간은 11일, ~24%(1.3 mM 제거)의 정화효율에 도달하는 시간은 18일이 소요된다. 그런데, 수리시험장의 인공오염지하수체가 3열의 반응주입공체를 통과하는 소요시간은 7일 미만이다. 이는 황탈질 미생물에 의한 탈질이 10% 미만으로 발생할 시간일 뿐이어서, 최종적으로 0.37~0.44 mM의 낮은 정화효율을 보였을 가능성이 있다. 둘째, Lee et al.(2009)이 본 수리시험장에서 수행한 추적자 시험 결과를 살펴보면, 수리시험장의 인공사질 대수층은 중 방향의 이류가 매우 우세하고 횡방향의 이류는 미약하여, 반응주입공체를 구성하는 개별 관정사이의 빈 공간을 ~35%의 인공오염지하수가 반응주입공체와 미반응하면서 배수조로 배출되었음을 보였다. 따라서, 황탈질 미생물과 미처 반응하지 못한 인공오염지하수가 ~35% 내외로 존재함에 따라 정화효율이 낮았을 가능성이 있다. 셋째, 용존산소의 농도가 낮은 탈질의 원인일 수도 있다. 통성혐기성 미생물인 *Thiobacillus denitrificans*의 질산염 환원효소(Nitrate reductase)는 ~0.4 mg/L에서 생성되고, ~1.6 mg/L에서 활성이 가능하다(Maier, 2000). 수리시험장의 용존산소의 농도는 0.9~2.8 mg/L였다. 상대적으로 높은 용존산소 농도는 *Thiobacillus denitrificans*의 질산염 환원 효소의 활성 및 생성을 억제시킨다. 따라서, 상대적으로 높은 용존산소 농도가 탈질효율 저하의 또 다른 원인일 가능성이 있다.

제4절 결 론

질산염 오염지하수 정화를 위하여, 황탈질 미생물 *Thiobacillus denitrificans*의 탈질능을 활용한 현장규모 반응주입공체를 설계하고 현장 적용성을 검토하였다. 황탈질 미생물의 황입자 부착 실험에서, 황탈질 미생물은 NO₃를 60일 이 후 ~52%(2.8 mM 제거)의 정화효율을 보이면서 황입자 표면에 성공적으로 부착·증식하였다. 그러나, 반응주입공체 실험에서는 49일간 8~15%(0.37~0.44 mM 제거)의 상대적으로 낮은 정화효율을 보였다. 낮은 정화효율의 원인

은 인공오염지하수에 대한 황탈질 미생물의 탈질 소요 시간 부족, 반응주입공체의 개별 관정사이로 빠져나가는 인공오염지하수체, 그리고 상대적으로 높은 용존산소의 양 때문으로 추정된다. 트렌치형 반응벽체(wall-type)를 이용한 소규모 파일럿(길이 × 너비 × 깊이 = 1.7 m × 0.3 m × 1.0 m) 독립영양성 황탈질 실험은 본 연구보다 우수한 정화효율을 보였는데(문희선 외, 2005), 이는 본 연구에 사용된 관정형 반응벽체(well-type)의 현장 설계시 중요한 의미를 부여한다. 본 연구 결과는 관정형 반응벽체 시공 시 현장에서의 관정군의 열 배열, 관정군 내 관정개수, 황입자 주입량 등을 결정할 때 많은 주의와 고유한 현장 조건이 반영되어야 함을 보여준다.

제8장 연구내용 및 결과 V : 현장부지 특성화

제1절 서 론

우리나라는 축산분뇨, 비료의 주기적인 살포, 강우의 여름철 집중 현상으로 인해, 지하수의 질산성질소 오염은 시·공간적인 변동이 크다(김연태와 우남철, 2003; 정성욱 외, 2004). 따라서, 우리나라 농촌지역에서 음용수와 기타 용수원으로 활용되는 지하수의 수질과 오염 특성을 이해하고 지하수자원의 효율적 관리와 이용을 위해서는 주 오염물질로 작용하는 질산성질소의 시·공간적 변동을 규명하는 것이 중요하다. 그런데 질산성질소는 지표기원이며, 지하에 유입된 질산성질소는 토양과 지하수의 특성에 따라 오염형태가 결정된다. 그러므로 질산성질소 오염물질인 축산분뇨와 비료의 특성 및 살포시기, 살포지역 등에 대한 조사와 더불어, 실질적인 정화 기술의 적용에 앞서 정확한 오염범위와 오염특성 파악을 위한 복합적인 부지조사가 반드시 선행되어야 한다. 특히 실내의 최적화된 환경에서 예측 가능한 실험이 아닌, 현장에서 실험 및 정화기술 적용성 확보를 위해서는 현장의 기후적인 특성(계절적 변동), 지형과 지질, 그리고 수리지질학적인 특성을 파악해야 한다. 이러한 요인들에 대한 이해를 통해 지하수의 발생과 유동, 지하 수질에 대해 예측하고 가장 적합한 기술을 적용해 최대의 효율을 거둘 수 있다.

이 연구는 현장 부지의 특성을 파악하고 질산성 질소 오염의 발생과 지질매체 또는 지하수와의 반응을 예측하여 현장실험부지에 가장 적합한 정화 방법(기술)과 정화 구역을 선정하기 위한 선행연구로써 수행되었다. 본 장의 연구결과는 실험부지에 적용할 오염 지하수의 현장 복원 기술의 효율성 평가와 검증을 위한 기초조사 자료로서 활용되었으며, 나아가 다른 농업지역에서도 유기비료를 이용한 농업활동을 친환경적이며 지속가능하도록 관리하기 위한 기반자료로 활용될 수 있을 것이다.

제2절 현장 개요

연구 부지는 총 면적이 약 0.04 km² 로 경기도의 수원 인근에 위치한다. 동쪽에는 고

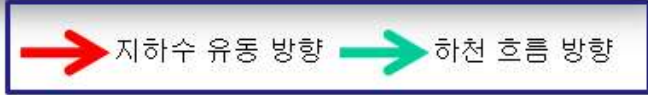
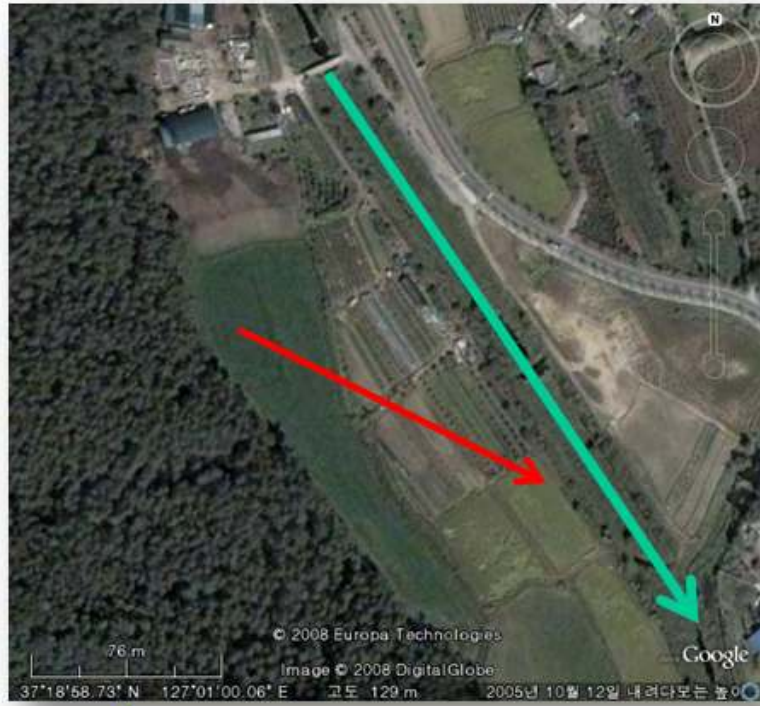
도 약 175 m 의 능선이 있으며, 서쪽에는 하천과 계곡부의 평균해발고도 약 110 m 정도의 완만한 지형이 발달하고 있다(그림 8-1).

연구 부지는 과거에 하천의 직강공사가 이루어지고 농업 활동으로 인한 복토 작업을 시행한 곳으로 인위적 교란이 심한 지대이다. 지하수의 특성은 지질매체, 지형과 밀접한 관계가 있기 때문에 과거의 지형을 알아보기 위해 연구 지역의 지적도를 확인해 보았다. 직강공사 이전의 하천은 <그림 8-1>에서 보이는 현재 하천의 위치보다 오른쪽에 위치했었고 곡류하천의 형태를 띠고 있었다.

부지의 평균해발고도는 125 m 로서, 동쪽 능선과의 지형기복은 약 50 m 이다. 부지의 기반암은 선캄브리아기 경기편마암 복합체에 속하는 화강편마암으로 보고되어 있다(Oh and Yoon, 1972). 기반암 상부는 하천을 따라 남-북측으로 층적층이 발달하며, 연구 부지의 표토는 사양토이고, 심토는 사력질로 보고된 바 있다(ASIS, 2008). 그리고 토지 부지 서쪽을 흐르는 하천은 하류 지역에 위치한 대규모 저수지로 직접 유입되며, 이 저수지는 인근 지역의 상수원으로 활용되고 있어, 상류지천으로부터 유입되는 지표수와 지하수의 수질이 상수원수의 수질에 직접적인 영향을 미치고 있다.

연구부지의 북쪽(A 구역)에는 축사에서 약 30마리의 젖소를 사육하고 있으며, 이 축사에서 나오는 분뇨는 지표에 적치하다가 농지에서 경작이 시작되면서 유기비료로 사용되며, 주로 서쪽에 위치한 밭(B 구역)에 봄철 농번기가 시작됨과 동시에 지표에 뿌려진다. 연구대상 농지에서는 토지의 생산력을 강화하기 위해 분뇨 살포와 복토 작업을 매년 반복적으로 시행하여, 서쪽에 위치한 밭(B 구역)은 지표로부터 약 2m 상승되어 있고, 동쪽에 위치한 밭(C 구역)도 약 0.6 m 상승한 상태이다. 연구부지의 토지 이용의 경우 북쪽(A 구역)은 과거 논으로 사용되었으며(ASIS, 2008) 현재는 다른 지대와 함께 밭으로 사용되고 있다(그림 8-2, 8-3.)

연구부지의 토양층은 지표에서 약 0.6~2m 구간은 복토이고 그 밑으로 약 0.5 m 구간은 점토가 섞인 구간이며, 그 이하는 하상퇴적물이 0.2 m 구간을 이룬다. 하상퇴적물 아래로는 약 2.7~4.0 m 구간은 풍화토와 풍화대를 이루고 풍화대 아래로는 기반암을 나타내었다. 재배 작물은 주로 옥수수였고 C 구역은 옥수수와 포도가 재배되었다. 옥수수와 포도의 여름철 수확이 마친 후 C 구역에서는 9월에 무와 배추를 재배했다. 농업용수 사용에 있어서 대부분의 구역이 지표수에 의존하지만 C 구역의 경우 지표수와 함께 지하수도 사용하고 있었다.



(a)



(b)

그림 8-1. 연구부지 수문; (a) 위성 영상, (b) 분뇨가 뿌려진 밭

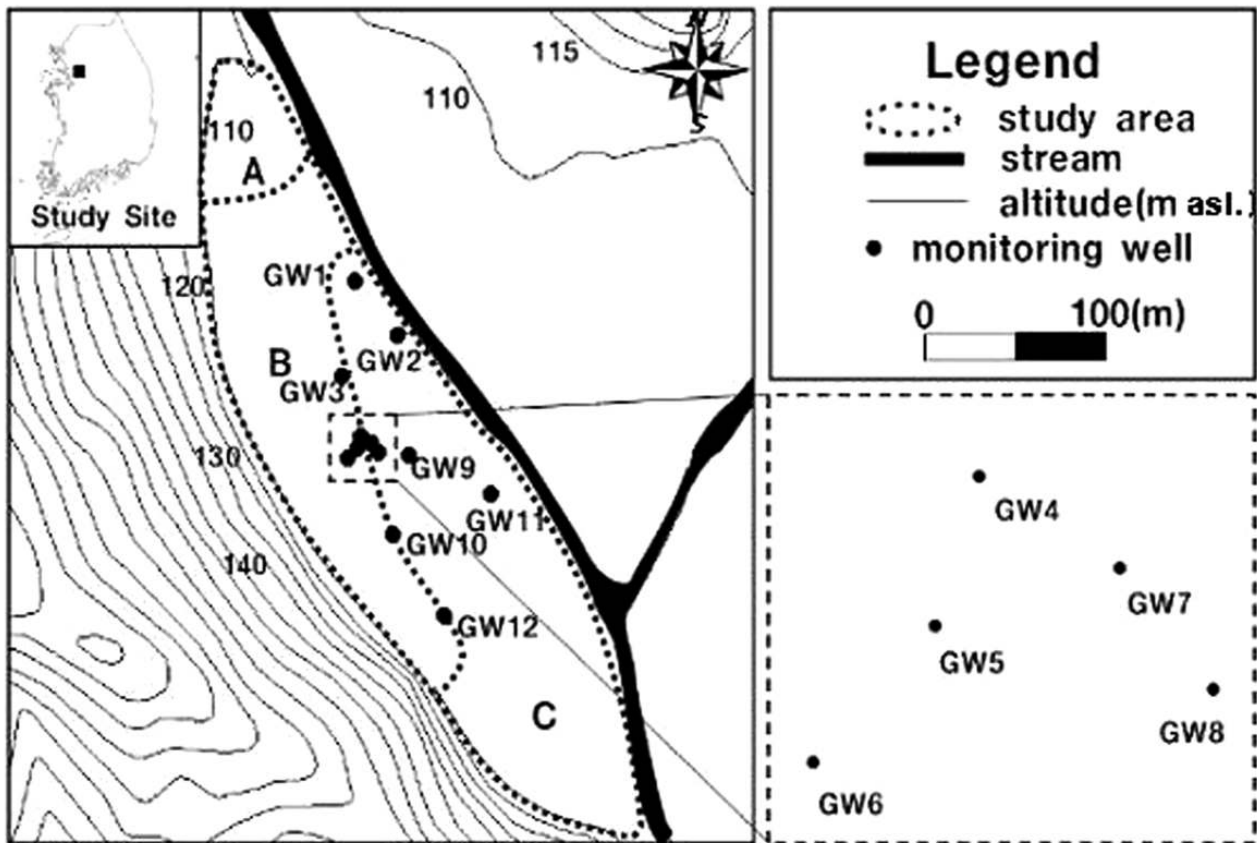


그림 8-2. 연구부지 위치; A, 축사; B, 분뇨가 쓰이는 농작물 밭; C, 농작물 밭



(a) 축산분뇨가 뿌려진 밭: 경작 후



(b) 지하수위 측정



(c) 연구부지 농작물



(d) 축사의 모습



(e) 연구부지 하천



(f) 하천과 인근 축사 농가



(g) 농경지에 뿌려진 분뇨



(h) 축분/분뇨

그림 8-3. 연구부지 전경

제3절 연구방법

1. 관측망 설정 및 지하수위 관측

연구부지의 지하수 유동 특성을 규명하기 위해 천부 지하수를 대상으로 충적층 구간에 2006년 11월에서 2007년 1월 사이에 총 12개의 관측정을 설치하였고 연구 부지의 북쪽에 위치한 관측정부터 순서대로 번호를 붙였다. 관측정은 기반암 상부면까지 설치하였다. 직경은 2.5 인치(5.2 cm)이고, 한 관측정에 한 개의 스크린(지하수가 유입되도록 해주는)이 설치되었으며, 각 관측정의 스크린 길이는 관측정 심도와 위치에 따라 1.5 m, 3.0 m, 5.0 m 길이로 설치되었다. 현장 조사를 시행하면서 수동으로 모든 관정의 수위를 측정하였다(표 8-1).

지하수위의 해발고도는 각 관측정의 위치를 GPS(Global Positioning System) 기기(Trimble 4000 SSI)로 측정한 후 계산하였다. 이 연구에서 사용된 GPS 기기는 4개의 인공위성에서 보내는 신호로 관측 지점의 x,y,z 값을 측정하고 측정된 데이터의 오차 범위는 수 cm 이 내이다.

2. 지하수질 모니터링

지하수 수질과 오염특성의 시공간적 분포와 변화를 규명하기 위하여, 계절적 특성과 연구 지역의 농업활동을 고려하여 2007년 2월, 4월, 6월, 10월에 4회 시료를 채취하였다. 채수 기간 중 2007년 2월은 겨울과 봄 사이로 강우가 거의 없었고, 농업활동이 본격적으로 시작되기 전이다.

2007년 4월에 수행된 지하수 조사는 국내 기후 변화에서 봄에 해당되며, 농업활동이 시작되는 기간으로 분뇨와 비료 살포가 많이 이루어진다. 2007년 6월은 봄에서 여름으로 넘어가는 과도기로 우기가 시작되기 전이며, 농업활동에서 분뇨와 비료 살포가 거의 이루어지지 않는다. 2007년 10월은 우기가 지나고 건기가 진행 중이며 무나 배추 등을 재배하는 기간이다. 2007년 8월에는 시료를 채취하지 못했는데 2007년은 예년과는 달리 8월말까지 지속적으로 강우가 내려 시료를 채취하기 어려운 환경 때문이었다.

지하수 시료는 관측정 내 잔류해 있던 물을 연동식 펌프로 양수하여 전기전도도(EC)가 일정해진 후에 채수하였다. 양이온, 음이온, 알칼리도 분석을 위한 시료는 멤브레인 필터(Whatman membrane filter 0.45 μm)로 여과한 후 폴리에틸렌 시료병에 가득채운 뒤 냉장보관 및 운송하였다. 양이온 분석을 위한 시료는 농질산을 첨가하여 pH 2 이하로 보존하였다. 용

표 8-1. 현장 실험 부지에 설치한 관측정의 정보

No.	Altitude (m amsl)	Well depth(m)	Screen section (m)	Screen length (m)
GW1	106.58	4.96	3.46-4.96	1.5
GW2	106.13	6.86	5.36-6.86	1.5
GW3	105.08	8.43	5.43-8.43	3.0
GW4	104.65	3.34	1.84-3.34	1.5
GW5	104.71	5.30	3.80-5.30	1.5
GW6	105.56	5.83	0.50-5.50	5.0
GW7	104.55	4.76	1.00-4.00	3.0
GW8	104.68	6.08	2.30-5.30	3.0
GW9	104.16	7.05	2.50-5.50	3.0
GW10	104.78	3.48	1.98-3.48	1.5
GW11	104.44	3.16	1.66-3.16	1.5
GW12	104.30	3.38	1.88-3.38	1.5

존유기탄소(DOC) 분석을 위한 시료는 보존기간 동안 시료 내 DOC 농도에 영향을 미칠 수 있는 미생물의 활동을 억제하고자 $HgCl_2$ 를 첨가한 후, 알루미늄 호일로 유리 시료병을 포장해 빛의 투과를 방지했다. 분석용 시료의 채취와 동시에 현장에서 지하수의 수온과 전기전도도(ORION 115), pH와 용존산소(ORION 3 STAR), 산화환원전위(ORION 290A)등을 측정하였다. 시료 채취 후, 알칼리도는 현장에서 0.02 N- H_2SO_4 로 적정하여 분석하거나, 당일 오후 연세대학교 지하수토양환경연구소에서 자동적정기(Titroprocessor, Metrohm, Swiss)를 이용하여 0.01 N-HCL 적정법으로 분석하였다. 물 시료의 성분 분석에서 음이온(Cl, SO_4 , NO_3 , F, Br, PO_4 , NO_2)은 연세대학교의 Dionex-80(Dionex, USA)로 분석하였다. 양이온과 미량 중금속(Na, K, Ca, Mg, Si, Mn, Fe, Zn, Pb)은 서울대학교 농업과학공동기기센터(NICEM)에 의뢰하여 AAS-6410(Shimadzu, Japan)으로 분석하였다. 용존 유기탄소는 유리 섬유여과지를 사용하여 채취한 시료를 여과한 후 Multi N/C 3000(Aanalytil Jena, Germany)로 분석하였다. 시료분석 결과에 대한 품질관리는 실험실 공백(blank) 시료를 사용하여 수행하였으며, 분석결과에 대해서는 전하균형법(charge balance method)을 이용하여 그 신뢰성을 검증하였다.

3. 대수성 시험

본 연구 지역의 수리전도도(hydraulic conductivity)를 측정하기 위해 2007년 7월 1개의 관측정(GW7)에서 12시간동안 대수성시험을 시행하였다. 획득한 자료는 AQTESOLVE for WINDOWS (V.3.01, HydroSOLVE)을 사용하여 처리하였다. 대상 연구부지가 자유면 대수층인 것을 감안하여 자료 해석은 Theis, Cooper-Jacob 및 Neuman 방법을 사용하였다.

제4절 지하수 유동 및 수질 특성

1. 지하수 유동 특성

지하수의 유동 방향은 일차적으로 지하수 수두 분포로부터 수두 경사가 낮은 방향으로 해석된다. 이 방향은 매질의 등방균질성을 가정할 때, 지하수 등수위선에 직각 방향이고, 등수위선은 조사 대상 대수층을 관통한 관측정의 수위를 측정함으로써 정해진다(문상호 외, 2001).

4회의 현장 조사를 통해 각 관측정에서 실측한 지하수위 자료를 기초로 통계적 방법 중 스플라인(spline method : Davis, 1986)을 사용하여 등수위선도(지하수위가 서로 같은 지점

들을 연결한 선)를 작성하였다. 등수위선도에서 나타나는 부지 내 천부 지하수의 유동 방향은 북서쪽에서 남동쪽으로, 능선부에서 하천 계곡부로 추정된다(그림 8-4).

계절에 따른 강우량의 변화와 이에 의한 지하수 함양의 결과로, 전반적인 지하수면의 고도 역시 계절별 변화를 보이지만 지하수 유동 방향은 일정하게 유지되었다. 이와 같은 지하수의 흐름방향은 부지 내 위치한 밭(B, C 구역) 하부의 천부 지하수가 동쪽에 위치한 하천으로 유출됨으로써 지하수의 수질과 오염현상이 주변 지역의 상수원으로 사용되고 있는 하천의 수질에 영향을 미칠 수 있음을 지시한다.

2. 지하수 수질 특성

부지의 12개 관측정에서 관측한 천부 지하수의 시기별 수질화학 분석 결과는 (표 8-2)와 같다. 전하균형 범위가 $\pm 5\%$ 이내이면 신뢰성이 있는 것으로 인정한다. 그 결과 각각의 채수 시기의 전하균형 평균값은 2월 -2.8% , 4월 -1.8% , 6월 -2.2% , 10월 7.8% 를 나타내므로 신뢰할 수 있는 자료로 판단하였다.

전해질 내 용존 이온의 세기를 나타내는 전기전도도(Electrical Conductivity)의 경우, 2월 $148\sim 230\ \mu\text{S/cm}$ (평균 $180\ \mu\text{S/cm}$), 4월 $158\sim 425\ \mu\text{S/cm}$ (평균 $278\ \mu\text{S/cm}$), 6월 $160\sim 313\ \mu\text{S/cm}$ (평균 $199\ \mu\text{S/cm}$), 10월 $126\sim 474\ \mu\text{S/cm}$ (평균 $231\ \mu\text{S/cm}$)의 값을 나타낸다. 용존 이온의 총 함량(TDS)을 지시하는 전기전도도의 변화는 4월과 10월에 상대적으로 높게 나타나 이 시기에 많은 용존 이온들이 유입됨을 지시하며, 이는 농업활동으로 부지 내에 뿌려진 분뇨와 비료의 침출수가 유입되어 영향을 받은 것으로 판단된다. 4월 전기전도도 값이 전체적으로 가장 높은 원인은 3월과 4월에 분뇨와 비료 살포 정도가 가장 많기 때문이다. 한편, 10월에는 무와 배추의 재배로 우기 이후 봄철보다는 적지만 비료를 살포하기 때문에 전기전도도의 평균값은 2월, 6월과 비슷하지만 관측지점에 따라 높은 값을 나타내는 것으로 판단된다.

천부 지하수에서 관측된 pH의 경우 2월 $5.9\sim 6.6$ (평균 6.3), 4월 $5.3\sim 6.8$ (평균 6.2), 6월 $5.7\sim 6.4$ (평균 6.0), 10월 $5.6\sim 6.6$ (평균 6.1)로, 평균치는 대체로 일정하게 유지되고 있으나 4월 중에 그 변화가 가장 크게 나타난다. 천부 지하수의 pH는 매질의 성분과 지표에서 유입된 물질의 성분에 따라 값이 변할 수 있다(Bass-Becking et al., 1960).

이 지역 pH 값의 특성 중 한 가지는 모든 관측정에서 채수한 시료가 약산성을 보이는 것이다. 이런 현상을 나타내는 이유 중 하나로 연구 지역에서는 봄과 가을에 농경지에 살포된 축산 분뇨와 비료 성분에서 침출되는 암모늄 이온의 질산화(nitrification) 작용을 예상할 수 있

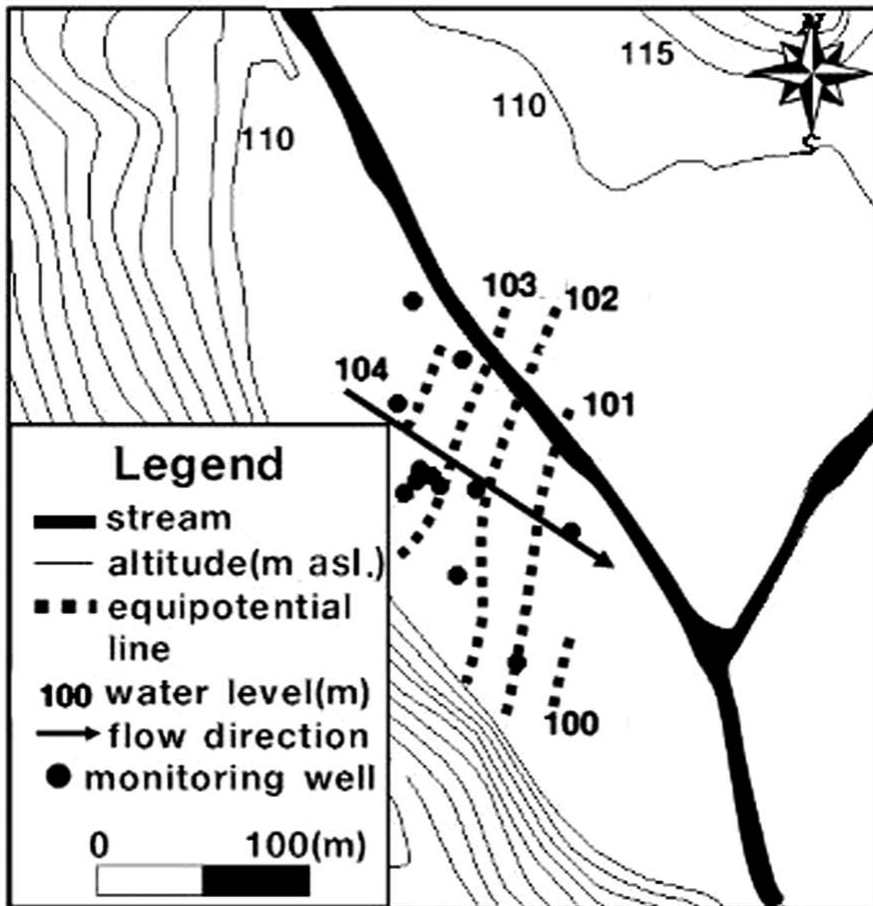


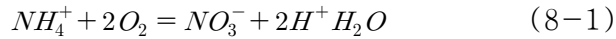
그림 8-4. 연구부지의 지하수 수위분포와 유동 방향

표 8-2. 현장 매개 변수, 2007년 4월 지하수 시료의 화학적 성분 농도

Sample No.	EC (μS/cm)	pH	temp. (°C)	Eh (mV)	DO (mg/l)	Na (mg/l)	K (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	Si (mg/l)	Cl (mg/l)	HCO ₃ (mg/l)	SO ₄ (mg/l)	F (mg/l)	NO ₃ (mg/l)	NO ₂ (mg/l)	Br (mg/l)	PO ₄ (mg/l)	Mn (mg/l)	Fe (mg/l)	charge balance (%)
GW1	158	6.80	7.7	456	6.07	8.62	2.54	12.56	2.71	5.56	10.2	28.1	11.5	<0.1	18.6	<0.1	<0.1	<0.1	ND	0.03	0.0
GW2	185	6.56	8.1	447	5.57	9.34	3.14	14.93	3.34	5.58	13.6	26.8	13.7	<0.1	19.7	<0.1	<0.1	<0.1	ND	0.20	2.7
GW3	219	5.89	14.0	205	1.78	11.09	2.80	20.30	4.66	19.14	13.6	69.5	12.5	<0.1	8.4	<0.1	<0.1	<0.1	0.85	0.08	0.8
GW4	411	6.60	8.6	303	1.98	13.34	6.36	34.63	7.20	5.80	28.6	76.9	38.6	<0.1	26.3	<0.1	<0.1	<0.1	0.28	2.14	-3.6
GW5	261	6.24	9.4	412	3.26	11.91	7.52	20.43	5.01	5.75	23.2	37.8	17.7	<0.1	37.9	<0.1	<0.1	<0.1	ND	0.05	-2.6
GW6	286	5.73	9.4	439	3.58	14.70	10.35	19.55	5.35	5.87	27.4	30.5	18.7	<0.1	43.0	<0.1	<0.1	<0.1	ND	0.08	-0.7
GW7	425	6.50	9.2	319	2.46	13.36	5.12	39.86	8.32	5.90	29.9	79.3	34.1	<0.1	49.7	<0.1	<0.1	<0.1	0.34	1.14	-3.8
GW8	315	6.04	9.8	313	0.98	13.34	2.28	27.44	8.00	6.57	25.4	108.6	17.9	<0.1	6.7	<0.1	<0.1	<0.1	2.45	2.15	-5.5
GW9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
GW10	304	5.27	11.3	294	4.09	13.54	9.82	20.83	5.43	5.72	28.6	34.2	18.0	<0.1	40.9	<0.1	<0.1	<0.1	0.02	0.07	-1.6
GW11	178	6.59	8.3	455	5.82	8.47	2.07	14.56	3.05	5.32	11.4	34.2	15.0	<0.1	22.1	<0.1	<0.1	<0.1	ND	0.09	-5.1
GW12	312	5.82	9.8	449	1.64	14.77	10.28	21.65	5.99	6.50	32.1	30.5	18.6	<0.1	45.0	<0.1	<0.1	<0.1	ND	0.06	-0.8
min	158	5.27	7.7	205	0.98	8.47	2.07	12.56	2.71	5.32	10.2	26.8	11.5	-	6.7	-	-	-	0.02	0.03	-5.5
max	425	6.80	14.0	456	6.07	14.77	10.35	39.86	8.32	19.14	32.1	108.6	38.6	-	49.7	-	-	-	2.45	2.15	2.7
avg	278	6.19	9.6	372	3.38	12.04	5.66	22.43	5.37	7.06	22.2	50.6	19.7	-	28.9	-	-	-	0.79	0.55	-1.8
std	89	0.47	1.8	88	1.81	2.33	3.37	8.45	1.91	4.02	8.3	28.0	8.7	-	15.1	-	-	-	0.98	0.85	2.6

*ND denotes non detected

다(Pagacova et al., 2008). 질산화 작용의 화학반응식은 다음 식(8-1)과 같다.

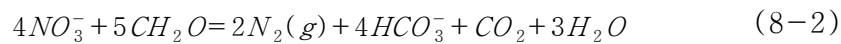


연구 부지 내에서 분뇨의 영향을 가장 많이 받고 있는 지점에 위치하는 관측정 GW6, GW10, GW12에서 측정된 pH 값이 모든 현장 조사 측정 자료에서 6.0 이하의 값을 나타내는 것도 이 해석을 뒷받침 한다고 사료된다. 하지만 이 해석은 매질의 특성을 고려하지 않은 한계가 있기 때문에 추후 각 관측정이 설치된 매질의 특성을 분석할 필요가 있다. 수온은 2월 6.2~11.2°C (평균 8.6°C), 4월 7.7~14.0°C (평균 9.6°C), 6월 13.7~16.4°C (평균 15.3°C), 10월 16.8~19.2°C (평균 17.9°C)로 지속적으로 상승하는 경향을 보인다(그림 8-5.(c)). 이와 같이 천부 지하수 수온이 기온과 다른 경향을 보이는 현상은 대수층 심도에 따라서 달라질 수 있으며 국가 지하수 관측망의 충적층 지하수의 수온과 기온의 최고값을 나타내는 기간이 최고 6개월 차이가 나는 관정의 수가 가장 많았고 충적층 지하수의 수온의 변화가 주기적 특성을 나타내는 것이 보고 된 바 있다(Lee and Hahn, 2006). 이러한 지하수온의 주기적 변화를 지표 기온의 전달이 대류나 분산된 열전달(dispersive heat transport) 보다는 전도에 의한 것임을 지시하는 것으로 해석하였다(Lee and Hahn, 2006). 하지만 연구 지역에 나타난 기온과 수온의 시간 차의 원인을 설명하기 위한 주기적 특성을 확인하기에는 현재까지 진행된 연구 기간이 짧다, 이에 추후 장기적인 모니터링의 결과를 분석하여 주기적 특성을 확인할 필요가 있다.

용존산소(DO)는 일반적으로 공기 중의 산소에서 공급되고 1기압 25°C에서 순수 용존 산소 농도는 8.25 mg/l이다(Langmuir, 1997). 하지만 지표의 물이 지하에 함양되면서 토양과 비포화대에서 미생물의 호흡과 유기물의 분해 등으로 용존산소가 소모되고 대수층에 도달하기 때문에 지하수의 용존산소는 지표수의 농도보다 일반적으로 낮다. 연구부지 천부 지하수의 용존산소 함량은 4월 0.98~6.07 mg/l(평균 3.38 mg/l), 6월 0.78~3.50 mg/l(평균 1.90 mg/l) 그리고 10월 0.09~1.77 mg/l(평균 0.56 mg/l) 값을 나타냈다(그림 8-5.(d)). 봄에서 여름, 가을로 가면서 용존산소의 농도가 낮아지는데, 이런 현상은 지하수 내 온도의 상승과 함께 미생물의 반응과 유기물의 분해가 활발해짐에 따라 나타날 수 있다(Behnke, 1975).

연구부지 지하수의 성분에 따른 유형은 모든 기간에서 Ca-HCO₃ 형을 보이는데, 이는 화강편마암이 우세하게 포함된 선캄브리아기 변성암 지역에서 나타나는 일반적인 현상으로 이해된다(Sung et al., 1998). 총 용존함량의 변화는 앞서 전기전도도의 변화에서 설명한 바와 같

으며, 눈에 띄는 현상으로는 분뇨 성분에 직접적으로 기인하지 않는 HCO_3^- 성분 또한 2월 이후 지속적으로 값이 증가하는 현상을 나타내었다. 부지 지하수의 음이온에서 HCO_3^- 이온의 시간적 변동을 살펴보면 2월에 26~95 mg/l(평균 52 mg/l), 4월 27~109 mg/l(평균 51 mg/l) 그리고 6월 39~113 mg/l(평균 55 mg/l), 10월 32~202 mg/l(평균 78 mg/l)를 나타내었다(그림 8-5.(e)). HCO_3^- 이온의 경우, 해수의 영향을 받지 않은 일반 지하수에서 대체로 우세한 성분이다(Jeen et al., 2001). 그러나 부지에서 보이는 시간에 따른 지속적인 함량 증가현상은, 지하수 수온의 상승으로 지하수내 탈질 미생물이 활발한 작용에 따른 탈질반응의 결과로 판단된다. 미생물에 의한 탈질 작용과 HCO_3^- 이온생성에 관한 반응식은 다음과 같다(식 8-2).



일반적으로 지하수 내 용존 산소의 농도가 낮아지고 환원환경이 되면 탈질 미생물이 활발하게 작용한다(Reddy and Patrick, 1981; Appelo and Postma, 1999; Brandy and Weil, 2002; Siemens et al., 2003; Mohamed et al., 2003). 앞서 언급한 현장 시료의 용존 산소 농도 측정 결과에서 용존 산소 농도가 2월 이후에 지속적으로 낮아지는 경향을 나타내 10월은 장마 이후 한차례의 비료가 살포되었음에도 가장 낮은 값을 나타내었다(그림 8-5.(d)). 이는 HCO_3^- 의 증가의 원인이 탈질 미생물의 활동도의 증가현상과 잘 부합된다고 해석된다.

3. 질산성질소에 의한 지하수 오염 특성

연구부지 지하수에서 관측된 질산성질소 농도의 변화는 2월에 0.0~4.4 mg/l(평균 2.5 mg/l), 4월 1.5~11.2 mg/l(평균 6.5 mg/l), 6월 0.0~5.5 mg/l(평균 3.4 mg/l), 10월 0.0~2.9 mg/l(평균 2.4 mg/l)를 나타내었다(표 8-3, 그림 8-5.(f)).

지금까지 연구된 바에 의하면 자연적인 지하수에서 발생할 수 있는 질산성질소 농도는 최대 3 mg/l 정도이며, 그 이상의 농도는 인위적인 오염원으로부터 유입된 것을 지시한다고 보고하였다(Medison and Brunett, 1985; Mueller and Helsel, 1996). 실제로 인위적 영향을 받지 않는다고 사료되는 연구부지 서쪽에 위치한 산에서 연구부지 방향으로 흐르는 계곡수의 4월과 6월의 수질 분석 결과 각각 1.4 mg/l, 1.6 mg/l의 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도를 나타내었다.

연구 부지에서는 질산성질소 농도가 축산분뇨와 비료를 살포하는 4월에 가장 높은 값을 보이고, 또한 거의 모든 지하수 시료에서 인위적 오염원으로부터의 유입을 지시하는 정도의

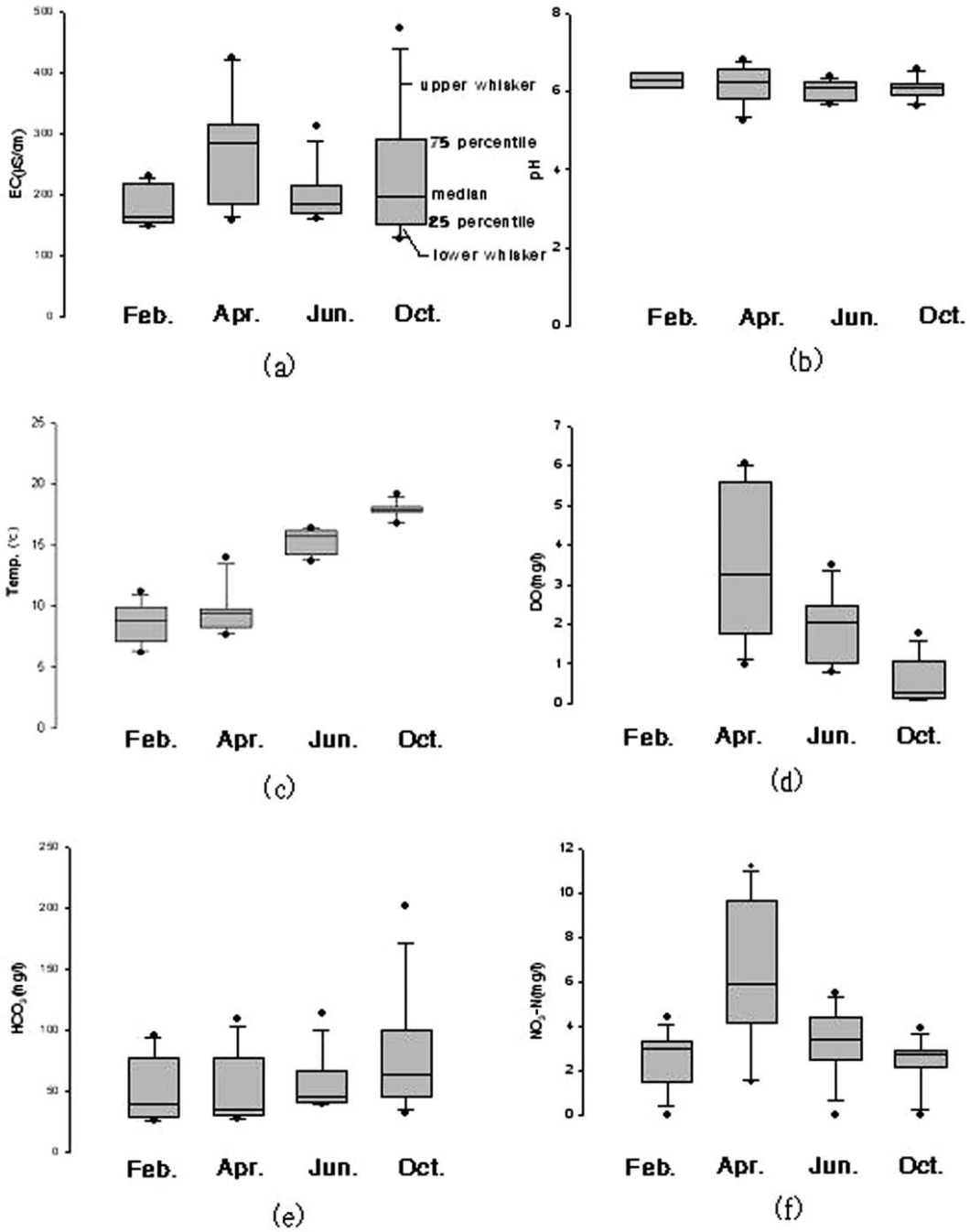


그림 8-5. 수질의 계절적 변동, (a) EC, (b) pH, (c) 수온, (d) DO, (e) HCO₃농도, (f) 지하수 내 질산성질소 농도

농도 증가를 보이고 있으며(그림 8-5.(a)), 두 관측 지점(관측정 GW7, GW12)에서는 먹는물 수질 기준(10 mg/l)을 초과하였다. 6월은 밭에 더 이상 분뇨와 비료를 살포하지 않고 농작물이 성장하고 있는 시기이며, 이때 채수한 시료의 질산성질소 농도는 4월보다 감소하여 2월과 근접한 값을 나타내었다. 10월은 장마 이후 한 차례의 비료가 살포되었음에도 질산성질소 농도가 가장 낮은 값을 나타냈다. 이와 같은 질산염의 변화는 농작물이 성장과정에서 축산분뇨와 비료 성분을 흡수하는 동안 지하수 내 질산염 성분이 제거되거나, 또는 지하에 환원환경이 조성되면서 탈질화로 인해 제거될 수 있다(Appelo and Postma, 1999; Brandy and Weil, 2002; Siemens et al., 2003; Mohamed et al., 2003). 나아가 지하수 수온의 증가는 미생물의 활성도를 증가시켜 탈질화 작용을 증대시키고, 그 결과로 인해 질산염 농도가 감소되었을 수도 있다. 이상에서 관측된 봄-여름-가을로 이어지는 계절에 따른 지하수 수질의 일련의 변화는 미생물 작용에 의한 유기비료로서 살포된 축분의 분해와 용존산소의 감소, 탈질 반응에 따른 질산염 함량의 감소와 HCO_3^- 농도의 증가 현상 등으로 나타난다. 미사질식양토의 온도가 30°C, 15°C, 10°C일 때 각각의 탈질반응의 1차 반응 계수가 2.15 k/day, 0.72 k/day, 0.54 k/day로, 온도에 따라서 탈질반응이 증대되는 것을 보고된 바 있다(Reddy and Patrick, 1981). 따라서 지표 온도의 전도에 의해 증가된 지하수온은 위와 같은 미생물의 반응을 활성화시키고 나아가 탈질반응을 촉진시키는 요인으로 작용하였을 것으로 판단된다. 연구 부지에서 지하수 내 질산성 질소의 공간적 분포를 도시하면 <그림 8-7>과 같다. 전체적으로 살펴보면 GW3, GW4, GW8에서는 주변의 관측정보다 지속적으로 낮은 농도의 값을 나타내었다. 4월의 경우 불과 10 m 이내의 거리에서 질산성 질소 농도의 급격한 차이를 나타내기도 한다. 이런 현상을 나타내는 요인으로는 강변 충적층에서 퇴적환경의 변화로 나타나는 지질매체 특성에 따른 국부적인 지구화학적 차이를 생각할 수 있다. 지구화학적 차이는 지질매체 내의 탈질반응과 관련되며 결과적으로 질산염 농도에 영향을 미칠 수 있다(Michael et al., 2002). 탈질반응은 (식 8-2)처럼, 환원환경에서 탈질미생물이 탄소를 에너지원으로 사용할 때 전자공여체로 질산염을 사용하면서 질산염이 환원되어 질소 가스가 되는 것을 말한다(Appelo and Postma, 1999; Michael et al., 2002; U.S. EPA, 1994). 환원환경의 지시자료는 용존산소, Mn, Fe를 들 수 있다. <그림 8-6.(b), (c)>에 의하면, 질산성질소 농도가 다른 관측정에 비하여 현저히 낮게 검출된 GW3, GW4, GW8, GW9에서 상대적으로 Mn, Fe 농도가 높다. 즉, 지하수의 환원도가 클수록 질산염의 탈질도가 크게 됨을 보여준다. 또한 이 관측정에서 탈질 미생물의 에너지원인 탄소의 공급원이 될 수 있는 용존유기탄소의 함량이 다른 관측정에 비해 높은 값이 관측되었다(그림 8-6.(d)).

표 8-3. 연구부지의 질산성질소 농도

No.	Feb. 2007	Apr. 2007	Jun. 2007	Oct. 2007
GW1	3.2	4.2	3.2	3.1
GW2	3.2	4.4	3.3	3.0
GW3	0.0	1.9	0.0	0.0
GW4	1.5	5.9	2.7	4.0
GW5	3.1	8.6	4.5	2.9
GW6	3.4	9.7	4.4	2.7
GW7	2.2	11.2	3.8	2.8
GW8	1.3	1.5	2.5	0.9
GW9	1.6	—	3.6	2.1
GW10	3.4	9.2	4.9	2.8
GW11	2.9	5.0	2.1	2.5
GW12	4.4	10.2	5.5	2.1
mean	2.5	6.5	3.4	2.4

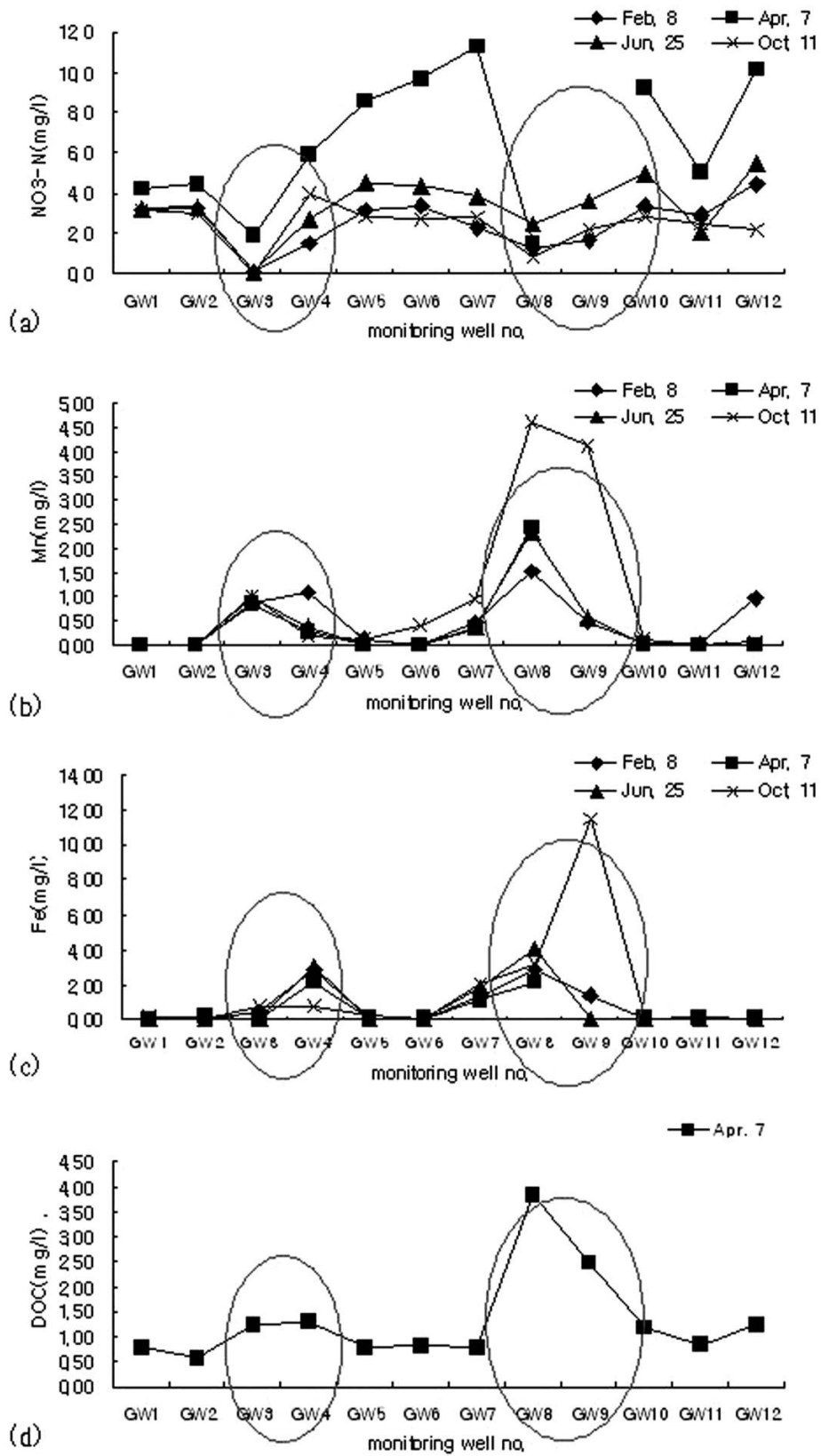
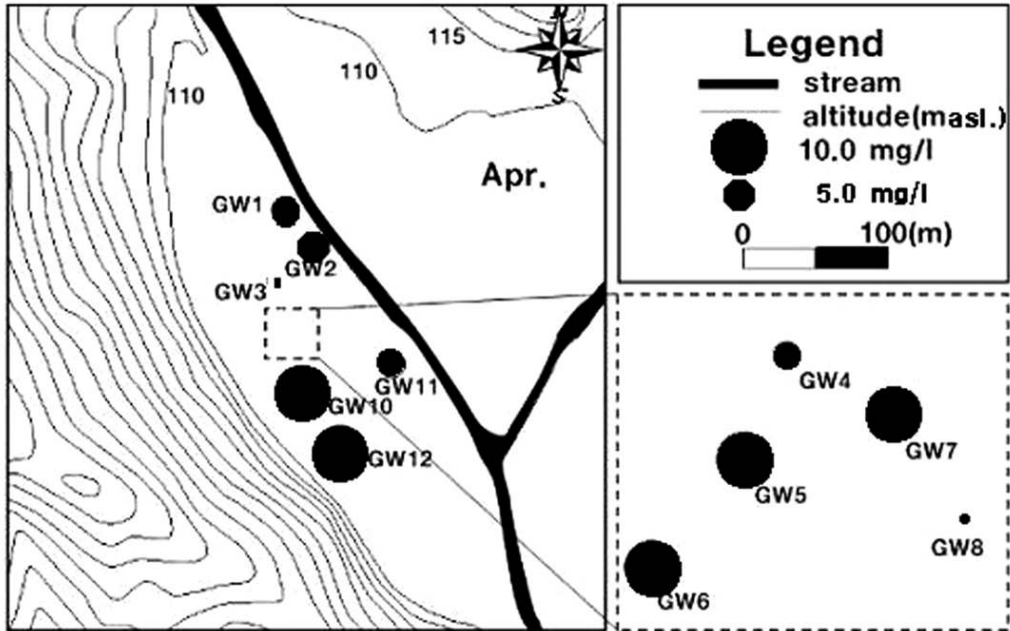
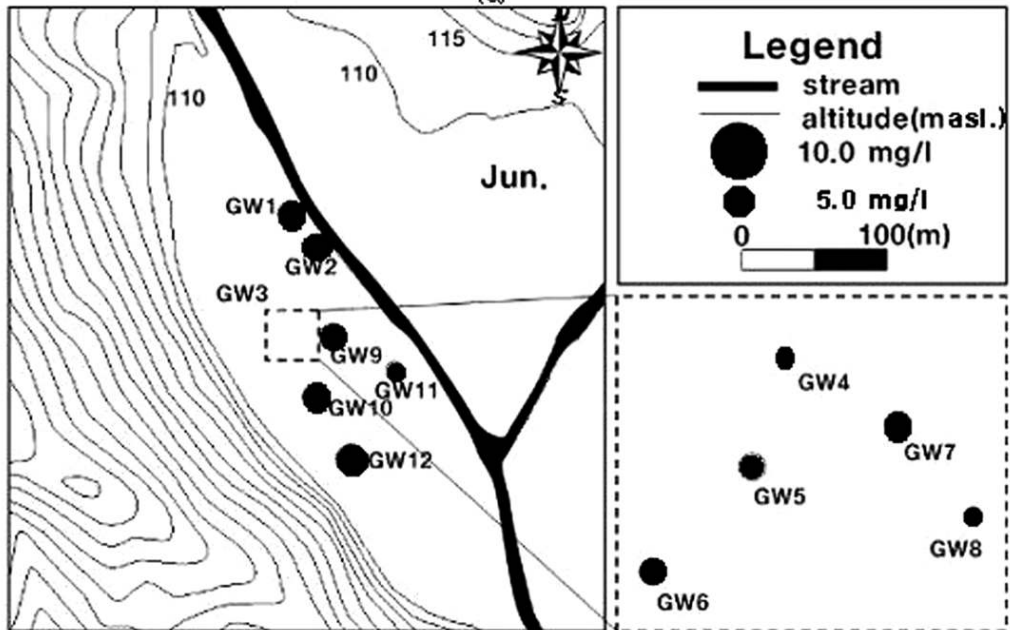


그림 8-6. 현장 지하수 내 용존성분 농도 : (a) 질산성질소, (b) Mn, (c) Fe, (d) DOC



(a)



(b)

그림 8-7. 질산성 질소 농도의 공간적 분포 (a) 4월 (b) 6월

4. 대수성 시험

양수정(GW7) 및 관측정(GW8)에서 대수성 시험을 실시한 결과, 측정된 수리전도도 값은 1.93×10^{-3} cm/s 로서 일반적인 사질대수층의 범위였고, 저유계수는 0.001 ~ 0.003 으로서 낮은 값을 나타냈다(그림 8-8). 그런데 또 다른 관측정(GW5)에서는 대수성 시험동안 수위변화가 거의 발생하지 않았다. 이는 GW8이 지하수 유동 방향에 설치되어 수위강하가 발생하였고, 반면 GW5는 반대 방향으로 설치되어 있어서 수위강하가 발생하지 않았던 것으로 생각된다. 지질매체의 이방성에 원인으로 추정 가능하지만, 물리탐사 결과는 이방성이 거의 없는 것으로 나타났다.

제5절 대수층 물리탐사

1. 서 론

전기비저항 탐사는 지반을 구성하고 있는 물질의 전기적인 물성의 차이에 의해 나타나는 반응을 지표 또는 시추공을 이용한 토모그래피 등의 기법을 이용하여 지하구조를 영상화하는 탐사법이다. 이 탐사법은 과거에는 지층의 층서구조 및 수평적인 구조 파악을 위하여 수직 탐사 및 수평탐사법이 주로 이용되어 왔으나, 최근 전산기술의 발달에 따라 지표에서의 전극배열에 의한 2차원의 공간적인 단면을 획득하기 위한 2차원 탐사법의 이용이 일반화되고 있는 추세이다. 그러나 같은 전기비저항 탐사법이라도 지반 또는 탐사 대상체의 물리적인 성질에 대한 적절한 고려 없이 일정한 배열 방법으로 탐사하는 경우에는, 지반의 실제 상태와 다른 왜곡된 결과를 얻을 수 있는 사례가 많다. 이러한 문제점을 기초로 최근 지하수 탐지, 쓰레기 매립지 침출수 탐지, 유류오염 지역의 도시(mapping), 저수지 누수지점 및 그라우팅 보강 구간 탐지 등 다양한 경우에 대하여 지표 또는 시추공을 이용한 적절한 전극의 배열법을 이용하여 좋은 성과를 얻고 있다. 일반적으로 수리지질 구조 파악이나 매립장에서 발생하는 침출수의 오염 상황에 대한 정밀 조사를 위해서는 수평분해능이 가장 탁월한 쌍극자(dipole-dipole) 배열법이 적합하지만, 전극의 접지 불량 등에 의해 송신전류의 양이 제한되면 전극전개수가 증가함에 따라 측정전위가 급격하게 감소하게 되어 신호대 잡음(S/N)비가 현저히 감소하게 되는 것으로 알려져 있다(김정호 외, 2001).

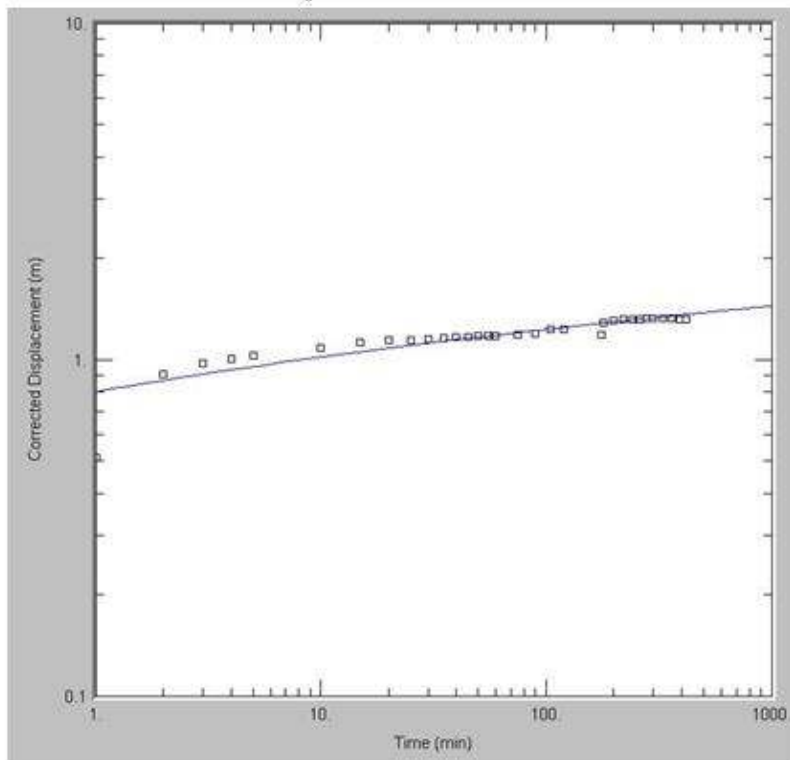
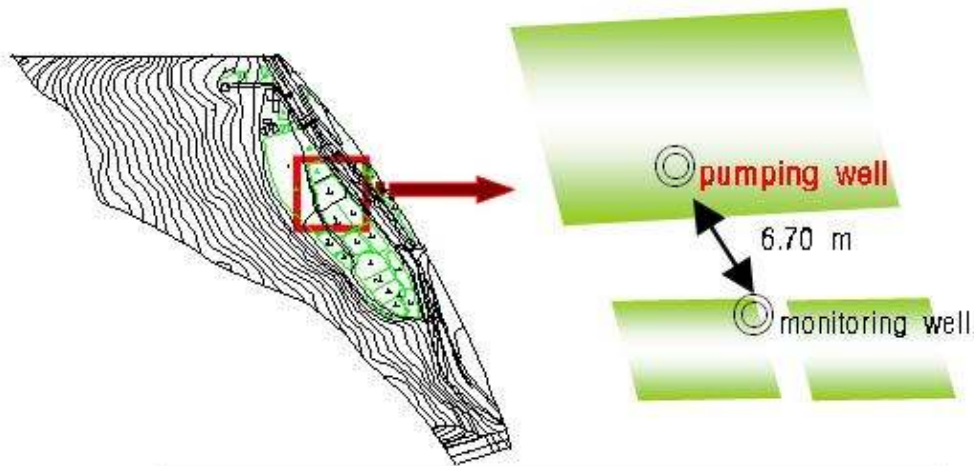


그림 8-8. 대수시성 시험 관측공의 위치와 해석도

전기비저항 탐사의 전극 배열법은 슬럼버저(Schlumberger) 배열과 웨너(Wenner) 배열 등 일반적인 1차원 탐사와, 단극(pole-pole) 배열, 단극-쌍극자(pole-dipole) 배열, 쌍극자 배열, 슬럼버저 배열 및 웨너 배열 등이 대표적인 2차원 탐사로 구분된다. 이 중 쌍극자 배열법이 분해능이 가장 높은 방법으로, 우리나라의 경우 지반의 전기비저항이 상대적으로 높기 때문에 적용성이 높은 것으로 알려져 있다. 그러나 쌍극자 배열법은 다른 배열법에 비해 신호대 잡음비가 가장 낮아 지반의 전기비저항이 낮은 경우 적용성이 급격하게 떨어지는 단점이 있다. 따라서 효과적인 탐사법의 선택은 지반의 전기비저항 상태, 주변 잡음(noise) 상태, 지형조건, 탐사 대상체의 종류 및 탐사 비용 등의 종합적인 상황을 고려하는 것이 반드시 필요하다. 이 연구에서는 전기비저항 탐사 방법을 이용하여 연구지역의 기반암 심도 및 구성 매질의 특성 등 수리지질 상태를 정량적으로 평가하였다. 이러한 평가 결과를 검증하기 위하여 시추주상도와 굴절법 탄성파탐사 결과를 비교하였다.

2. 전기비저항 탐사(Electrical resistivity survey)

전기비저항 탐사는 지하 매질에 흘려보낸 직류 또는 저주파수의 교류 전류원에 의한 전위차를 측정하여 해석함으로써 지하 매질의 전기비저항 분포를 규명하고 지하구조를 해석하는 탐사법이다. 전기비저항에 대한 물리적인 특성은 다음과 같다.

저항(resistance)은 매질이 직류 전류의 흐름을 방해하는 것을 의미한다. 단위는 ohm (Ω)으로 여러 가지 매질은 각기 다른 저항을 가지고 있는데, 이는 전기적 특성뿐만 아니라 기하학적 특성에 의해서도 달라진다. 길이가 l 이고, 단면적이 A 인 저항기에서 전류는 단면적이 넓을수록, 길이가 짧을수록 더 잘 흐른다. 전류가 잘 흐른다는 것은 저항이 낮다는 것을 의미하게 된다. 따라서 저항기의 저항(R)은 단면적과 길이, 저항기의 고유성질인 전기비저항 (electrical resistivity) ρ 에 좌우된다.

즉,

$$R = \rho \frac{l}{A}, \quad \text{or} \quad \rho = R \frac{A}{l} \quad (8-3)$$

로 나타낼 수 있다. 전기비저항의 단위는 ohm-m이며, 전기비저항의 역수는 전기전도도 (electrical conductivity)로 단위는 mho/m, 또는 S/m 이다.

전기비저항 탐사의 목적은 두 지점 사이의 전위차를 측정하는 것으로 두 전위 전극 P_1 , P_2 와 두개의 전류 전극이 있을 때의 전위차는 다음과 같다(그림 8-9).

$$\Delta V = V_{P_1} - V_{P_2} = \left(\frac{\rho i}{2\pi r_1} - \frac{\rho i}{2\pi r_2} \right) - \left(\frac{\rho i}{2\pi r_3} - \frac{\rho i}{2\pi r_4} \right) \quad (8-4)$$

즉,

$$\Delta V = \frac{\rho i}{2\pi} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_3} + \frac{1}{r_4} \right) \quad (8-5)$$

이 되고, 위 식을 전기비저항에 대한 식으로 바꾸면 다음과 같다.

$$\rho = G \cdot \frac{V}{i} \quad (8-6)$$

이 때, (식 8-5)의 괄호 항은 흔히 거리계수 (geometric factor, G)라고 한다. <표 8-4>는 배열법에 따른 거리계수를 나타내는데, 거리계수가 분모 항에 해당하므로 거리계수가 클수록 신호 ΔV 는 작아진다. 따라서 거리계수가 가장 큰 쌍극자 배열이 ΔV 가 가장 낮고, 거리계수가 가장 작은 웨너 배열과 단극 배열의 ΔV 가 가장 크다.

다양한 배열법 중 쌍극자 배열 전기비저항 탐사는 지하수 및 지반조사 단층 파쇄대 등에서 널리 사용되는 물리탐사법으로 수평 및 수직 탐사를 동시에 수행함으로써 광역적으로 지하의 2차원적인 전기비저항 정보를 얻을 수 있다. 이 배열은 전류 전극과 전위 전극의 간격을 a 로 일정하게 유지하며, 전류전극과 전위전극의 거리를 쌍극자 길이 a 의 정수배 (na) 만큼 증가 시켜서 측정한다. 이때, n 은 전극 전개수라 하며, 가탐심도는 일반적으로 전극간격의 5배 정도로 전류 전극과 전위 전극의 간격은 탐사 목적과 정밀도 등을 고려하여 결정한다. 측정값은 전위 전극과 전류 전극 중심에서 45°로 그어 만나는 점에 기록한다. 쌍극자배열 탐사법은 신속하게 수직 및 수평 탐사를 수행하여 광역적으로 지하의 2차원적인 전기비저항 분포를 파악할 수 있고 분해능도 높으나, 지표 천부의 수평적인 전기비저항 변화에 민감하다.

3. 굴절법 탄성과 탐사

굴절법 탄성과 탐사는 속도가 서로 다른 지층의 경계에서 굴절되어 지표로 되돌아오는 파를 기록하여 지하의 속도 구조를 해석하는 방법으로, 심부로 갈수록 지반의 탄성과 속도가 커진다는 가정을 전제로 한다. 대부분의 경우 이와 같은 지반 조건을 만족하므로, 탄성과탐사에서 얻어지는 속도구조는 지질 분포, 강도 또는 균열의 정도, 풍화·변질대 등의 지질 상황, 단층 파쇄대의 유무 등 수리지질구조를 파악하는데 이용된다(그림 8-10).

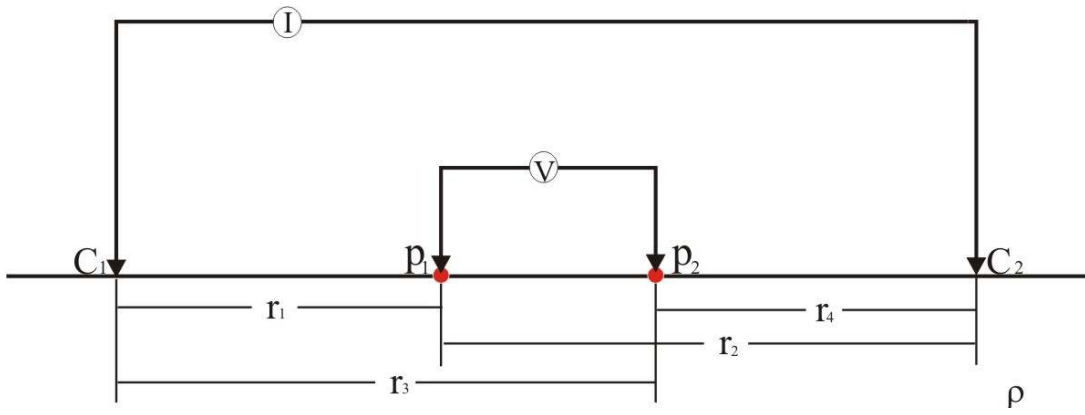
<표 8-5>는 대표적인 물질에 대한 현장에서의 탄성과 속도 범위를 정리한 것이다 (Reynolds, 1997). 탄성과 속도는 같은 암석일지라도 고결도, 풍화, 변질 및 균열의 정도, 포화 유무 등의 지질학적 조건에 따라서 서로 다른 속도 층으로 구분되기도 하고, 이와 반대로 서로 다른 지층일지라도 같은 속도 층으로 파악되는 경우도 있다. 그러나 불포화된 퇴적물은 포화된 퇴적물 보다 속도가 느리고, 미고결 퇴적물은 고결 퇴적물보다 속도가 느리다. 또한 풍화된 암석은 그렇지 않은 암석보다 속도가 느리다. 또한 포화된 미고결 퇴적물들은 그 종류가 무엇이든지 속도가 비슷하다는 특징이 있다.

일반적으로 암석의 P파 속도를 기준으로 판단하면 포화된 퇴적물과 불포화된 퇴적물, 퇴적물과 암석, 화성암과 변성암을 구분하는 것은 가능하다. 그러나 서로 다른 암석인 경우에도 포화된 경우에는 서로 비슷한 속도 분포를 나타내므로 P파 속도를 이용한 구분이 불가능하다. 따라서 대략적으로 탐사계획을 수립하는 경우에는, 건조된 미고결 매질은 500 m/s, 포화된 미고결 매질은 1,500 m/s, 퇴적암은 4,000 m/s, 풍화되지 않은 화성암과 변성암은 6,000 m/s의 속도로 가정할 수 있다.

4. 결과 및 토의

앞서 살펴본 바와 같이 전기비저항탐사는 지반의 전기적 성질을 조사하는 탐사법이기 때문에, 지층을 구성하는 매질들의 종류가 다를지라도 전기적 성질이 같은 경우에는 각 매질의 분포 상태를 구별하는 것이 불가능하다. 그러나 동일한 지층인 경우 물을 함유하고 있는 상태(포화도)의 차이에 있는 경우에는 이러한 특성을 구별하는 것은 가능하다.

따라서 본 연구에서는 체계적으로 수행된 전기비저항 탐사 결과에서 발생할 수 있는 등가성(equivalence) 문제를 극복하기 위하여, 두 측선에 대하여 굴절법 탄성과 탐사를 병행하여 결과를 비교하였다.



(a) 두 전위 전극 P_1, P_2 에서의 전위차 계산

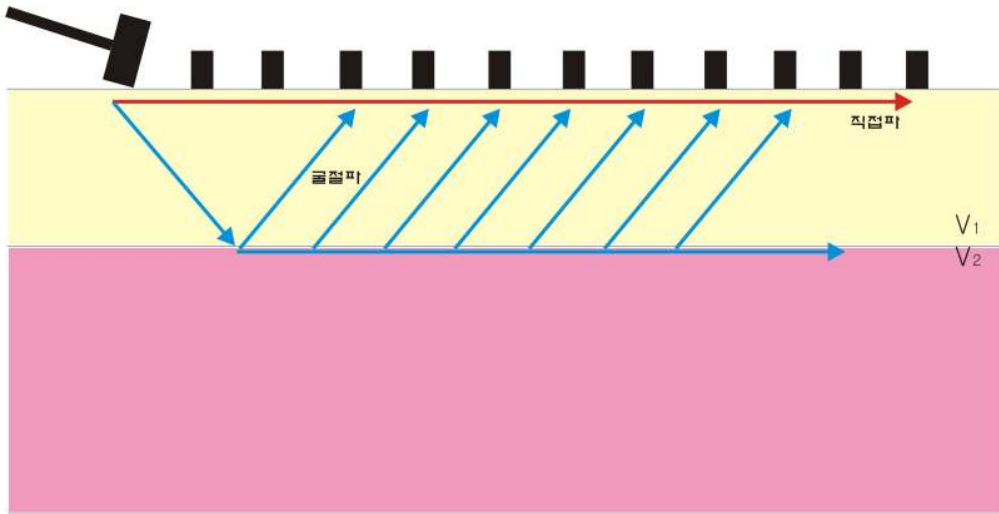


(b) 현장 전기 비저항 탐사 전경

그림. 8-9. 현장 전기 비저항 탐사 모식도

표 8-4. 배열법에 따른 거리계수 (a : 전극 간격)

배열법 종류	거리계수(G)
슐럼버저 배열 (schlumberger array)	$\frac{\pi(AB^2 - MN^2)}{4MN}$
웨너 배열 (wenner array)	$2\pi a$
단극 배열 (pole-pole array)	$2\pi a$
단극 - 쌍극 배열 (pole-dipole array)	$2n(n+1)\pi a$
쌍극자 배열 (dipole-dipole array)	$n(n+1)(n+2)\pi a$



(a) 탄성과 탐사 개념도



(b) 현장 탄성과 탐사 전경

그림 8-10. 현장 탄성과 탐사 모식도

표 8-5. 대표적인 암석의 P파 속도 (m/s)

미고결 물질		고결 물질		기타	
풍화층	300~900	화강암	5,000~6,000	물	1,400~1,600
토양	250~600	현무암	5,400~6,400	공기	331.5
충적층	500~2,000	변성암	3,500~7,000		
점토	1,100~2,500	사암,혈암	2,000~4,500		
모래		석회암	2,000~6,000		
불포화	200~1,000				
포화	800~2,200				
모래와 자갈					
불포화	400~500				
포화	500~1,500				
빙하 퇴적물					
불포화	400~1,000				
포화	1,700				
압축	1,200~2,100				

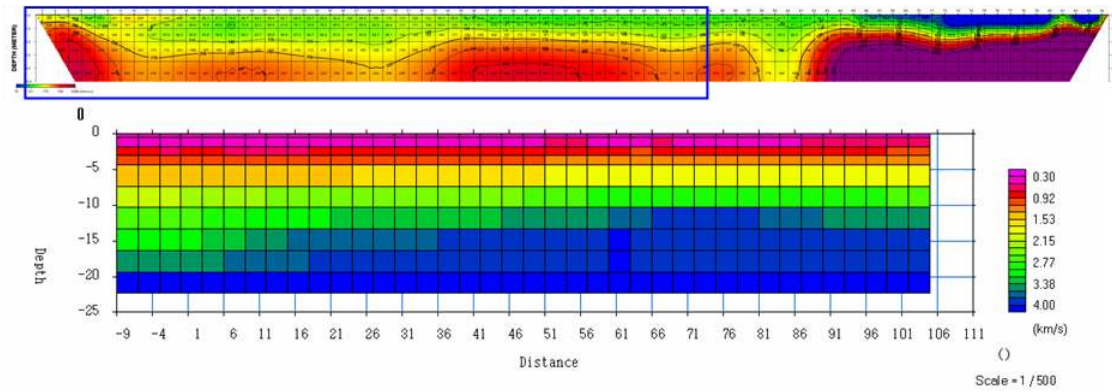


그림 8-11. 하천수 흐름방향 측선에 대한 전기비저항 및 탄성과 탐사 2차원 역산
 결과: (상부) 쌍극자배열 전기비저항 탐사, (하부) 굴절법 탄성과 탐사

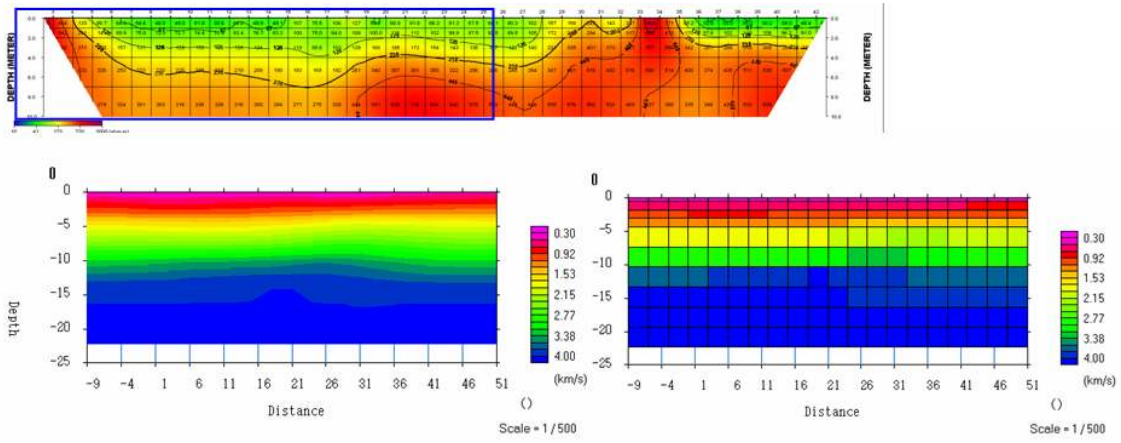


그림 8-12. 하천수 흐름방향에 수직한 측선에 대한 전기비저항 및 탄성과 탐사 2차원 역산 결과; (상부) 쌍극자배열 전기비저항 탐사, (하부) 굴절법 탄성과 탐사

<그림 8-11>은 연구지역 내 하천방향과 평행하게 전개된 측선에 대한 쌍극자배열 전기비저항 탐사와 굴절법 탄성과 탐사의 2차원 역산 결과도이다. 전기비저항 탐사 결과 약 200 ohm-m 이상의 고비저항 구간이 지표 하부 약 6~8 m 심도 이하로 나타나는데, 이러한 비저항 범위는 지하수에 포화된 기반암의 특성으로 판단된다. 또한 지반의 비저항 분포가 수평적으로 발달됨에 따라, 이 지역의 경우 층적층 분포는 이방성이 크지 않은 것으로 해석된다. 전기비저항은 간극수의 비저항, 입자의 종류, 크기, 모양, 지반의 유효 공극율 등에 의해 변화하는 물성으로, 전기비저항은 매질 자체의 비저항과 두께가 곱해진 형태로 나타나기 때문에 증가성이 존재한다.

따라서 전기비저항 탐사 결과만으로 지반의 특성을 규정하기에는 불확실성이 크다. 따라서 동일한 측선을 대상으로 앞서 설명된 바와 같이, P파의 속도분포를 파악할 수 있는 굴절법 탄성과 탐사 결과와 비교하는 것이 필요하다. 굴절법 탄성과 탐사 결과물로 포화된 풍화암의 최대속도 분포인 약 2.2 km/sec가 지표 하부 약 7 m 내외에 형성되며, 분포는 수평적으로 발달됨에 따라 앞서 해석된 전기비저항 탐사 결과와 일치됨을 알 수 있다.

<그림 8-12>는 <그림 8-11> 측선에 수직된 측선에 대한 쌍극자배열 전기비저항 탐사와 굴절법 탄성과 탐사의 2차원 역산 결과도이다. 이 결과도 앞서 해석된 하천방향과 평행한 측선의 탐사 결과와 동일한 결과로 나타났다.

따라서 연구지역의 경우 전기비저항 탐사의 한계인 증가성의 문제가 크지 않음을 확인할 수 있었다. 따라서 연구지역에 전체에 대해 체계적으로 수행된 전기비저항 탐사의 2차원 역산 결과와 이를 이용한 공간분석을 수행하는 경우, 기반암의 심도 및 수리지질구조에 대한 정량적인 자료 획득이 가능할 것으로 판단된다.

제6절 지하수 유동 모델링

1. 개념모델의 설정

수치모형 시뮬레이션을 수행하려면 먼저 대상 유역을 이산화하고 유역경계에 적절한 조건을 지정해야 하며 유역 내부의 각 특정 영역들에는 투수계수, 공극율, 지하수 함양량, 대수층 바닥의 표고 및 두께 등의 입력변수들에 대한 값들이 지정되어야 한다(안상도 외, 2000). 이러한 입력변수들은 문헌자료와 현장 실측 자료들을 통하여 획득되었다. 상부 토층이 저지대 평

지에서는 10여 m의 두께로 분포하지만 나머지 부분에서는 그 두께가 얇은 관계로 상부 토층을 별도의 층으로 구분하지 않고, <그림 8-13>과 같이 2개의 층으로 설정하였다. 그리고 다시 <그림 8-14>에서와 같이 제 1층을 저지대 평지와 산지대로 구분하고, 그 사이에 완충지대(buffering zone)를 두어 토층과 풍화대의 수리특성을 구현하였다. 즉, 층 구성은 1st layer(제 1층)의 E.L.을 90m (저지대에서의 층 두께는 10m, 그림 8-13)와 같고, 2nd layer(제 2층)의 E.L. 60m (층 두께는 30m로 일정, 그림 8-13)로 구분하였다. 상세한 층 구분은 아래와 같다.

Zoning : 제 1층 - zone 1 : 지형경사가 완만한 저지대 (그림 8-14의 □)

zone 4 : 지형경사가 급한 산지대 (그림 8-14의 ■)

zone 3 : zone 1과 2 사이의 완충지대 (그림 8-14의 ■)

제 2층 - zone 2 : 2nd layer 전구간

2. 모델의 구축

가. 격자망 구성

모사지역은 가로 754 m × 세로 715 m로 동쪽은 OO천, 서쪽은 OO산자락이 위치하여 서고동저의 경사를 이루고 있으며, 모사지역 경계를 지하수유동을 고려하여 동쪽으로는 OO천을 따라 나머지 지역은 분수령에 해당하는 지역을 기준으로 설정하였다. 격자망은 각 격자크기를 5 m × 5 m로 등 간격으로 일정하게 구성하였다(그림 8-15).

나. 경계조건

본 연구부지에서의 현장 계측자료를 바탕으로, 계측된 시점의 지하수 수두분포를 초기 지하수 수두 분포로 설정하였다. 그리고 고정수두경계(CHD, Constant Head Boundary)는 동쪽 OO천 지류를 따라 <그림 8-16>에 표시한 선 ‘—’ 과 같이 CHD로 설정하고, 실제 연구부지인 축사 인근 농경지와 동쪽 OO천 이외에 서쪽은 산악지대를 기준으로 높은 지형이 나타나고 있어 CHD 이외는 <그림 8-16>에 선 ‘—’ 으로 표시한 것처럼 No Flow Boundary 로 설정해 주었다.

함양량(Recharge)은 1st layer를 [평지 및 완충지대(zone 1 & 4)]와 [산악지대(zone 3)]의 두 지역으로 구분하여 입력하였다(그림 8-16).

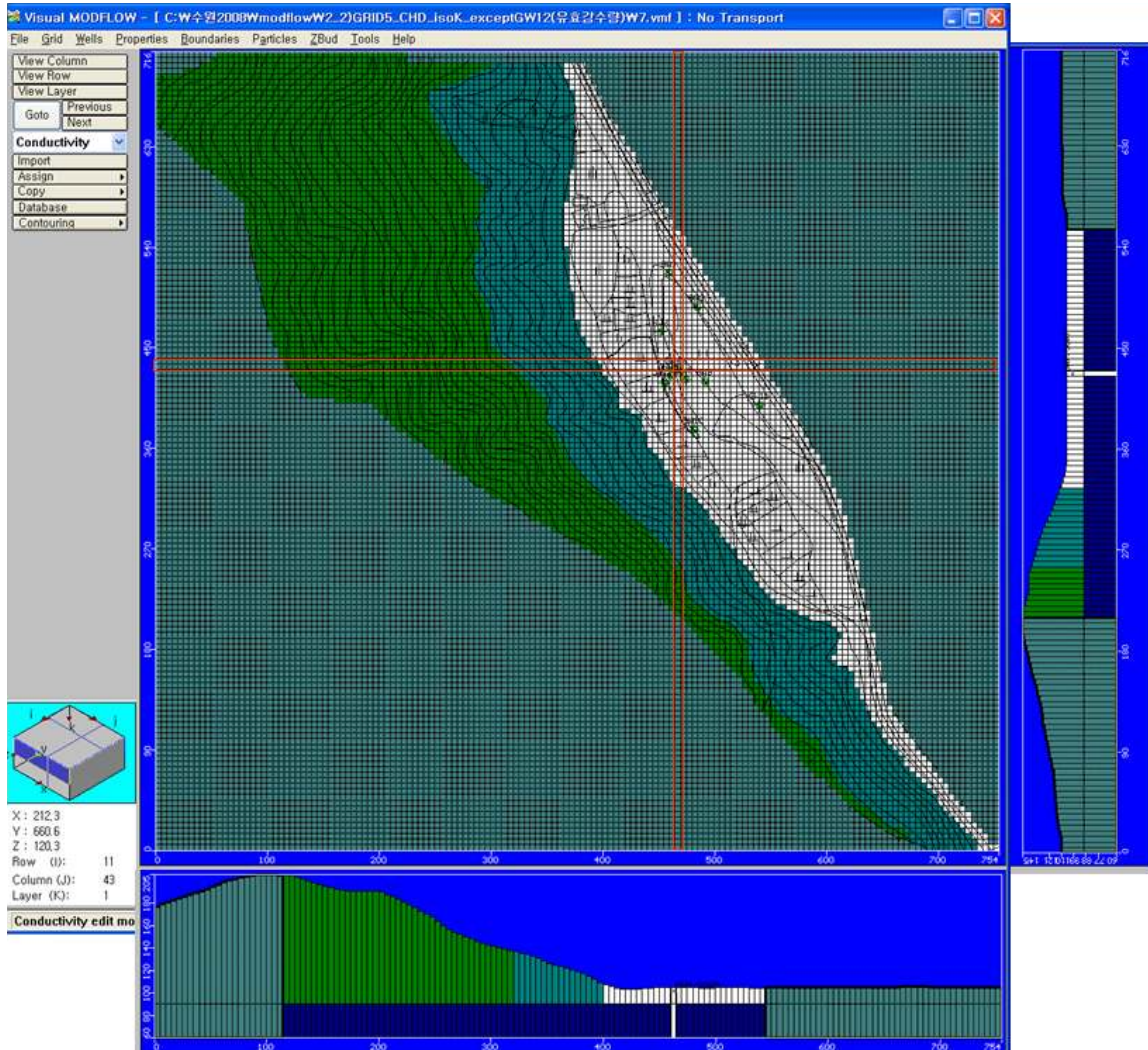


그림 8-13. 대상지역 단면 : (제1층 고도 90 m/ 제2층 고도 60 m)

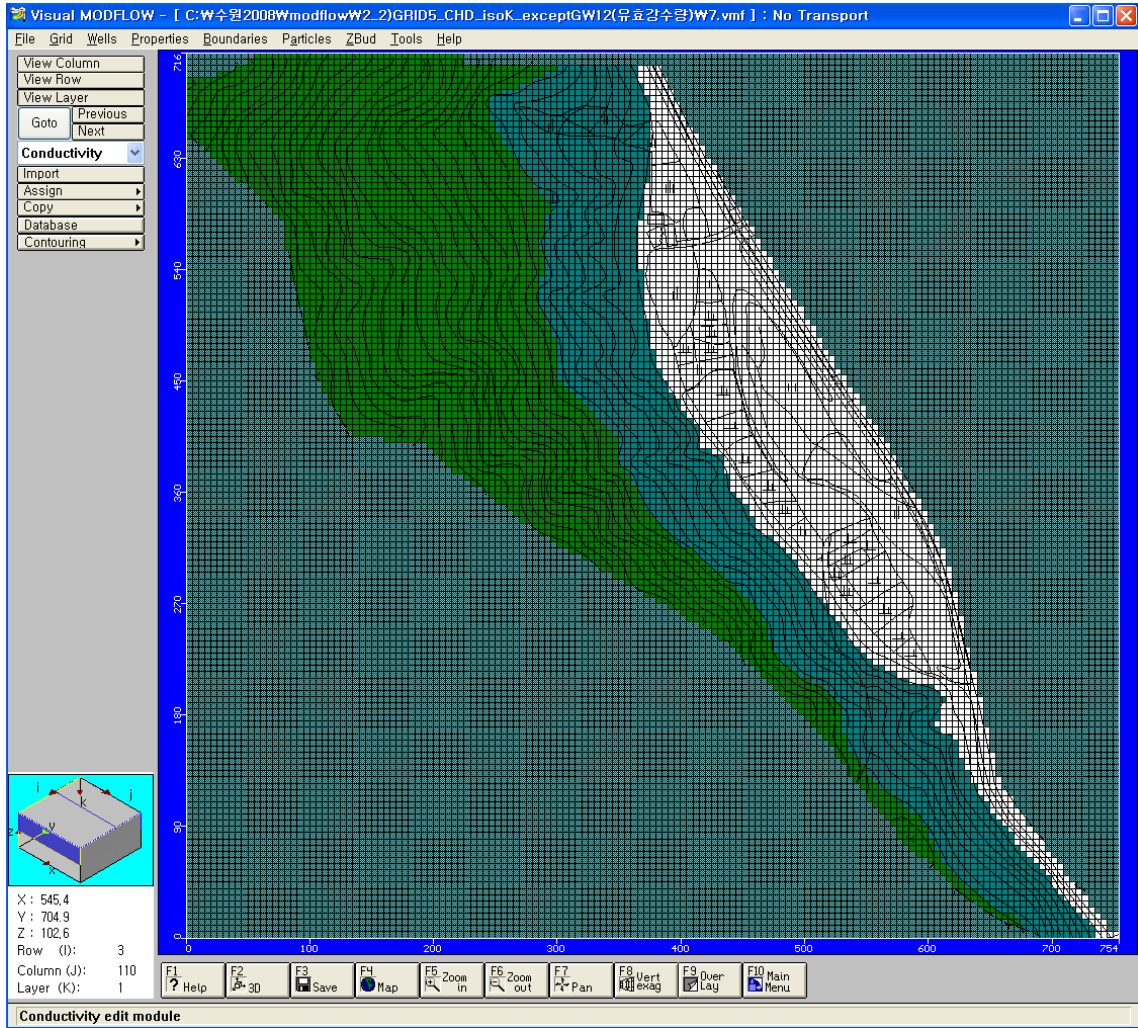


그림 8-14. 대상지역의 제 1층 지역구분

(zone1 : □저지대 평지, zone4 : ■완충지대, zone3 : ■산지대)

다. 연구부지에 대한 수리매개 변수 (모델 입력 자료)

관측정에서 수행한 순간수위변화시험결과(제9장 참조)로부터 획득한 대수층의 수리전도도는 <표 8-6>과 같이 GW2와 GW3을 제외하고 10^{-3} cm/sec의 범위 내에 있다. GW3는 심도가 8.4 m로 가장 깊어 다른 관측정(대략 심도가 5 m 내외)에 비해 수리전도도(10^{-5} cm/sec)가 낮고, GW2는 제방 바로 옆에 위치하여 인위적 교란이 많은 지점으로 수리전도도가 10^{-2} cm/sec로 높기 때문에 제1층에서의 수리전도도는 이 두 관측정을 제외한 관측정에서의 수리전도도에 근거하여 입력하였다(표 8-7). 수평 방향으로 수리전도도는 등방성(isotropic)을 가정하였다($K_x=K_y$). 일반적으로 충상대수층에서의 지하수유동 모델링에서 지층의 압밀작용(compaction)을 고려하여 수직 방향 수리전도도(K_z)를 수평 방향 수리전도도 값의 0.1 ~ 0.01 배로 감소시켜서 사용하므로 본 모델링에서는 $K_z = 0.1K_x$ 로 입력하여 모사하였다. 모델링에 사용한 수리전도도는 <표 8-6>과 같다. 요약하면 아래와 같다.

대수층 수리전도도 (Conductivity, K) : $K_x=K_y$, $K_z=0.1K_x$

GW2 : 제방 바로 옆에 위치, 인위적 교란이 많은 지점

K값 4.0×10^{-2} cm/sec로 높음,

GW3 : 심도 8.4m 로 깊고, K값이 가장 낮음(4.6×10^{-5} cm/sec)

- 1st layer의 K값 입력 시 두 관정 제외.

지하수 함양률은 모사 연구부지에 내린 강수량 자료에 기초하여 산정하였다. 모사지역에서 지하수 함양률은 지하수위 변동법을 이용하여 산출한 결과 37%이며, S_y 의 최소 값이 0.1 일 때 0.31~0.50 값을 나타내었다 (이은재, 2008). 모사지역의 연간유효강수량 1,268 mm (2007년)의 37%인 464 mm/yr를 입력 자료로 사용하였다. 즉, 1st layer의 저지대 평지와 완충구간은 464 mm/yr로 입력하고 산지대는 이보다 지하수 함양이 더 많은 것으로 추정되기 때문에 718 mm/yr(약 57%)로 입력하였다(표 8-7).

3. 모델 보정

지하수 모델링의 입력 자료는 점 자료(point data)이며 측정의 오차가 존재하므로 항상 불확실성을 내재하고 있다. 따라서 관측 수위와 모델링 수위가 일치하게 나타나는 것은 거의 불가능한 일이다. 그러므로 측정한 자료를 최대한 반영하는 범위에서 모델의 입력값을 변화시

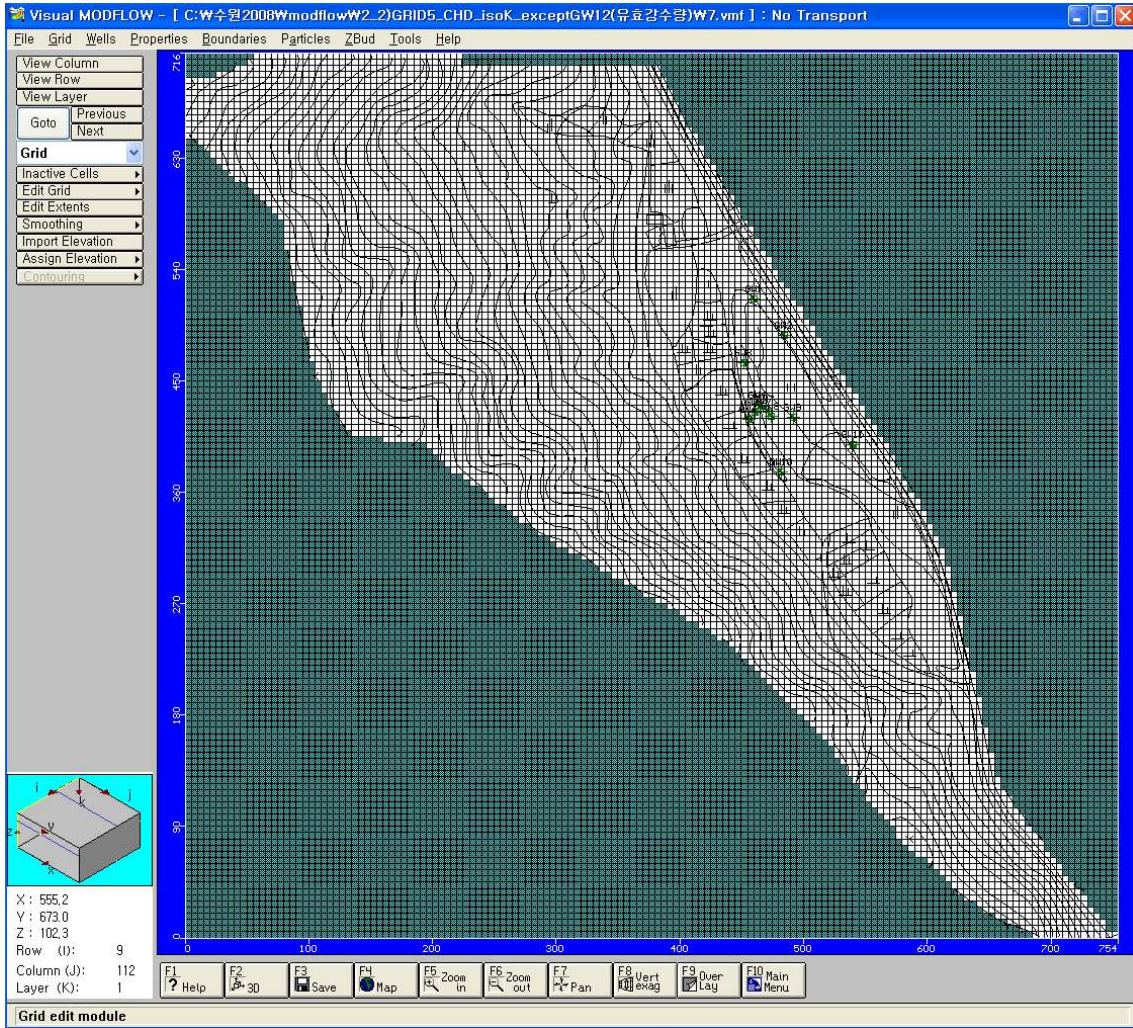


그림 8-15. 격자망 구성 (격자크기 : 5 m × 5 m 등간격)

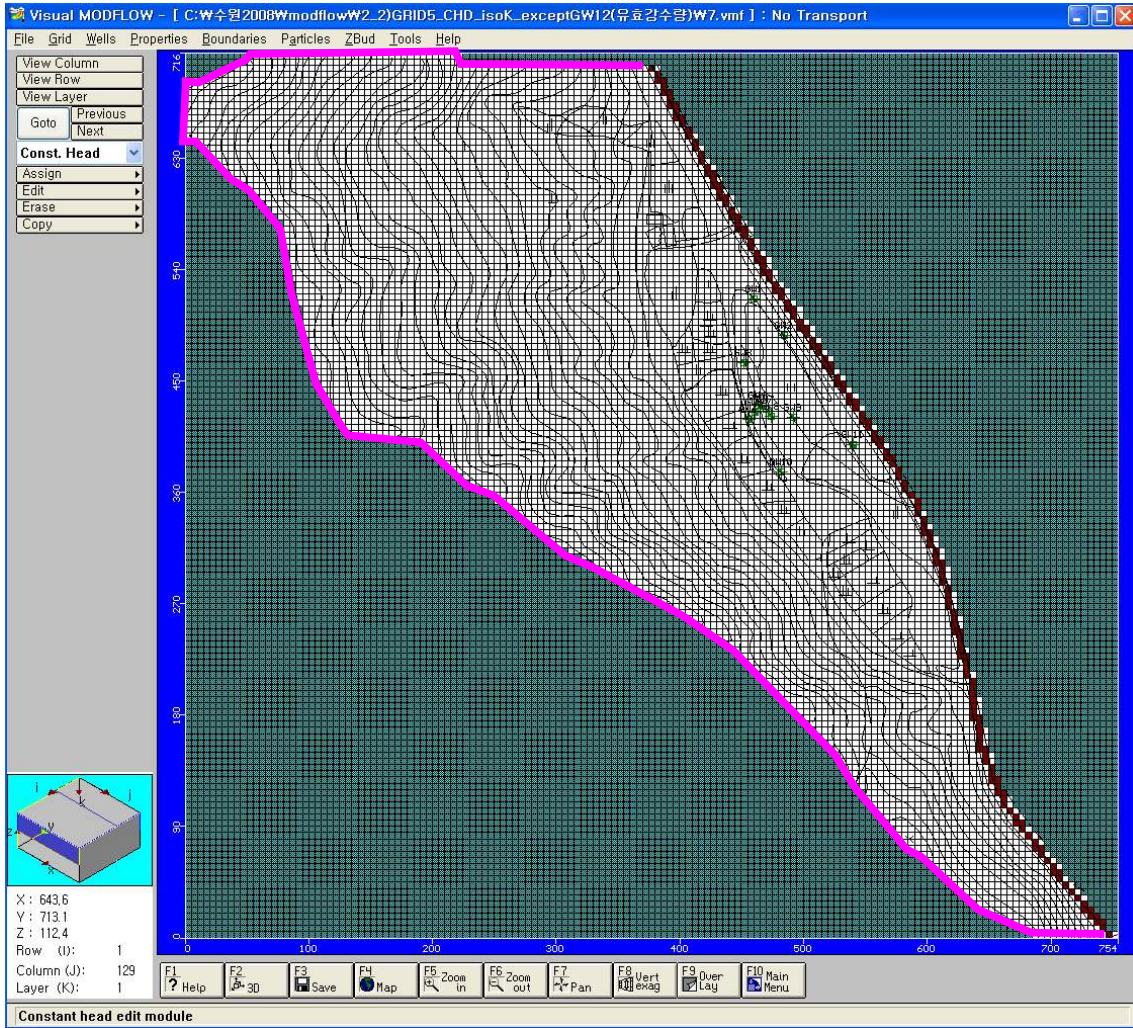


그림 8-16. 경계조건 : 고정수두경계 및 불투수 경계 설정

키면서 관측 수위와 모델링 수위를 가장 근접시키는 작업을 수행하게 되는데, 이 단계를 보정 작업(calibration)이라고 한다.

이 연구에서는 11개의 관측공의 수위자료를 이용하여 모델을 보정하였으며(그림 8-17), 보정한 결과, 표준오차(S.E.)는 0.046 m이고, RMS는 0.148 m이다(그림 8-18, 표 8-7).

4. 모델 검증

지하수 유동 모델링에서 보정된 모델은 과거 다른 시점에서 관측된 지하수위 자료를 이용해서 그 당시의 지하수위 분포를 재현할 수 있는가에 대한 history matching 방법으로 모델의 유효성을 검증(verification)하게 된다. 이 연구에서는 갈수기에서 관측된 지하수위 관측 자료를 이용하여 앞서 보정된 모델을 검증하고자 하였다(표 8-9). 모델검증에 활용한 자료는 2007년 11월 12일 관측 자료이다. 강수량은 앞서 1개월간 10월 19일 6.0 mm, 10월 25일 3.0 mm 및 10월 31일 0.0 mm를 기록하였을 뿐 관측시점(11월 12일)까지는 비가 내리지 않아 함양량(R)을 0 mm/yr로 입력하였다.

모델 검증을 수행한 결과, 관측치와 모델링 결과값의 표준오차(S.E.)는 0.067 m이고, RMS는 0.22 m로서 95% 신뢰도 구간에서 잘 모사되고 있음을 확인할 수 있다(그림 8-19, 8-20, 8-21, 표 8-8). 따라서 연구 부지 규모의 지하수 유동모델링은 이 지역의 지하수 흐름에 대해 시공간적 변화에 대한 예측을 위해 활용가능하다.

5 모델링 결과 해석

위의 보정 결과로 나타난 정류상태 부지 지하수의 등수위선도는 <그림 8-22, 8-23>과 같다. 정류상태에서 모사된 부지의 지하수 유동 모델링 결과는 현장 지하수위 모니터링 결과(이은재, 2008)로부터 해석된 지하수의 유동(북북서-남남동 방향)을 잘 보여주고 있으며, 지하수는 궁극적으로 수원천으로 유입되고 있다. 충적층 대수층과 그 하부 암반의 경우, 모두 유사한 등수위선도를 보이므로, 지하수의 흐름 역시 유사할 것으로 예측된다.

표 8-6. 관측정에서 순간수위변화시험에 의한 수리전도도

Monitoring Well No.	Hydraulic conductivity (cm/sec)	
	Bouwer and Rice	Hvorslev
GW2	4.0×10^{-2}	4.4×10^{-2}
	4.3×10^{-2}	4.5×10^{-2}
GW3	4.6×10^{-5}	4.9×10^{-5}
GW4	7.3×10^{-3}	8.7×10^{-3}
	7.7×10^{-3}	8.5×10^{-3}
GW7	3.7×10^{-3}	3.9×10^{-3}
	4.3×10^{-3}	4.7×10^{-3}
	4.1×10^{-3}	4.5×10^{-3}
GW8	1.2×10^{-3}	1.6×10^{-3}
	1.4×10^{-3}	1.6×10^{-3}
	1.4×10^{-3}	1.7×10^{-3}

표 8-7. 모델 입력값

	1 st Layer			2 nd Layer
Zone	Zone 1 평지	Zone 4 Buffering zone	Zone 3 산	Zone 2
Bottom E.L. (m)	90	90	90	60
K_{xx}, K_{yy} (cm/sec)	8.0e-3	4.7e-4	9.2e-5	9.2e-5
K_{zz} (cm/sec)	8.0e-4	4.7e-5	9.2e-6	9.2e-6
S_s (1/m)	5.0e-5	5.0e-5	1.0e-6	1.0e-6
S_y	0.1	0.1	0.07	0.07
η_e	0.12	0.12	0.07	0.07
η_t	0.25	0.25	0.1	0.1
R(mm/yr)	464	464	718	
CHD_start point (m)	107.6			
CHD_end point (m)	95.7			

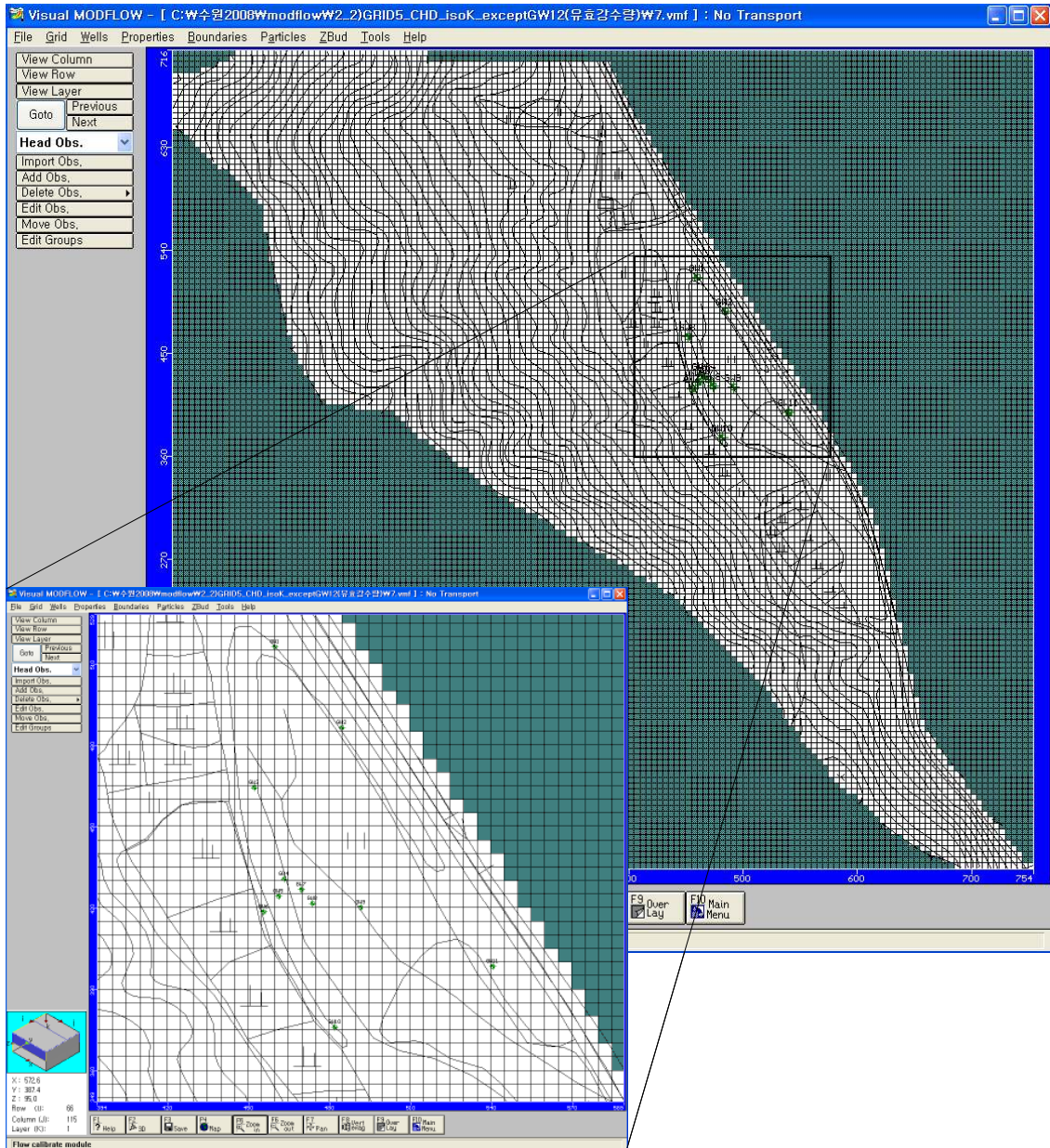


그림 8-17. 보정에 이용된 관측공

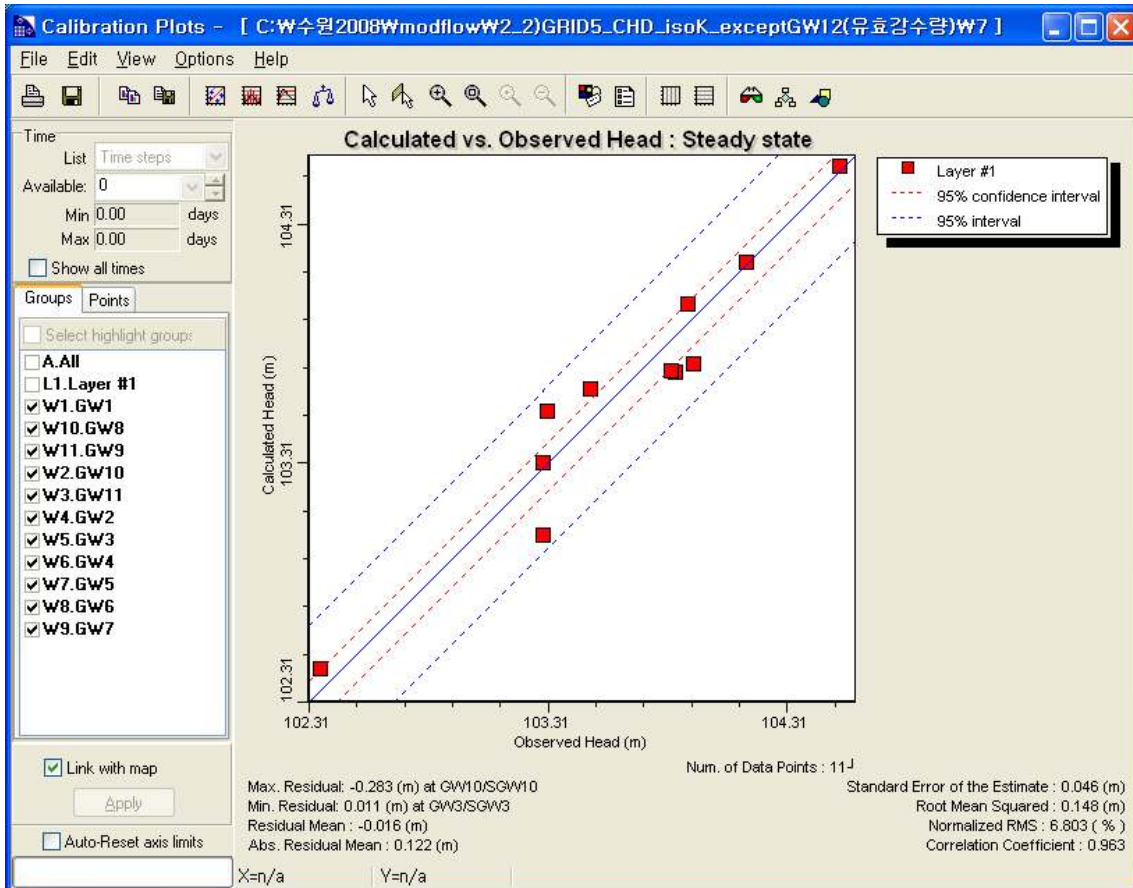


그림 8-18. 모델 보정을 위한 지하수위 보정 그래프 (11개 관측공 자료 이용)

표 8-8. 각 관측공에서 지하수위 관측값과 모델링 결과의 비교

Well	Head (m)		
	Obs.	Calc.	Calc.-Obs.
GW1	104.528	104.555	0.027
GW2	103.897	103.975	0.078
GW3	104.140	104.151	0.011
GW4	103.920	103.725	-0.195
GW5	103.840	103.689	-0.151
GW6	103.827	103.696	-0.132
GW7	103.488	103.619	0.131
GW8	103.306	103.526	0.220
GW9	103.290	103.311	0.021
GW10	103.291	103.008	-0.283
GW11	102.354	102.450	0.096

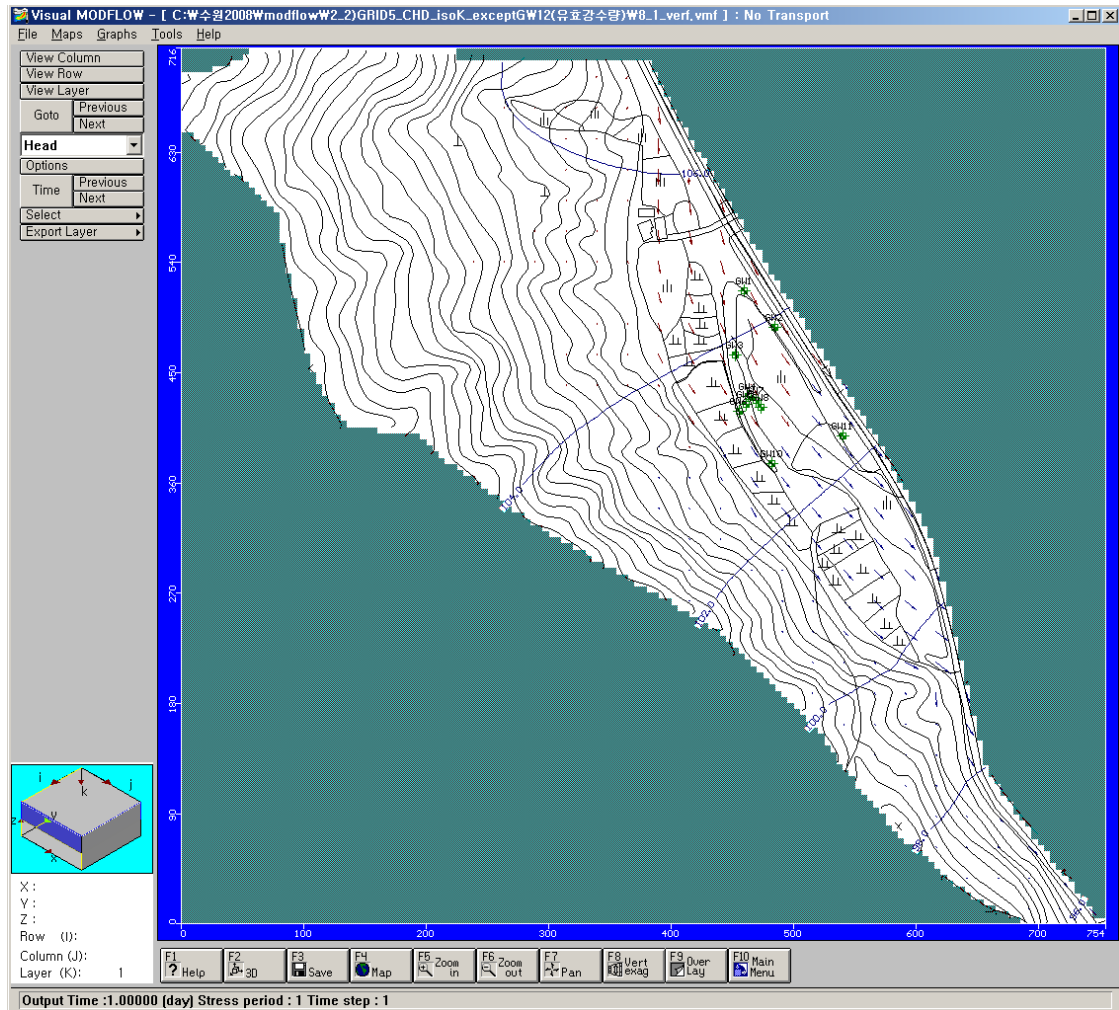


그림 8-19. 1층의 등수위선도 및 유동 방향

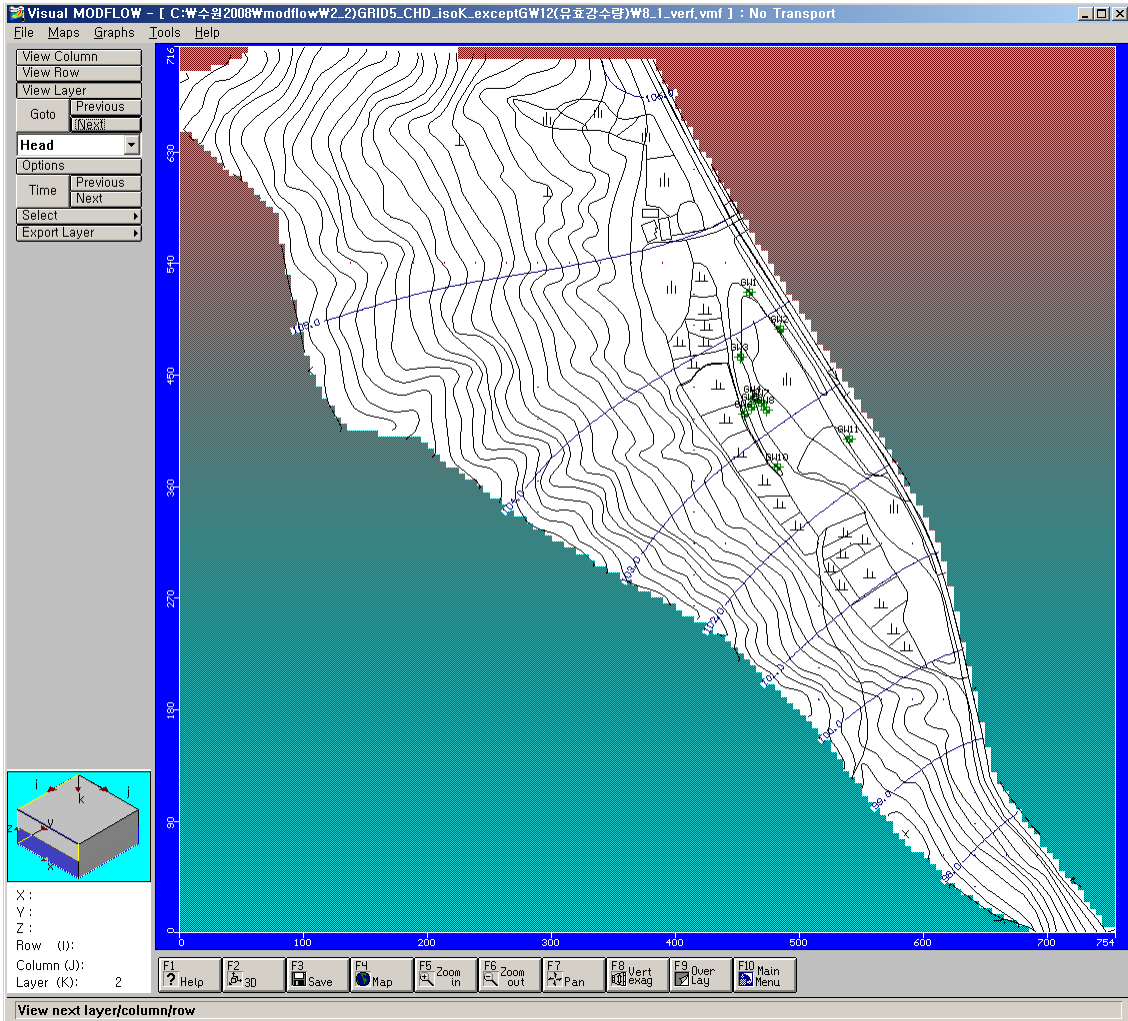


그림 8-20. 2층의 등수위선도 및 유동 방향

표 8-9. 각 관측점에서 수위관측치와 모델 결과값의 비교 (갈수기 : 2007.11.12)

Well	Head (m)		
	Obs.	Calc.	Calc.-Obs.
GW1	104.218	104.433	0.215
GW2	103.702	103.885	0.183
GW3	103.805	103.846	0.041
GW4	103.510	103.395	-0.115
GW5	103.420	103.339	-0.081
GW6	103.387	103.314	-0.073
GW7	103.073	103.307	0.234
GW8	102.906	103.220	0.314
GW10	102.871	102.650	-0.221
GW11	101.949	102.366	0.417

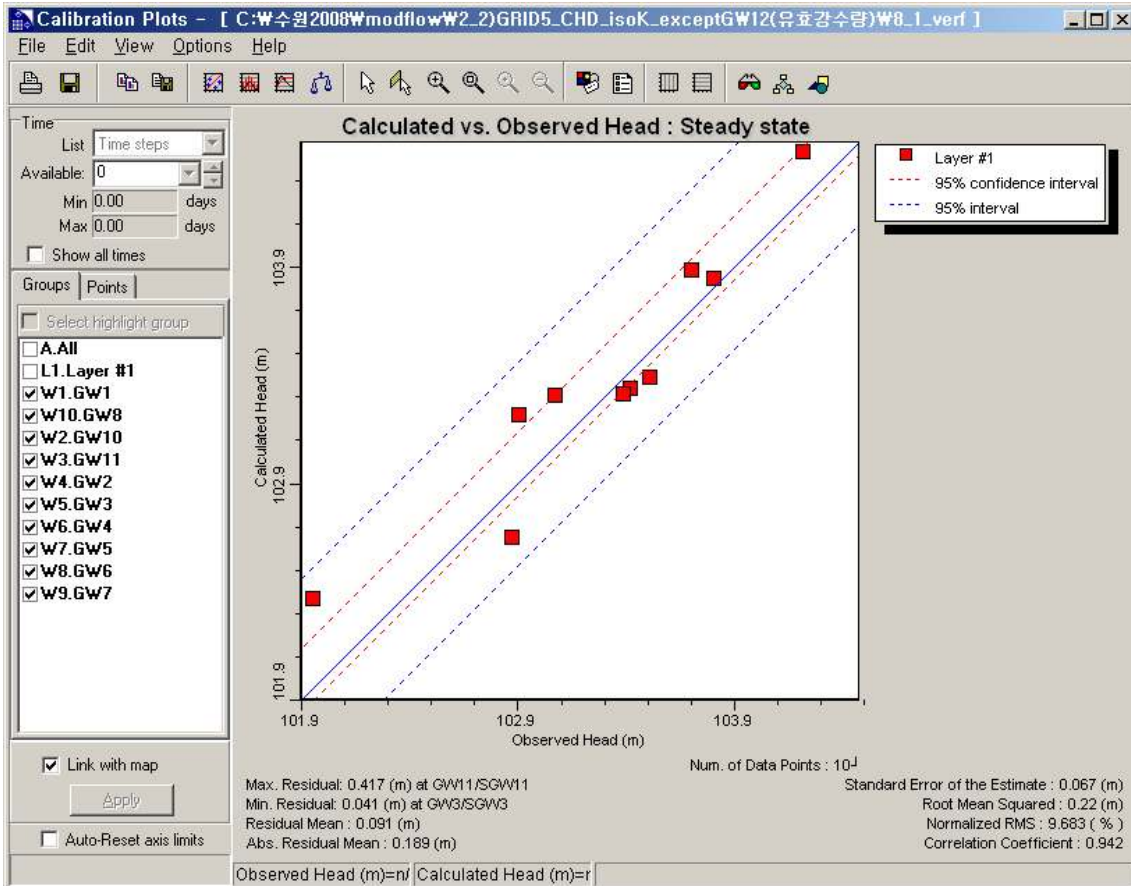


그림 8-21. 갈수기 수위관측 자료를 이용한 모델의 검증 그래프 (10개 관측 자료)

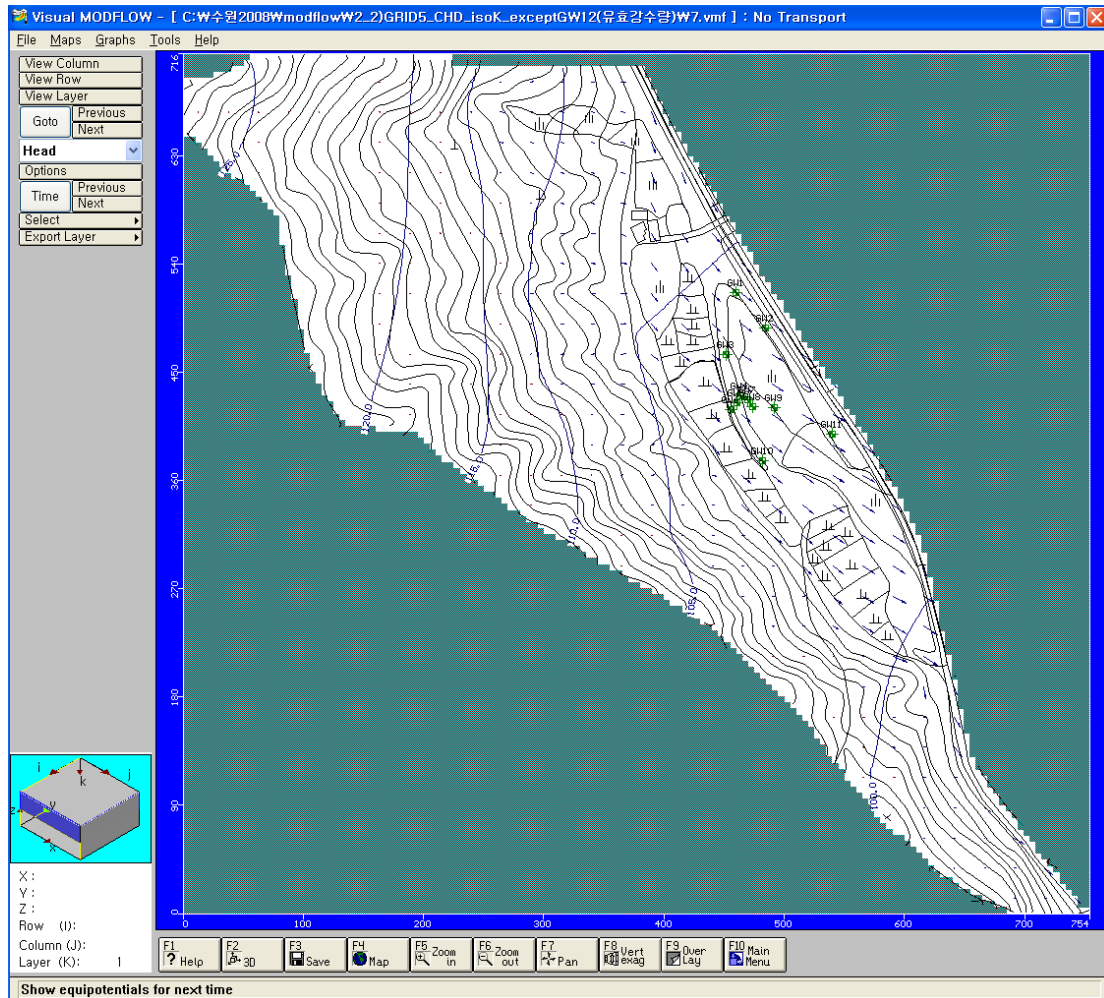


그림 8-22. 1층의 등수위선도 및 유동 방향

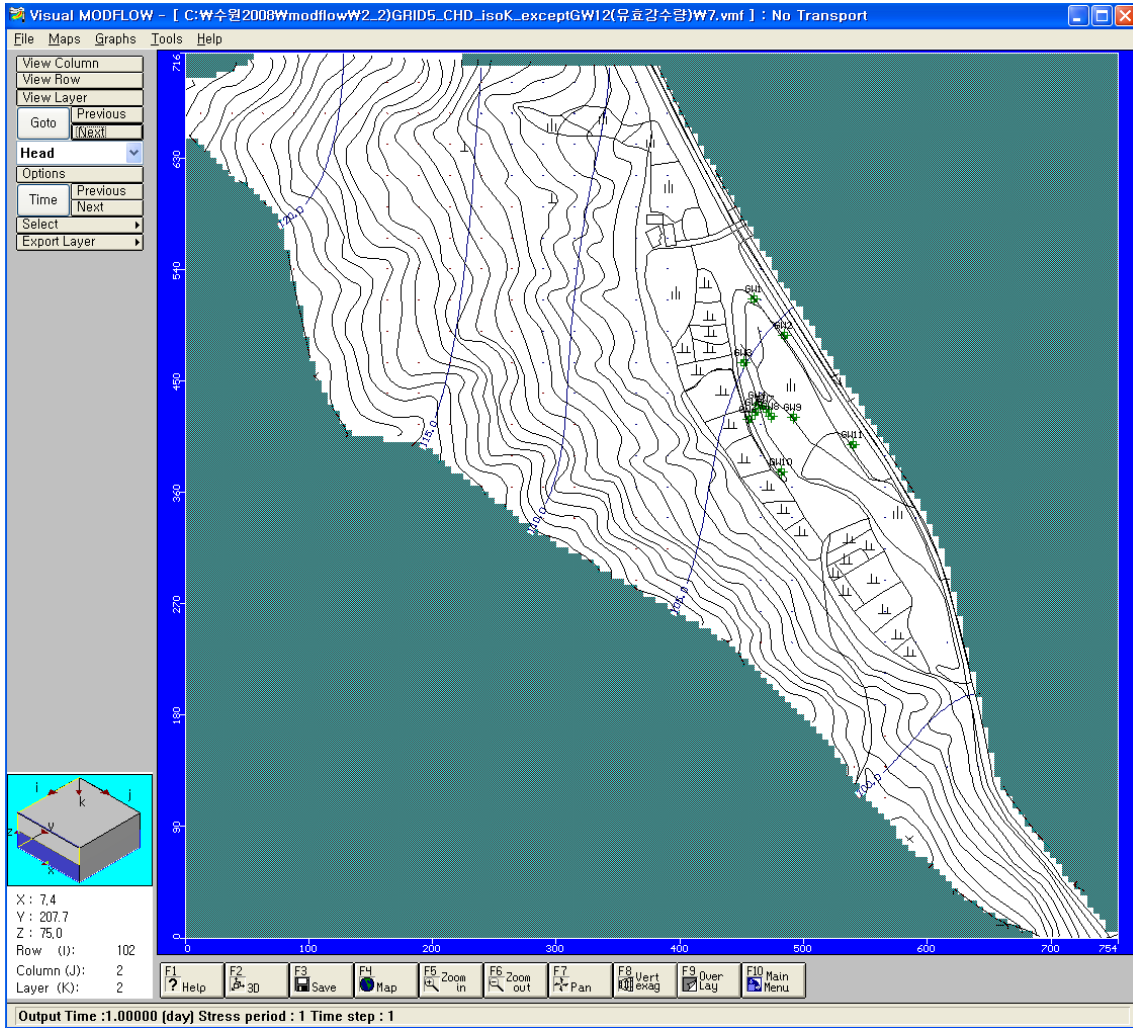


그림 8-23. 2층의 등수위선도 및 유동 방향

제7절 결 론

경기도 내 소규모 농경지에서 축분을 유기비료로 활용하는 현장실험을 위한 연구지역에서, 지하수의 수질과 질산염 오염에 미치는 영향과 이들의 시공간적인 변화를 정량적으로 평가하고, 관정형 반응벽체 설계시 기초자료로 활용될 수리특성을 도출하고, 대수층에서의 지하수 유동을 모사 예측하기 위한 현장부지 특성화 연구가 수행되었다. 세부적으로는 관측공을 통한 현장 지하수위 관측, 지하수질 모니터링, 대수성 시험, 지구물리 탐사, MODFLOW 를 이용한 지하수 유동 모델링 및 오염체 거동 모사를 포함한다.

지하수의 수질과 오염특성에 대해서는, 지하수의 전기전도도가 축분을 농작지에 뿌리는 4월에 가장 높았으며 시간이 지남에 따라 감소하고, pH는 큰 변화가 없이 일정하며, 수온은 2월, 4월이 유사하고 6월, 10월로 가면서 지속적으로 증가한다. DO는 4월 이후로 지속적으로 감소하며, 질산성 질소의 농도는 4월에 급증하였다가 이후로 지속적으로 감소한다. 이와 같은 지하수 수질의 시간에 대한 일련의 변화는 미생물 작용에 의한 유기비료로서 축분의 분해와 용존산소의 감소 및 탈질 반응에 따른 질산염 함량의 감소와 HCO_3^- 농도의 증가 등이 연계적으로 발생하여 나타나는 현상으로 해석된다. 질산성 질소의 농도변화는 천부 지하수가 환원환경에 있는가와 미생물의 활성도가 가장 중요한 요인으로 작용하고 있으며, 이는 Mn, Fe 등의 지하수 내 산화-환원 성분의 함량과 용존 유기물함량(DOC) 등을 모니터링 함으로써 파악할 수 있다. 이러한 결과는, 농경지의 천부 지하수를 통해 이동하며 변화하는 질산성질소에 의한 오염가능성과 위해성을 평가하고 이를 환경 친화적이면서도 지속가능한 농업활동에 적용하기 위해서는, 축분 시비의 시기와 양 뿐 아니라 지질매체와 지하수의 성분과 이들의 시간적·공간적 분포와 변화에 대한 이해가 필수적임을 보여준다. 나아가 탈질반응을 주요 기작으로 하는 현장정화기술을 적용하는 경우에는, 지하수 환경에 환원상태를 조성함으로 인해 지질매체 내에 산화물(oxides) 상태로 포함되어 있을 수 있는 Mn, Fe 및 여타 중금속에 의한 2차적 오염가능성도 고려해야 함을 시사한다. 대수성 시험 결과, 측정된 수리전도도는 1.93×10^{-3} cm/s 의 일반적인 사질대수층의 범위였고, 저유계수는 $S = 0.001 \sim 0.003$ 으로서 낮은 값을 나타냈다. 지구물리 탐사 결과, 전기비저항 탐사의 한계인 등가성의 문제가 크지 않음을 확인할 수 있었다. 유한차분법을 이용한 수치모형인 MODFLOW를 이용하여 연구부지 내 지하수의 유동을 3차원적인 모형으로 해석하여 지하수위 분포와 유동 방향을 모사, 예측하였다. 이를 위해 연구부지의 지형과 지질 특성을 고려하여 경계를 설정하고, 순간충격시험 결과 획득한 수리전도도 값과

함양량을 매개 변수 입력 자료로 사용하였다. 지하수 유동 모사 결과와 현장에서의 관측 값을 서로 비교해 민감도 분석을 해 본 결과 표준오차(S.E.)는 0.046 m이고, RMS는 0.148 m, 상관 계수는 96% 정도로 비교적 높은 정밀도를 나타냈다. 보정된 모델은 갈수기(2007년 11월 12일 관측 자료) 자료를 이용하여 검증하였으며, 그 결과 표준오차는 0.067 m이고, RMS는 0.22 m로 모델의 신뢰성을 확보하였다. 이 모델을 통해 예측된 지하수위 분포와 지하수 유동 방향은 차후 질산성질소 오염이 나타나는 본 연구부지 일부에 반응벽체를 설치하기에 앞서 가장 적합한 설계 시 중요한 인자로 활용될 것이다.

제9장 연구내용 및 결과 VI : 현장 정화 실험 연구

제1절 관정형 반응벽체 설치

관정형 반응벽체 설치를 위한 적지선정을 하였다. 관정형 반응벽체 적지선정은 연중 질산염 농도 모니터링 결과, 질산염 농도가 가장 높게 검출된 GW7 관정을 중심으로 설치하였다. 관정형 반응벽체는 GW7 관정을 포함하여 총 22개 관정이 개발되었다. 깊이별로는, 3.1 m 깊이 1개, 3.4~3.7 m 깊이 6개, 3.9~4.1 m 깊이 9개, 그리고 4.2~4.5 m 깊이 6개 관정이 개발되었다(그림 9-1). 개별 관정 간 간격은 1.0 m 로 하였다. 관정은 폴리에틸렌 재질의 부분 관 통정으로서, 관정의 지름은 5 cm이고, 최하부 1.5 m 구간에만 스크린이 설치되어 있다. 관정개발 후, 지표오염물질의 유입을 막기 위해서 지표하 약 30 cm 까지 시멘트 그라우팅을 실시하였다.

제2절 관정형 반응벽체 설치 부지 특성

1. 반응벽체 설치지의 심도별 토성

관정형 반응벽체를 설치하는 동시에 토양프로파일을 채취하여 심도별 토양특성을 살펴 보았다(그림 9-2). 토양시료의 토성 및 화학적 특성값은 서울대학교 농생명과학공동기기원에 의뢰하여 분석하였다. 본 연구부지는 과거엔 논토양 부지였지만, 이 위에 경기도 00시 일원의 아파트 택지개발에서 발생된 토양이 옮겨져와 복토되어, 현재는 원래 지표고도로부터 약 1.5~2.0 m 정도 고도가 상승한 상태이다. 토양의 층서를 살펴보면, 지표~2.0 m 구간은 복토층으로서, 모래(sand), 미사(silt), 점토(clay)가 각기 87%, 8%, 5%로 구성된 사질양토(loamy sand)이고, 토양의 유기물(organic matter) 함량은 1.1%, 토양의 총유기탄소 (TOC; total organic carbon) 함량은 0.6%, 양이온 교환능(CEC; cation exchange capacity)은 14 cmol/kg, pH는 5.5, 전질소는 0.003%, 총인은 183.8 mg/kg, 강열감량 3.8%, 수분함량 12.1%, 건조밀도 1.94 g/cm³, 습윤밀도 2.21 g/cm³ 이다. 복토층 하부에 위치한 지표하 2.0~2.5 m 구간은 과거 논토양층으로서, 모래(sand), 미사(silt), 점토(clay)가 각기 55%, 24%, 21%로 구성된 사질/점토질 양토



(a) 현장 사진

#19	#18	#17	#16	#15-1
#15	#14	#13	#12	#11-1
#11	#10	#9	#8	#7-1
#7	#6	#5	#4	#3
			#2	#1

(b) 모식도

그림 9-1. 연구부지에 개발된 관정형 반응벽체

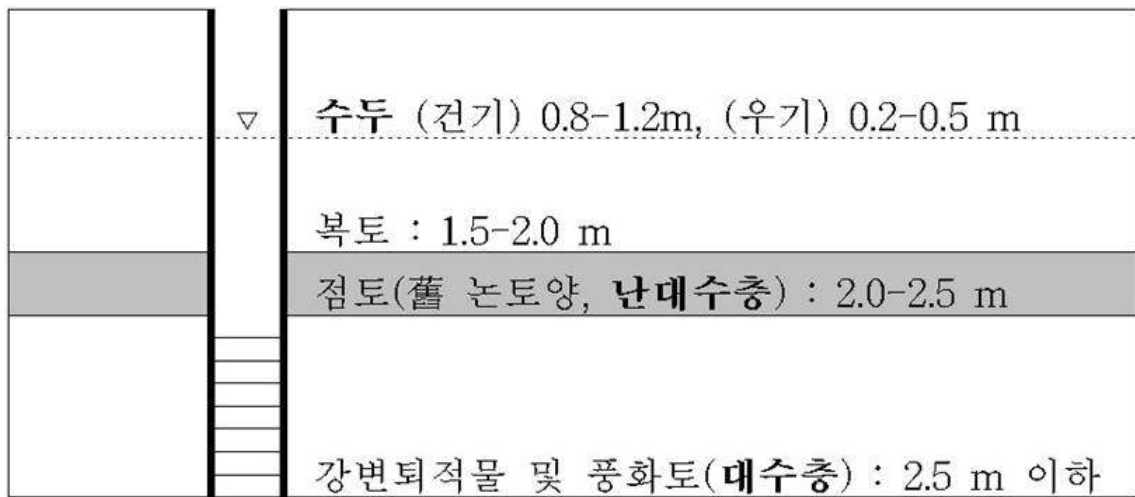


그림 9-2. 연구부지 충적층 토양의 수직적인 토성분포

(sand clay loam)이고, 토양의 유기물(organic matter) 함량은 2.6%, 토양의 총유기탄소(TOC; total organic carbon) 함량은 1.5%, 양이온 교환능(CEC; cation exchange capacity)은 12 cmol/kg. pH는 6.5, 전질소는 0.085%, 총인은 338.7 mg/kg, 강열감량 4.8%, 수분함량 18.3%, 건조밀도 1.72 g/cm³, 습윤밀도 2.11 g/cm³ 이다. 과거 논토양에 연이은 지표하 2.5 m~암반 이전 구간은 연구지역의 주대수층으로서, 모래(sand), 미사(silt), 점토(clay)가 각기 77%, 16%, 7%로 구성된 사질양토(loamy sand)이고, 토양의 유기물(organic matter) 함량은 0.8%, 토양의 총유기탄소(TOC; total organic carbon) 함량은 0.5%, 양이온 교환능(CEC; cation exchange capacity)은 10 cmol/kg, pH는 5.8, 전질소는 0.008%, 총인은 239.9 mg/kg, 강열감량 3.3%, 수분함량 12.1%, 건조밀도 2.00 g/cm³, 습윤밀도 2.27 g/cm³ 이다. 지하수위는 주로 복토층 내에 위치하며, 건기에는 지표하 0.8~1.2 m, 우기시에는 지표하 0.2~0.5 m에 지하수면이 위치한다.

2. 반응벽체 설치지의 배경수질

2008년 6월에 반응벽체 각 관정에서 지하수 시료를 채수하였다. 채수는 휴대용 펌프를 이용하여 고인물의 4~5 배를 양수하고 수온이 일정해진 후 채수하였다. 수소이온농도(이하 pH), 수온, 산화/환원전위(이하 ORP), 용존산소(이하 DO) 및 전기전도도(이하 EC) 등 수리물리특성 자료는 채수 즉시 Orion 사의 휴대용 pH/수온 측정기(Thermo Orion 290A, USA), 휴대용 ORP 측정기(Thermo Orion Star series, USA), 휴대용 DO 측정기(Thermo Orion Star series, USA) 및 TOA 사의 휴대용 EC 측정기(TOA, CM-14P, Japan)를 이용하여 측정하였다. 양이온(Na, K, Ca, Mg, Si), 미량 금속(Mn, Fe), 음이온(Cl, SO₄, NO₃, Br,) 분석을 위한 시료는 0.45 μm 여과지를 이용하여 부유물질을 제거한 후, 양이온 시료는 농축질산을 이용하여 pH 2 이하로, 음이온 시료는 4℃ 이하로 냉장하여 폴리에틸렌 채수병에 보관하였다. 실내 분석은 서울대학교 농생명과학공동기기원에 의뢰하여 분석하였다. 음이온은 Dionex사의 이온크로마토그래피(IC, 모델명 DX-500, USA)를 이용하여, 양이온 및 미량금속은 Shimadzu사의 유도결합플라즈마 발광광도기(ICP-AES, 모델명 ICPS-1000IV, Japan)를 이용하여 분석하였다. 알칼리도는 0.01 N 염산을 이용한 적정법으로 측정하였다.

지하수의 수리물리특성을 살펴보면, 수온은 전체 관정에서 계절적인 영향으로 12℃ 내외였고, pH는 5.9~6.7 범위였다. ORP는 #4, #5, #14에서 각기 136, 148, 194 mV, 그리고 #13, #18, #19에서 각기 207, 212, 214 mV 로서, 이를 제외한 나머지 관정의 ORP(234~357 mV, 평균 283 mV)보다 상대적으로 환원환경이었다. EC는 #4, #17, #18, #19에서 각기 761, 924, 765,

625 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로서, 이를 제외한 나머지 관정의 EC(239~541 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 평균 352 $\mu\text{S}/\text{cm}$)보다 상대적으로 높았다. DO는 모든 관정에서 $\sim 0.85 \text{ mg/}$ 였다. 종합하면, #4, #17, #18 관정에서 상대적으로 ORP가 낮았고, EC가 높았다. 이는 상기 3개 관정의 스크린 주변에 용존물질 함유량이 높고, 상대적으로 환원환경인 농토양 층이 다른 관정에 비해 많이 에워싸서, 이러한 농토양에 부존된 지하수가 용출됨에 따라 나타난 결과로 생각된다.

실내에서 분석한 수질자료를 Stiff 도표로 나타낸 결과, 지하수 시료 대부분은 공통적으로 Ca-HCO_3 유형을 보였다(그림 9-3). 그러나 #10, #15, #17, #18, #19 관정에서는 지하수 수질유형이 비록 Ca-HCO_3 일 지라도, 주변관정보다 상대적으로 이온함량이 높아서, 다른 관정들과 뚜렷이 구분이 되었다. 그리고 #9 관정에서는 Ca-Cl 유형이 뚜렷하여 나머지 관정들과 구분되었는데, 이는 염소이온을 포함하는 외부오염물질의 영향을 받은 것으로 생각된다. 마찬가지로, #2, #11 관정에서도 Ca-Cl 유형이 나타나서 #9 관정의 수질유형으로 구분되지만, 이는 저농도 시료에서 용존이온의 상대적인 함량차이로 인해 생긴 것으로서 큰 의미는 없는 것으로 생각된다. 지하수의 배경수질 유형 및 용존이온의 상대적인 함량에 따라 관정이 구분되는지를 판단하기 위해서는 좀 더 객관적인 분석이 필요하다. 따라서 통계프로그램인 SPSS 10.0을 이용하여, 시료들의 모든 화학분석데이터를 개별 독립변수로 하는 군집분석을 실시하여 객관성을 검토하고자 하였다(그림 9-4). 이 결과, 관정군은 거리 5를 기준으로 할 때, 크게 ① #15, #17, #18, #19 등 용존이온 함량이 상대적으로 많은 집단, ② 염소이온 함량이 높은 #9 관정, 그리고 ③ 나머지 관정들로 분류되어 수질유형 해석 내용이 적절하였음을 설명해 주었다.

종합하면, 배경수질 유형 분석의 결과는 지하수 수리물리특성 분석결과와 공통되는 바가 많았다. 이는, 농토양 층이 스크린 주변에 얼마나 두껍게 에워싸고 있는지의 여부가 지하수 내 용존이온의 함량을 결정하는 주요 요소일 수 있음을 시사한다. 나아가, 이 결과는 개별 관정을 통과하는 지하수가 대수층 내에서 선택유동(preferential flow)을 할 수 있음을 시사한다. 즉, #11 관정에 도달한 지하수는, 관정 주변에 상대적으로 농토양의 함량이 많아서 수리전도도가 상대적으로 낮은 #10, #15, #17, #18, #19 관정을 통과하기 보다는 이들에 비해 상대적으로 수리전도도가 높은 주변의 다른 관정으로 진행할 것으로 생각된다. 따라서, 지하수 유로를 알고 있는 상태라면, 배경수질 유형 분석만으로도, 질산염 오염정화를 위해 어느 관정을 정화제 주입관정으로 활용해야 하는지에 대한 정보를 충분히 제공할 수 있음을 보였다. 또한 농토양이 많이 에워싼 관정은 지하수의 주 유동경로에 크게 기여하지 않을 것으로, 이들 관정에 정화

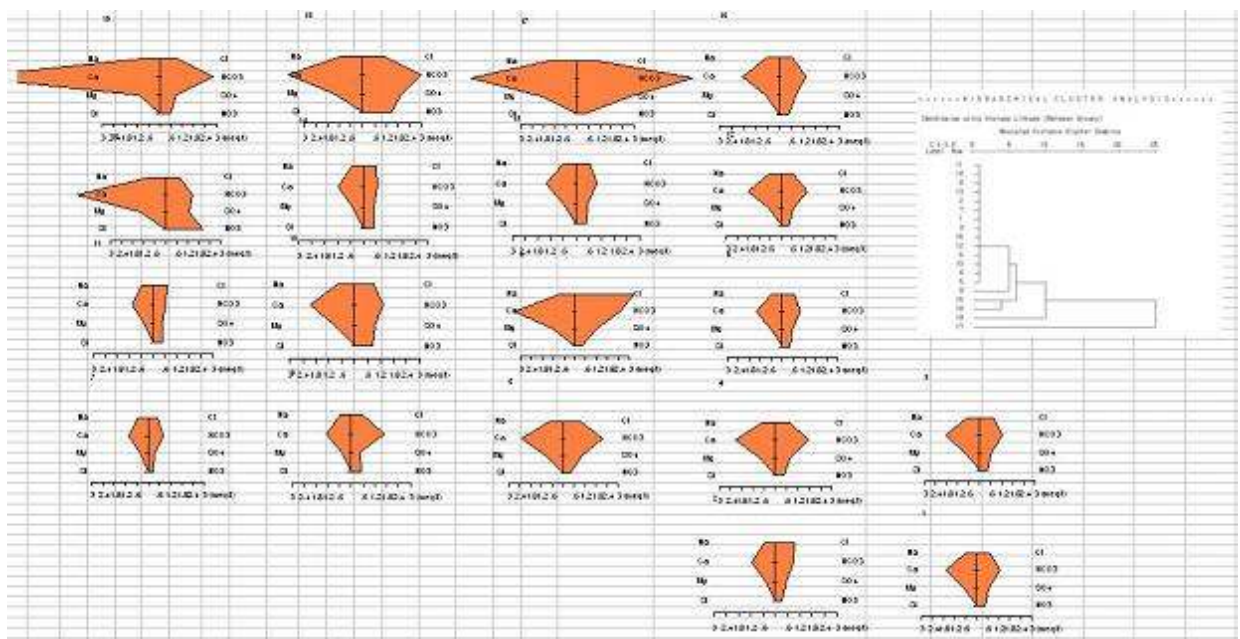


그림 9-3. 관정형 반응벽체 내 개별 관정의 수질 유형

***** H I E R A R C H I C A L C L U S T E R A N A L Y S I S *****

Dendrogram using Average Linkage (Between Groups)

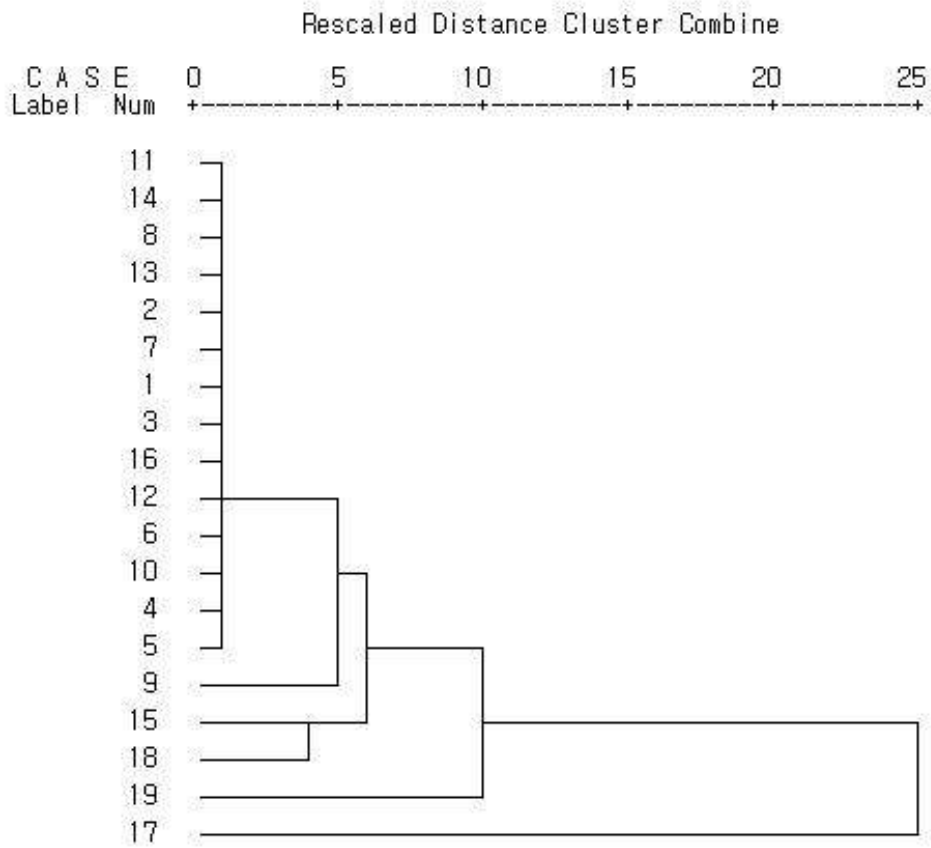


그림 9-4. 군집분석을 이용한 관정형 반응벽체 내 개별 관정의 그룹 분류

제를 주입할 지라도 정화활동에 기여도가 낮을 것이다. 따라서, 정화제 제작 및 주입량 산정 시, 이들 관정에 대한 주입하지 않아도 정화활동에는 영향을 끼치지 않을 것이므로, 정화제 제조비 및 유지·관리비를 줄일 수 있는 경제효과도 유발할 수 있을 것으로 기대된다.

3. 반응벽체 설치지 토착 탈질미생물

관정형 반응벽체의 정화 실험 전인 2008년 6월에 관정사이 토양(깊이 2.5 m 이내)으로부터 S-1, S-2, S-3, S-4, S-5, S-6 지점에서 토양을 채취하여 토착 탈질미생물의 존재여부와 구성을 조사하였다(그림 9-5).

현장으로부터 얻은 토양은 FastDNA[®]SPIN for Soil Kit(MP Biomedicals, USA)를 이용하여 bulk DNA를 추출하였다. 추출한 bulk DNA로부터 현장 토양 미생물의 계통학적 분석을 위하여 16S rDNA 부분을 PCR(Polymerease Chain Reaction) 방법으로 증폭하였다. 16S rDNA 부위는 박테리아의 유전자 부위 중 보편적인 부분으로서 미생물의 계통학적 분류를 위해 사용된다. 이 부위를 증폭하는데 사용된 primer는 27F(5'-GAGTTTGATCCTGGCTCAG-3')와 1522R(5'-AAGGAGGTGATCCANCCRCA-3')였다(표 9-1). DNA증폭에 사용된 PCR 조건은 초기 denaturing 조건에서 94°C, 10분 다음의 각 반복단계에서는 94°C에서 45초, 56°C에서 45초, 72°C에서 45초 조건으로 30회 반복하고 마지막 annealing 조건으로 72°C에서 7분간 반응시켰다. 반응시킨 PCR 산물은 10% agarose gel을 이용하여 전기영동법으로 유전자의 증폭 성공 여부를 확인하였다. 증폭된 16S rDNA 부위는 DGGE 기법을 이용하여 미생물 군집을 조사하기 위하여 338F-GC(CTC CTA CGG GAG GCA GCA GT) 그리고 518R(GTA TTA CCG CGG CTG CTG) primer를 이용 nested PCR를 실시한다. 증폭된 PCR 산물을 DCode[™] Universal Mutation Detection System(BIO-RAD, USA)를 이용하여 60%, 40% 농도를 가진 denaturing gradient gel에 loading하여 염기서열의 GC 함량에 따른 16s rDNA의 분리를 유도하였다. denaturing gradient gel 상에서 분리된 유전자를 Gelmanager[™]로 사진촬영한 뒤 분리된 유전자 밴드를 잘라 다시 338F 와 518R primer를 이용 위와 같은 조건으로 PCR 하고 16S rRNA gene의 염기서열을 분석하기 위하여 서울대학교 농생명과학공동기기원에 의뢰하여 DNA Sequencer(ABI Prism 3730 XL DNA Analyzer, PE Applied Biosystems, USA)를 이용하여 염기서열을 분석하였다. 분석된 염기서열은 BLAST (Basic Local Alignment Search Tool) search를 통해 GenBank (EMBL, DDBJ, PDB) 에 등록되어 있는 기존 미생물들과 비교하여 토양 내에 존재하고 있는 미생물 군집의 구성을 확인하였다.

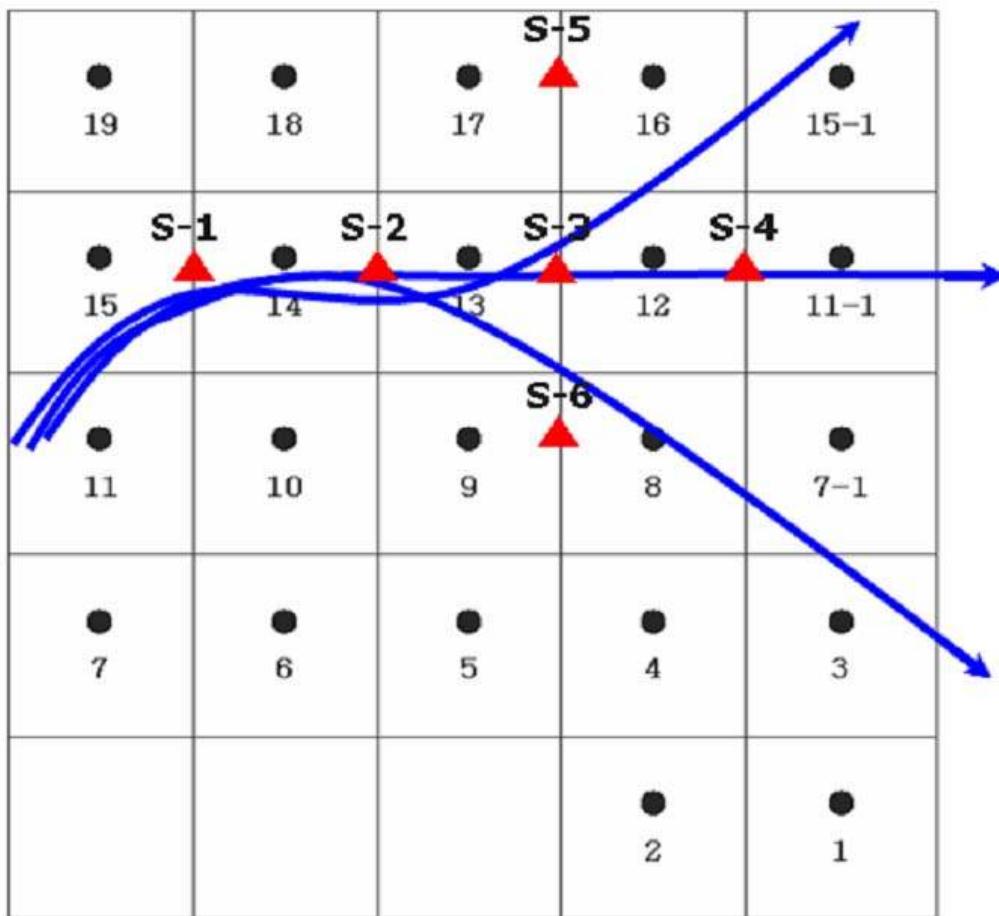


그림 9-5. 현장 토양시료 채취지점(▲)

표 9-1. 16S rDNA-targeted 올리고뉴클레오타이드 프라이머군

Primer	Sequences (5'– 3')	Target site ^a
27F	GAG TTT GAT CCT GGC TCA G	9–27
338F – GC ^b	CTC CTA CGG GAG GCA GCA GT	339–358
518R	GTA TTA CCG CGG CTG CTG	536–519
1522R	AAG GAG GTG ATC CAN CCR CA	1522–1509

^a 16S rDNA position according to E. coli numbering

^b When used for DGGE, this primer has the following GC clamp at its 5' end

:5'–CGCCCGCCGCGCCCGCGCCCGTCCCGCCGCCCCCGCCCG–3'

위와 같이 FastDNA[®]SPIN for Soil Kit (MP Biomedicals, USA)를 이용하여 추출한 bulk DNA를 이용 탈질 특이적 유전자 분석을 실시하였다. 탈질 유전자를 조사하는데 사용한 primer는 아질산염 환원효소(nitrite reductase)를 코딩하는 유전자인 *nirK*와 *nirS*였다. *nirK* 부위를 증폭하는데 사용된 primer는 F1aCu (5'-ATC ATG GTS CTG CCG CG-3')와 R3Cu (5'-GCC TCG ATC AGR TTG TGG TT-3')이고 *nirS*는 cd3aF (5'-GTS AAC GTS AAG GAR ACS-3')와 R3cd (5'-GAS TTC GGR TGS GTC TTG A-3')을 사용하였다(표 9-2). 이것은 Hanllin과 Lindgren(1999)이 실험실 배양되지 않은 환경샘플을 대상으로 디자인한 universal primer이다. 두 primer의 PCR 조건은 초기 denaturing 조건에서 94°C, 2분 다음의 각 반복단계에서는 94°C에서 30초, 51°C에서 1분, 72°C에서 1분 조건으로 35회 반복하고 마지막 annealing 조건으로 72°C에서 10분간 반응시켰다. 증폭된 유전자는 10% agarose gel에서 증폭 여부를 확인하였다.

이러한 미생물 군집 조사를 통하여 농촌현장에 당밀 주입 전 탈질 가능 여부가 간접적으로 조사되었다. 결과적으로, 미생물 군집은 모든 관정과 토양에서 유사하게 나타났다(그림 9-6). 이는 현장 반응벽체 부지가 동일한 미생물 군집의 영향 안에 있을 만큼 충분히 작기 때문으로 사료된다. DGGE gel 상에 나타난 DNA band를 DNA sequencing을 통해 확인한 결과에 따르면 현장 토양에는 <표 9-3>과 같이 크게 4가지 미생종이 분포하고 있었으며 각기 다른 위치에서 나타난 여러 가지 DNA band도 비슷한 미생물 종이였다. 조사된 미생물은 주로 대장균 종류인 *Escherichia coli*, *Erwinia chrysanthemi*, *Lactobacillus delbrueckii*였으며 이밖에 *Shigella sonnei*라는 식물에 감염되는 바이러스가 분석되었다. 각각의 미생물은 *Escherichia coli*, *Erwinia chrysanthemi*를 제외하고 계통학적으로 거리가 먼 생물이었다(그림 9-7). 또한 참고문헌을 통해 조사한 결과, 질산성질소 환원능을 가진 미생물은 Gram 양성균인 *Lactobacillus delbrueckii* 뿐이었다. 토양에서 주로 발견되는 탈질 미생물의 계통학적 그룹은 가장 자주 발견되는 γ 와 β , 그보다 덜한 α -proteobacteria, 그리고 그 외에 gliding bacteria가 있다. 특히, *Pseudomonas alcaligenes* 와 같은 γ -Proteobacteria에 속하는 미생물들이 자주 발견된다. 조사된 미생물 종이 기존의 잘 알려진 토양 내 미생물 군집이나 탈질균과 다른 것은 현장 지하수가 대장균등에 의해 오염되어 있기 때문이며 이는 시료 채취시점인 6월 식물 재배로 인한 현장에 추가적인 시비를 한 것과 밀접한 관련이 있는 것으로 사료된다.

표 9-2. 아질산염 환원효소를 코딩하는 유전자의 올리고뉴클레오타이드 프라이머군

Catabolic gene	Primer	Sequences (5'-3')	Enzyme	Reference
<i>nirK</i>	F1aCu	ATC ATG GTS CTG CCG CG	Nitrite reductase K	Hanllin & Lindgren, 1999
	R3Cu	GCC TCG ATC AGR TTG TGG TT		
<i>nirS</i>	cd3aF	GTS AAC GTS AAG GAR ACS	Nitrite reductase S	Throbäck et al., 2004
	R3cd	GAS TTC GGR TGS GTC TTG A		

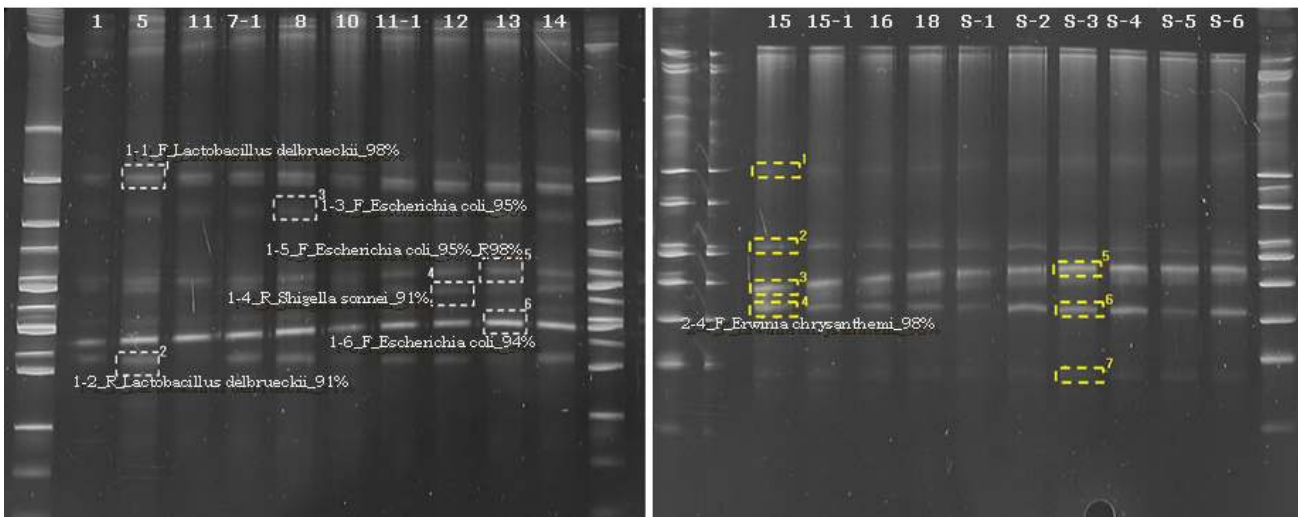


그림 9-6. DGGE 기법을 이용한 농촌현장토착미생물 조사 결과

표 9-3. 농촌현장 미생물 군집조사로부터 얻은 미생물들의 특성

Parameter	Characteristics			
Microorganism	<i>Lactobacillus delbrueckii</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Shigella sonnei</i>	<i>Erwinia chrysanthemi</i>
Gram type	Positive	Negative	Negative	Negative
Respiration	Facultative	Respiration & Fermentative	Respiration & Fermentative	Facultative
Taxonomy	Firmicutes Lactobacillales	Gamma Proteobacteria	Gamma Proteobacteria	Gamma Proteobacteria (Similar to E. coli)
Nitrate Reduction	-	Reduction	Reduction	Reduction
Band/ Total Band	2/12	8/12	1/12	1/12

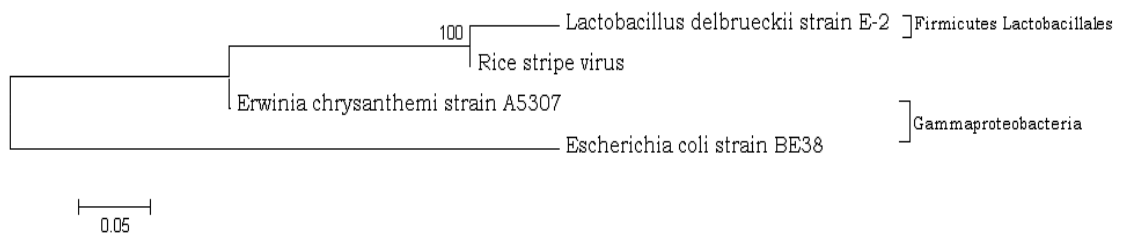


그림 9-7. 농촌현장에서부터 분석된 미생물간의 계통학적 관계도

제3절 관정형 반응벽체 수리시험

1. 연구방법

가. 양수 시험

연구부지의 수리지질학적 특성을 파악할 수 있는 현장시험에는 양수시험, 순간수위변화시험, 추적자시험 등이 있다. 양수시험은 어떤 기간 동안 우물에서 지하수를 양수하면서 대수층의 수두변화(지하수위 변화)를 관측하는 시험이다. 특히 양수시험을 통해 연구부지 대수층의 투수량계수(transmissivity : 특정 밀도와 점성도의 물이 단위 수리경사 하에서 단위 넓이의 대수층 또는 피압층을 통해 전달되는 정도를 나타내는 것으로, 액체, 다공질 매체, 그리고 두께의 함수임)와 저류계수(storativity : 단위 수두 변화당 대수층의 단위 단면적당 저장소로 유입 또는 유출되는 대수층 물의 체적으로써 비저류계수와 대수층 두께의 곱과 같음), 그리고 비산출율(specific yield : 암석 또는 토양의 체적에 대한 중력배수에 의해 암석 또는 토양이 산출할 수 있는 물의 체적 비)을 구할 수 있다. 게다가 계산된 투수량계수를 이용해 수리전도도(hydraulic conductivity)를 계산할 수 있다.

연구부지 내 각 관정간 대수층의 연결성을 확인하고, 지하매질의 이방성을 해석하고 수리특성 인자(투수량계수, 저류계수, 비산출율, 수리전도도)를 획득하기 위하여 2008년 6월 3일부터 4일까지 이틀 간, 4개 관정(6월 3일 : #14 관정, 6월 4일 : #1, #6, #12 관정; 그림 9-1)에서 양수시험을 수행하였다. 양수기를 이용해 관정의 물이 마르지 않도록 미리 적정 양수량을 계산하여 약 1시간 동안 일정한 속도로 양수하였다. 각 관정별 적정 양수량은 다소 차이가 있다.

나. 순간수위변화시험

순간수위변화시험은 관정 주변 지층의 수리전도도를 알아내는 데 사용되는 수리시험 방법이며, 이미 알고 있는 유량을 관정에 유입하거나 관정으로부터 배출할 때 발생하는 관정의 수위 상승 및 강하 비율을 측정한다. 시간이 지날 수록 수위는 지수함수에 근사한 형태로 초기의 정수위로 매끄럽게 회복된다.

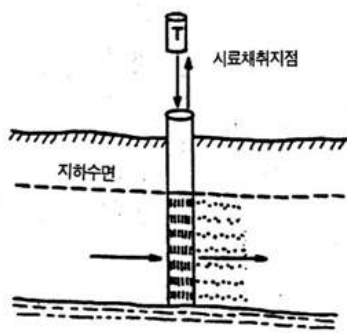
2008년 7월 11일과 8월 21일에 모든 관정에 대하여 Dummy 주입 (직경 4.5cm, 길이 60cm 정도의 원통형의 hydrolab 기기 사용) 방식의 순간수위변화시험을 수행하였다. 주입 전의 초기 수위 값을 기록한 후 TD-Diver (Van Essen Instruments 사)를 먼저 주입해 1초 간

격으로 모니터링 하도록 설정 한 후 Dummy를 주입하여 초기 안정 수위로 회복될 때 까지 시험을 진행하였다. TD-Diver에 기록된 1초 간격의 수위 자료는 AQTESOLVE for windows (ver.3.01, HydroSOLVE) 프로그램을 이용하였고, 순간수위변화시험을 수행한 구간이 자유면 대수층인 것을 고려해 Bouwer-Rice 방법으로 해석하였다.

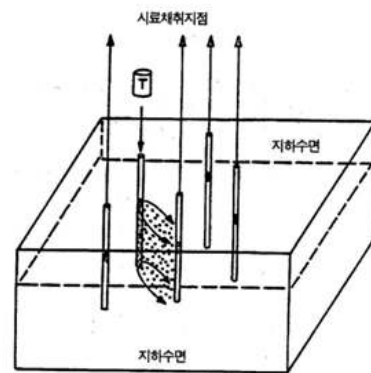
다. 추적자 시험

(1) 시험 특성

추적자 시험은 지하수의 흐름을 따라 운반되는 물질 또는 에너지를 이용하여 지하수 및 잠재오염원의 이동 방향, 속도에 대한 정보를 제공해준다. 또한 추적자 연구는 수리전도도, 공극률, 분산지수, 화학적 분배계수 및 그 밖의 수리지질학적 변수 결정에 도움을 줄 수 있다. 추적자로는 온천수의 열과 같이 완전히 자연적인 것도 있고, 깨진 저장탱크로부터 흘러나온 기름과 같이 우연히 만들어진 것도 있으며, 석회동굴 속을 흐르는 물에 의도적으로 투입되는 것도 있다(Davis et al., 1980). 추적자 시험은 보통 지하매질의 연결성을 확인하거나 대수층에서 용질의 이동 특성을 반영하는 물리, 화학적 거동을 알아보기 위해 수행된다. 지하수의 흐름에 따라 유동하는 오염원이 어떠한 경로와 특성을 가지고 지하매질을 통해 움직여 가는지에 관한 정보를 제공해준다. 보통 사용되는 추적자는 그 속도와 이동 방향이 지하수와 같아야 하며 고체와 반응하지 않아야 한다. 또한 무독성이고, 비교적 저렴한 가격으로 쉽게 구할 수 있어야 하며, 보편적이고도 간편한 방법에 의해 검출될 수 있어야 한다. 그리고 추적자가 연구대상 매질의 수리전도도나 그 밖의 매질의 성질을 변화시키지 않아야 한다(문상호 외, 2001). 추적자 시험에서는 일반적으로 인체에 무해한 염료나 색소, 음이온(Br, I, Cl, Li, K 등) 등을 사용한다. 시험 방법에는 흔히 추적자를 주입하는 공과 다시 시료를 채취하는 공이 동일한 하나의 공을 이용하는 단정 시험 기법과 하나의 관정에 추적자를 주입한 후 주변의 관정들에서 시료를 채취하는 다정 시험(multi-well test) 방법이 있다(그림 9-8). 단정 시험은 추적자 주입 후 일정 시간이 지난 후 다시 추적자를 뽑아내기 때문에 회수가 용이하고, 간편하게 추적자의 농도 변화와 반응 속도 등을 유추할 수 있다. 그리고 다공 시험에서는 지하수의 유동 방향, 속도, 농도 변화를 통해 얼마나 회석될 수 있는지 등에 대한 다양한 정보를 얻을 수가 있는 유용한 방법이다. 물론 지하 매질의 불균질성(이방성)으로 인해 예측한 공에서 추적자가 회수되지 않고, 예측하지 못한 방향으로 지하수가 유동하는 경우도 있을 수 있지만, 지하수의 유동 특성과 오염원의 이동 및 지하수 내에서의 반응 특성 등을 파악 할 수 있다.



(a)



(b)

그림 9-8. 추적자 시험 종류; (a) single-well test, (b) multi-well test (Davis et al., Groundwater Tracer)

추적자 시험은 특정 관정을 통해 추적자를 대수층에 주입하면, 이것이 대수층에서 시간과 공간에 대해 반응하기 때문에 이에 대한 해석을 통해 매개변수 값들을 추정할 수 있다. 오염운의 거동 특성을 파악 할 수 있을 뿐 아니라, 기본적으로 특정 지질매체에서 나타나는 지하수의 흐름 방향과 유동 속도를 알 수 있기 때문에 오염 물질의 특성만 알면 지하수 내에서 나타날 수 있는 이류(오염 물질이 지하수의 유동에 따라 같은 방향과 속도로 운반되는 과정), 확산(농도 차이에 따라 농도가 높은 곳에서 농도가 낮은 곳으로 오염 물질이 퍼져 나가는 현상으로 이것은 지하수의 유동 방향과 반드시 일치하지는 않을 수도 있음), 분산(지하수에 용해된 물질이 오염되지 않은 지하수와 혼합되어 농도가 감소하는 현상으로 지하수의 유동 통로인 지질매체의 성질에 의해 나타나는 특성), 지연(오염 물질이 공극을 채우고 있는 지하수와 함께 유동하면서 지질매체와 반응해 유동 속도가 느려지는 현상) 등을 예측할 수 있다.

(2) 현장 시험 방법

본 현장시험은 궁극적으로 반응벽체 공법을 이용해 질산성질소로 오염된 지하수를 정화시키는데 목적이 있다. 그런데 반응벽체의 원리는 지하수에 유입된 오염체가 오염운의 형태를 띠고 지하수의 흐름을 따라 이동하는 곳을 예측해 이곳에 반응물질을 주입해 오염체가 정화되도록 한 후 다시 정화된 지하수가 흐르도록 하는 정화기법 이다. 특히 연구에 활용되는 관정형 당밀 반응벽체 기법은 오염된 지하수가 흐르는 오염체 근처의 토양을 파내에 벽체를 설치하는 보통의 투수성 반응벽체 공법과는 달리 반투수성 반응벽체 형식으로 직접 공내에 당밀을 주입해 대수층 하류부의 미생물을 활성화시켜서 미생물의 탈질기작에 의해 정화를 시키는 개념의 공법이다. 그러므로 지하수가 유동하는 관정을 제대로 파악해 적절한 당밀 주입공을 선정하는 것이 중요하다.

그러므로 본 연구 부지에서의 추적자 시험은 관정형 당밀탈질 반응벽체 실험에 앞선 예비 실험으로서 당밀 주입공을 결정하기 위하여 수행되었다. 이로써 지하수의 유동 방향에 대한 정보 뿐 아니라 유동 속도와 오염 물질의 물리·화학적 거동 특성을 알 수 있기 때문에 다른 오염 물질이 유입되었을 경우나, 당밀과 함께 다른 추적자를 주입하였을 때 정화 효율과 정화의 원리를 구분하는데 활용될 수 있을 것이다. 즉, 인공 질산염오염수를 주입하였을 때 추적자 시험에 의한 농도 예측 수식을 통해 동일 관정에서 비보존성 추적자 농도가 얼마가 나오는지 계산이 가능하기 때문에 정화 실험을 수행한 후 이것이 정화의 산물인지 아니면 단지 지하수의 유동 특성에 따른 희석이나 확산 등의 영향인지 구별 할 수 있다.

본 관정형 반응벽체에서는 2008년 6월과 7월에 추적자 시험을 수행하였고, 추적자 시험은 multi-well test 방법으로 진행되었으며, 추적자로는 브롬(Br^-)을 사용하였다. 실험 전 지하수질을 검출해 본 결과 브롬은 지하수에서 검출되지 않아서 모니터링 하기에 유리할 뿐만 아니라, 보존성 추적자(conservative tracer)로써 보통 표면이 음전하를 띠는 토양 매질과 반응하지 않고 지하수에 의해 이송되어 해석에 유리하기 때문이었다. 추적자 용액 제작을 위해서 KBr 시약을 농가에서 사용하는 지하수로 희석시켜 40L 부피 수통에, 브롬 농도 847 mg/l의 용액을 제조하였다. 이 용액 40L를 연동식 펌프(Peristaltic pump)를 이용하여 약 100분간 일정한 속도로 주입하여 추적자 실험을 실시하였다(그림 9-9).

2. 연구결과

가. 양수시험 결과

연구부지 내 각 관정간 대수층의 연결성을 확인하는 것을 주목적으로 하고, 지하매질의 이방성을 해석하기 위해 2008년 6월 3일부터 4일까지 이틀 간, 4개의 관정에서 양수시험을 수행하였다 (3일 : #14 관정/ 4일 : #1, #6, #12 관정). 우선 #14 관정에서 약 3.7 L/min의 양수율로 총 100분 동안 양수를 하였으며, 이때 각 관정에서 나타나는 최종 수위강하를 Surfer 8(Golden Software) 프로그램을 이용하여 도시해본 결과는 <그림 9-10>과 같다. 이 후 2008년 6월 4일에는 총 3회의 양수시험을 실시하였으며, #12 관정에서 3.2 L/min의 양수율로 약 80분간 양수를 한 결과 나타난 수위강하 그래프는 <그림 9-11>와 같다. #6 관정에서 약 5.3 L/min의 양수율로 90분간 양수한 결과는 <그림 9-12>과 같다. #1 관정에서 약 2.8 L/min의 양수율로 70분 동안 양수한 결과 형성된 수위강하 그래프는 <그림 9-13>와 같다.

6월 4일에 진행된 3번의 양수시험 결과, 앞서 진행되었던 #14 관정에서 양수를 수행할 때와 마찬가지로 #1, #6, #12 관정에서의 양수 때에도 북서쪽의 #15, #18, #19 관정에서의 수위강하는 일어나지 않았다. 다른 관정에서 나타난 수위강하 유형과는 전혀 무관하게 형성된 것을 통해 위의 세 개의 관정은 연결성이 거의 없다고 판단된다. 앞서 수행한 지하수질 분석 결과(제8장) #15, #17, #18, #19 관정은 용존성분의 양이 주변 다른 관정보다 상대적으로 과다했고, 이 후 수행된 순간충격시험에서도 수위 회복이 느린 것으로 미루어볼 때 주변 관정과 연결성이 없다고 사료된다.



(a)



(b)

그림 9-9. 추적자 시험 전경; (a) 실험장치 세팅 현황, (b) Hydrolab multiprobe를 이용한 전기전도도(EC) 모니터링

특이한 것은 #14 관정에서의 양수 시 형성된 수위강하추를 보면, 수위 등고선이 동쪽, 또는 북동쪽(오른쪽 상부)으로 뚜렷하게 형성되어진 것을 확인할 수 있다. 이것은 일반적인 지하수 유동 방향에 따라 나타날 수 있는 수위강하추 형태로 미루어 볼 때, #14 관정으로부터 동쪽 방향으로 대수층의 투수성이 다른 방향에 비하여 높게 나타남을 지시하며, 따라서 이 대수층에서의 수평적 이방성이 존재함을 알 수 있다. 전체적인 지하수위의 분포에서 해석된 지하수 유동방향은 북서 → 남동 방향이 우세한 것으로 보이지만, 실질적으로 대수층의 투수성은 #14 관정으로부터 동북동 방향으로 높은 투수성이 나타나고 있어, 오염체의 실질적인 이동방향은 이 방향이 우세할 것으로 해석된다. 이는 지하매질의 이방성에 의해 선택적 유동경로가 형성되어진 것으로 예상해 볼 수 있을 것이다.

나. 순간수위변화시험 결과

각 관측공에서 측정된 수리전도도는 $2.556 \times 10^{-4} \sim 9.453 \times 10^{-3}$ cm/s 범위로 나타났으며, 이들의 기하평균은 ($K_{average}$)은 4.151×10^{-3} cm/s 이다(표 9-4, 부록 2).

다. 추적자 시험 결과

(1) 1차 추적자 시험

기존의 광역적인 부지 특성화를 통해 얻어진 데이터로 등수위선을 작성하고, 모델링해 본 결과 <그림 9-14>에 보이는 파란색 화살표 방향으로 지하수가 유동될 것이라는 예측이 가능하였다. 그런데 #19 관정은 물 빠짐이 느리고 다른 주변 관정과 다른 매질 특성을 보이는 것으로 나타났었다. 이러한 결과를 바탕으로 1차 시험에서 #14 관정에 추적자를 주입할 경우 가장 뚜렷한 흐름 형태를 확인할 수 있을 것이라고 기대하여, 추적자 주입공으로 선정하였다(표 9-5). 추적자 주입 후 시간에 따라 전기전도도(electrical conductivity)를 HYDROLAB multiprobe (Minisonde 4a) 센서를 이용해 측정하였고, 각각의 데이터 값들을 농도이력곡선(Break-Through curve)으로 나타냈다. 시험 결과, <그림 9-15>에 나타난 것과 같이 북동, 동, 남동 쪽(전체적으로는 서에서 동쪽 방향)으로 추적자가 유동해 나간 것을 확인할 수 있었다. 광역적인 모델링을 통해 예측한 남동쪽 방향으로의 유동이 아니라 동쪽으로의 유동이 지배적인 것은, 양수시험에 의한 수위강하추의 생성에서 알 수 있듯이, 동쪽 방향으로 매질의 투수성이 상대적으로 높게 나타나고 있으며, 결과적으로 대수층에서 지하수의 흐름이 매질의 이방성에 의해 그 유동경로가 영향을 받고 있는 것으로 추정할 수 있다.

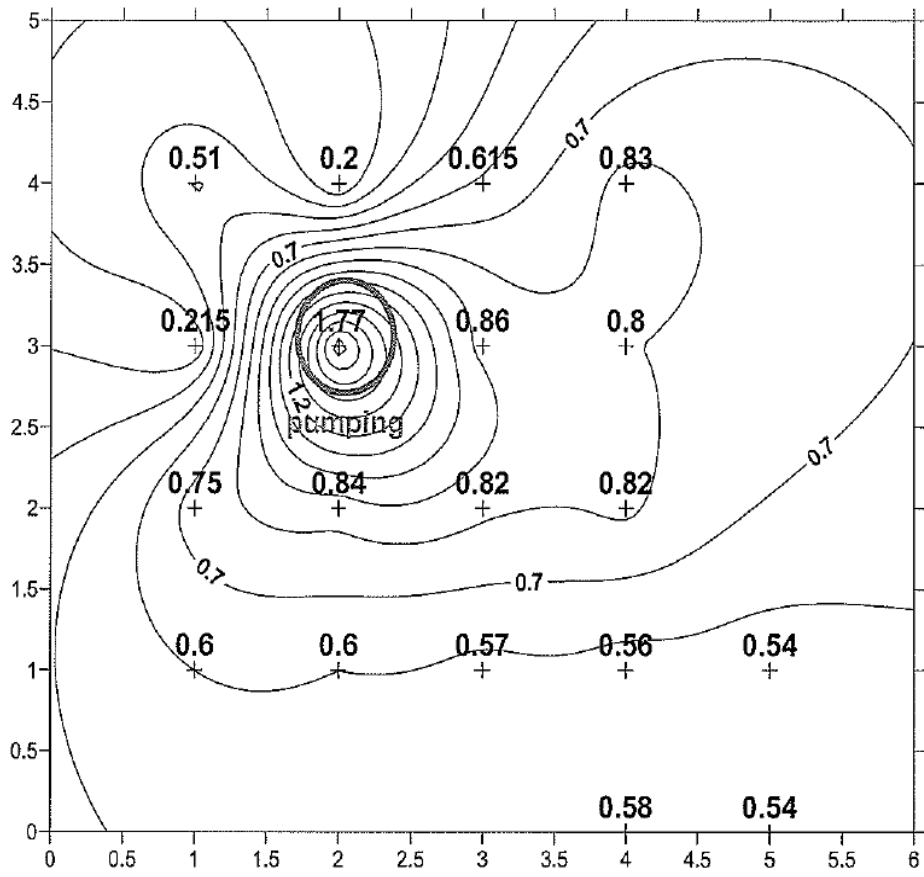


그림 9-10. #14 관정 양수시 형성된 수위강하추

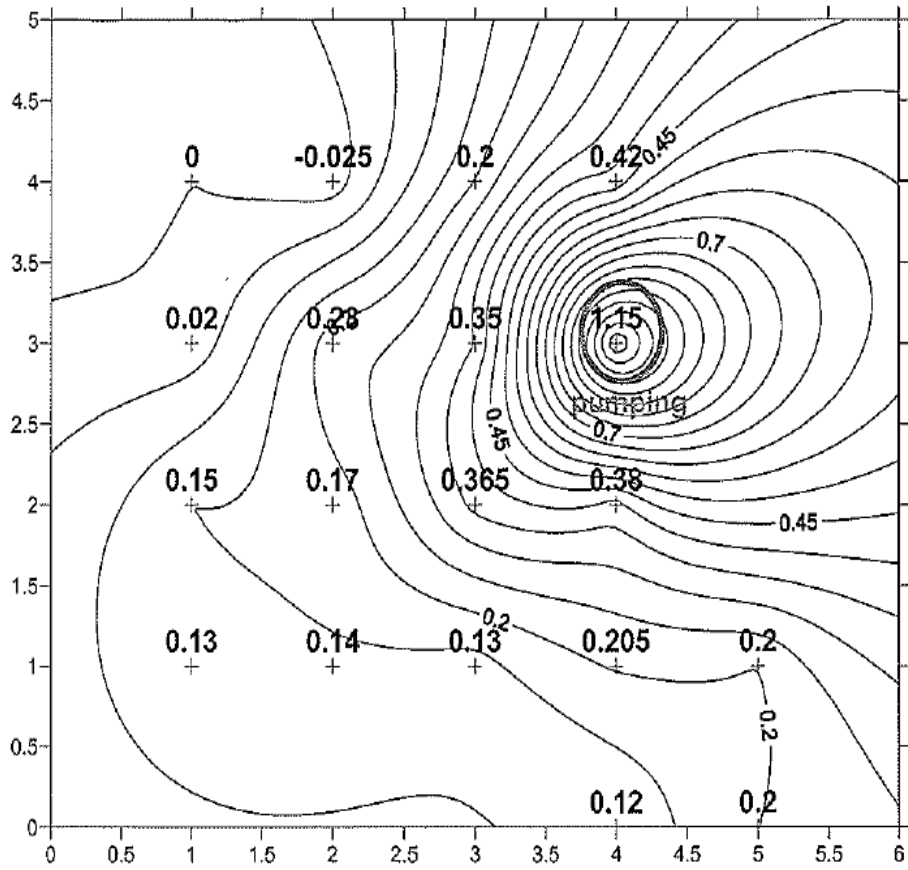


그림 9-11. #12 관정 양수시 형성된 수위강하추

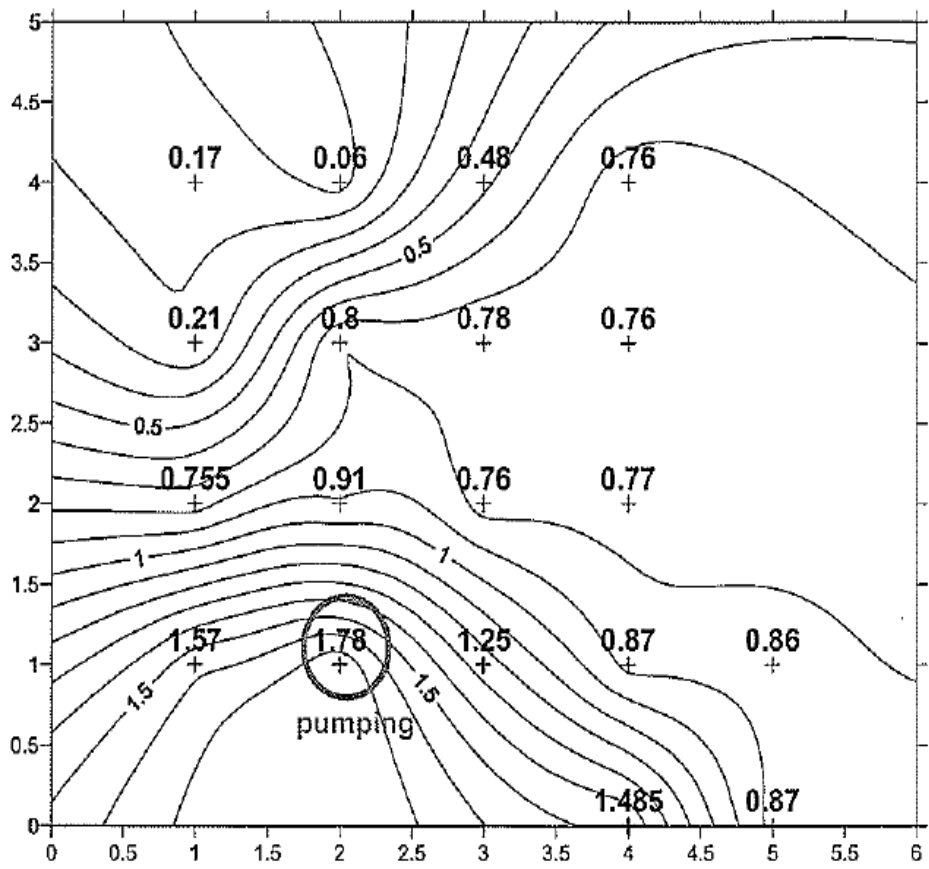


그림 9-12. #6 관정 양수시 형성된 수위강하추

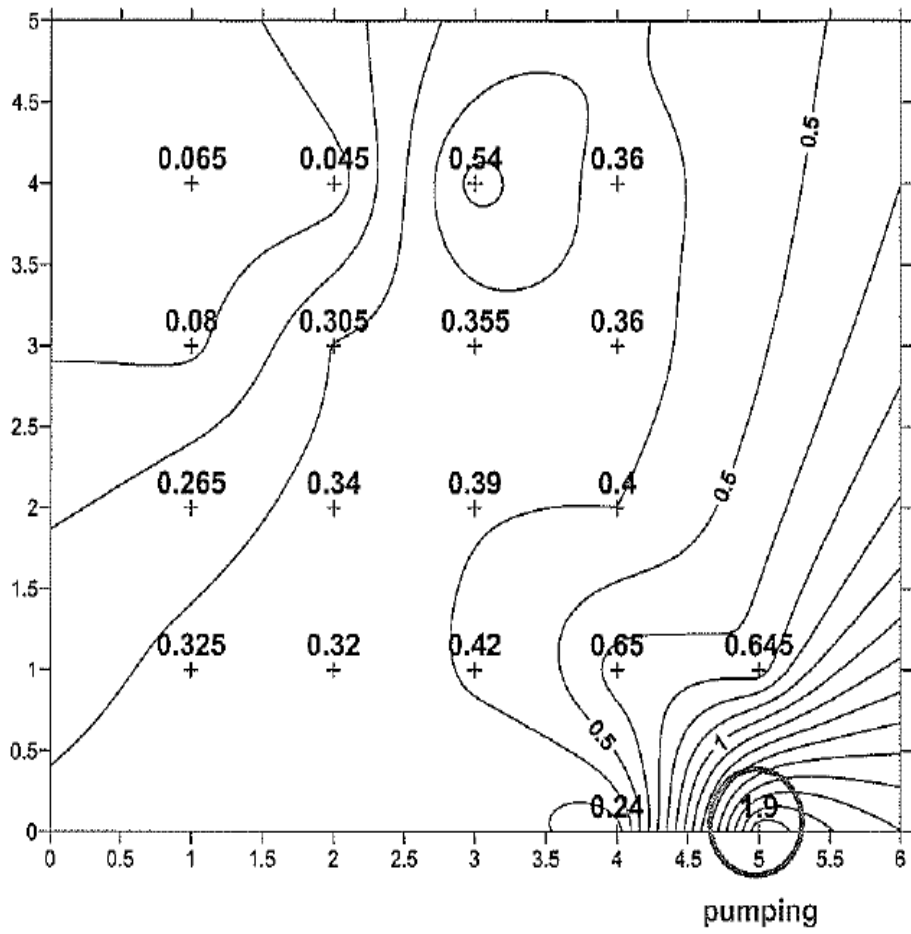


그림 9-13. #1 관정 양수시 형성된 수위강하추

(2) 2차 추적자 시험

1차 추적자 시험 결과를 바탕으로 정확한 지하수의 유동 경로와 특성을 확인하고자 7월 10~11일 이틀 동안 추적자 시험을 다시 수행하였다. 추적자 제조 및 주입시간은 1차 실험과 동일하였다. 이번 2차 시험에서는 #11 관정에 추적자를 주입해 지난 추적자 시험의 결과를 재검증 하는 동시에 보다 더 상세한 지하수 유동의 특성들을 파악하고자 하였다(표 9-6, 그림 9-16). 이에 모니터링 시간 간격을 약 40분으로 조정하여 보다 조밀한 간격의 밀도 높은 관측 데이터를 수집할 수 있었다. 또한 기존 #16, #12, #8 관정 우측에 새로운 관정 세 개를 추가하였다. 이것은 1차 추적자 시험 결과 추적자가 서에서 동쪽으로 이동하는 것으로 나타났기 때문에 모니터링 할 수 있는 구간을 확장해 지하수의 유동 경로를 보다 정확하게 재검증하기 위함이었다. <그림 9-17>은 각각의 모니터링 시간에 따른 관측공에서의 EC 값을 명암으로 환산하여 추적자 오염운의 생성과정을 표현한 것이다. 주입공에서 생성된 오염운은 먼저 북동방향으로 진행되는 것이 확인되며, 약 210분이 경과한 후에서야 비로소 광역적인 지하수 유동방향인 남동향의 흐름이 형성됨을 알 수 있다. 앞에서 제시한 농도이력곡선과 오염운의 형성을 통해 알 수 있 듯 #11 관정에서 #14, #13, #16 (#15-1) 관정을 지나는 흐름(서 → 북동쪽)이 가장 우세하고, #11 → #14 → #13 → #11-1 관정으로 흐름이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 오염운의 생성과 이동을 오염운의 농도 (전기전도도) 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 도달에 걸리는 시간등고선으로 보면 <그림 9-18>과 같다. 추적자 시험 결과 나타난 전기전도도 값을 농도이력곡선으로 해석해 그에 따라 예측되는 지하수 유동 경로와 이전 순간수위변화시험을 통해 구한 각 관정들의 수리전도도 값을 비교해 보았다(그림 9-19). 대체로 수리전도도 값이 높은 곳과 지하수 유동 방향이 서로 일치하는 것을 확인할 수 있다. 결과적으로, 국지적인 규모에서는 수리전도도의 차이가 지하수 오염체의 이동방향에 상당한 영향을 줄 수 있는 것으로 해석된다. 따라서 지하수 오염 정화시설을 설치하는 경우에는 이러한 국지규모에서 발생하는 대수층 매질의 수리적 이방성에 대한 정밀조사가 정화시설의 성능과 효율성에 중요한 의미를 갖게 된다.

추적자 시험을 통해 현장에서 획득한 수리 인자들을 이용하여 오염체의 종분산 계수를 얻을 수 있다. 여기서, 주입공인 11번 관정과의 거리(dl)는 $\sqrt{13} \text{ m}$, 두 관정 사이의 수두차(dh)는 0.02 m 이므로 수리경사도($i = \frac{dh}{dl}$)는 $\frac{0.02 \text{ m}}{\sqrt{13} \text{ m}}$, 즉 0.0055 이다. 그리고 유효공극률은 0.15, 수리전도도(K) 값은 $7.064 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ 이므로 평균선형유속($v_x = \frac{Ki}{n_e}$)은 $2.94 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ 와 같이 구해진다.

표 9-4. 각 관정의 수리전도도 값

	Hydraulic conductivity (K) (cm/sec)
#1	5.065×10^{-3}
#2	3.825×10^{-3}
#3	9.453×10^{-3}
#4	6.262×10^{-3}
#5	1.195×10^{-3}
#6	2.348×10^{-3}
#7	6.169×10^{-3}
#7-1	2.554×10^{-3}
#8	8.839×10^{-3}
#9	2.072×10^{-3}
#10	1.539×10^{-3}
#11	5.808×10^{-3}
#11-1	2.706×10^{-3}
#12	7.793×10^{-3}
#13	7.114×10^{-3}
#14	7.437×10^{-3}
#15	6.121×10^{-4}
#15-1	2.582×10^{-3}
#16	7.064×10^{-3}
#17	2.832×10^{-4}
#18	2.556×10^{-4}
#19	3.445×10^{-4}

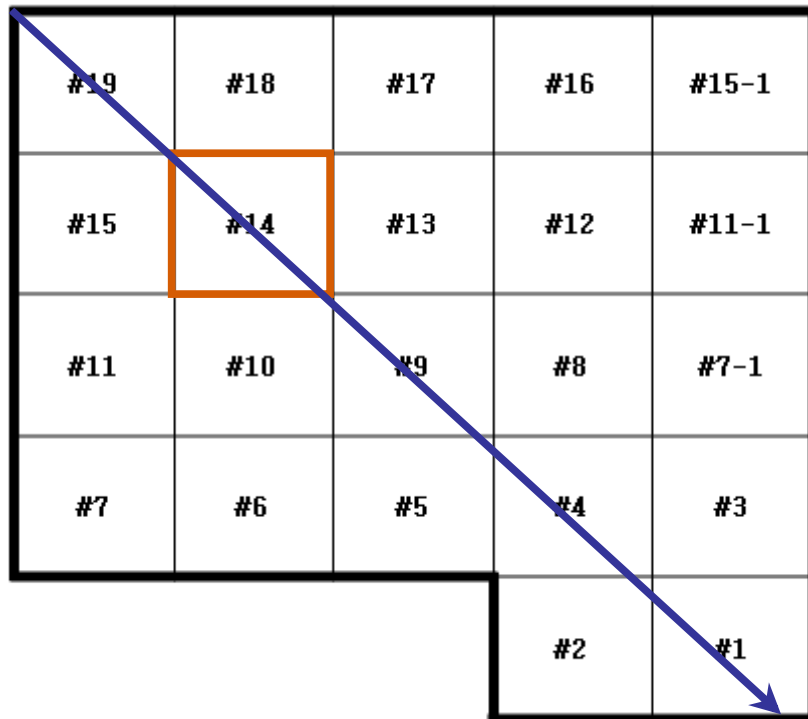


그림 9-14. 연구부지의 관정 배열 모식도 (파란색 화살표는 예상 지하수 흐름 방향)

표 9-5. 1차 추적자 시험 정보 (주입공 : 14번)

추적자	KBr	50	g
	부피	40	L
	Br농도	847	mg/L
	EC	1600	uS/cm
		시간	주입공 수위변화(m)
주입시작	2008.06.25	10:40	0.95
		10:41	0.90
		10:42	0.90
		10:43	0.90
		10:45	0.89
		10:50	0.88
		11:00	0.87
		11:10	0.86
		11:30	0.86
		12:00	0.85
주입종료		12:10	0.88

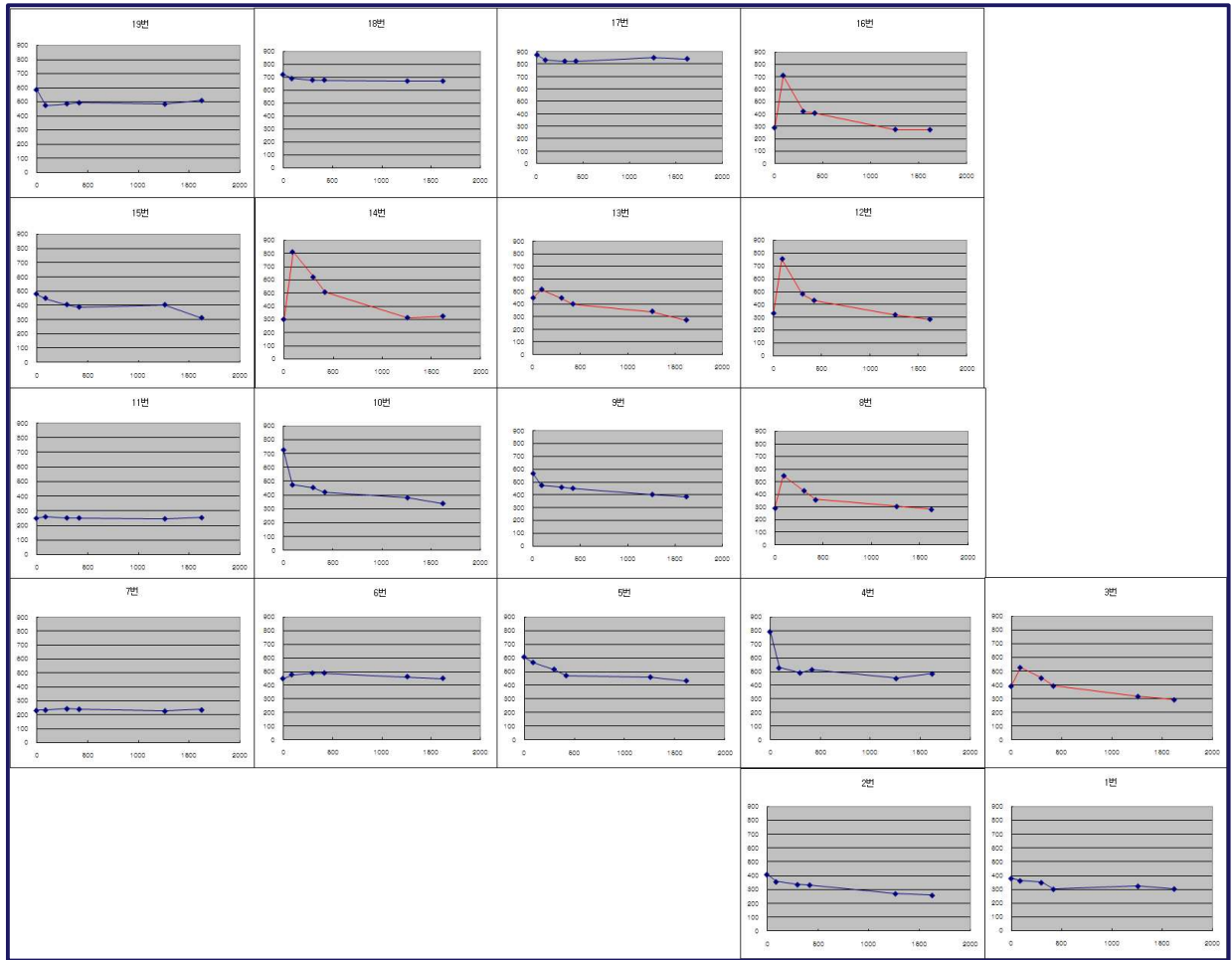


그림 9-15. 1차 추적자 시험의 농도이력곡선 (BT curve; 주입공 14번 관정)

표 9-6. 2차 추적자 시험 정보 (주입공 : 11번)

추적자	KBr	50	g
	부피	40	L
	Br농도	847	mg/L
	EC	1754	uS/cm
		시간	주입공 수위변화 (m)
초기수위	2008.07.10	9:56	1.1
주입시작		11:22	1.09
		11:23	1.08
		11:24	1.07
		11:25	1.06
		11:26	1.05
		11:27	1.05
		11:32	1.05
		11:37	1.04
		11:42	1.03
		11:52	1.04
		12:12	1.04
		12:42	1.04
		12:52	1.04
	12:56	1.05	
주입종료	2008.07.10	13:00	1.06

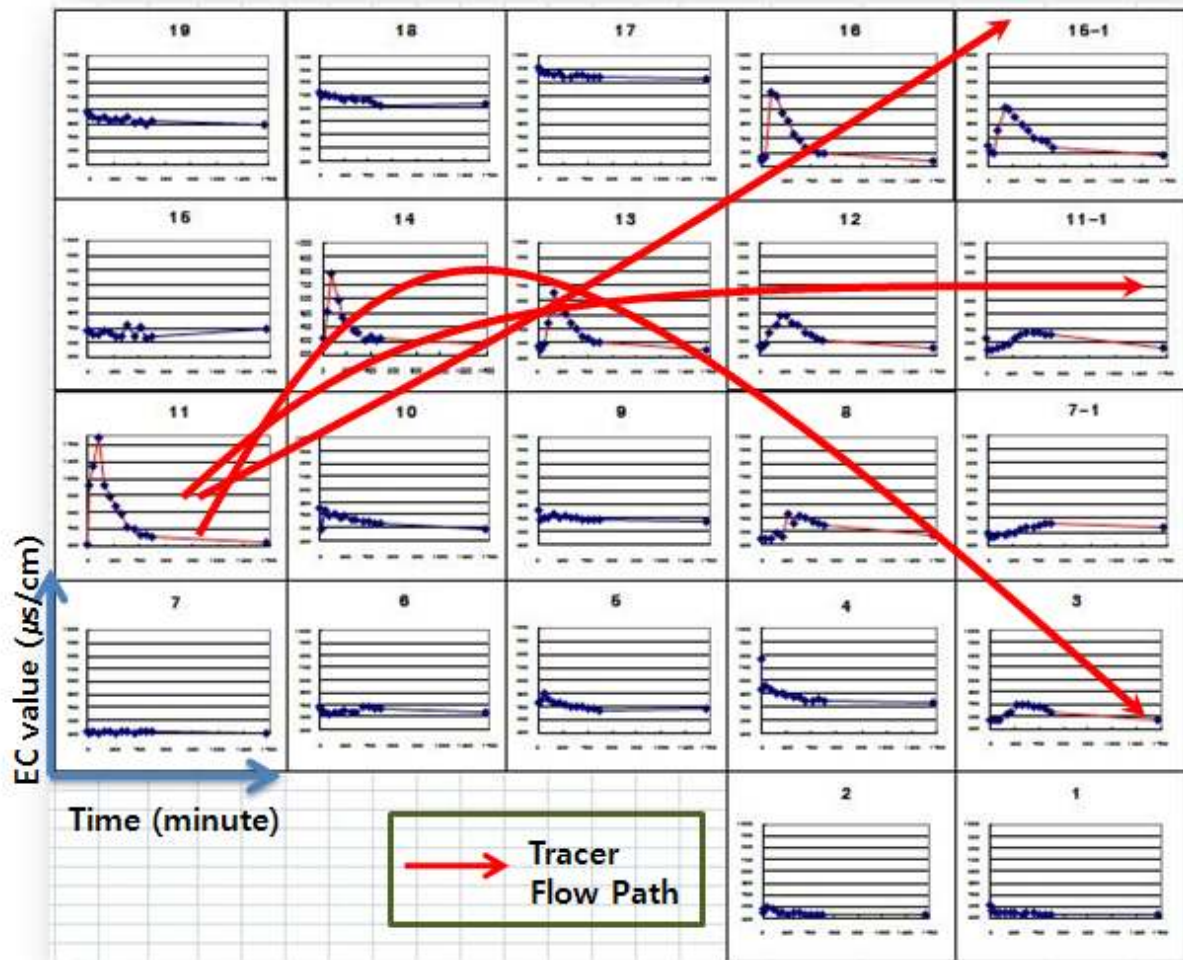


그림 9-16. 2차 추적자 시험의 전기전도도의 이력곡선

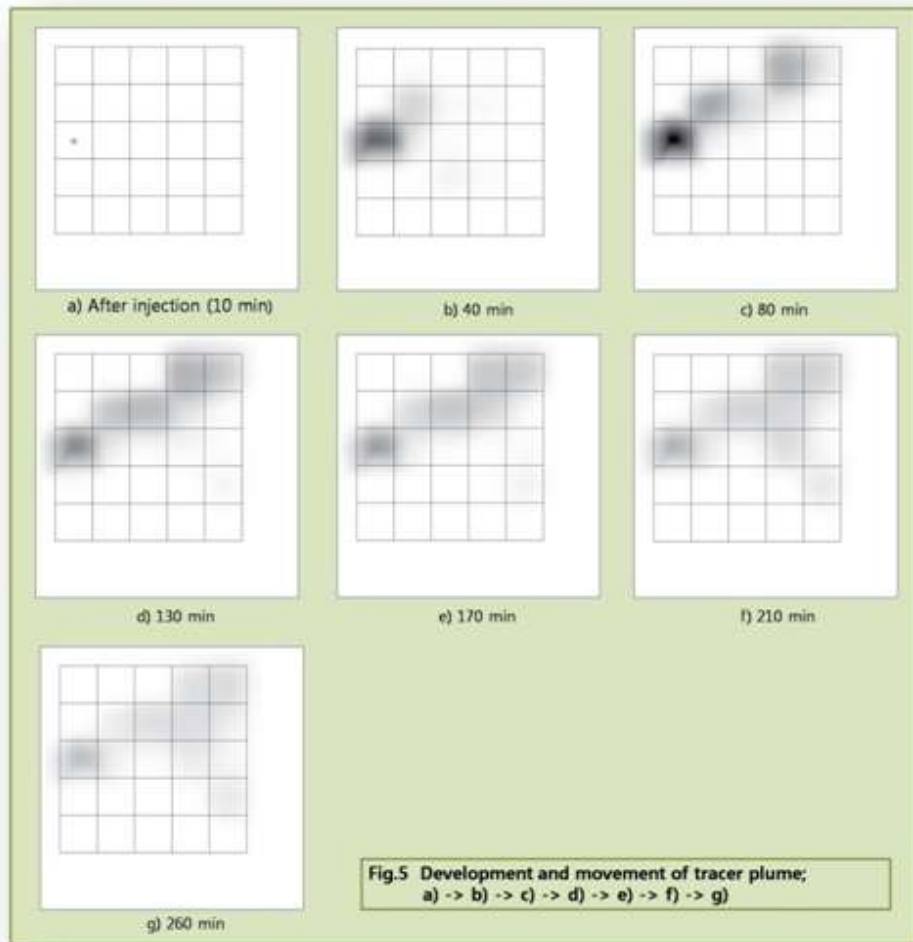
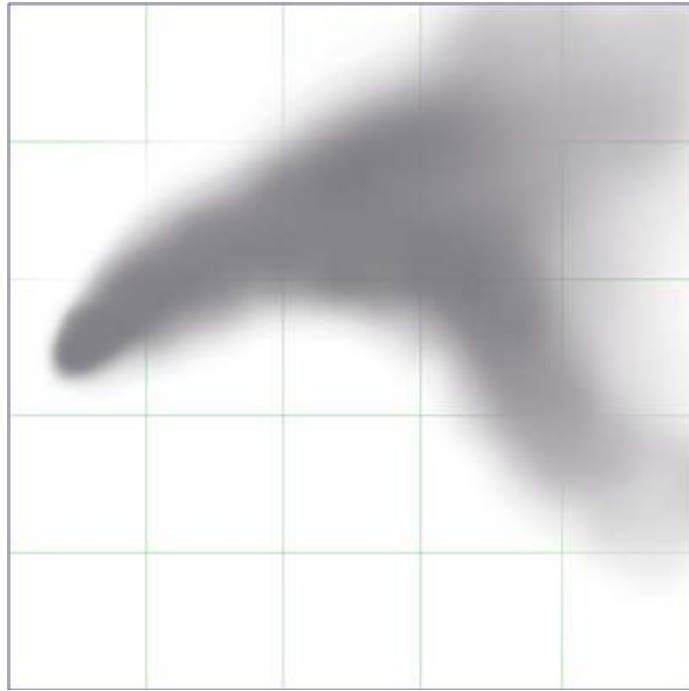
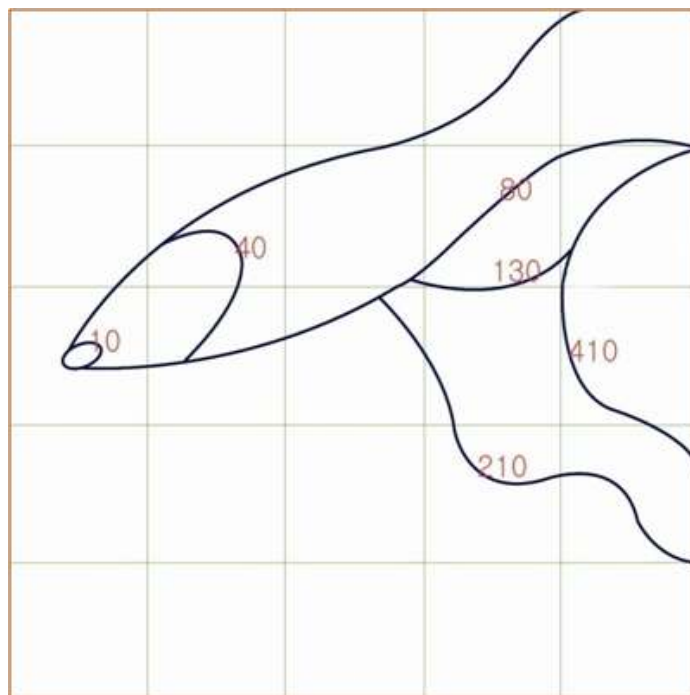


그림 9-17. 2차 추적자 시험의 시간에 따른 추적자 농도분포



(a)



(b)

그림 9-18. 시간에 따른 추적자 농도 이력 (a) 오
 염운의 형태와 (b) 전기전도도 400μ
 S/cm 에 도달하는 시간등고선

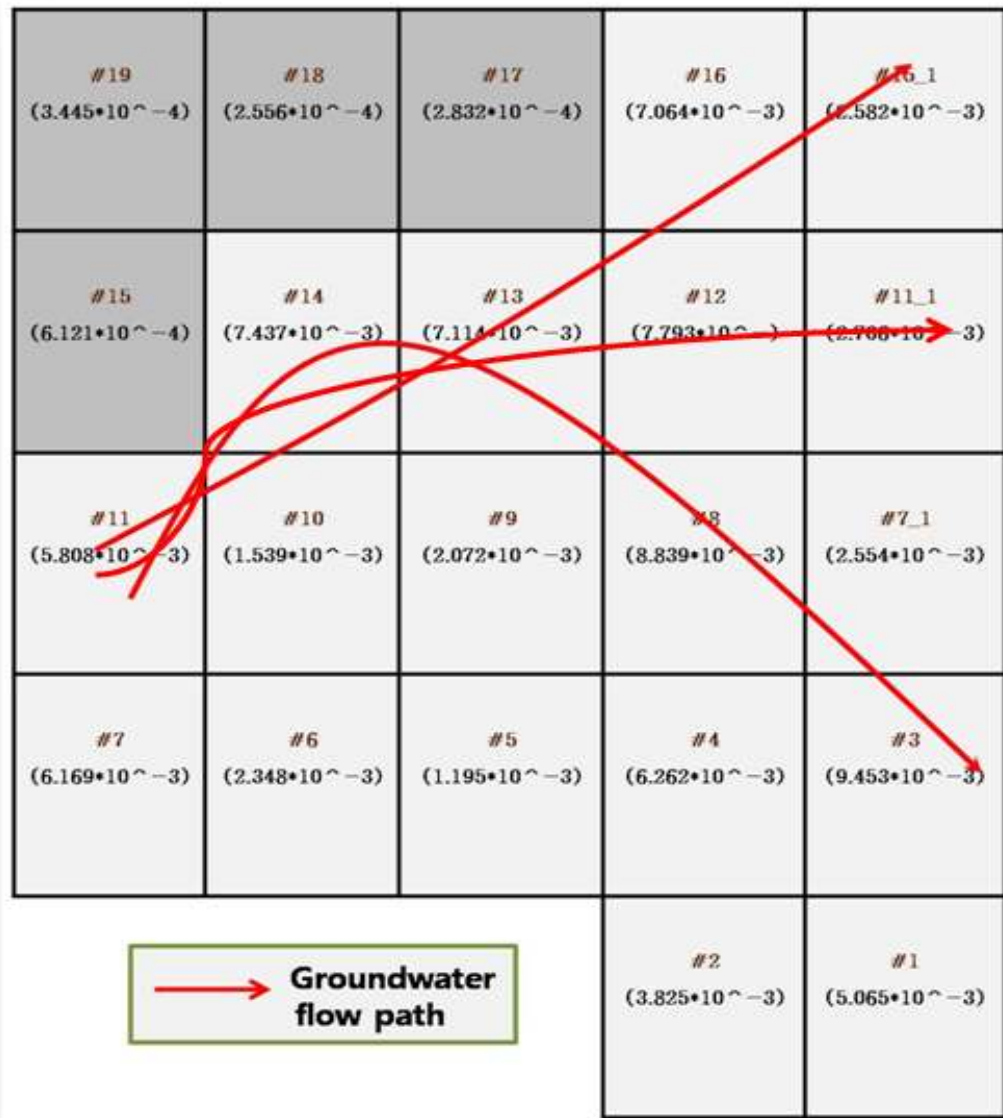


그림 9-19. 수리전도도와 지하수 유동 방향 비교

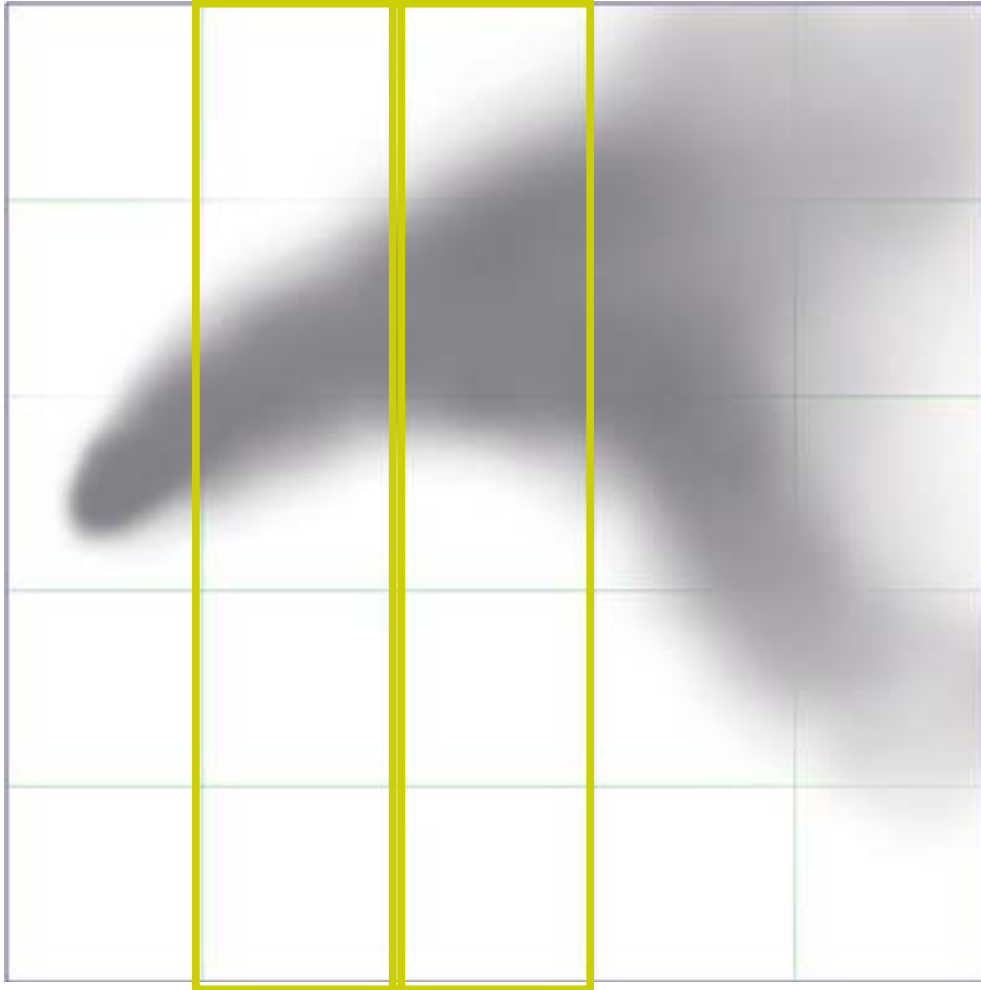


그림 9-20. 당밀 주입 정화실험을 위한 관정형 반응벽체 설치 제안 위치
(사각형)

또한 규모중속 효과를 갖는 인자인 중분산 지수(α_L)는 $0.83(\log(L))^{2.414}$ 이므로, α_L 은 0.202 m이며, 위에서 언급한 것처럼 수력학적 분산계수는 기계적 분산과 분자확산 지수를 고려한 값이므로 추적자 물질인 브롬의 확산계수(D^*) $1.74 \times 10^{-4} m/d \times 0.1$ 을 대입해 주어야 한다. 이를 통해 중분산 계수 ($D_L = \alpha_L v_x + D^*$)는 $5.94 \times 10^{-7} m^2/s$ 임을 알 수 있었다.

두 차례의 추적자 시험 결과를 바탕으로 질산성질소 정화를 위한 당밀주입공은 지하수가 유동하는 주된 경로인 #5, #9, #13, #17 의 1개 열과 #4, #8, #12, #16 의 또 다른 1개 열로 설치를 하는 것이 바람직하다고 제안할 수 있다(그림 9-20). 반응벽체 통과 이전의 #10, #14 관정(#17, #18, #19 관정과 #6, #7 관정은 전체적인 지하수 흐름의 영향에 종속적이지 않기 때문에, 당밀 주입 반응벽체를 통과하기 전후의 농도를 비교하는데 무리가 있음)을 배경 수질로 활용하고, 당밀 주입 반응벽체 구간을 통과한 이후의 관정인 #1, #3, #7-1, #11-1, #15-1 의 초기 농도 대비 반응벽체 설치 후의 질산성질소 농도 변화를 측정하면 당밀 주입에 의한 정화효율을 확인할 수 있을 것으로 예상된다.

제4절 관정형 반응벽체 내 오염물질 거동 모델링

1. 모델의 구축

가. 격자망 구성

<그림 9-21>의 모델링 대상부지에, 격자망을 <그림 9-22>와 같이 설정하였다. 설치된 각 관정의 간격은 1 m 로써 반응벽체의 전체크기를 6 m × 6 m로 설정하였다. 기존의 현장 실측 자료를 통해 층 두께는 5.3 m (bottom elevation : 99.0 m, top elevation : 104.3 m)로 설정하고, 격자간격은 0.1 m 의 등간격으로 설정하였다. 이 모델링에서는 3개의 관정이 추가 설치(#7-1, #11-1, #15-1)되기 이전인, 2008년 7월 10일 수위관측 자료를 활용한 관계로, 19개 관정의 수위자료를 이용하였다.

나. 경계 조건

본 연구부지의 광역적인 지하수 유동 모사 결과 유동 방향은 북서 → 남동향이며, 지형특성상 반응벽체 구간 서쪽으로 산악지대가 형성되어 있고 동쪽으로 하천이 흐르는 저지대를 이루고 있다. 따라서 <그림 9-23>과 같은 3가지 형태의 고정수두경계(Constant Head

Boundary; CHD)를 설정해 비교해 보았다.

CHD_1 조건 - 동/서측 경계에 일정수두 경계조건 설정

CHD_2 조건 - 동/서/북측 경계에 일정수두 경계조건 설정

CHD_3 조건 - 동/서/남/북 모든 경계에 일정수두 조건 설정

다. 수리매개 변수 (모델 입력 자료)

현장에서 수행한 순간수위변화시험 결과로부터 획득한 대수층의 수리전도도는 <그림 9-24>와 같이 $2.556 \times 10^{-4} \sim 9.453 \times 10^{-3}$ cm/sec 으로 북서쪽부분이 비교적 수리전도도가 낮다. 평균값은 4.151×10^{-3} cm/sec이다. 모델링에서는 우선 평균값을 입력하여 고정수두경계 조건에 따라 지하수 유동방향을 분석한 후, 2~5개의 수리전도도 구획을 나누어 모사하였다. 광역지역모사와 동일하게 수평방향 수리전도도는 등방성(isotropic)을 가정하였고($K_x=K_y$), 수직 방향 수리전도도(K_z)는 $K_z = 0.1K_x$ 로 입력하여 모사하였다.

지하수 함양율은 연구부지의 광역적인 모사에 활용한 것과 동일하게 강수량 자료에 기초하여 산정하였다. 모사지역에서 지하수 함양률은 지하수위 변동법을 이용하여 산출한 결과 37%이며, S_y 의 최소 값이 0.1 일 때 0.31~0.50 값을 나타내었다(이은재, 2008). 모사지역의 연간유효강수량 1,268 mm (2007년)의 37%인 464 mm를 입력 자료로 사용하였다.

2. 모델 보정

지하수 유동모델링은 경계 조건에 의해 CHD_1, CHD_2, CHD_3 로 구분하였으며, 지하수 흐름이 2차원 평면상에서 등방성인 경우(Case 1 ~ 3)와 이방성인 경우(Case 4 ~ 9)로 각각 경계조건에서의 수두 입력값에 따라서 구분하였다(그림 9-24, 9-25, 9-26, 9-27).

$$K_x = K_y = K_{average} = 4.151 \times 10^{-3} \text{ cm/sec 인 경우 - (Case-1, 2, ,3)}$$

$$K_x \neq K_y \text{ 인 경우 - (Case-4, 5, 6, 7, 8, 9)}$$

모델링에서 이방성을 고려한 경우에는, 모사지역을 크게 세 부분으로 구분하여 수리전도도가 큰 지역은 K_1 ($K_1 \geq K_{max} = 9.5 \times 10^{-3}$ cm/sec), 가장 낮은 지역은 K_3 ($K_3 = K_{min} = 2.6 \times 10^{-4}$ cm/sec), 중간지역은 K_2 로 설정하였다(Case-4).

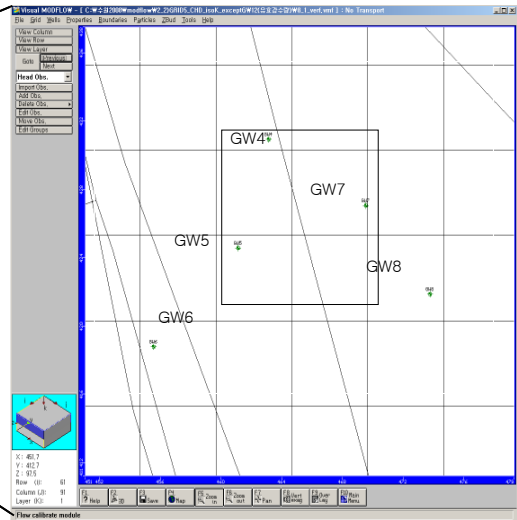
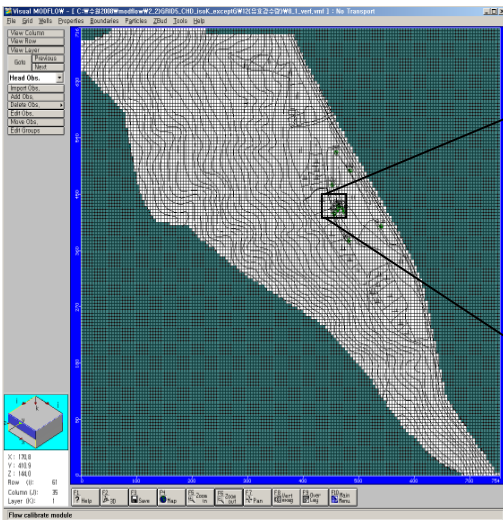


그림 9-21. 국소지역 모사영역

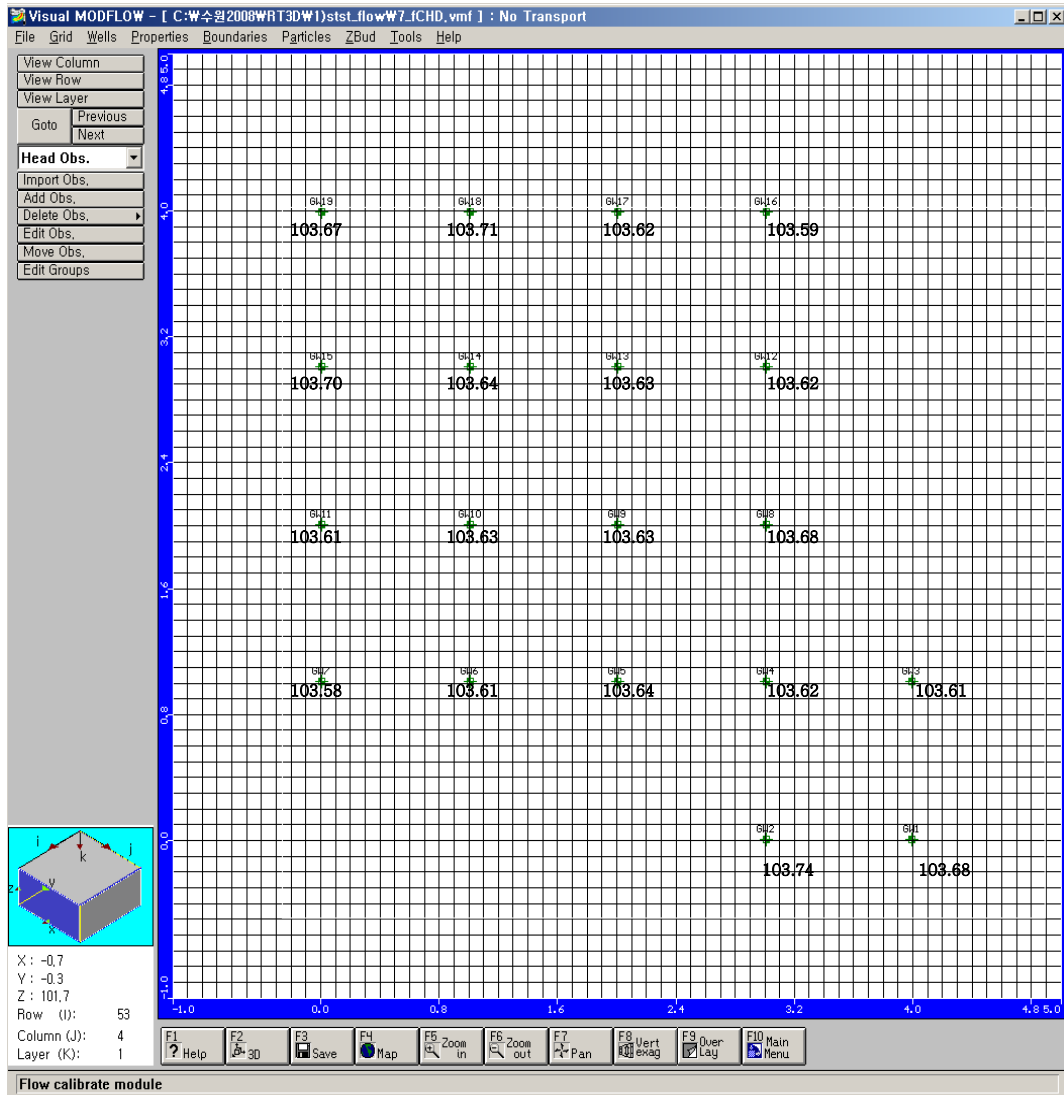
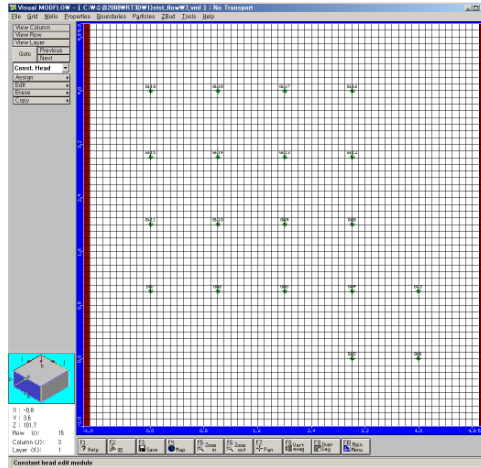
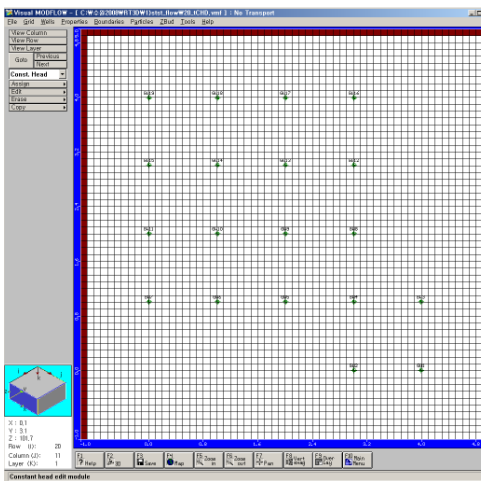


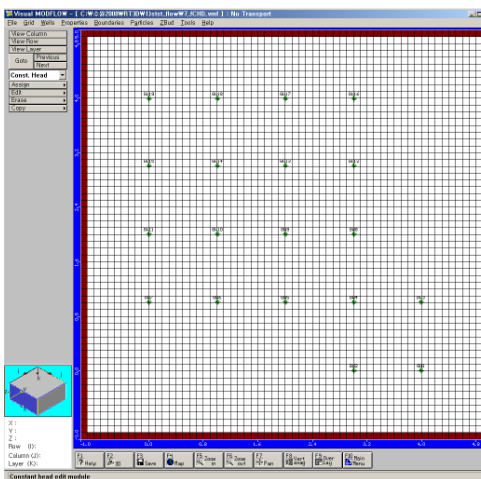
그림 9-22. 격자망 및 각 관정에서의 지하수 수위 (2008.7.10, 단위 : m)



(a)



(b)



(c)

그림 9-23. 고정수두경계 조건 ;

(a) CHD_1, (b) CHD_2,

(c) CHD_3

<u>#19</u> 3.445×10^{-4}	<u>#18</u> 2.556×10^{-4}	<u>#17</u> 2.832×10^{-4}	<u>#16</u> 7.064×10^{-3}	<u>#15-1</u> 2.582×10^{-3}
<u>#15</u> 6.121×10^{-4}	<u>#14</u> 7.437×10^{-3}	<u>#13</u> 7.114×10^{-3}	<u>#12</u> 7.793×10^{-3}	<u>#11-1</u> 2.706×10^{-3}
<u>#11</u> 5.808×10^{-3}	<u>#10</u> 1.539×10^{-3}	<u>#9</u> 2.072×10^{-3}	<u>#8</u> 8.839×10^{-3}	<u>#7-1</u> 2.554×10^{-3}
<u>#7</u> 6.169×10^{-3}	<u>#6</u> 2.348×10^{-3}	<u>#5</u> 1.195×10^{-3}	<u>#4</u> 6.262×10^{-3}	<u>#3</u> 9.453×10^{-3}
			<u>#2</u> 3.825×10^{-3}	<u>#1</u> 5.065×10^{-3}

그림 9-24. 개별 관정의 수리전도도 (단위: cm/sec)

Case-1		Case-2		Case-3	
103.80m	103.50m	103.80m	103.55m	103.57m	103.55m
103.55m	103.75m	103.55m	103.55m	103.80m	103.55m

그림 9-25. 수두입력값에 따른 모델링 Case 구분

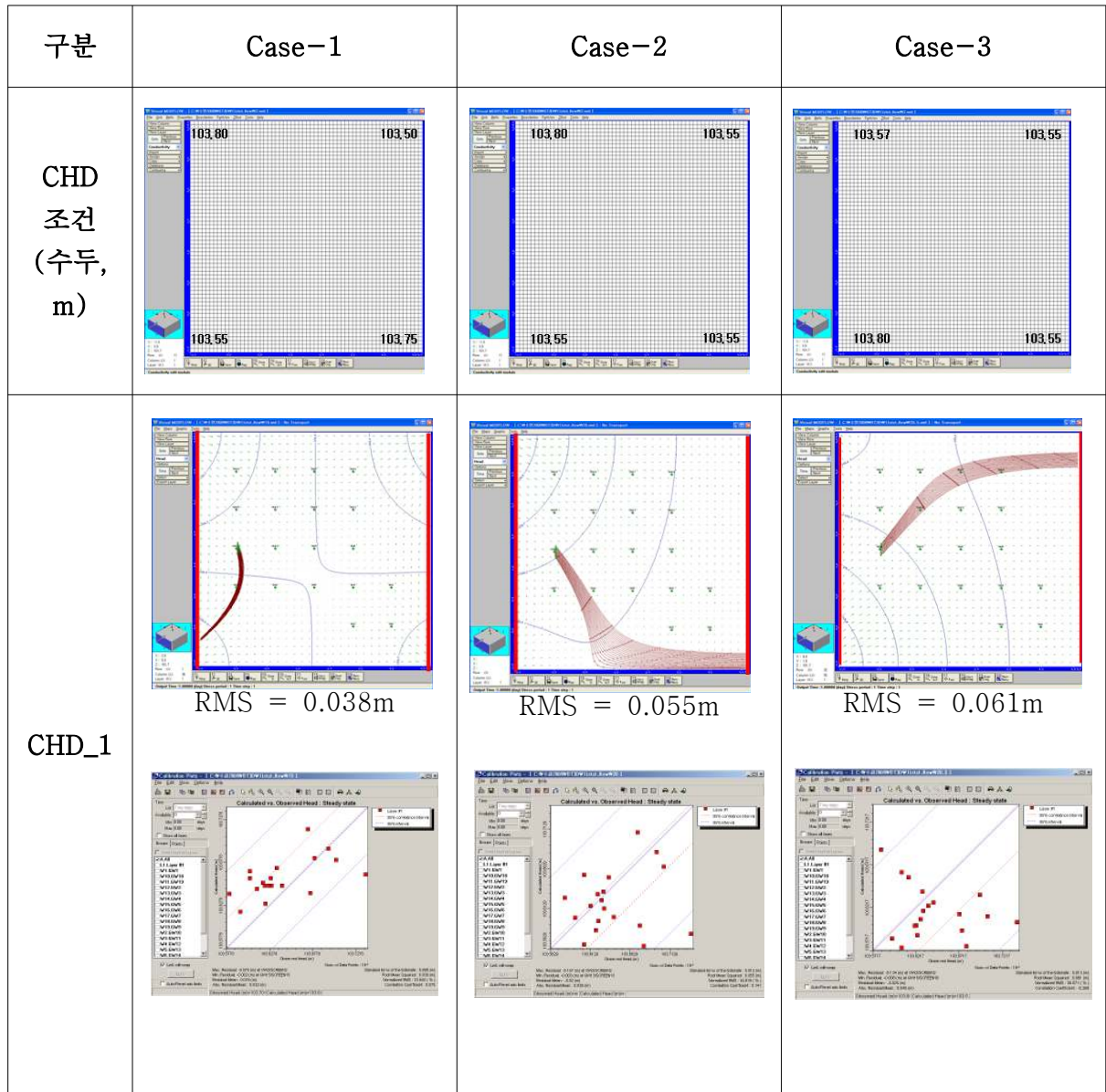


그림 9-26. 평균 수리전도도 값을 입력하였을 때, 각 CHD 조건에서의 지하수 등수위선도 및 #11 관정에서의 particle tracking

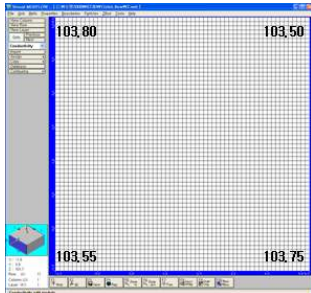
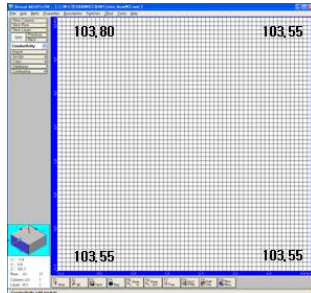
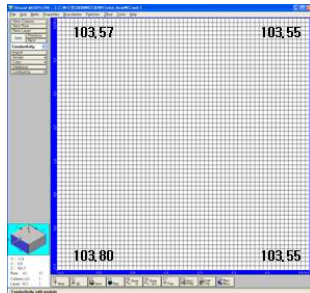
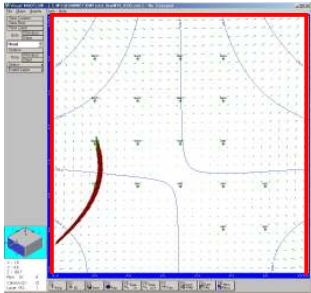
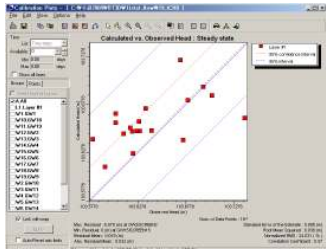
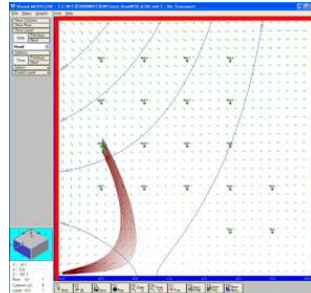
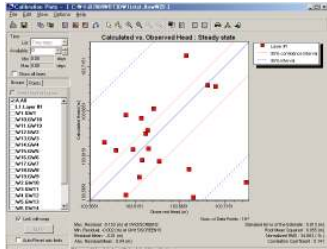
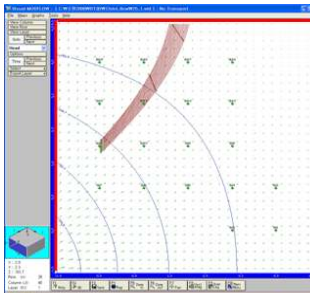
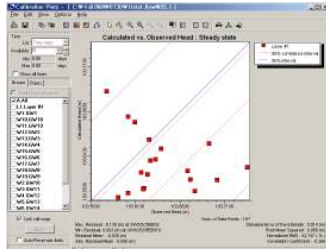
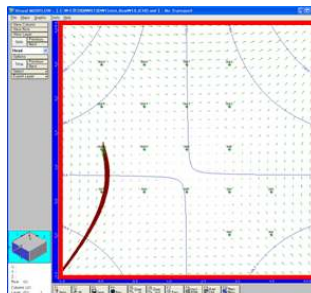
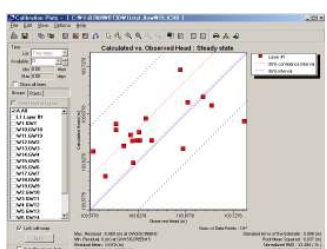
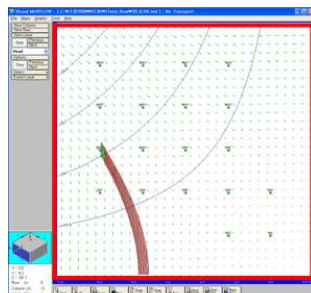
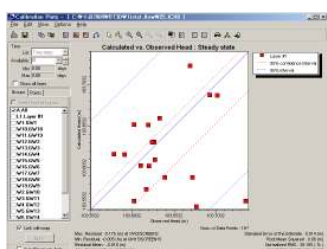
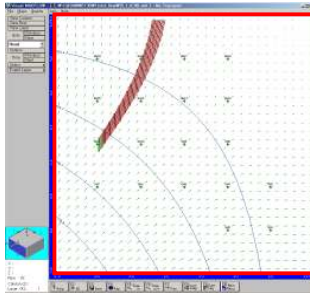
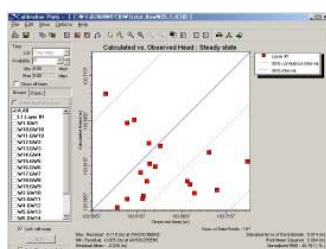
구분	Case-1	Case-2	Case-3
CHD 조건 (수두, m)			
CHD_2	 <p>RMS = 0.038m</p> 	 <p>RMS = 0.055m</p> 	 <p>RMS = 0.068m</p> 
CHD_3	 <p>RMS = 0.037m</p> 	 <p>RMS = 0.060m</p> 	 <p>RMS = 0.064m</p> 

그림 9-26. 계속

표 9-7. Case별 경계 수두조건과 수리전도도 설정

구분	수두조건		수리전도도
Case-1	103.80m	103.50m	$K_x = K_y = K_{average}$
	103.55m	103.75m	
Case-2	103.80m	103.55m	$K_x = K_y = K_{average}$
	103.55m	103.55m	
Case-3	103.57m	103.55m	$K_x = K_y = K_{average}$
	103.80m	103.55m	
Case-4	103.80m	103.50m	$K_x \neq K_y$ K_1, K_2, K_3
	103.55m	103.75m	
Case-5	103.80m	103.50m	$K_x \neq K_y$ K_1, K_4^*, K_2, K_3
	103.55m	103.75m	
Case-6	103.80m	103.50m	$K_x \neq K_y$ K_1, K_4^*, K_2, K_3
	103.55m	103.75m	
Case-7	103.80m	103.50m	$K_x \neq K_y$ $K_1, K_4^*, K_5^*, K_2, K_3$
	103.55m	103.75m	
Case-8	103.80m	103.50m	$K_x \neq K_y$ $K_1, K_4^*, K_5^*, K_2, K_3$
	103.55m	103.75m	
Case-9	103.80m	103.50m	$K_x \neq K_y$ $K_1, K_2, K_3, \dots, K_{25}$ (현장 slug test 결과 그대로 적용)
	103.55m	103.75m	

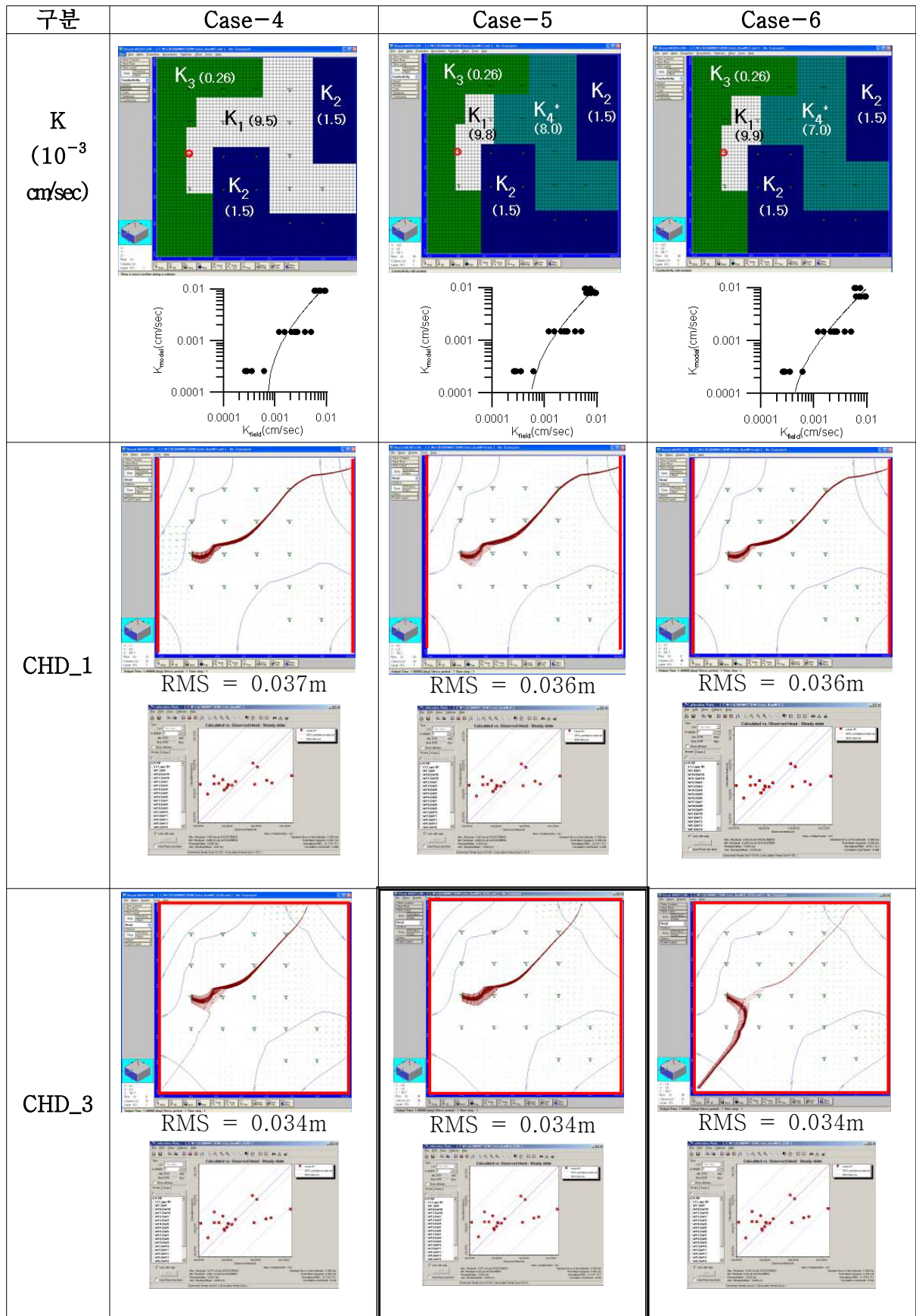


그림 9-27. $K_x \neq K_y$ 에서 정류상태 모사결과 및 수리전도도 현장조사치와 모델입력치 비교

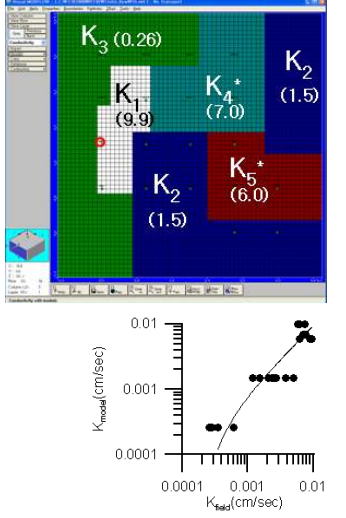
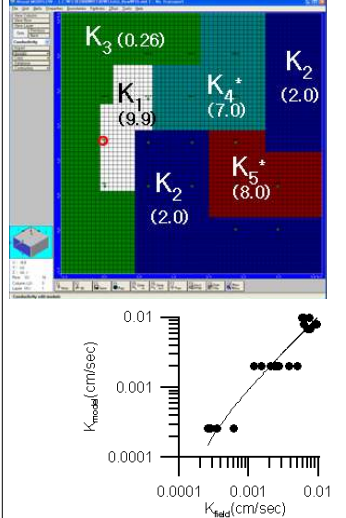
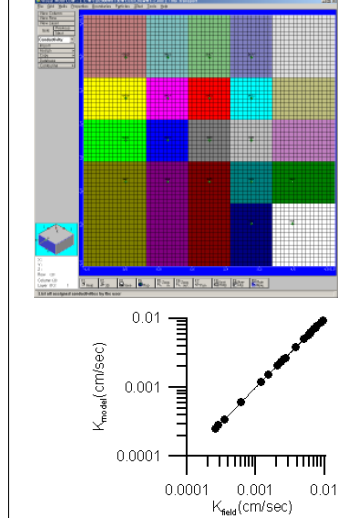
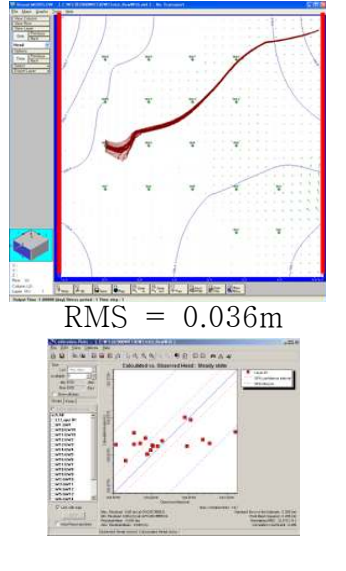
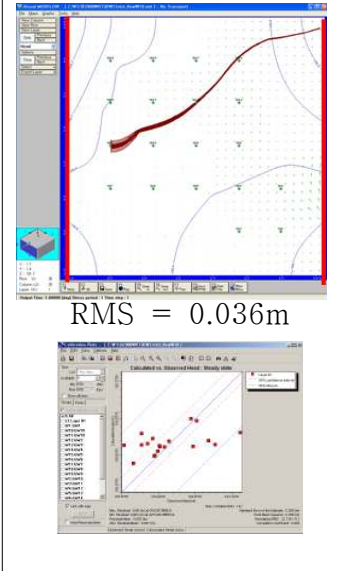
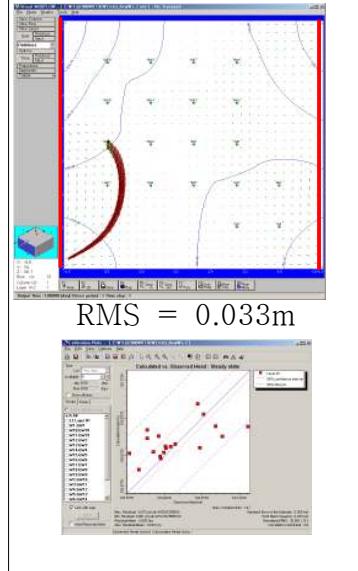
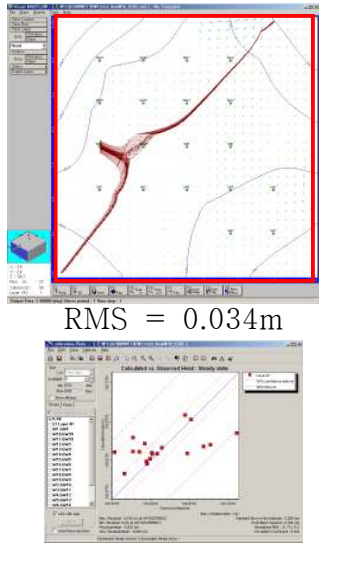
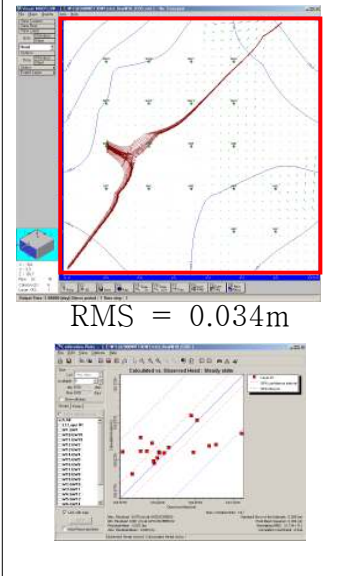
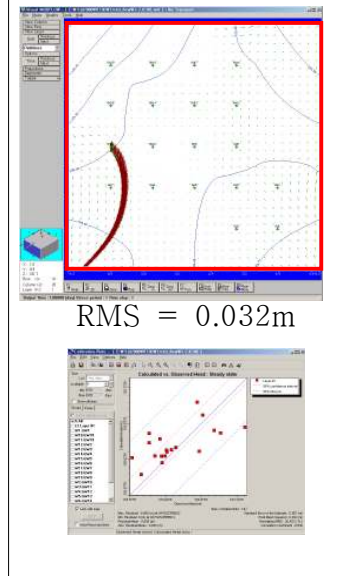
구분	Case-7	Case-8	Case-9
<p>K (10^{-3} cm/sec)</p>			
<p>CHD_1</p>			
<p>CHD_3</p>			

그림 9-27. 계속

표 9-8. Case-4 ~ Case-9에서의 K_{field} 와 K_{model} 의 상관관계

Case-4	Equation $Y = 1.295096686 * X - 0.0008285794278$ Coef of determination, R-squared = 0.847879 Residual mean square, sigma-hat-sq'd = 2.87404E-006
Case-5	Equation $Y = 1.136254708 * X - 0.0005374197472$ Coef of determination, R-squared = 0.799609 Residual mean square, sigma-hat-sq'd = 3.09017E-006
Case-6	Equation $Y = 1.026715676 * X - 0.0003418221006$ Coef of determination, R-squared = 0.744409 Residual mean square, sigma-hat-sq'd = 3.45674E-006
Case-7	Equation $Y = 0.9633626291 * X - 0.000215211847$ Coef of determination, R-squared = 0.696277 Residual mean square, sigma-hat-sq'd = 3.8664E-006
Case-8	Equation $Y = 1.054803094 * X - 0.00011750184$ Coef of determination, R-squared = 0.787461 Residual mean square, sigma-hat-sq'd = 2.86803E-006
Case-9	Equation $Y = 1 * X - 6.308085367E-019$ Coef of determination, R-squared = 1 Residual mean square, sigma-hat-sq'd = 6.15812E-037

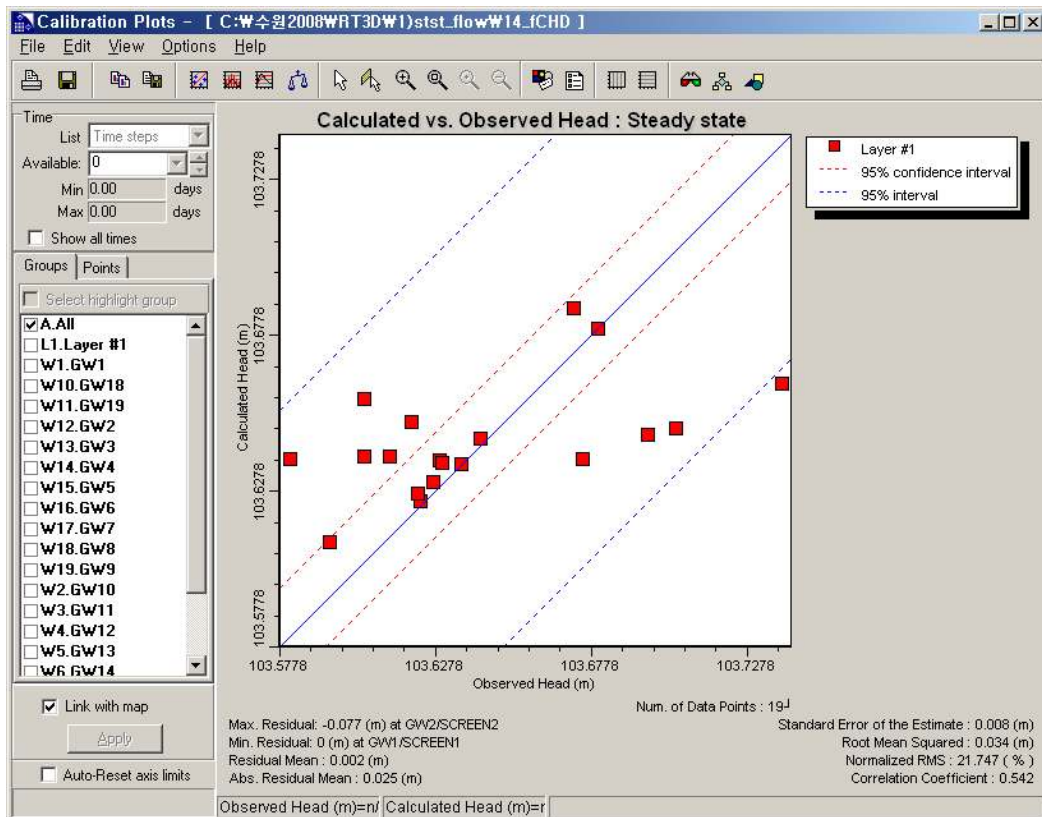


그림 9-28. 관정형 반응벽체 지하수 모델링의 보정 그래프

표 9-9. 보정된 모델에 의한 관정에서의 수위 관측치와 모델 계산값의 비교

(※ 현장 관측값은 (2008.7.10) 일자의 값임.)

Well	Head (m)		
	Obs.	Calc.	Calc.-Obs.
#1	103.680	103.680	0.000
#2	103.739	103.662	-0.077
#3	103.605	103.658	0.052
#4	103.620	103.650	0.030
#5	103.642	103.644	0.002
#6	103.613	103.639	0.026
#7	103.581	103.638	0.057
#8	103.675	103.638	-0.037
#9	103.630	103.637	0.007
#10	103.629	103.638	0.009
#11	103.605	103.639	0.034
#12	103.623	103.625	0.002
#13	103.627	103.631	0.004
#14	103.636	103.637	0.000
#15	103.696	103.646	-0.050
#16	103.594	103.611	0.017
#17	103.622	103.627	0.005
#18	103.705	103.648	-0.057
#19	103.672	103.687	0.015

그리고 K_1 영역을 다시 K_4^* , K_5^* (* : K_1 영역 내에 있는 것을 표시함)로 세분하여 모사하였다 (Case-5 ~ Case-8). Case-9는 각 관정마다 현장에서 수행한 순간수위변화시험 결과로부터 산출한 수리전도도를 그대로 적용하여 모사하였다. 이와 같은 Case별 수두조건과 설정한 수리전도도는 <표 9-7>과 같다. 모델링에 입력한 수리전도도(K_{model})와 실제 현장에서 순간수위변화시험을 통해 획득한 수리전도도(K_{field})와의 상관관계는 $R^2 \geq 0.7$ (22개 관정에서 산출한 자료 활용)로 높으며, 따라서 모델링에서 이방성의 경우를 모사할 때 현장에서의 수리적 특성을 충분히 반영하고 있음을 확인하였다(표 9-8). 특히 Case-4의 경우는, 모든 관정에서 측정된 현장값을 적용한 Case-9을 제외하고는, 현장 수리전도도와 모델에 사용된 수리전도도간의 상관관계가 가장 높은 것으로 분석되었다. 결과적으로, 가장 보정이 잘 된 경우는 다음과 같은 Case-5 와 같으며, 이때 표준오차는 0.008 m, RMS는 0.034 m 으로 나타났다 (그림 9-28, 표 9-9).

3. 결과 및 토의

이 연구부지에서 수행한 정화시설 규모의 국지지역에 대한 지하수 오염거동 모델링의 결과는 전술한 Case 중에서 이방성을 고려한 Case-5에서 가장 보정이 잘 된 것으로 확인되었다. 현재 보유된 모델은 오염체가 유입되었을 경우에 그 거동특성을 예측할 수 있는 모델로, 현장에서 수행된 추적자 시험의 결과로부터 보정이 완료된 상태이다. 이 모델을 활용한다면, 관정형 반응벽체에서 오염물질이 유입되는 경우, 그 경로를 예측할 수 있으며, 이를 근거로 오염체의 이동경로 중 최적 위치에 당밀주입공을 결정할 수 있을 것이다.

<그림 9-29>는 #11 관정에서 유입된 오염물질이 이동할 것으로 예상되는 경로를 입자 이동경로 추적(particle tracking) 방법으로 예상한 것이다. 이와 같은 이동방향은 연구 부지의 광역적인 지하수 흐름방향(동남향)과는 다른 방향이나, 모델 보정에 사용된 지하수위 자료가 추적자 시험에서 사용된 자료이므로, 추적자 시험 과정에서 주입되는 추적자에 의해 변형된 지하수위와 지하수 흐름장의 영향으로 판단된다. 이러한 판단의 근거는 추적자 시험의 결과에서 보이듯이, 추적자의 이동과 시간이 경과함에 따라 추적자의 유동방향이 동북향에서 동남향으로 변화되는 것에서 알 수 있다.

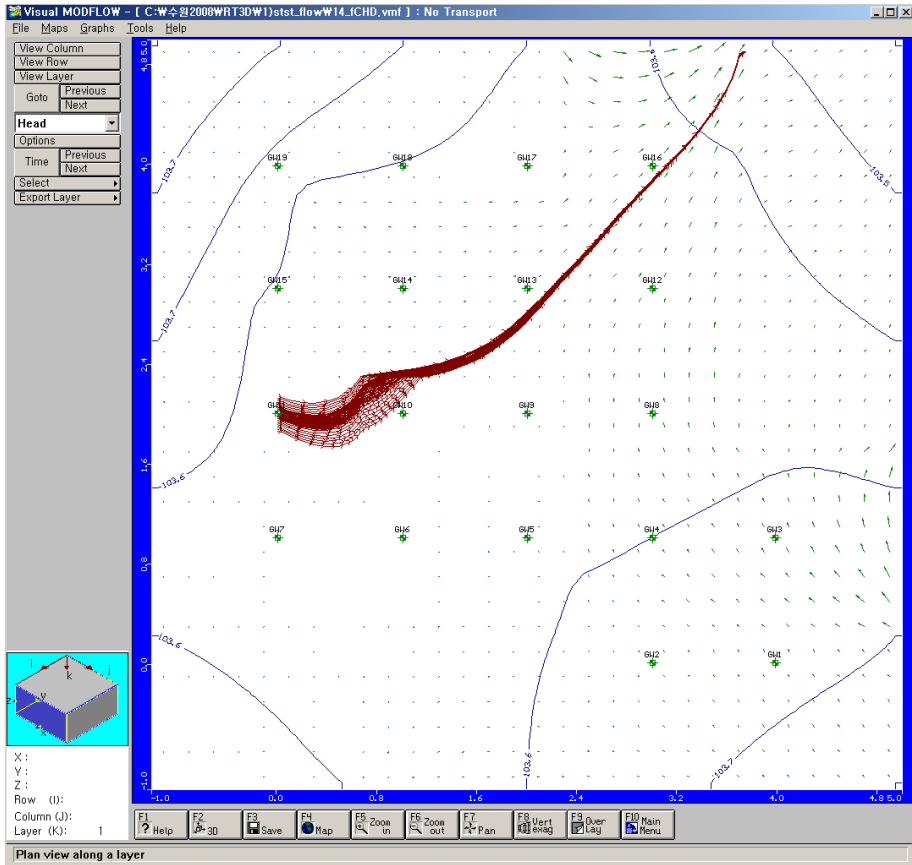


그림 9-29. 관정형 반응벽체 규모의 지하수 모델링 결과와 오염원 유동 경로 (Case-5)

제5절 관정형 반응벽체 현장정화실험

1. 개 요

한국농어촌공사 농어촌연구원의 수리시험장에서 현장규모로 황탈질 및 당밀탈질 관정형 반응벽체 실험을 실시한 결과, 당밀탈질 관정형 반응벽체의 정화효율이 우수한 것으로 나타났다(제6장 및 제7장 참조). 이로써, 본 연구에서는 당밀탈질 관정형 반응벽체를 이용하여 현장정화 실험을 실시하였다.

그런데, 본 연구의 1, 2차년도 연구에서 시행한 현장 연구부지 선정, 질산성질소 오염원 조사 시에는 인근 축사에서 발생한 분뇨가 적절한 처리 없이 상부 밭부지에 적치 및 분산되어 연구부지 내 지하수가 전반적으로 질산성질소 수질기준(10 mg/L) 내외의 오염을 보였으나(제8장), 3차년도 반응벽체 개발 전·후에는 인근 축사에서 분뇨를 부지 외로 운반하여 처리한 관계로, 질산성질소 오염원으로 작용하는 축사의 영향이 제거되었고, 이에 따라 질산성질소 농도가 3 mg/L 내외로 검출, 수질이 양호해지게 되었다. 따라서, 3차년도(2008년 12월 초)에 인공질산염 오염 지하수를 제조 후 반응벽체 설치 구간에 주입하여 약 1주일 간 현장정화실험을 실시하였고, 이에 대한 정화효율을 살펴보았다.

2. 연구방법

가. 관정형 반응벽체 설치

관정형 반응벽체로 선정된 관정군은 이전에 실시한 지하수 추적자 시험, 개별 관정의 순간수위변화시험, 그리고 관정군 내 지하수 및 오염물질 유동 모델 결과를 토대로 하여 선정하였다(그림 9-30). 인공 질산성질소 오염수 주입 관정으로 #11 관정을 선정하였고, 당밀정화제를 주입하여 반응벽체를 형성할 관정으로 #4, #5, #8, #9, #12, #13, #16, #17 관정을 선정하였다. 당밀정화제 주입에 따른 질산염 정화효율을 살펴보기 위하여 반응벽체 하류부에 위치한 #3, #7-1, #11-1 관정을 모니터링 관정으로 선정하였다. 그리고 #11 관정에 주입된 인공 질산성질소 오염수의 반응벽체 반응 전 농도를 모니터링하기 위하여 반응벽체 상류부의 #10, #14 관정을 모니터링 관정으로 선정하였다. 정화실험에 따른 반응벽체 상·하류부의 당밀의 주입에 따른 탈질 미생물 존재여부를 *nirK*와 *nirS* 유전자를 이용하여 분석하고자 인공오염수의 주 이동경로인 #8과 #9, #11-1과 #12, #12와 #13, #13과 #14, #14와 #15, #16과 #17 관정 사이에서 토양시료를 채취하여 분석하였다. 인공 오염 지하수 생성을 위하여, 인위적으로 제조된 질산염

(NO₃) 농도 760 mg/L 용액 2.6 m³을 93시간 동안 걸쳐 유량조절이 가능한 주입펌프로 주입량 (5.9 mL/sec)을 조절하여 #11 관정에 유입시켰다(그림 9-31). 질산염 농도 약 760 mg/L인 인공오염수를 제조하기 위하여, 10 L의 증류수에 KNO₃ 500 g을 용해시키면 질산염 농도 약 30,392 mg/L의 용액이 제조된다. 이를 인근 하천수와 40 배 희석하여 혼합시키면 약 760 mg/L의 질산염 인공오염지하수 0.4 m³이 제조된다. 이렇게 제조된 질산염 농도 760 mg/L의 인공오염수를 정화실험 전 약 19 동안 #11 관정에 주입하여 반응벽체 내부로 통과시켰다. 또한 현장 질산염의 정화가 탈질미생물에 의한 것인지, 또는 자연적인 저감 때문인지를 살펴보기 위하여 비반응용질 Br을 추적자로 사용하였고, 이를 위해 KBr 620 mg/L(Br농도 420 mg/L)를 상기 인공오염수에 포함시켜 주입하였다. 주입된 인공오염수는 대수층 내 지하수와 혼합되어 약 0.5배 자연적인 희석이 발생하였다. 따라서, 질산염 농도가 전 구간에서 320 mg/L 내외, 브롬 농도가 210 mg/L 내외로 검출되어 시험조 내부에서 자연적인 저감이 발생되지 않음을 확인한 후, #17 관정에 7개, #12, #16 관정에 8개, #8, #9, #13 관정에 9개, #4, #5 관정에 10개의 당밀정화제를 메쉬망에 넣은 후 주입하였다. 이 후 정화실험을 실시하였다. 인공오염수 저장수통이 0.5 m³ 용량이었으므로, 실험 종료시까지 인공오염수는 주기적으로 보충하였다. 그리고 인공오염수 주입에 따라 수리구배(dh/dl) 변화 검토를 위해, 인공오염수 주입관정인 #11 관정의 지하수위 변화를 실험 종료시까지 지속적으로 측정하였다. 인공오염수에는 무기염 배지로 NH₄Cl 19 mg/L, KH₂PO₄ 7 mg/L, KH₂PO₄ 19 mg/L, MgSO₄ 19 mg/L을 포함시켜 주입하였다.

나. 시료채취 및 분석

반응벽체 전후의 모니터링 관정(#3, #7-1, #10, #11-1, #14)에서 인공 오염지하수의 수리물리특성(pH, EC, DO)을 0, 1, 3, 5, 19, 21, 24, 25, 42, 46, 48, 65, 71, 74, 90, 93 시간에 측정하였으며, 이 가운데 0, 3, 19, 21, 25, 42, 48, 65, 71, 74, 90 시간에는 수질 시료를 채수하였다. 수질 시료는 현장용 시료채수 펌프를 이용하여 고인물의 4~5배를 양수하고 수온이 일정해진 후 채수하였다. 채수와 동시에 수온 및 pH 및 산화환원전위(ORP)(Thermo Orion 3-Star series, USA), 전기전도도(EC)(TOA CM-14P, Japan), 용존산소(DO)(Thermo Orion 3-Star series, USA)를 기록하였다. 채수한 물 시료는 0.20 μm 막여과지를 이용하여 부유물을 걸러내었고, 당밀의 간접적인 농도 측정을 위하여 곧바로 COD(HACH, DR-2800, USA)를 측정하였다. 남은 시료는 4°C로 냉장보관 후, 연세대학교 지구시스템과학과의 IC(Dionex, DX-80,

U.S.A.)로 NO₃, NO₂, Br 분석을 실시하였다.

nirK 부위를 증폭하는데 사용된 primer는 F1aCu (5'-ATC ATG GTS CTG CCG CG-3')와 R3Cu (5'-GCC TCG ATC AGR TTG TGG TT-3')이고 *nirS*는 cd3aF (5'-GTS AAC GTS AAG GAR ACS-3')와 R3cd (5'-GAS TTC GGR TGS GTC TTG A-3')을 사용하였다. 두 primer의 PCR 조건은 초기 denaturing 조건에서 94°C, 2분 다음의 각 반복단계에서는 94°C에서 30초, 51°C에서 1분, 72°C에서 1분 조건으로 35회 반복하고 마지막 annealing 조건으로 72°C에서 10분간 반응시켰다. 증폭된 유전자는 10% agarose gel에서 증폭 여부를 확인하였다.

3. 결과 및 토의

가. 기초수질의 변화

화학 양론식을 살펴보면 당밀 탈질 반응은 수중 OH⁻이온의 농도를 증가시키지만, 본 현장 정화연구에서는 수리시험장 연구(제6장)에서와 마찬가지로 인공오염수 자체의 산도와 현장 토양 매질 내 CaCO₃, Ca(Mg, Fe)(CO₃)₂ 등의 용해/침전 거동에 따라 탈질반응 생성물인 OH⁻이온이 중화되어 탈질과정 동안 pH는 반응벽체 상·하류부의 모든 관정에서 6.0 내외로 유지되었다(그림 9-32). EC는 인공오염수 주입 관정 #11에서 3,000 μS/cm 내외였으나, 반응벽체 상류부 #10, #14에서 자연 지하수와 혼합·희석되어 각기 1,500 μS/cm, 1,100 μS/cm 내외로 감소하였다. 그러나, 반응벽체 하류부 #3 관정에서 2,000 μS/cm 내외, #7-1 관정에서 1,700 μS/cm 내외, #11-1 관정에서 2,200 μS/cm 내외를 나타냈는데, 이는 당밀 정화제에서 방출되는 당밀에 의한 영향으로 풀이된다. DO는 인공오염수 주입 관정 #11에서 공기에 노출된 인공오염수를 사용함에 따라 3.8~5.0 mg/L 범위였으나, 반응벽체 상류부 #10, #14에서 자연 지하수와 혼합·희석되어 각기 1.5~2.1 mg/L, 0.9~1.9 mg/L로 감소하였다. 반응벽체 하류부 #3 관정에서는 0.6~1.5 mg/L, #7-1 관정에서 0.0~1.3 mg/L, #11-1 관정에서 0.7~1.6 mg/L를 나타냈다. 따라서, 반응벽체 상·하류부 관정의 DO는 큰 차이가 없었으며, 대체적으로 2.0 mg/L 내외이어서 통성혐기성 탈질미생물에 의한 탈질작용이 대체적으로 발생할 수 있는 환경임을 시사하였다. 수온은 계절적인 영향을 받아 모든 관정에서 13°C 내외로 나타났다.

나. 현장 정화효율

반응벽체로 선정된 관정 내에 주입한 당밀정화제로부터 당밀이 대수층으로 용출됨에 따

라 질산염 농도가 순차적으로 저감되었다(그림 9-33). #3 관정에서는 당밀정화제 주입 후 실험 종료시까지 약 30%의 정화효율을 꾸준히 보였으며, #7-1 관정에서는 당밀정화제 주입 후 40시간까지는 큰 변화를 안보였으나, 이 후 점진적으로 질산염이 제거되어 실험종료 시까지 약 35%의 정화효율을 보였다. #11-1 관정에서도 점진적인 질산염 제거를 보여, 실험종료 시까지 최대 약 55%의 정화효율을 보였다.

그러나, 이러한 탈질은 실제 당밀을 이용한 탈질미생물에 의한 영향인지 여부를 밝힐 필요가 있다. <그림 9-34>를 보면 반응벽체 상류부 관정인 #10, #14 관정에서 질산염과 브롬의 시간에 따른 농도이력 곡선은 서로 같은 패턴을 보인다. 즉, 질산염의 농도가 높을 때, 브롬의 농도 역시 높고, 반대로 질산염 농도가 낮을 때는 브롬의 농도 역시 낮다. 그러나, 반응벽체 하류부 관정인 #3, #7-1, #11-1 관정을 살펴보면, 각 관정마다 차이는 있지만 #3 관정의 경우 20시간 이 후, #7-1 관정의 경우 40시간 이 후, #11-1 관정의 경우 48시간 이 후에 질산염 농도 이력곡선의 패턴이 브롬의 농도 이력곡선과 다르게 나타난다. 즉, 비반응용질인 브롬 농도가 증가 되는 데에 비하여 질산염 농도는 오히려 감소하는 것은 관정형 당밀 반응벽체로 인한 탈질 반응이 일어나고 있는 것을 뜻한다. 그리고, 실제로 탈질이 일어나고 있음은 제6장에서 설명한 바와 같이 탈질의 중간산물인 아질산염(NO_2)의 생성여부로도 확인할 수 있다. <그림 9-34>을 살펴보면, 반응벽체 상류부 #10, #14 관정에서는 총 실험기간동안 단 한 번도 아질산염이 검출되지 않았다. 이는, 외부탄소원인 당밀이 공급되지 않았기 때문에 탈질 역시 발생하지 않았음을 의미한다. 그런데, 반응벽체 하류부 #3, #7-1, #11-1 관정을 살펴보면 반응벽체 상류부 시료와는 대조적으로 아질산염의 생성이 보인다(그림 9-34). 즉, 탈질의 중간생성물인 아질산염이 생성됨에 따라, 관정형 당밀 반응벽체로 인해 탈질반응이 일어나고 있음을 의미한다. <그림 9-35>를 살펴보면 현장 토양 내에 아질산염 환원효소를 코딩하는 유전자를 가진 미생물이 반응벽체 설치 전·후와 당밀의 주입 여부에 관계없이 존재하고 있음을 알 수 있다. 여기서 반응벽체 전은 현장토양 채취 지점 S-2번이며, 반응벽체 후는 현장토양 채취 지점 S-4번을 나타낸다(그림 9-5). 이를 통해 탈질 유전자 *nirK*와 *nirS*를 가진 탈질미생물에 의한 탈질이 수행되었음을 확인할 수 있다.

먹는물 수질 기준의 COD는 10 mg/L 이하이다. 그런데 본 연구의 모니터링 관정(#3, #7-1, #11-1)에서 최종 COD는 124~176 mg/L로 먹는물 수질기준을 초과하였다(그림 9-36). 본 정화연구에서 고체 당밀 정화제에서 용출된 당밀은 COD 기준 최대 ~1.2 mM 이고, 초기 질산염 농도는 5.6 mM 이다. 화학양론식에 따르면, 1 mM 의 당밀은 48 mM의 질산염을 완벽

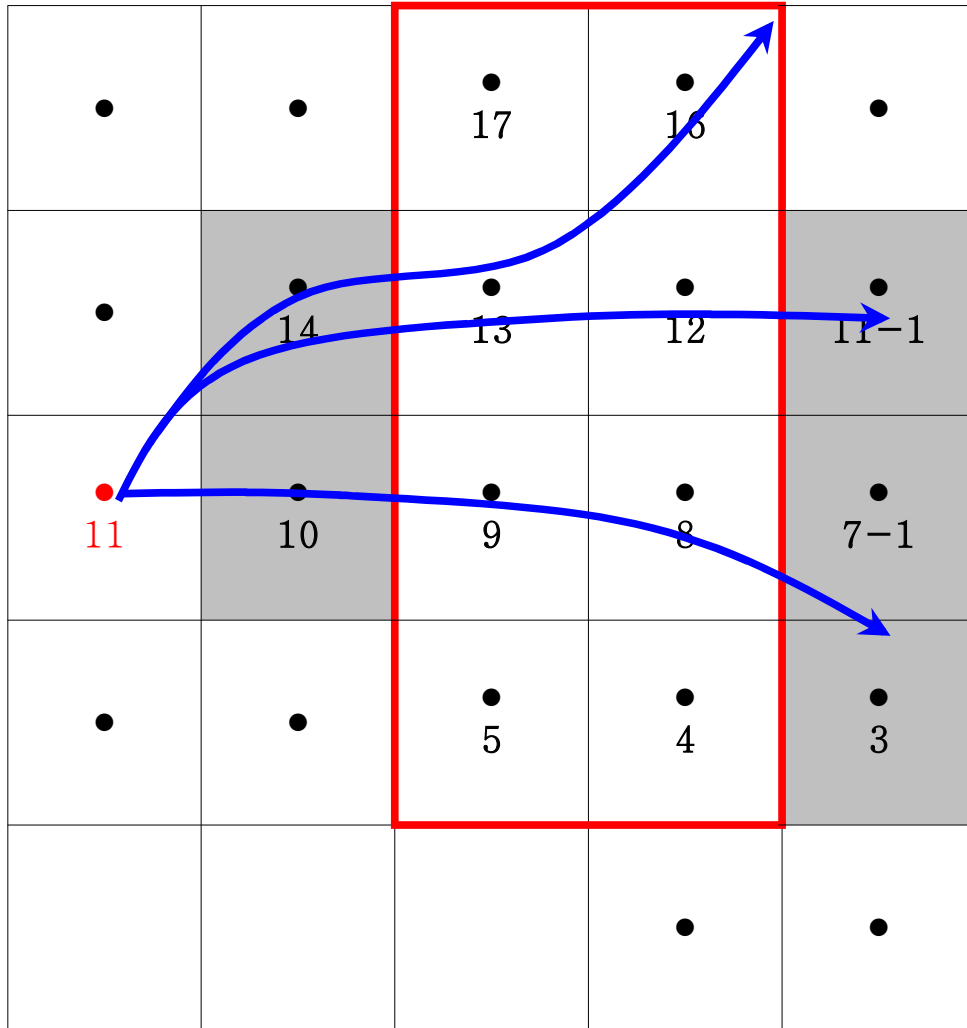


그림 9-30. 현장 관정형 반응벽체 설치 모식도 (□, 반응벽체 구간)



(a) 추적자 시험: 지하수 유로 분석



(b) 지하수 관정에 인공오염수 유입



(c) 당밀 정화제를 반응벽체에 주입



(d) 반응벽체 전후 수질 모니터링 및 채수



(e) 채수 시료 현장 분석



(f) 정화실험 후 토양(미생물)시료 채취

그림 9-31. 현장 정화실험 순서

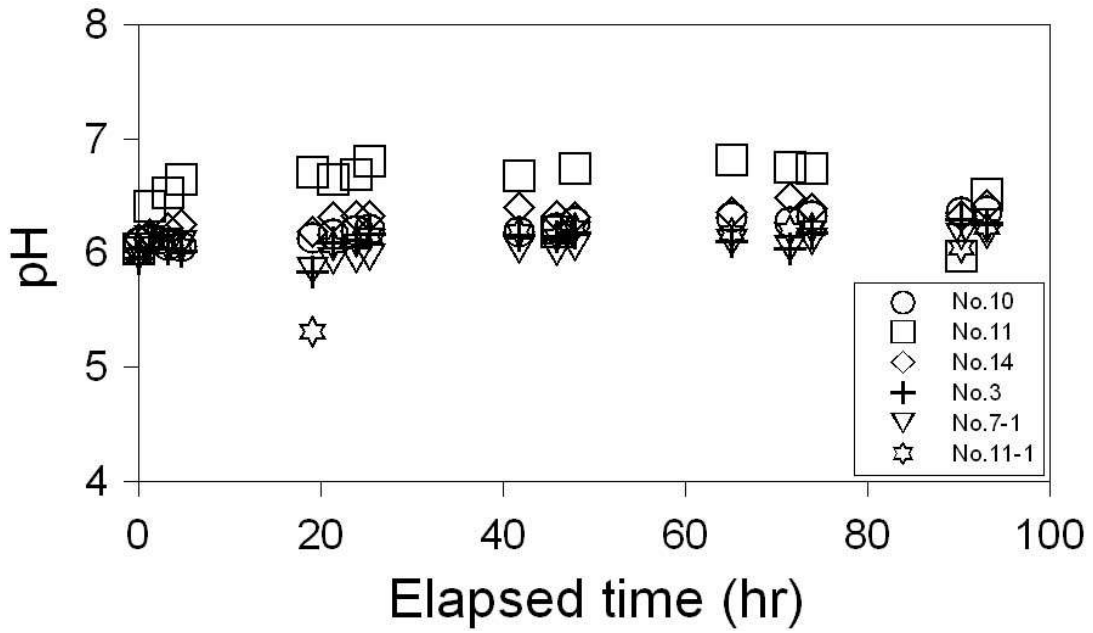
히 제거할 수 있다. 그러나, 본 현장 정화연구에서도 수리시험장에서처럼 45%이상의 질산염이 미제거 되었다. 이러한 원인은 당밀정화제로부터 당밀이 반응벽체 하류부의 대수층으로 퍼져 나가는 범위가 상대적으로 두텁지 못하였기 때문으로 생각된다.

현장 반응벽체는 당밀 주입 관정 간격(#4, #5, #8, #9, #12, #13, #16, #17)이 1 m 로, 각 관정 간격이 수리시험장의 5배이어서, 상대적으로 개별 관정간의 간격이 멀다. 따라서, 관정에서 용출된 당밀은 짧은 이격거리(1~2 m) 내의 모니터링 관정(#3, #7-1, #11-1)에 도달할 때까지, 모든 대수층 영역을 통과하는 질산염 오염수와 전체적으로 반응하며 모니터링 관정에 도달하기는 힘들었을 것으로 생각된다. 따라서, 탈질미생물은 존재하나 당밀이 미도달하여 탈질이 미발생하는 토양구역이 생기게 되고, 이 구역을 통과한 미반응 인공오염지하수가 존재함에 따라 제거효율이 낮았을 가능성이 있다. 그리고, 인공오염수를 주입함에 따라, #11 관정의 지하수위가 실험기간동안 약 4 cm 증가하였는데, 이는 자연적인 수리구배(dh/dl)를 크게 하여서 오염지하수 유동이 빨라지는 결과를 초래한다. 따라서, 농도 차에 따른 분산효과 보다는 물리적인 이류가 상당히 우세하므로, 이러한 원인으로 당밀정화제에서 용출된 당밀이 대수층 내 모든 토양구역을 통과하기는 어려웠을 것으로 생각된다. 그리고, 제6장에서 언급한 것처럼 당밀의 성분 중 다당류는 탈질미생물이 다당류를 분해하는데 걸리므로 인공오염지하수 내 질산염 제거가 다소 적게 되었을 가능성도 있다.

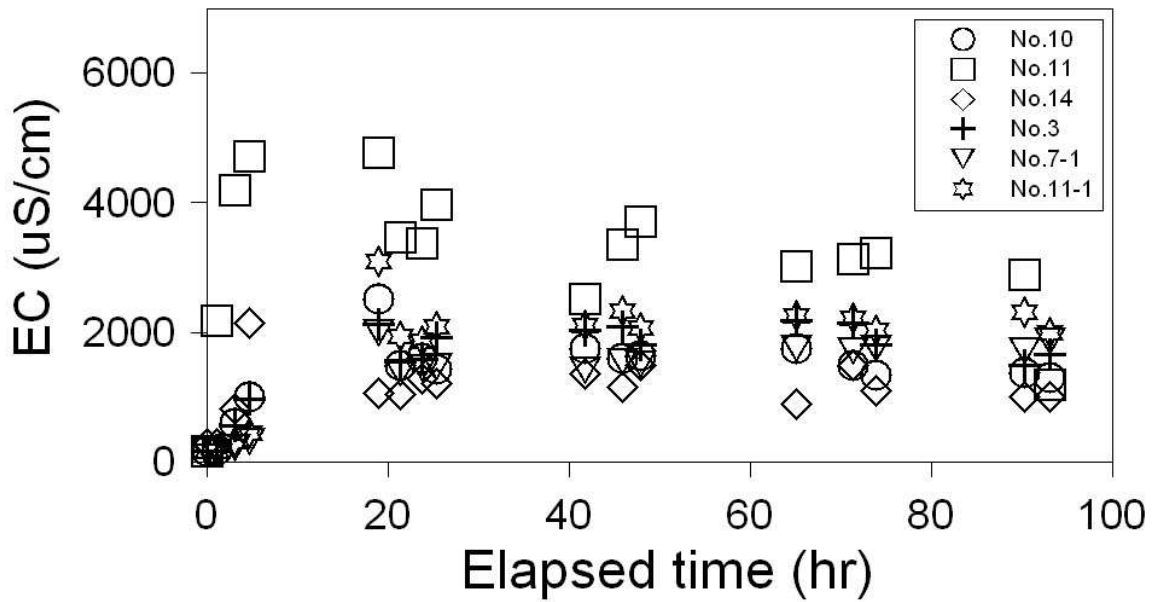
4. 결론

현장의 제 여건 변화로, 상대적으로 짧은 기간 동안 질산성질소 인공오염수를 제조하여 주입 후 현장 정화실험을 실시한 결과 ~55%의 현장 정화효율을 검증하였다. 그러나 현장 반응벽체 하류부의 질산성질소 정화효율은 시간이 지날수록 증가 추세였으므로, 실험을 장기간 수행할 수 있었다면, 장기간 당밀을 공급받은 탈질미생물은 생체량이 꾸준히 증식되었을 것이고, 이에 따라 미생물 탈질작용에 의한 최종 현장정화효율은 55% 이상으로 나타났을 것으로 추정된다. 실제로 한국농어촌공사 농어촌연구원의 수리시험장에서 수행한 당밀탈질 관정형 반응벽체의 현장규모 정화실험에서는 2개월간 82~91%의 장기 정화효율을 산출한 바 있어 이러한 추정을 뒷받침한다.

본 현장 정화실험의 결과는, 국내에 산재한 점오염원(축사 등)에 기인한 질산성질소 오염 부지에 대하여 당밀정화제를 이용한 관정형 반응벽체가 효과적으로 적용될 수 있음을 시사하였다.

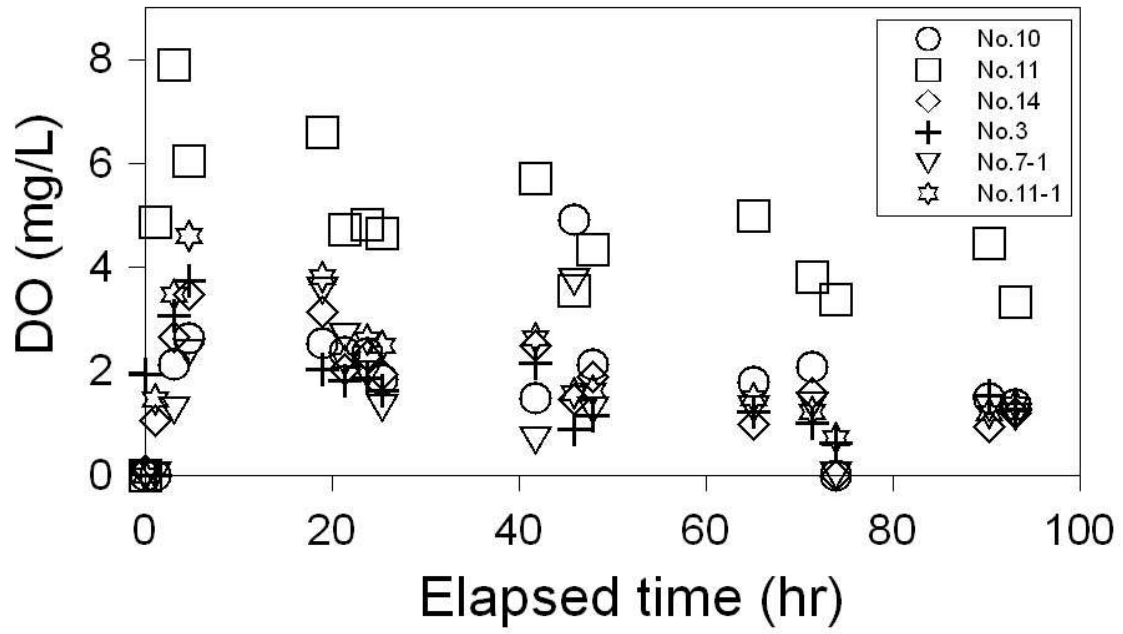


(a) 수소이온농도(pH)

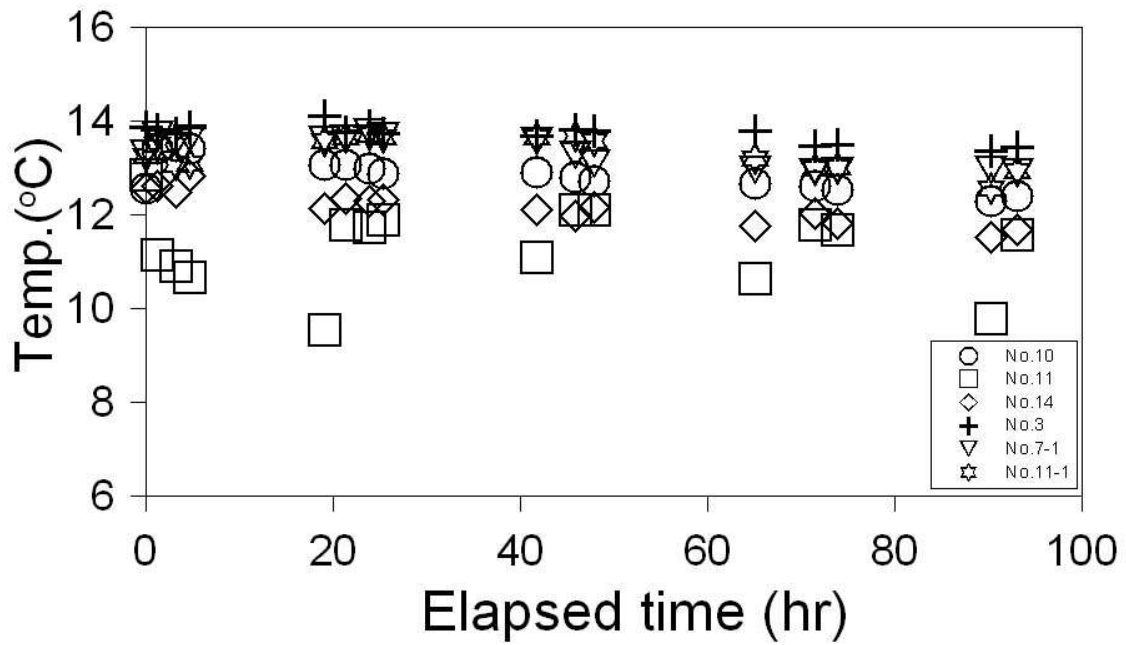


(b) 전기전도도(EC)

그림 9-32. 시간에 따른 현장수리물리특성값의 변화



(c) 용존산소(DO)



(d) 수온

그림 9-32. 계속.

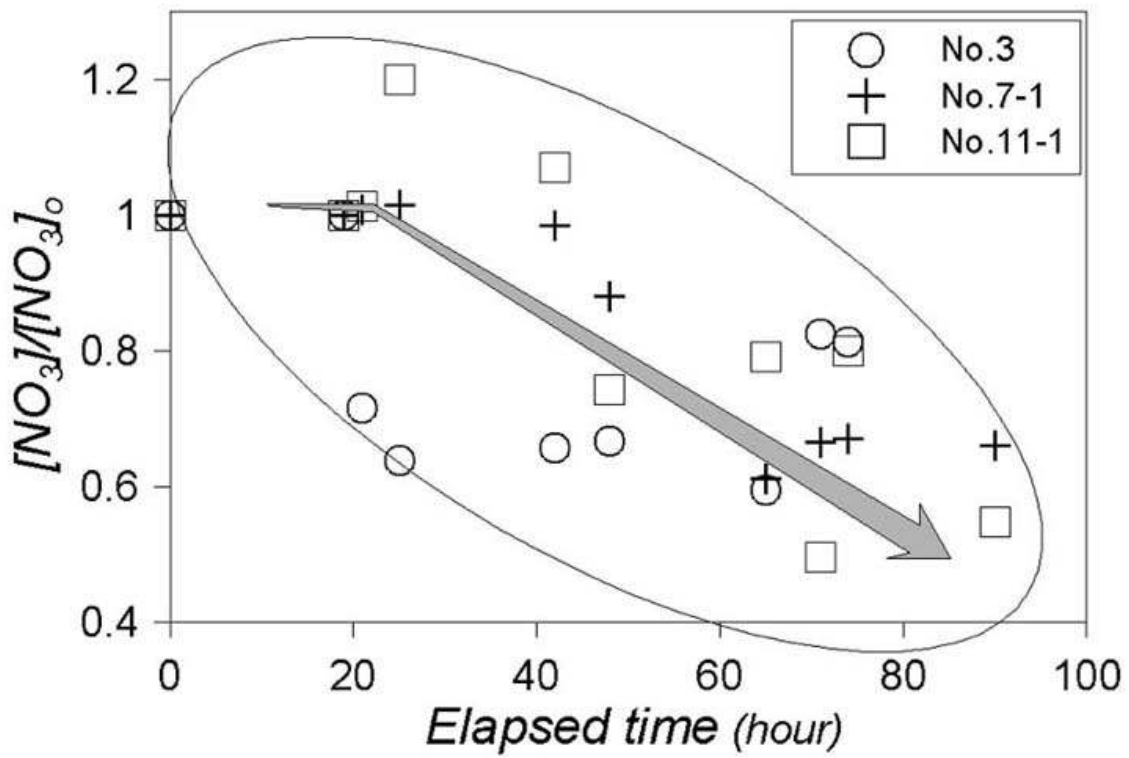
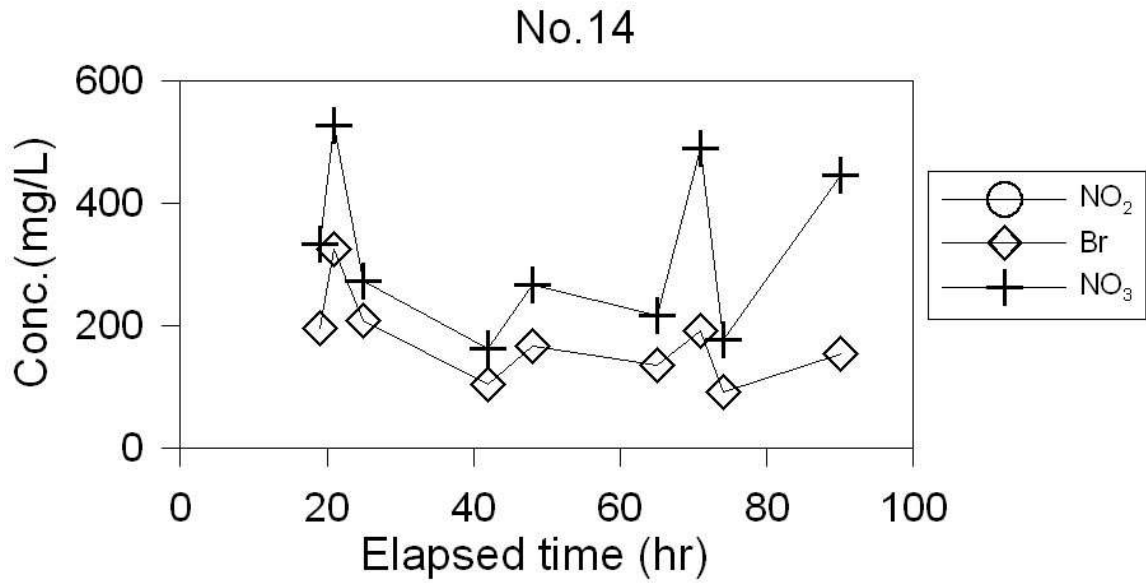
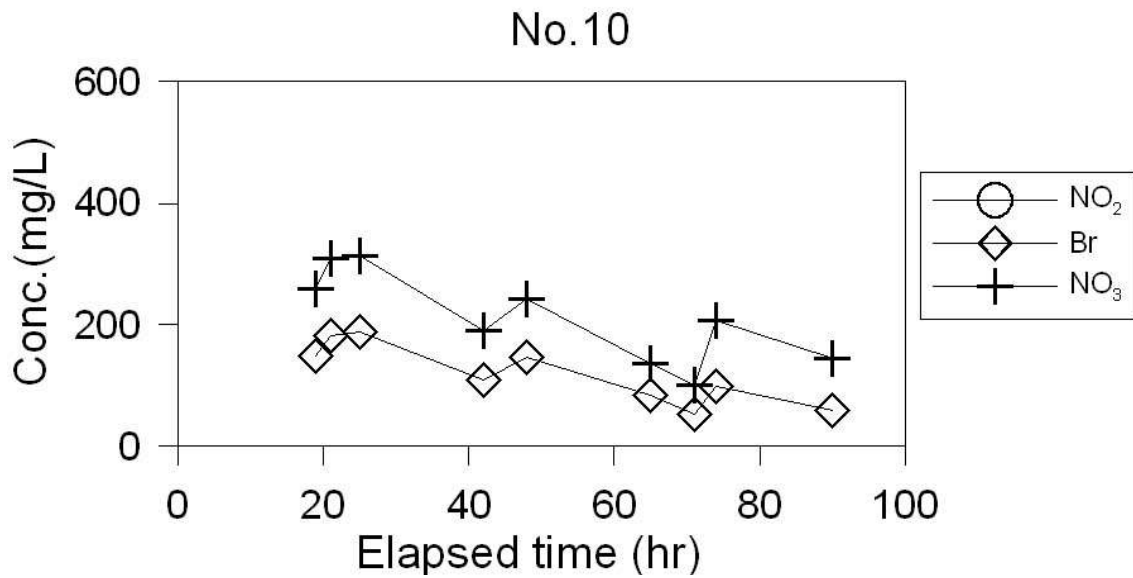


그림 9-33. 현장 정화실험의 시간에 따른 질산염 농도 저감

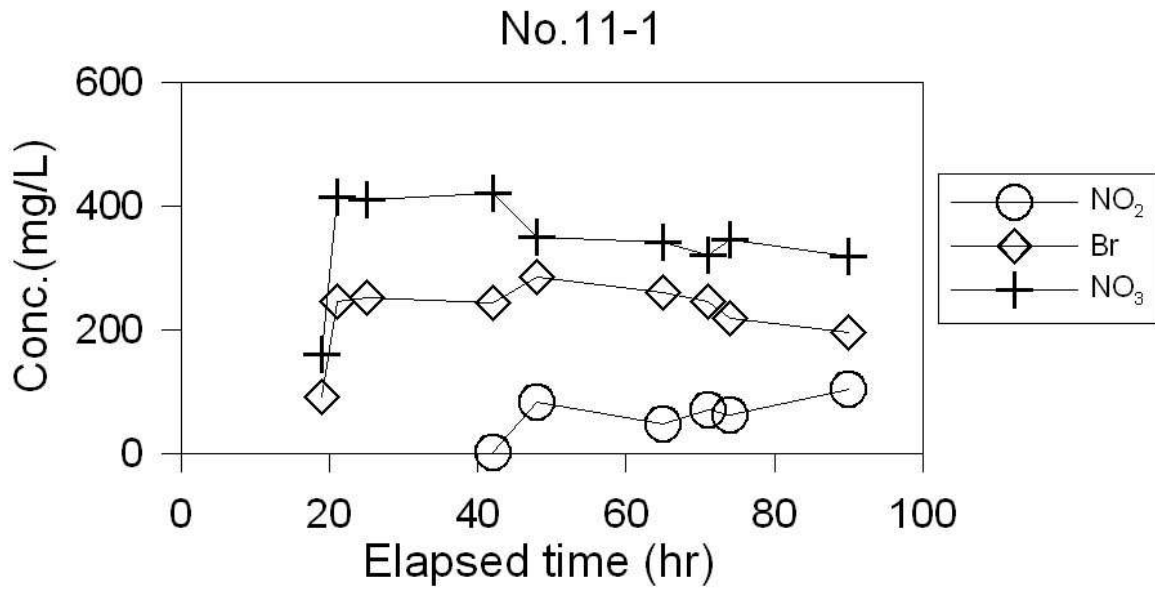


(a) #14 관정

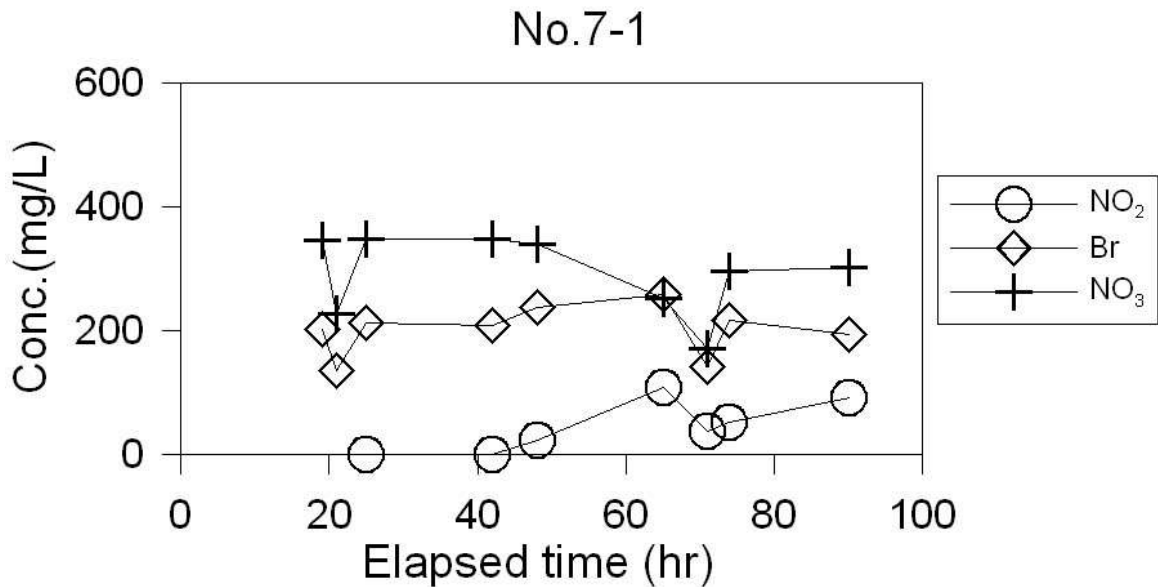


(b) #10 관정

그림. 9-34. 현장 관정형 반응벽체 상·하류부 각 관정의 이온농도 변화

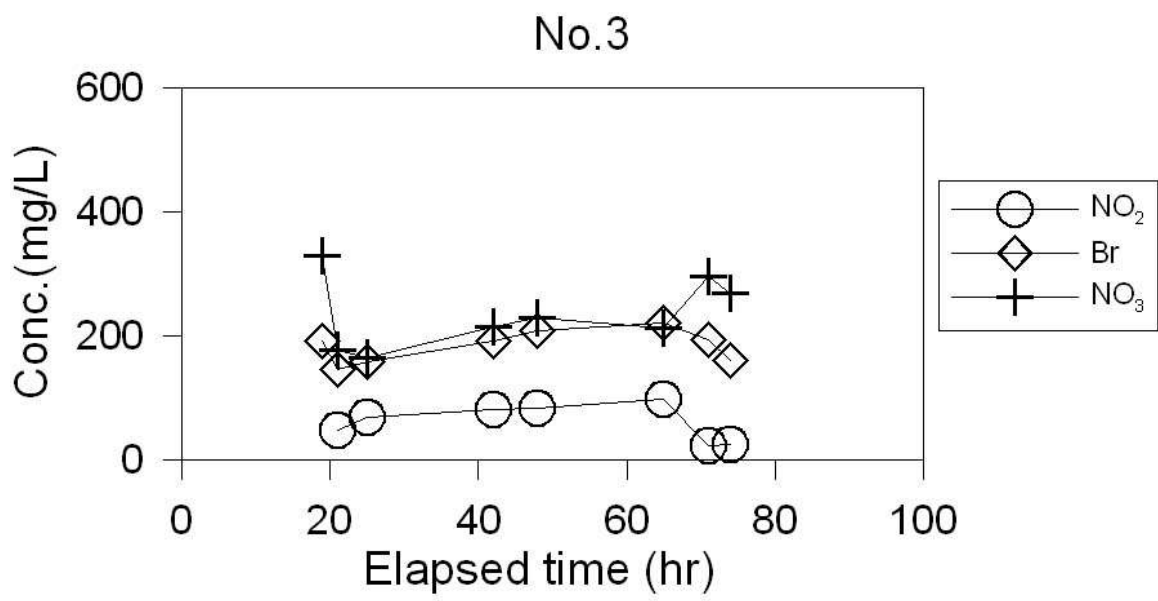


(c) #11-1 관정



(d) #7-1 관정

그림. 9-34. 계속



(e) #3 관정

그림. 9-34. 계속

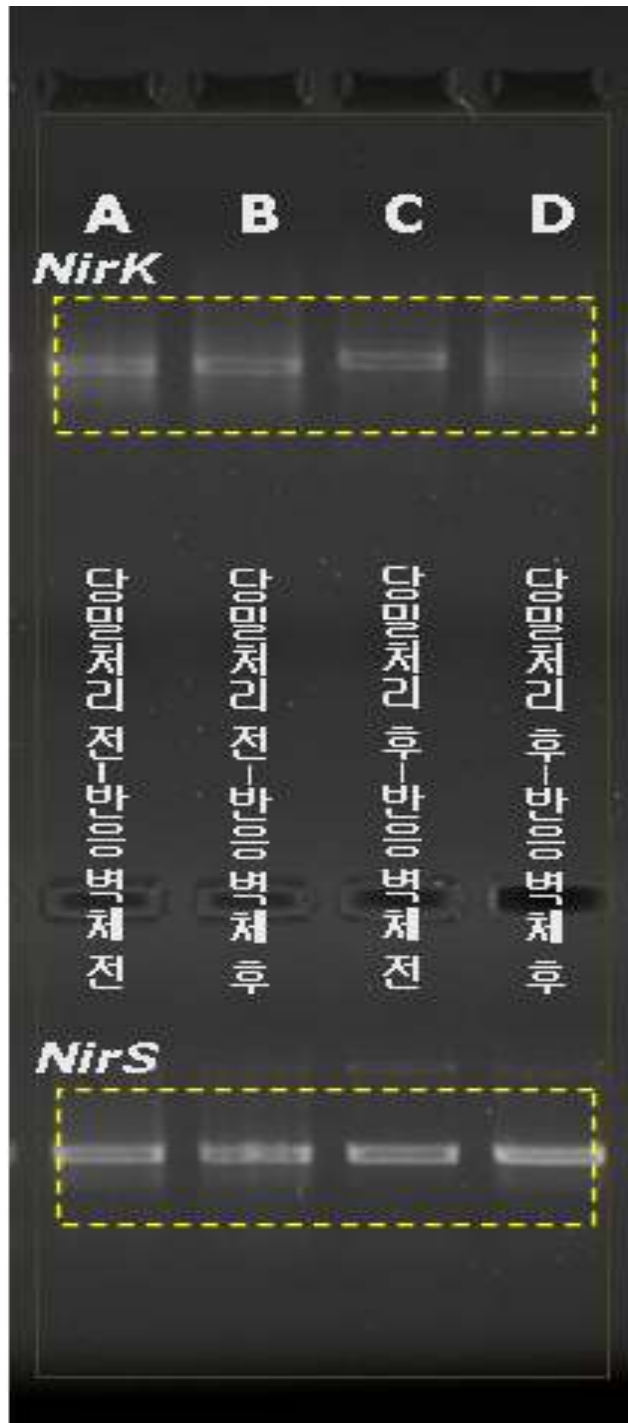


그림 9-35. 현장 관정형 반응벽체 내부 탈질 유전자 조사

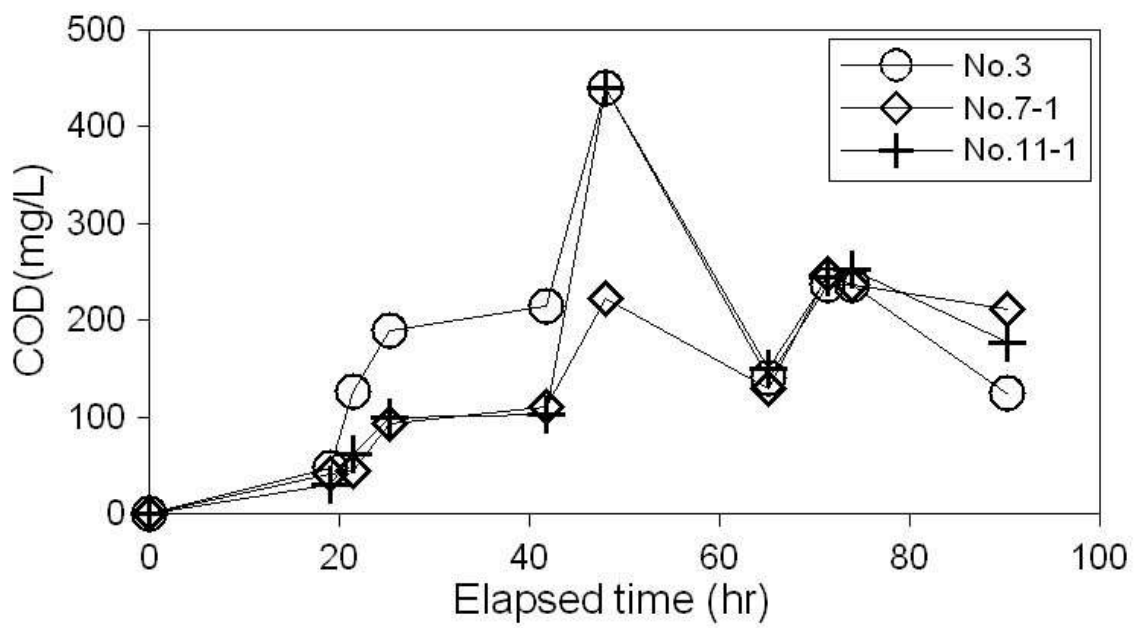


그림 9-36. 현장 관정형 반응벽체 하류 관측공의 시간에 따른 COD의 변화

제6절 결 론

수리시험장 실험 결과를 토대로 정화효율이 우수한 관정형 당밀탈질 반응벽체를 현장에 적용하였다. 이를 위해 현장에 관정을 총 22개(깊이 3.0~4.5 m 범위) 설치하였다. 본 반응벽체 설치지역의 지하수 수질유형은 대부분 Ca-HCO₃ 형이었으나, 일부 관정(#15, #18, #19 관정)에서 스크린 주변 농도양 두께의 차이로 용존 물질이 상대적으로 많이 검출되었다. 농도양의 국부적인 협재량의 차이는 지하수 유동이 농도양층을 피해가는 선택 흐름을 발생하였다. 전체 연구부지의 지하수 유동방향은 북서→남동방향이었지만, 국지규모 관정형 반응벽체 부지(6 m × 6 m)에서는 #14 관정으로부터 동북동 방향으로 높은 투수성이 나타남을 양수시험 결과로 알 수 있었다. 각 관측공에서 측정된 수리전도도는 $2.556 \times 10^{-4} \sim 9.453 \times 10^{-3}$ cm/s 범위였으며, 이들의 기하평균은 4.151×10^{-3} cm/s 이었다. 추적자 시험 결과, 국지규모에서는 수리전도도의 차이가 지하수 오염운의 이동방향에 영향을 주는 최대 인자로 작용함을 보였다. 관정형 반응벽체 내부의 오염물질 거동 모델 결과, 대수층 매질의 이방성이 오염운 유동경로에 영향을 미치는 것으로 묘사되었고, 결과적으로 관정형 반응벽체 설치 단계에서 현장 부지 대수층의 이방성에 대한 정밀조사를 토대로 설치위치를 결정해야 함을 보였다. 추적자 시험 및 모델링 결과를 기반으로 #5, #9, #13, #17 관정군(제1열)과 #4, #8, #12, #16 관정군(제2열)을 당밀정화제 주입관정으로 결정하였다. 현장의 제 여건 변화로, 상대적으로 짧은 기간 동안 질산성질소 인공오염수(72 mg/L)를 제조하여 주입 후 현장 정화실험을 실시하였다. 탈질미생물에 의한 탈질현상은 브롬 농도이력 변화 및 아질산염 생성 등으로도 모니터링이 가능하였다. 이 결과, ~55%의 현장 정화효율을 검증하였다. 그러나, 현장 반응벽체 하류부의 질산성질소 농도는 시간이 지날수록 감소 추세였으므로, 실험을 장기간 수행할 수 있었다면, 장기간 당밀을 공급받은 탈질미생물은 생체량이 꾸준히 증식되었을 것이므로, 미생물 탈질작용에 의한 최종 현장정화효율은 55% 이상으로 나타났을 것으로 추정된다. 정화실험 종료 후 당밀정화제 주입관정 주변의 토양에서 탈질특이유전자 *nirK*와 *nirS*를 확인하여, 탈질특이유전자는 질산성질소 오염부지의 탈질가능성을 사전에 가늠할 수 있는 탐침으로 활용할 수 있음을 보였다. 본 현장 정화실험의 결과는, 국내에 산재한 점오염원(축사 등)에 기인한 질산성질소 오염 부지에 대하여 당밀정화제를 이용한 관정형 반응벽체가 효과적으로 적용될 수 있음을 시사하였다.

제10장 연구내용 및 결과 VII : 수치모델 개발

제1절 서 론

본 연구는 당밀을 이용한 지하수 내 질산성 질소 오염원 분해 연구 중 대수층 내에 유입된 당밀원에 의해 형성되는 당밀운의 시간에 따른 분포를 당밀의 용해 프로세스와 연계하여 정량적으로 평가하기 위한 도구 개발에 주 안점을 두고 진행하였다. 대수층 내 당밀은 미생물학적 및 지구화학적 기작에 의하여 질산성 질소 오염원의 오염 농도를 감소시키며 이에 따라 대수층 내 당밀 농도의 3차원적 분포를 예측하여 수리지화학적 반응벽체(reactive barrier system)의 유효 범위를 산정하는 것은 매우 의미 있는 것으로 판단된다. 본 연구에서 고려한 개념 모델은 다음과 같다. 당밀원을 주입공을 통하여 대수층으로 유입시킬 경우 당밀은 당밀원 주변을 흐르는 지하수에 의한 용해작용으로 서서히 그 질량이 줄어들게 되며 줄어든 당밀의 질량은 수용액 상으로 전환되어 지하수의 흐름에 따라 대수층으로 퍼져나가게 된다. 여기서 당밀의 농도는 물리적인 현상에 의해서만 변화하게 된다. 즉, 당밀의 농도는 지하수를 따라 서서히 대수층 하류 구배로 이동하게 되며 대수층의 기계적 분산 효과에 의해 점차 희석된다. 따라서 미생물 및 대수층 내 매질과의 반응 그리고 당밀 자체의 지하수 내 분해 혹은 반감에 의한 농도의 감쇠는 없는 것으로 가정하고 연구를 진행하였다. <그림 10-1>은 본 연구에서 이용된 개념 모델을 모식화한 것이다. 본 연구에서는 당밀원으로부터 방출되는 당밀의 질량선속(mass flux)이 시간에 따라 변화함을 가정하였다. 질량전이 모델에 있어 질량전이상수는 실제 질량전이 상수와 서로 다른 상 사이의 접촉 면적의 곱으로 표현되며 본 연구에서 다루는 바와 같은 문제의 경우 당밀원의 체적이 시간에 따라 감소하므로 질량전이 상수 역시 시간에 따라 감소하는 경향을 가진다. 그러나 당밀원의 초기 체적이 충분히 작고 당밀의 용해 속도가 충분히 빠르며 지하수의 유속이 상대적으로 느릴 경우 당밀원 주변의 당밀 농도는 equilibrium state에 도달한다고 가정할 수 있으며 이에 따라 고정농도(constant concentration source)의 당밀원 또는 고정 선속(constant mass flux source)의 당밀원으로 가정하여 문제에 접근할 수 있다. 본 연구에서는 해석학적 모델 개발, 수치적 모델 개발 및 이를 이용한 모델 입력 파라미터의 최적화, 수치적 모델 분석을 통한 당밀 농도의 시간에 따른 변화 양상 해석, 그리고 연구를 통하여 살펴본 개선점 등의 내용을 수록하였다. 연구의 주요 결과를 요약하면 다음과 같다.

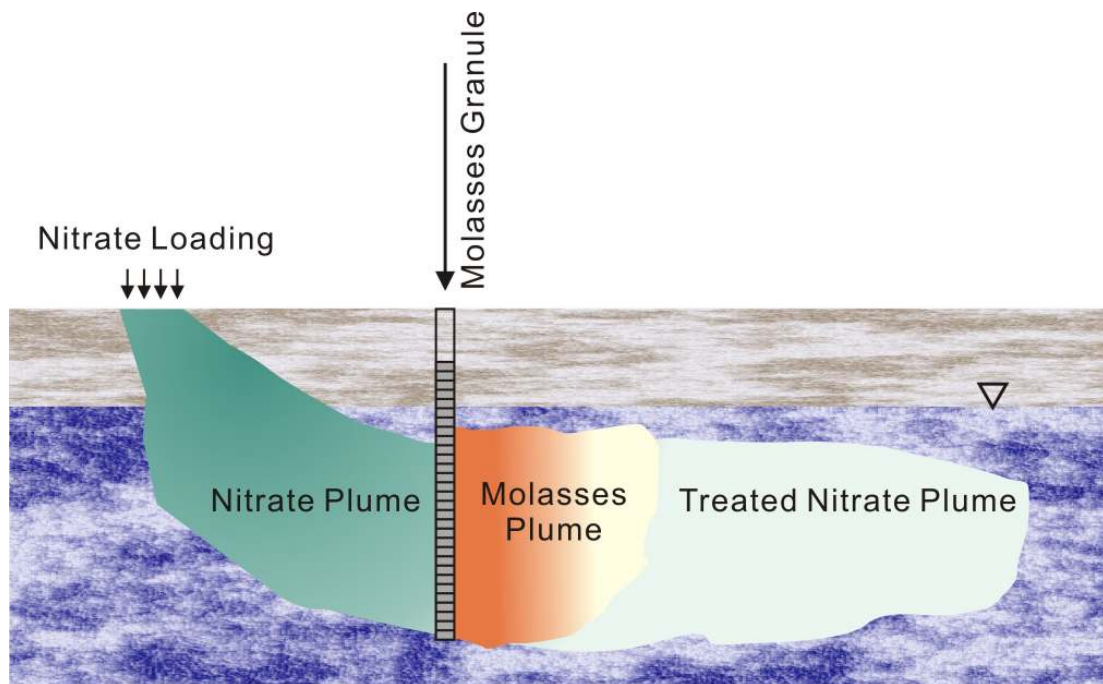


그림 10-1. 당밀의 대수층 내 거동 개념모델

- (1) 당밀 용해 모델 개발
- (2) 당밀 용해 모델에 기초한 해석학적 모델 개발
- (3) 당밀 용해 모델에 기초한 수치적 모델 개발
- (4) 실험 수조 내에서의 당밀 용해 실험 및 해석학적 모델을 이용한 최적화 모델 파라미터 도출
- (5) 해석학적 당밀 용해 및 거동 모델을 이용한 당밀원 주변 당밀농도의 시간에 따른 변화 예측
- (6) 해석학적 당밀 용해 및 거동 모델을 이용한 당밀원 내 당밀 질량의 시간에 따른 변화 예측
- (7) 도출된 최적화 모델 파라미터 및 수치적 당밀 용해 및 거동 모델을 이용한 대수층 내 당밀 농도 분포 예측

제2절 모델 개발 내용

고체상의 당밀이 지하수에 용해되어 대수층으로 퍼져나가는 기작은 확산(diffusion) 현상이며 이러한 현상은 일반적으로 두 가지 방법으로 해석 가능하다. 그 첫 번째는 농도구배 ($\partial C/\partial x$)와 확산계수의 곱으로 단위면적 당의 질량선속을 표현하는 것이며 두 번째는 질량전이계수와 농도차이의 곱으로 단위면적 당 질량선속을 표현하는 근사적 방법이다.

본 연구에서는 계수의 획득이 비교적 용이하여 일반적으로 많은 사용을 보이는 질량전이모델을 이용한 접근법을 활용하여 문제를 해석하였다. 일반적으로 서로 다른 상 사이의 질량전이 현상, 본 연구에서는 고체-액체, 은 다음의 (식 10-1)과 같이 표현할 수 있다.

$$M = kA\Delta C \quad (\text{Cussler, 1997}) \quad (10-1)$$

여기서 M 은 고체상으로부터 수용액상으로 전이되는 질량선속, k 는 질량전이계수, A 는 서로 다른 상간의 접촉 면적(interfacial area), 그리고 ΔC 는 농도차를 의미하며 일반적으로 당밀원 주변 대수층의 농도와 당밀원 직-주변부 농도, 즉 당밀의 용해도, 사이의 차이를 의미한다.

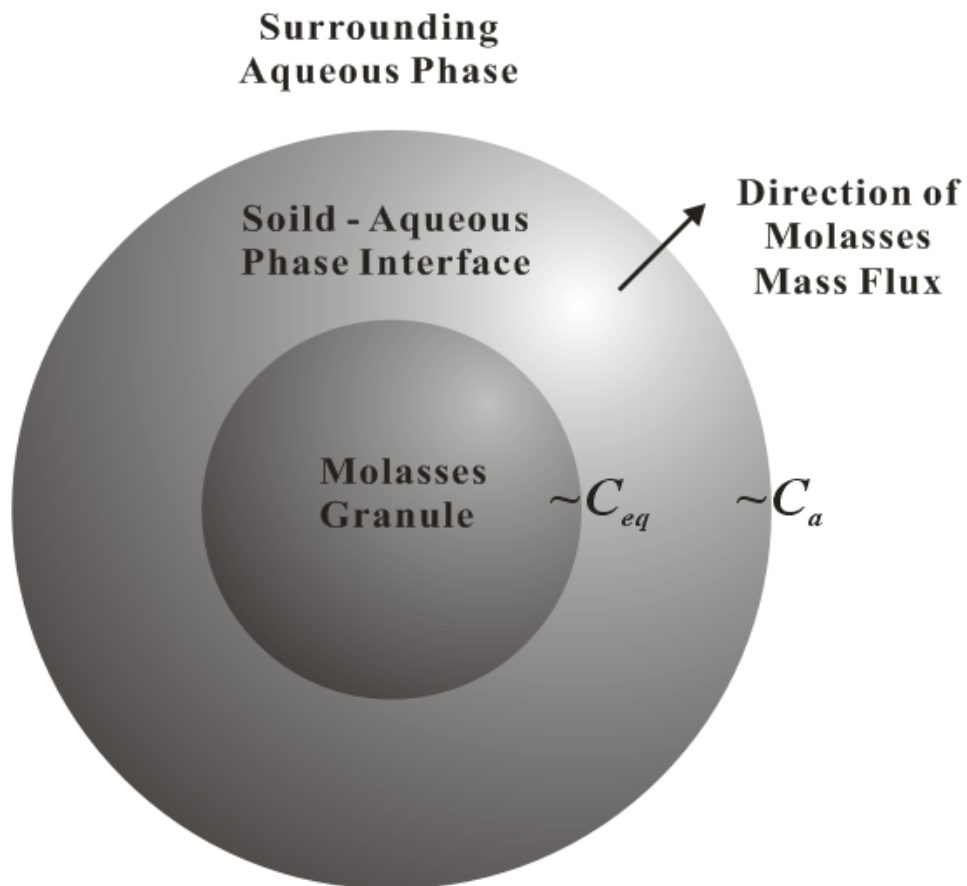


그림 10-2. 당밀원 주변 지하수로의 당밀 질량전속 유입 개념모델

당밀의 상이 주입 시 고체인 점을 고려할 때 고체상의 당밀 농도와 수용액상의 당밀 농도차이를 질량전속 발생 기작으로 고려할 수는 없으며 이를 위하여 본 연구에서는 Sherwood et al. (1975)에 의해 제안된 정적 필름모델(stagnant film model)(그림 10-2)에 근거하여 고체상 당밀 주변의 당밀 농도는 포화상태, 즉 용해도에 도달하여 있음을 가정하였다. 또한 불규칙하며 시간에 따라 변화하는 고체상 당밀의 형태를 고려하여 상간의 접촉 면적을 겉보기질량전이계수에 포함하여 다음과 같이 표현할 수 있다. <그림 10-2>에서 보는 바와 같이 당밀원 주변은 당밀의 용해도에 도달한, C_{eq} , 얇은 film에 의해 둘러싸여 있으며 그 주변의 수용액상 당밀 농도는 이보다 낮은 ambient concentration, C_a , 로 표현된다. 따라서 당밀원 인근 농도와 주변 대수층 농도에는 농도차이가 발생하며 이로 인한 농도 구배가 당밀의 대수층으로의 확산을 발생시킨다. 이는 interface를 통한 당밀의 질량전이를 발생시키며 interface 내부에서는 지속적으로 높은 농도를 유지하기 위하여 당밀원의 용해가 유발된다.

$$k_l = kA \quad (10-2)$$

대수층 내 당밀의 이송은 다음과 같은 일반적인 ADE(advective-dispersive equation)로 표현하였다.

$$\phi \frac{\partial C}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) + q_i \frac{\partial C}{\partial x_i} = k_l (C_{eq} - C) \quad (10-3)$$

즉, 당밀의 시간에 따른 농도 변화는 당밀의 이류(advection)과 분산(dispersion)에 의해 좌우되며 당밀의 대수층 내 생성 기작은 위의 식 우변에서 보는 바와 같이 질량전이현상을 따른다. 여기서 분산계수(dispersion coefficient)는

$$D_{ij} = \tau D_o + \left[\lambda_T q_R \delta_{ij} + (\lambda_L - \lambda_T) \frac{|q_i q_j|}{q_R} \right] \quad (10-4)$$

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & (i = j) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases}$$

로 쓸 수 있으며 C 는 당밀의 농도, C_{eq} 는 당밀의 용해도, x 및 t 는 각각 공간 및 시간 변수, τ 는 대수층 공극의 왜도, λ_L 는 종분산지수, λ_T 는 횡분산지수, q_i 및 q_j 는 i 및 j 방향으로의 유속벡터, q_R 은 유속 스칼라, 그리고 ϕ 는 대수층의 공극률을 의미한다. 미시규모에서의 질량전이계수는 매우 복잡한 기작에 지배될 수 있으나 거시적 결보기 질량전이계수는 다음과 같이 단순화하여 주어짐을 가정하였다 (Parker and Park, 2004; Park and Parker, 2005; Park and Parker, 2008).

$$k_l = k_o q_R \left(\frac{M}{M_o} \right)^\beta \quad (10-5)$$

즉, 결보기 질량전이계수는 유속과 초기 당밀원 질량 대비 현 당밀원 내에 남아있는 당밀의 질량 β 승에 비례하며 β 는 당밀원의 초기형태 및 배치에 의하여 결정된다. 여기서 현재 질량인 M 은 $dM/dt = -A_S L k_l C_{eq}$ 의 질량보존 방정식의 해석학적 풀이에 의하여 다음과 같이 주어진다.

$$M = \begin{cases} M_o \exp(-Bt) & \beta = 1 \\ \left[(\beta-1)Bt + M_o^{1-\beta} \right]^{1/(1-\beta)} & \beta \neq 1 \end{cases} \quad (10-6)$$

여기서

$$B = k_l V_S C_{eq} q_R M_o^{1-\beta}$$

와 같이 쓸 수 있다. 여기서 k_o 는 모델의 비례상수로 당밀원의 초기 질량전이 상수에 관계되는 계수이다. 위의 식으로부터 해석학적 모델 구성을 위하여 시간 당 당밀원으로부터 대수층으로 유입되는 질량선속, J , 의 유도가 가능하며 이는 (Park and Parker, 2005)

$$J = -\frac{dM}{dt} = \begin{cases} B \left[(\beta-1)Bt + M_o^{1-\beta} \right]^{\beta/(1-\beta)} & \beta \neq 1 \\ B M_o^{1-\beta} \exp(-Bt) & \beta = 1 \end{cases} \quad (10-7)$$

와 같이 주어질 수 있다.

위의 식으로부터 당밀원 주변 당밀 농도가 기준 농도, C_{ref} 에 이르는 시간을 파악할 수 있으며 이는 다음의 식과 같이 주어진다 (Park and Parker, 2005).

$$t(C_{ref}) = \begin{cases} \frac{M_o}{BM_o^\beta(1-\beta)} \left(\frac{C_{ref}}{k_l C_{eq} L_x} \right)^{(1-\beta)/\beta} & \beta \neq 1 \\ \frac{1}{B} \ln \left(\frac{C_{ref}}{k_l C_{eq} L_x} \right) & \beta = 1 \end{cases} \quad (10-8)$$

여기서 L_x 는 지하수 흐름 방향을 따른 당밀원의 종-길이를 의미한다. 위의 식으로부터 당밀이 질산성질소 분해 최소 농도에 도달하는데 필요한 시간을 유추할 수 있다. 또한 당밀원의 질량이 특정 질량에 도달하기 까지 소요되는 시간은 다음과 같은 식으로 표현 가능하다.

$$t(M) = \begin{cases} \frac{M_o(1-M^{1-\beta})}{BM_o^\beta(1-\beta)} & \beta \neq 1 \\ \frac{1}{B} \ln(M) & \beta = 1 \end{cases} \quad (10-9)$$

위의 두 식을 이용하여 당밀원의 수명(longevity) 또는 주입정 내 존속기간을 산정하기 위해서는 당밀원의 용해에 따른 지하수 내 당밀 농도 관찰을 통하여 k_0 및 β 를 구해내어야 한다.

1. 해석학적 접근에 의한 대수층 내 당밀 농도 분포 해석

만약, 지하수 흐름 방향을 따라 coordinate가 구성되어 있으며 종방향의 분산이 횡방향 분산에 비하여 매우 강함을 가정하였을 경우 대수층 내 당밀 거동 식을 다음의 식과 같이 단순화 할 수 있다.

$$R \frac{\partial C}{\partial t} - \lambda_I q_R \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \lambda_T q_R \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + q_R \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{J}{\phi} \quad (10-10)$$

대수층 내 시간에 따른 당밀의 농도 분포는 다음의 준해석학적 해를 갖는다 (Domenico, 1987; Park and Zhan, 2001; Falta et al., 2005; Park and Parker, 2007). 단, 아래의 식은 2차원 당밀 거동을 가정하였으며 3차원의 경우 z -축 방향으로의 새로운 함수를 요구한다 (Park and Zhan, 2001) 참조를 실제 당밀원 주변의 당밀 농도는 매우 높으며 이로 인한 밀도류가 발생하여 대수층 심부로 수직적인 당밀 농도의 흐름이 있어 전체 대수층을 관통한다고 가정할 경우 아래의 식은 합리적으로 당밀의 대수층 내 거동을 모사한다고 할 수 있다.

$$C(x,y,t) = \frac{L_z}{4L_x L_y \phi \sqrt{\pi R \lambda_I v}} \int_0^t J(t-\tau) \exp\left(-\frac{(Rx-v\tau)^2}{4R\lambda_I v \tau}\right) \times \left[\operatorname{erfc}\left(-\frac{y+L_y/2}{2\sqrt{\lambda_I v \tau/R}}\right) - \operatorname{erfc}\left(-\frac{y-L_y/2}{2\sqrt{\lambda_I v \tau/R}}\right) \right] \frac{d\tau}{\sqrt{\tau}} \quad (10-11)$$

위의 식은 준해석학적 해로써 수치적인 적분을 요구하므로 일반적인 전자계산기를 이용한 연산은 불가하다. 따라서 본 연구에서는 위의 식의 평가를 위하여 FORTRAN95를 이용한 코드를 작성하였다. 실험에서의 모델 파라미터를 구하기 위하여 실측 당밀 농도와 모델 예측 농도 간의 모델 보정을 실시하였으며 이에 이용된 자료는 아래의 (표 10-1)과 같다. 실험 수조의 이방성 및 불균질성으로 인하여 발생하는 다양한 수리분산 효과가 있을 수 있으므로 본 연구에서는 당밀원으로부터 가장 가까운 위치의 측정에서 얻어진 자료를 활용하였다. 또한 위의 자료는 가장 상류 구배의 측정에서 얻어진 값으로 추가적인 당밀원에 의한 간섭 효과가 최소화 될 수 있는 지점이다. 모델의 기본 입력 인자는 실험을 통해 측정된 값들로 구성하였으며 이는 다음에 주어진 (표 10-2)와 같다.

위의 표 (10-2)에서 용질 거동 모사에 필요한 주요 입력인자인 분산지수는 종방향으로 0.2m 및 횡방향으로 0.02m를 입력하였다. 대수층의 두께는 1.2m를 입력하였으며 대수층의 공극율은 0.45로 실측치를 활용하였다. 실험수조에서의 지하수 흐름 유속은 약 1.2md^{-1} 이며 대수층의 수리전도도는 약 70md^{-1} 로 동수구배를 역산할 경우 1.7% 가량이며 이는 자연상에서의 지하수 동수구배에 비하여 유사하거나 다소 높은 편인 것으로 분석되었다. 또한 당밀원 외의 대수층에서 다양한 기작에 의한 당밀의 분해 또는 생성은 없는 것으로 가정하였으며 따라서 1차 분해상수는 0.0 d^{-1} 으로 결정하였다.

표 10-1. 당밀원 인근(0.25m 하류)에서 측정된 당밀 농도의 시간에 따른 변화

Elapsed Days	COD (mg/L)
day 0	0
day 3	870
day 7	193
day 10	317
day 14	252
day 17	106
day 20	76

표 10-2. 모델 보정을 위하여 입력한 실측 인자

Model Parameters	Values
Dispersivities, a_L and a_T (m)	0.1, 0.01
Thickness of the aquifer (m)	1.2
Porosity of the aquifer (-)	0.45
Mean darcy velocity of the aquifer (md^{-1})	1.2
First-order decay coefficient of the aquifer (d^{-1})	0.000
R , retardation factor of the aquifer (-)	1.0
z_0, z_1 , source dimension along vertical(z) axis	0 0.6
Permeability of the aquifer (md^{-1})	70
Solubility of Molasses	4000
Mean darcy velocity of source zone (md^{-1})	1.2
Source length along the direction of flow (m)	0.05
Number of continuum (number of kinetics)	1
Initial molasses mass (g)	885

당밀의 입자 표면에서의 흡착 역시 점토광물 또는 유기물이 대수층 내에 미미하게 존재할 것이라 가정하여 지연계수를 1.0으로 결정하였다. 당밀원의 배치는 총 주입정의 길이와 같으며 대수층 최상부인 0m에서 1.2m까지 분포하는 것으로 입력하였다. 당밀의 용해도의 경우 실측이 일반적으로 어려우며 따라서 본 연구에서는 다음의 실험 자료(표 10-3)를 활용하여 당밀 용해도를 추정하였다.

위의 실험 결과(표 10-3)에서 당밀의 용해도 증가량은 10일 경과 이후에 현저히 감소하는 것으로 나타나며 이에 따라 당밀의 용해도를 COD 기준으로 약 6.784 mgL^{-1} 으로 결정하였다. 최초 당밀원 내 당밀의 질량은 당밀 정화제 1개 당 530g 중 3분의 1에 해당하는 177g이 있으며 이러한 당밀 정화제가 관측지점에 영향을 줄 수 있는 총 5개 주입정에 투입됨을 고려하여 주입정 내 총 885g의 당밀이 분포하는 것으로 가정하고 입력치로 활용하였다. 화학적 산소 요구량인 COD를 당밀의 농도로 환산하기 위하여 아래와 같은 conversion factor를 활용하였다.

$$\frac{\text{COD}}{C} = \frac{\text{RO}}{\text{FW}} \times 32 \quad (10-12)$$

여기서 C는 당밀의 농도, RO는 당밀을 완전히 산화하기 위하여 요구되는 산소분자의 개수로 11개의 산소 분자가 필요하다. FW는 당밀의 분자량인 201.22이다.

실측자료를 통한 모델 파라미터 보정에는 경우에 따라 과도한 시간이 소요될 수 있으므로 본 연구에서는 비선형 회귀방정식 알고리즘을 이용하여 작성된 소프트웨어인 PEST (Doherty, 2005)를 활용하였다. 모델 파라미터 보정 과정에서는 모델의 입력 인자 중 실험적으로 얻어질 수 없는 인자인 k_0 와 b 를 unknown으로 가정하여 모델 최적화를 진행하였으며 이를 통하여 얻어진 결과는 다음의 (표 10-4)와 같다.

위의 모델 파라미터는 초기 당밀의 용해 상수가 1000 mg d^{-1} 이상으로 당밀이 초기에 상당히 빠른 속도로 용해가 일어나며 용해의 패턴은 b 가 2 이상인 것으로 미루어 보아 시간이 지남에 따라 용해 속도가 급격히 낮아지는 경향을 지시한다.

<그림 10-3>은 위의 모델 보정과정을 통해 얻어진 최적화 입력 파라미터를 이용한 시간에 따른 당밀 농도의 변화와 실제 실험 수조에서 관측된 당밀 농도를 서로 비교한 결과이다. 실험을 통한 실측치의 빈도가 매우 낮으며 측정 횟수가 많지 않으므로 다소간의 불확실성이

표 10-3. 배치실험을 통해 나타난 시간에 따른 당밀 농도 변화

Elapsed Days	COD(mg/L)	COD increments (mg/L/d)
0	0	0
0.1	1,892	15,136
1	3,423	1,361
2	3,759	161
3	3,843	27
7	4,221	53
8	4,452	28
9	6,245	196
10	6,421	17
11	6,465	4
12	6,663	16
13	6,784	9

표 10-4. PEST를 통해 얻은 최적화 모델 파라미터

Model Parameters	Values
k_0	1002.2
b	2.1

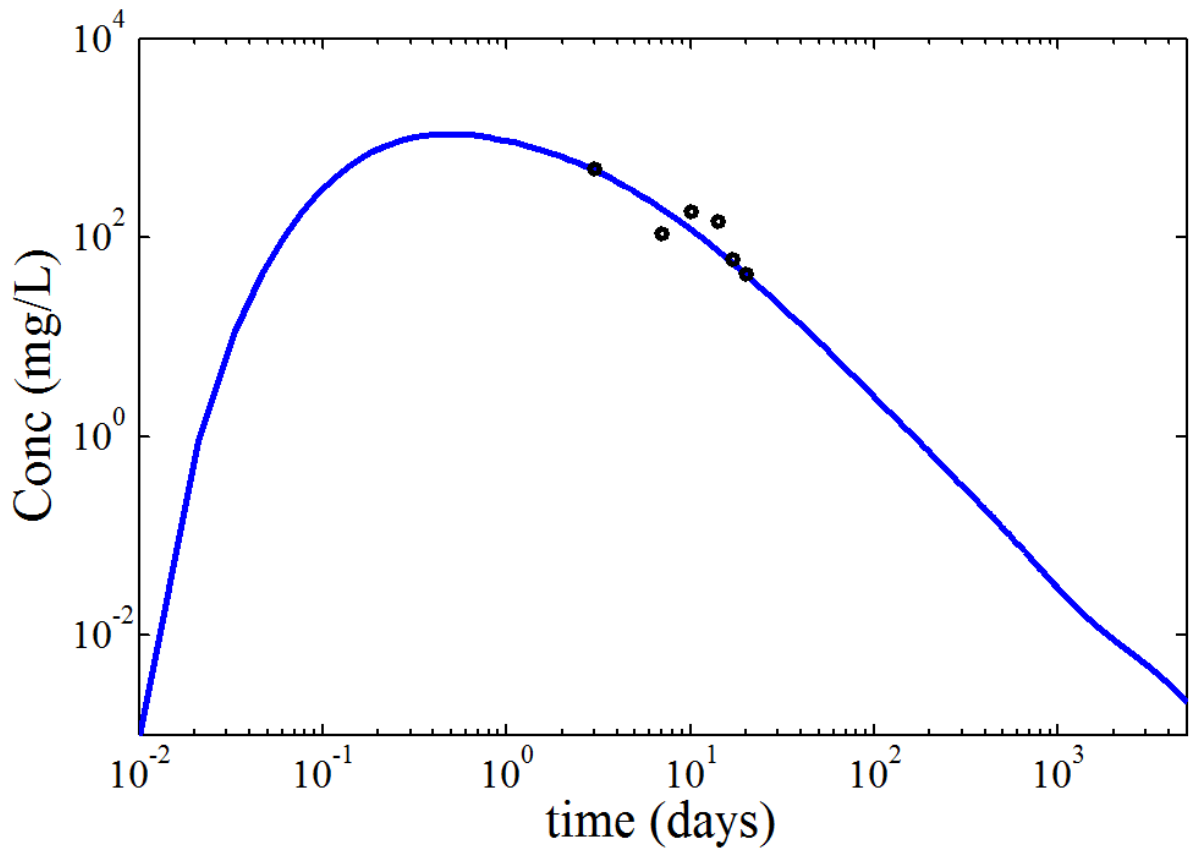


그림 10-3. 모델을 통한 예측 결과와 수리시험장 실험을 통하여 얻어진 결과의 비교 (선 - 모델을 통하여 예측된 당밀 농도; 원 - 수조 실험을 통해 얻어진 당밀 농도)

존재할 수 있으나 모델을 통한 예측과 실측치는 51.3 mg L^{-1} 의 RMS 오차를 보여 모델의 예측이 비교적 양호한 것으로 판단되었다. 모델을 통한 예측에 의하면 0.5일 경에 측정에서 최대 당밀 농도인 1095 mg/L 을 보이며 160일 경에는 1 mg/L 이하로 농도가 감소한다. 만약, 농도가 10 mg/L 을 질산성 질소의 저감을 가능케 하는 유효 당밀 농도로 보았을 경우 주입 이후 총 44일까지 당밀원은 인근 대수층에 대하여 유효한 농도를 보이는 것으로 예측되었다. 주입정 내에 당밀의 질량 감소 경향을 예측한 그림은 <그림 10-4>와 같다. 그림을 통하여 살펴보았을 때 당밀은 후기로 갈수록 용해 속도가 급격히 감소하게 되며 특히 100일 이후에는 매우 느린 용해 속도를 가짐을 <그림 10-4>를 통하여 알 수 있다.

위의 보정과정을 통하여 얻어진 모델 입력인자와 식(10-8)을 이용하여 당밀원 인근에서 당밀의 농도가 정하여진 농도에 도달하는데 필요한 시간을 계산할 수 있다. 이러한 방법은 당밀의 농도가 질산성 질소 정화에 필요한 최소 농도까지 도달하는데 걸리는 시간 즉 당밀 정화제의 유효수명(effective longevity)를 계산하는데 유효한 방법이라고 할 수 있다.

2. 수치적 접근에 의한 대수층 내 당밀 농도 분포 해석

본 연구에서는 해석학적 해에 의한 당밀원 분포 예측뿐만 아니라 수치적인 방법을 통해 당밀의 분포 예측에 이용할 예정이다. 따라서 수치적 접근을 위한 코드의 개발이 무엇보다 우선적이며 보다 손쉬운 접근을 위하여 기존 개발된 지하수 내 오염물질 거동 수치해석 모델인 MT3D(Zheng and Wang, 1999)를 수정하여 이에 당밀원 용해 패키지(Molasses Dissolution Package)를 추가하는 방향으로 이루어졌다. 당밀원 용해 패키지는 전반적으로 MT3D에서 기본적으로 제공되는 source/sink(SSM) 패키지와 유사한 형태를 가지나 SSM 패키지에서 계산할 수 없었던 용해에 의한 당밀원 질량전이를 새로운 부하(loading) 기작으로 포함하였다. 당밀원 용해 패키지는 총 5개의 서브루틴(subroutine)으로 이루어져 있다. 이에는 우선, 메모리 할당을 담당하는 서브루틴인 nds1al로 해당 서브루틴은 메인 프로그램과의 메모리 전달을 담당하며, 입력 파라미터를 읽어 들이는 nds1rp 서브루틴은 입력 파일로부터 연산에 필요한 다양한 파라미터를 읽어들인다. 또한 explicit 방식에 의한 연산을 담당하는 nds1sv 서브루틴의 경우 explicit 연산을 담당하며, implicit solver인 nds1fm 서브루틴, 그리고 implicit solver의 수치 업데이트에 관계하는 nds1up 서브루틴으로 구성된다. 특히, implicit 연산의 경우 당밀 농도만이 연산 가능하며 이에 따른 당밀원의 질량 변화의 경우 explicit 알고리즘에 의하여 변화하게 된다.

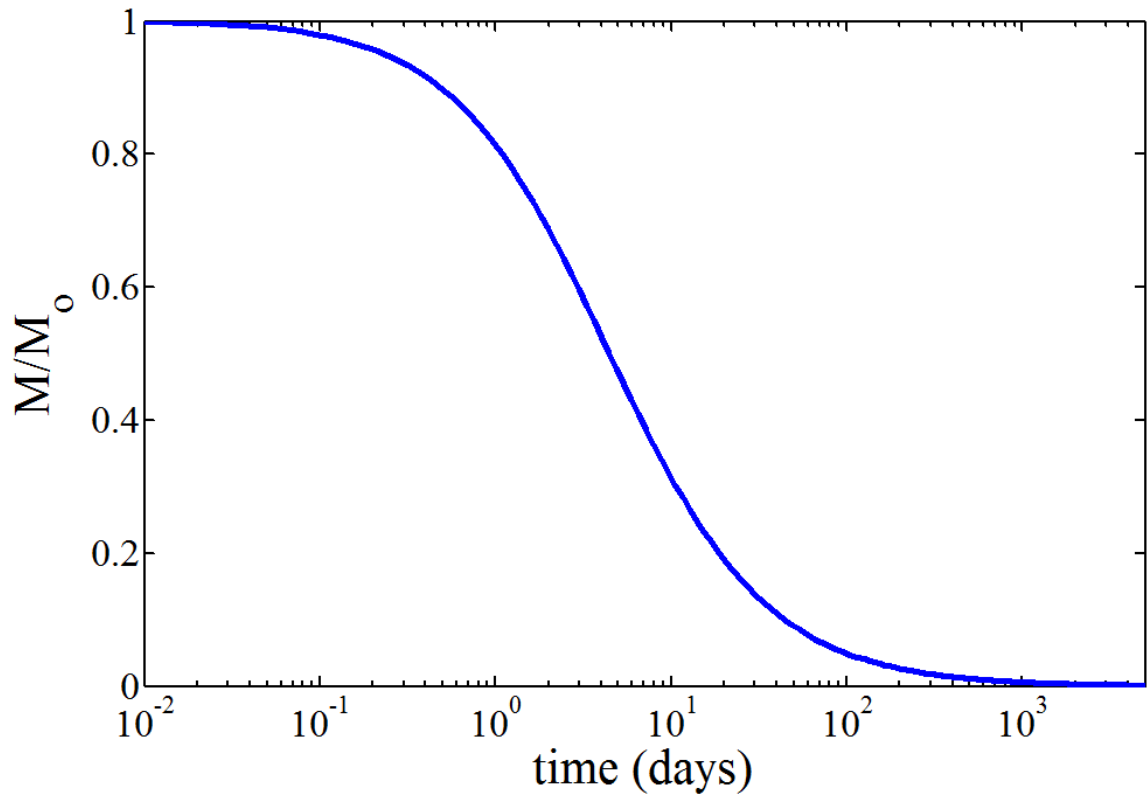


그림 10-4. 모델을 통한 주입정 내 당밀의 상대질량 변화 예측 결과

따라서 ndslup은 implicit 연산과 관계하는 explicit 연산등을 주로 다루게 된다. 해당 코드는 FORTRAN95를 이용하여 제작되었다. Explicit 연산의 핵심 코드는 다음과 같이 구성된다. 우선 겔보기 질량전이계수는 다음의 (식 10-13)에 의해 결정된다.

$$keff=k0*qi/kb*(ms/m0)**b2 \quad (10-13)$$

여기서 keff는 겔보기 질량전이계수, k0는 비례상수, qi는 지하수 유속, kb는 해당 cell의 수리전도도, ms는 해당 cell 내의 현재 당밀원 질량, m0는 해당 cell 내의 초기 당밀원 질량, 그리고 b2는 β 이다. 위의 연산을 통하여 얻어진 겔보기 질량전이계수인 keff는 다음의 시간에 따른 당밀 농도 변화 dcdt의 연산에 이용된다.

$$dcdt=keff*max(0.,ceq-cnew(jj,ii,kk,inp))/prsity(jj,ii,kk)/reta(jj,ii,kk,inp) \quad (10-14)$$

여기서 ceq는 당밀의 용해도이며, cnew는 외부 연산에 의해 얻어진 해당 cell에서의 당밀 농도이며, prsity는 해당 cell인 (jj,ii,kk)의 공극율, 그리고 reta는 해당 cell의 지연계수 (retardation factor)이다. 즉, 시간에 따른 당밀 농도의 변화는 질량전이계수와 당밀의 용해도와 현재 농도의 차의 곱을 공극율과 지연계수로 나눈 것과 같다. 위에서 얻어진 시간에 따른 농도 변화는 다시 해당 time step에서의 당밀원 질량 변화량 계산에 이용되며 이는 다음에 주어진 (식 10-15)와 같다.

$$dm=min(rmxdis*ms,dcdt*dr(jj)*dc(ii)*dh(jj,ii,kk)*dt) \quad (10-15)$$

여기서 dr, dc, 및 dh는 각각 row, column, 및 수직 방향으로의 cell dimension을 의미하며 dt는 time step을 의미한다. 따라서 시간에 따른 당밀원 질량 감소량은 dcdt와 cell의 체적인 $dr(jj)*dc(ii)*dh(jj,ii,kk)$ 및 time step의 곱으로 주어진다.

Implicit 연산의 경우 수치적 안정성을 위하여 main matrix의 inversion (ie. $Ax=b \Leftrightarrow x=A^{-1}b$)에 의해 새로운 time step의 농도를 계산하게 되며 연산 핵심 코드는 다음과 같다.

좌측의 연산 행렬, A, 및 우측의 연산 벡터, rhs, 에서 각각 다음과 같이 component를

조정하게 되며 이는

$$A(n) = A(n) - keff * dr(jj) * dc(ii) * dh(jj, ii, kk) \quad (10-16)$$

및

$$rhs(n) = rhs(n) - keff * ceq * dr(jj) * dc(ii) * dh(jj, ii, kk) \quad (10-17)$$

와 같다. 여기서 새로이 계산된 당밀 농도에 의한 당밀원의 질량 변화는 explicit 연산 방법과 유사하게 주어진다.

본 연구에서는 제작된 코드를 이용하여 간단한 수치모사를 수행하였으며 이를 통하여 시간별 당밀원의 2차원 분포를 해석하였다. 2차원 수치모사를 위하여 이용된 입력 파라미터는 앞서 이루어진 2차원 해석학적 모사의 보정을 통하여 최적화된 파라미터가 활용되었다. 또한 지하수의 유동 조건과 수리적 특성은 앞서 이루어진 해석학적 모델의 수치코드 적용 경우와 동일하게 적용하였다. 단, 모사를 위하여 이용된 도메인은 수평적인 흐름만을 고려하였으며 이에 따라 주입정의 위치에서 동측 및 서측의 경계는 지하수의 흐름이 없는 불투수성 경계로 가정하였으며 남측과 북측의 경계는 지하수의 동수구배를 형성하기 위하여 각각 0.2m 및 0m로 설정하고 모사를 진행하였다. 도메인의 매질은 10m/day의 수리전도도를 갖는다. 따라서 지하수의 흐름은 도메인의 남측부에서 북측으로 향하며 평균 Darcy 유속은 0.2m/d이다. 전체 도메인은 10X10m의 공간적 dimension을 가지며 각 연산 cell은 1X1m의 dimension을 갖는다. 주어진 농도는 $mg L^{-1}$ 이다. 모사는 수치적 안정성을 위하여 implicit 연산을 통해 이루어졌다.

모사에서 이용된 시나리오 및 개념모델은 다음과 같다. 주입정은 남측 경계부 중앙에 위치하며 여기에 총 885 g의 당밀이 투입되었다. 당밀은 앞서 주어진 모델에서와 같이 비선형적으로 용해가 일어나며 이에 따라 주입정의 당밀 농도는 최초 증가하는 패턴을 보이나 시간이 지날수록 서서히 감소하는 패턴을 보인다. 만약 주입정 내 당밀의 농도가 등농도(constant concentration)로 가정할 경우 당밀원의 최대 농도는 항상 주입정 인근이거나 주입정과 연결된 당밀원에서 나타나는 것이 일반적인 현상이나 본 연구와 같이 시간에 따라 비선형적으로 증가 후 감소 패턴을 보이는 당밀원의 최대 농도는 초반에는 주입정 인근에서 나타나나 후반에 접

어늘수록 주입정과 이격된 위치에서 나타난다.

모사 결과는 아래의 <그림 10-5>에서 보는 바와 같다. <그림 10-5>는 총 6개 시기(3일, 7일, 15일, 20일, 30일, 50일)의 당밀농도 분포를 보여주고 있으며 그림에서 붉은 색은 당밀농도가 높은 곳을 푸른색은 당밀 농도가 낮은 곳을 지시한다. 모사 초기 3일의 경우 당밀 농도의 분포는 당밀을 주입한 주입공의 위치인 (1,5) cell을 중심으로 하류구배 방향인 양의 y-축 방향으로 신장된 형태를 보인다. 이러한 결과는 앞의 해석학적 해를 통한 모사 결과와 흡사하다고 할 수 있다. 아직 최대 농도는 당밀원으로부터 이격하지 않은 상태이다. 이러한 경향은 일반적인 순간주입형 용질 거동과 다소 차이를 보인다. 순간적으로 주입한 용질의 경우 최대 농도는 주입정으로부터 항상 유속과 시간의 곱 (vt)의 위치에서 나타난다. 최대 당밀 농도는 약 800 mg L^{-1} 로 모사되었다.

당밀 주입 이후 7일 후의 당밀농도 분포는 신장된 형태와 동시에 주입정으로부터 최대 농도가 이격된 당밀운 모양을 보인다. 최대 농도는 약 3m 인근에서 나타나고 있으며 10 mg L^{-1} 이상의 당밀운의 크기는 종-방향으로 약 5m 그리고 횡-방향으로 약 2m 정도로 나타난다. 횡-방향으로의 당밀운 크기는 필드의 분산 경향이 매우 중요하게 영향으로 미치는 것으로 판단되나 종-방향으로의 당밀운의 크기는 분산 경향뿐만 아니라 주입정 내 당밀의 감쇠 정도 역시 영향을 미치고 있는 것으로 판단된다. 최대 당밀 농도는 약 600 mg L^{-1} 로 모사되었다.

당밀 주입 이후 15일 이후의 당밀운은 7일째의 당밀운과 비교해 보았을 때 북측으로 다소 진행한 형태를 보여주며 당밀운의 최대 농도 위치는 당밀 주입정과 상당히 이격된 모양을 보여준다. 10 mg L^{-1} 이상의 당밀운의 크기는 종-방향으로 약 7m 횡-방향으로는 여전히 2m 정도의 크기를 보여주어 종 방향으로 다소 확장된 것으로 판단된다. 20일의 경우에도 종-방향으로 다소간의 당밀운 확장이 일어났으나 횡-방향으로의 확장은 거의 일어나지 않은 것으로 판단된다. 최대 농도는 약 5m 정도에서 관찰된다.

당밀 주입 이후 30일이 지난 뒤의 당밀운은 주입정으로부터 완전히 이격된 모양을 보여주며 10 mg L^{-1} 이상의 당밀운은 종-방향으로 8m의 크기를 보여준다. 주입 이후 50일 이후 당밀운은 북측 경계부에 가까운 모양을 보여준다. 전반적으로 종 및 횡-방향으로의 당밀원 확장은 15일 내지 20일 이후에는 발생하지 않는 것으로 보인다. 당밀운의 최대 농도 역시 20일 이후 매우 서서히 감소하는 경향을 보이며 이는 주입정의 당밀 농도가 일정 농도 이상에서 서서히 감소하는 경향을 보이는 것과 관련이 있는 것으로 파악된다.

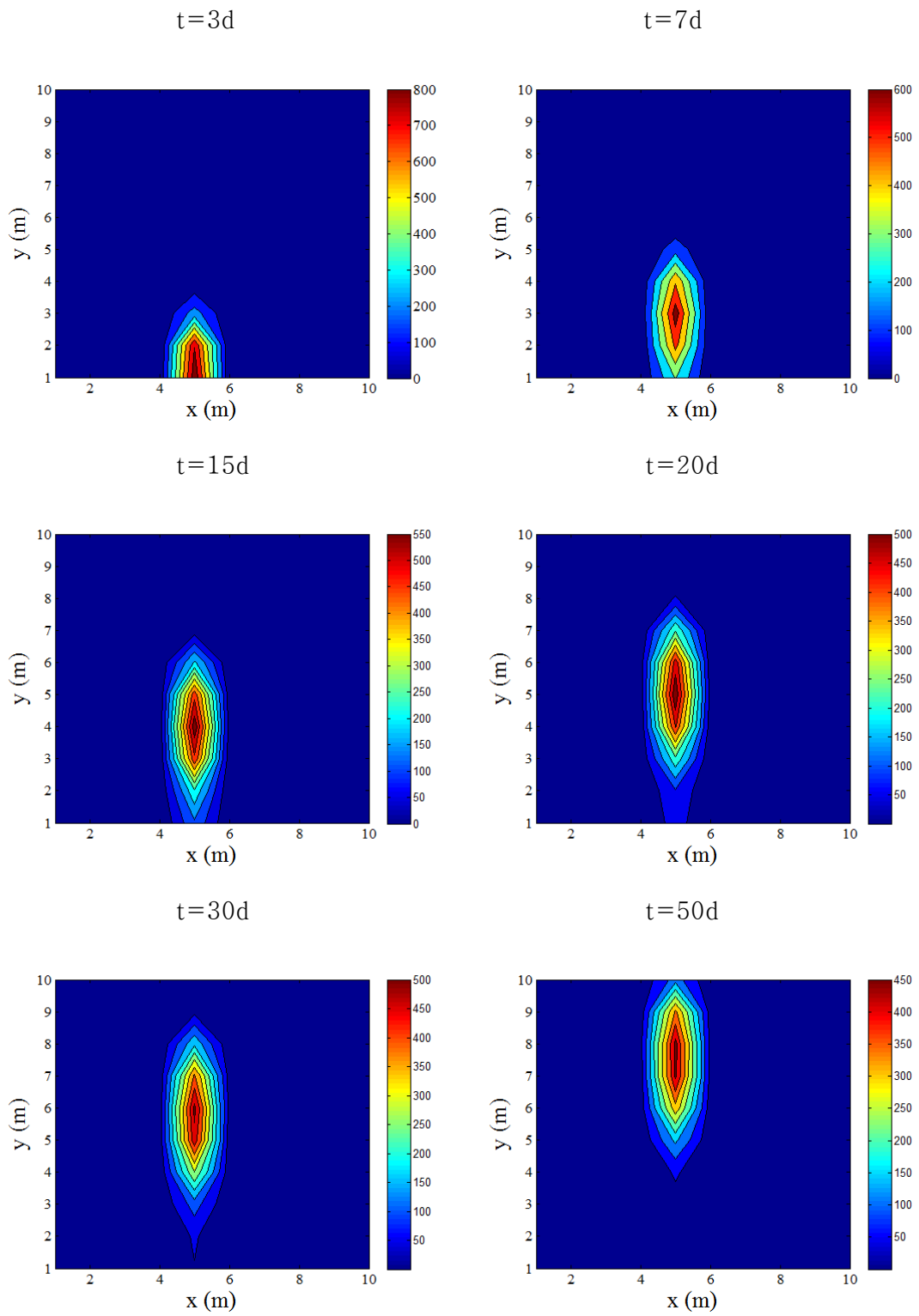


그림 10-5. 당밀원 주입에 따른 당밀의 지하수 내 분포

제3절 결 론

본 연구를 통해 당밀원 주입에 따른 당밀 농도의 대수층 내 시간에 따른 농도 분포를 해석학적 방법과 수치적 방법을 통해 예측할 수 있는 FORTRAN95 코드 및 MT3D dissolution package가 개발되었다. 질량전이 모델에 의해 개발된 두 가지 코드 모두 시간에 따른 당밀원으로부터의 질량전속 변화를 이용하여 당밀 농도의 시간에 따른 변화를 모사할 수 있으며 이를 각각의 테스트 모사를 통하여 확인할 수 있었다. 현재까지 당밀원 주입에 의한 당밀운 형성을 본 연구에서와 같이 질량전이 모델을 통해서 해석한 사례는 없는 것으로 분석된다.

본 연구에서는 실험 결과와 모델 예측 결과의 보정을 통하여 Molasses dissolution 모델의 핵심 파라미터인 k_0 및 β 의 추정을 실시하였으며 각각 1002 및 2.1로 추정되었다. 이러한 값은 실험 결과의 제한성으로 인하여 다소간의 불확실성을 내포하고 있으나 당밀 정화제의 용해 속도가 초기에 매우 빠르며 용해가 진행되면서 당밀의 용해 속도가 빠른 속도로 감소함을 반영한다. 따라서 당밀 정화제의 실용화를 위하여서는 초기의 빠른 용해 속도를 낮출 수 있는 방안이 고안되어야 할 것으로 판단된다.

해석학적 모델을 통하여 예측된 바에 의하면 당밀원 주변의 당밀 농도는 약 40일 동안 10 mg L^{-1} 의 농도 이상을 유지하는 것으로 예측되었으며 이는 약 10% 가량의 초기 당밀 질량이 유지된 경우에 해당한다. 그러나 이러한 결과는 당밀원 주변의 지하수 유속과 당밀원의 배치에 따라 달라질 수 있는 것으로 차후 당밀을 이용하여 실제 질산성 질소의 저감을 도모하는 경우 이러한 다양한 측면을 종합적으로 판단하는 것이 매우 중요하며 본 연구를 통하여 개발된 해석학적 모델은 이러한 설계를 위한 예측에 있어 매우 중요하게 적용될 수 있을 것으로 판단된다.

본 연구에서 개발된 수치학적 모델을 이용하여 당밀운의 공간적인 분포를 예측하였으며 당밀운의 분포는 대수층의 분산지수에만 영향을 받는 것이 아니라 당밀 자체의 용해 속도에 의해서도 영향을 받는 것으로 나타났다. 특히 당밀원의 용해 속도는 당밀운의 종-방향 크기를 제한하는 역할을 하며 앞서 언급한 바와 같이 당밀운의 유효 범위를 확대하기 위해서는 초기 당밀의 용해속도를 제한하는 것이 필요할 것으로 판단된다. 횡-방향의 당밀운 크기는 절대적으로 대수층의 분산지수에 영향을 받는 것으로 분석되었다.

본 연구는 다양한 연구적 제한성으로 인하여 폭 넓은 당밀 용해 특성 등에 대한 파악

이 어려웠으며 연구의 결과는 1개 실험을 통하여 얻어진 당밀 농도 변화 특성에 의해서 제한되었기 때문에 연구 결과의 일반화를 위해서는 추후 보다 다양한 실험 및 현장 자료가 요구된다. 특히 실제 질산성 질소가 부존하는 환경 하에서의 실험과 그 결과를 바탕으로 한 모사 연구를 통하여 다양한 환경에서 당밀을 이용한 대수층 내 질산성질소 저감을 위한 설계의 최적화를 도모할 수 있을 것으로 판단되며 추후 이러한 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다. 특히 특정 농도의 질산성 질소를 정화하기 위하여 필요한 당밀의 질량에 대한 파악이 있어야 정량적인 당밀 정화제의 유효 범위 등 정화 설계 최적화에 필요한 주요 요소 등에 대한 파악이 가능할 것으로 판단된다.

본 연구를 통하여 파악된 바로는 현재의 당밀 정화제의 경우 초기에 너무 빠른 용해속도를 보여 당밀의 낭비가 크며 이로 인하여 정화제의 잦은 주기의 교체가 이루어져야 한다는 단점이 있는 것으로 파악되었다. 이러한 단점을 보완하기 위해서는 당밀 정화제 자체에 대한 추가적인 연구, 특히 용해 속도를 감속할 수 있는 장치 마련이 필수적인 것으로 파악된다.

제11장 연구내용 및 결과 VIII : 반응벽체 설계기준

제1절 관정형 반응벽체 설계

관정형 반응벽체는 기존의 반응벽을 관정군으로 대체한 반응벽체이다. 관정형 반응벽체는 투수성이 용이하므로, 반응벽과 주변 대수층과 수리전도도 차이로 인해 반응벽이 오히려 ‘불투수벽’으로 작용할 수 있는 가능성을 사전에 차단한다. 그러나 관정형 반응벽체 설치 시, 관정 간격이 넓게 설치되면 관정사이의 빈 공간을 오염수가 미반응하며 통과하여 할 수 있는 가능성이 있다. 그리고 관정형 반응벽체는 반응벽에 비해 오염지하수가 빠르게 통과하므로 오염지하수와 반응물질 간 충분한 체류시간이 필요하다. 따라서, 관정형 반응벽체 설계 시 이러한 두 가지 내용이 설계기준에 적절히 반영되어야 한다.

황탈질 관정형 반응벽체와 당밀탈질 관정형 반응벽체는 시공 측면에서 유사하지만 반응기작은 서로 다르다. 황탈질 관정형 반응벽체는 관정 내 탈질 반응으로, 황탈질 미생물이 부착되어진 황입자를 충전한 반응관정을 모든 오염지하수가 일정한 체류시간을 가지면서 통과하며 탈질을 진행시킨다. 반면, 당밀탈질 관정형 반응벽체는 관정 외 탈질 반응으로, 관정 내에 충전된 당밀정화제로부터 반응벽체 하류부의 대수층으로 당밀이 제어 방출되며, 방출된 당밀은 대수층 내 당밀탈질 미생물에게 외부 탄소원 및 에너지원으로 작용하여 대수층 내부에서 탈질을 진행시킨다.

따라서, 두 가지 방법은 관정 간격의 조정이 상이할 수 있고, 체류시간에 대한 고려 또한 다를 수 있다. 관정형 반응벽체의 설계는 본 과제의 당초계획에는 포함되지 않았으며, 나아가 또 다른 연구과제로 제안되어 진행할 수 있을 만큼 방대한 연구를 필요로 한다. 따라서 본 절에서는 ① 기본 설계에 대해 최근 서울대학교 산학협력단(2009)에 의해 진행된 관정형 반응벽체 기본설계 매뉴얼을 소개하고, ② 본 연구에서 시행한 관정형 반응벽체의 설계도를 게시하도록 한다.

제2절 황탈질 관정형 반응벽체 기본 설계안

서울대학교 산학협력단(2009)에서 제시한 관정형 반응벽체는 본 연구의 황탈질 반응벽체의 기작(관정 내 반응)과 유사하며, 기본 설계안은 다음과 같다. 관정의 지그재그 배열은

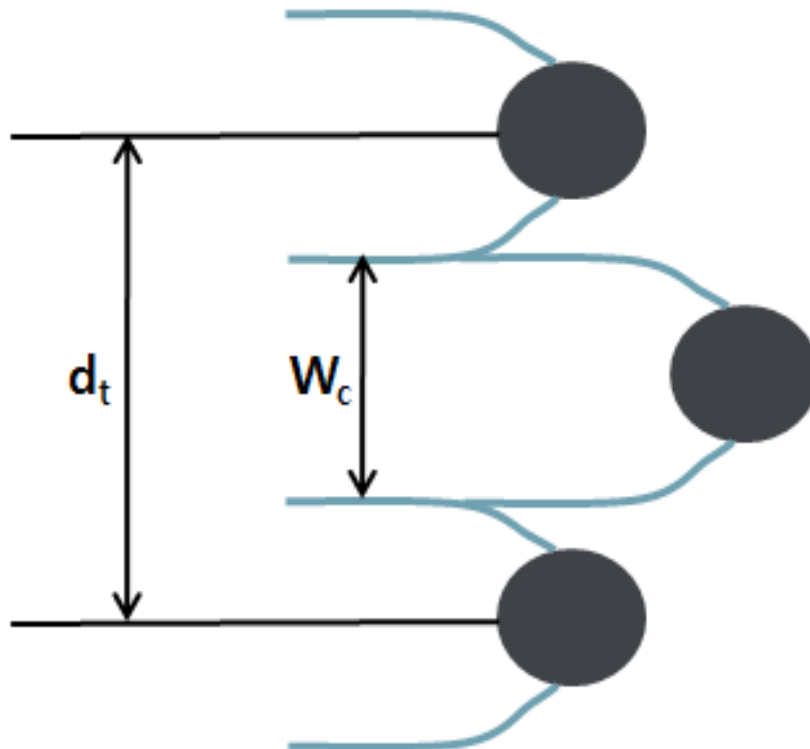


그림 11-1. 지그재그 배열 시스템(서울대 산학협력단, 2009)

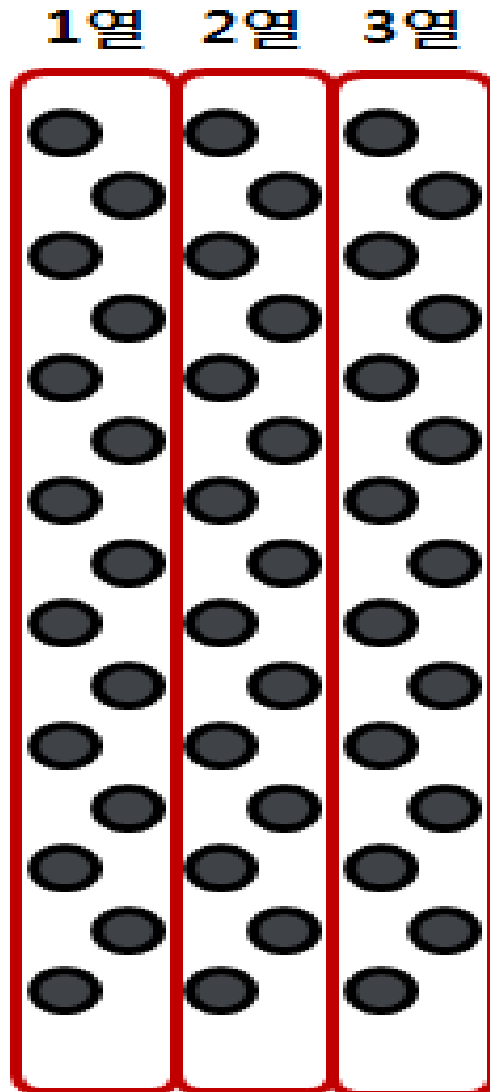


그림 11-2. 관정 배열(서울대학교 산학협력단, 2009)

<그림 11-1>에서와 같이 관정간 수직거리(dt)는 포획너비(Wc)의 2배 이하가 되어야 한다. 관정간 수직거리가 단일 반응관정의 포획너비의 2배 이상이 되면 오염지하수가 반응관정 사이로 지나갈 수 있게 되어, 반응벽체로서 작동을 하지 못하게 된다. 그러므로 최대 수직거리는 포획너비의 2배가 되며, 관정형 반응벽체를 설계할 때에는 2배 이하가 되도록 해야 한다. 이 연구에서 제안된 관정형 반응벽체 기본설계 과정은 다음과 같다. 우선 획득한 현장조건을 이용하여 관정간 최대 수직간격($d_{t,max}$)을 설정하고, 이를 기초로 하여 설계 수직간격($d_{t,app}$)을 결정한다. 또한 현장에 사용하는 충전물질의 오염물질에 대한 반응성을 실험적으로 평가하여 최소 체류시간($t_{r,cal}$)을 결정한다. 결정한 설계 수직간격과 최소 체류시간을 이용하여 관정형 반응벽체의 설계 열 수(N_s)를 결정하게 된다(그림 11-2). <그림 11-3>은 설계의 순서도를 보여주고 있다.

제3절 당밀탈질 관정형 반응벽체 기본 설계안

본 연구에서 개발된 당밀 탈질 관정형 반응벽체의 설계 기준은 <표 11-1>과 같다. 본 연구에서 개발된 당밀정화제의 규격은 길이 30 cm, 지름 4 cm이다. 질산성질소 농도 30 mg/L의 오염지하수를 먹는물 수질기준 이하(10 mg/L)로 목표 정화 수준을 정할 경우, 당밀정화제의 내구연한(교체주기)은 약 2개월이다(그림 11-4). 목표 정화 수준을 토대로 관정 외 탈질을 도모하는 경우, 약 4 m의 너비에 지그재그로 약 40개의 관정이 필요하며, 각 관정간 거리는 20 cm가 경험적으로 적합한 것으로 나타났다. 당밀정화제의 주입 및 제거를 용이하게 하기 위하여, 당밀정화제는 메쉬망 등으로 감싼 후 관정에 주입 및 제거하는 것이 타당하다. 이 때, 메쉬망은 당밀의 무게를 충분히 버틸 만큼 질기고, 메쉬 간격은 당밀이 충분히 방출될 수 있어야 한다. 이렇게 설계된 당밀탈질 관정형 반응벽체는 오염지하수의 유속이 1.2 m/d 일 경우, 일일 평균 약 2.3 톤의 오염지하수를 정화할 수 있다. 정화효율은 1열 반응 후 약 10%, 2열 반응 후 약 45%, 3열 반응 후 약 70%로 기대된다. 개별 현장마다 오염현황이 다르고, 목표정화수준이 다르기 때문에, 개별 현장 적용 시에서는 당밀 정화제의 주입량, 관정 개수, 관정 열 등이 현장의 목표정화 수준에 따라 자유롭게 변경하여 적용하여야 한다. 또한, 당밀정화제를 구성하는 구성성분(당밀, 파라핀, 규사, 셀룰로우스)의 상대적인 비를 변경함으로써 당밀의 용출량을 조절하여 이용할 수도 있다. 당밀탈질로 정화된 지하수를 취수할 경우, 잔류 당밀이 대수층 내 당밀 이용 미생물에 의해 충분히 소모되어 건강에 위해가 발생하지 않는 거리에 취수정을

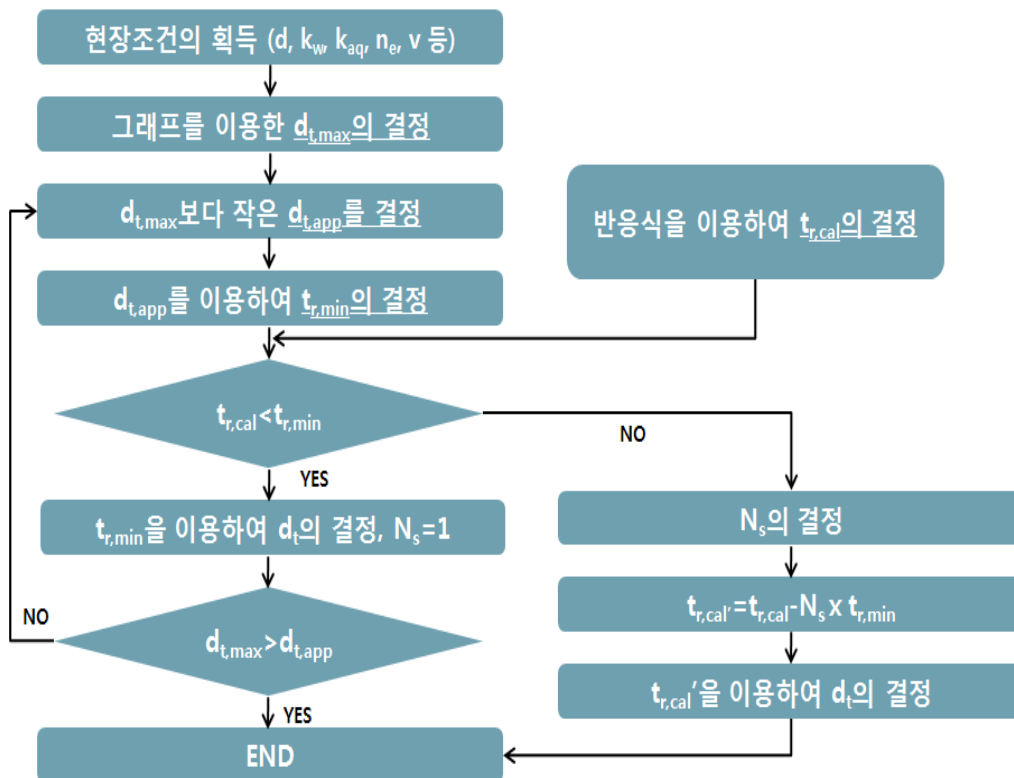


그림 11-3. 관정형 반응벽체 설계 흐름도(서울대학교 산학협력단, 2009)

설치하여 지하수를 이용하여야 한다. 상기 내용은 천부 모래자갈 대수층에 적용할 경우에만 해당되는 내용이며, 암반 지하수의 질산성질소 오염정화에는 더욱 많은 연구가 필요로 된다.

시료채수 및 분석방법은 다음과 같다. 당밀정화제에 의한 오염지하수 정화를 살펴보기 위해서는 펌프 등을 이용하여 지하수공 내에 고인 물을 4~5배 정도 충분히 빼낸 후 시료를 채수한다. 고인물을 충분히 빼낸 후, 현장물리특성(수온, pH, EC, Eh)등은 각 특성값이 안정화 될 때 측정하고, 현장물리특성 값이 안정화 되면, 15 ml를 취하여 유리 시료병(20 ml)으로 옮긴 후, 즉시 COD를 측정하여 당밀 잔류량을 파악한다. 이 후, 40 ml를 채수하여 0.2 μm 여과지로 걸러내어 미생물이 분석시료에 포함되지 않도록 한다. 이 후 플라스틱 시료병에 가득 담은 후 4 $^{\circ}\text{C}$ 이하로 냉장 보관한다. 이 후 IC(이온크로마토그래피)로 질산성질소 농도를 측정한다.

표 11-1. 당밀탈질 관정형 반응벽체의 설계기준

구 분		내 용	비 고
당밀 정화제	내구연한 (교체주기)	2개월	30 mg/L 오염지하수 농도를 먹는물 수질기준 이하(10 mg/L) 정화시
	길이	30 cm	현장여건(관정 깊이, 지름 등)에 따라서 자유롭게 당밀정화제 규격 변형 가능
	지름	4 cm	
당밀탈질 관정형 반응벽체	당밀정화제 주입개수	1개월 당 40 개	현장여건(주입정 및 관측정 개수)에 따라서 자유롭게 주입개수 및 주입형태 변형 가능
	주입방법	주입 및 제거가 용이하고 지하수와 반응이 잘 되도록 메쉬망 등으로 감싼 후 관정 주입	
	정화효율	1열 반응 후 약 10% 2열 반응 후 약 45% 3열 설치 후 약 70%	수리시험장 실험 결과 (2개월 간)
	예상결과	질산성질소 농도가 11 mg/L일 경우 1열 설치, 18 mg/L일 경우 2열 설치, 30 mg/L일 경우 3열 설치하면 2개월 간 먹는물 수질기준 이하의 수질 정화 가능	먹는물 수질기준 : 10 mg/L
	일일 정화용량	오염지하수체 2.3 m ³ /day	유속 1.2 m/day
	설치 방법	※그림 11-4 참조	

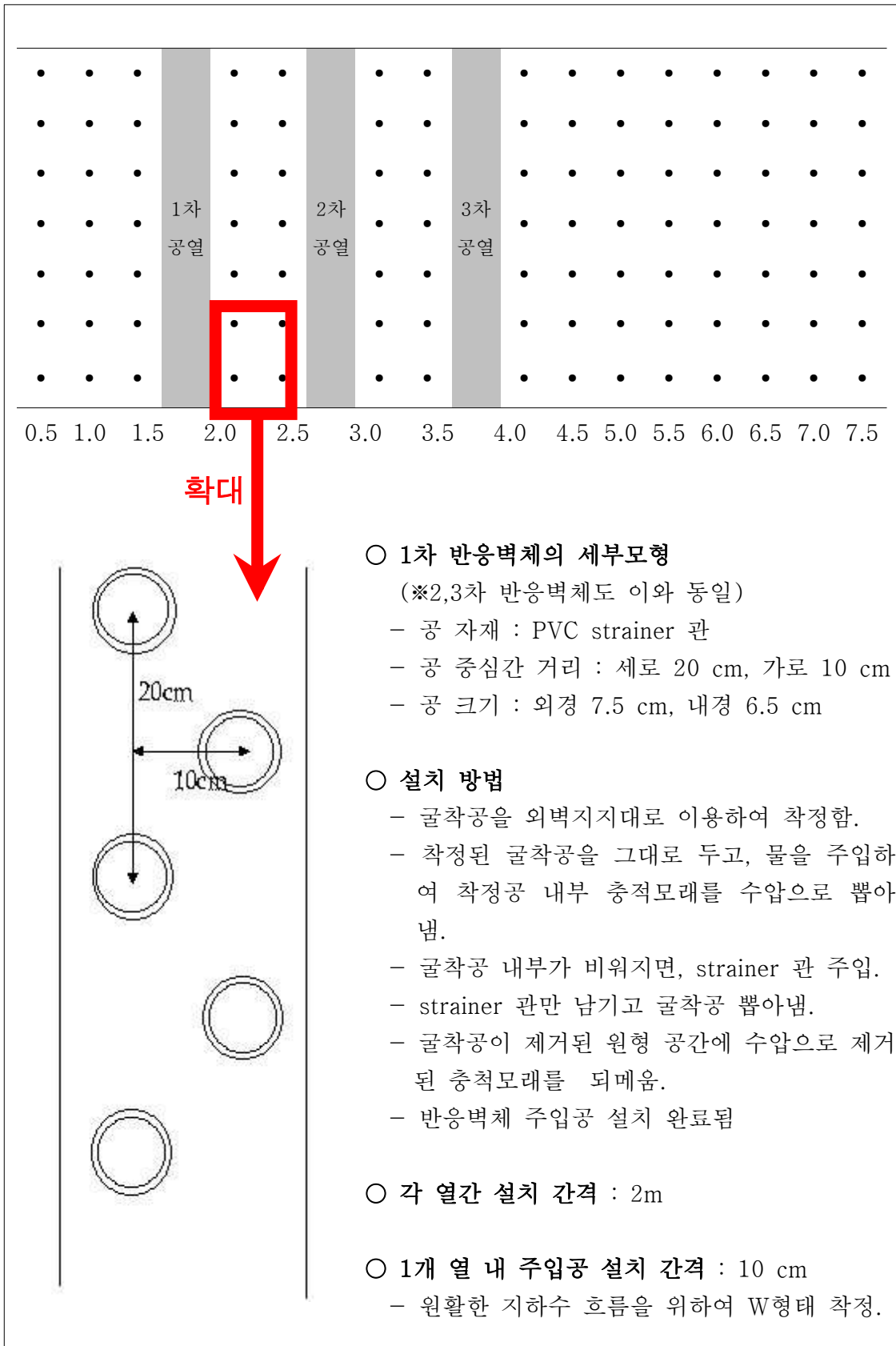


그림 11-4. 반응벽체 설치도 (*위에서 본 그림)

제12장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제1절 연구개발 목표달성도

구분	세부연구개발 목표	1차 년도	2차 년도	3차 년도	진도율 (%)	수록내용
실내 연구	◦현장 토착 탈질미생물 조사 및 분리	_____	_____	_____	100	제4장 제9장
	◦회분식 실험을 통한 탈질반응계수 산출	_____	_____	_____	100	제4장
	◦1차원 칼럼에서의 실내정화 연구	_____	_____	_____	100	제4장
수리 시험장 연구	◦현장규모 관정형 반응벽체 구성	_____	_____	_____	100	제5장
	◦오염물질 이동경로 규명 : 추적자 실험	_____	_____	_____	100	제5장
	◦황탈질 미생물 대규모 배양 및 부착실험	_____	_____	_____	100	제7장
	◦황탈질 관정형 반응벽체 정화효율 산출	_____	_____	_____	100	제7장
	◦당밀정화제 개발 및 제조	_____	_____	_____	100	제4장 제6장
	◦수리시험장 토착 탈질미생물 조사 및 분리	_____	_____	_____	100	제6장
	◦당밀탈질 미생물 대규모 배양 및 주입실험	_____	_____	_____	100	제4장 제6장
	◦당밀탈질 관정형 반응벽체 정화효율 산출	_____	_____	_____	100	제6장
현장 연구	◦반응벽체 전·후 탈질미생물 군집변화 조사	_____	_____	_____	100	제4장 제6장
	◦당밀 장기 배출 모델 개발	_____	_____	_____	100	제5장 제10장
	◦대상지역 관측망 설정 및 모니터링	_____	_____	_____	100	제8장
	◦수리시험(지구물리 탐사, 대수성 시험 등)	_____	_____	_____	100	제8장
	◦연구지역 토양/지하수 수리지질 특성 조사	_____	_____	_____	100	제8장
	◦지하수 및 오염물질 거동 모델링	_____	_____	_____	100	제8장 제9장
	◦관정형 반응벽체 설치 및 수리시험	_____	_____	_____	100	제9장
	◦관정형 반응벽체 정화실험(우수기술 적용)	_____	_____	_____	100	제9장
_____	◦반응벽체 설치 전·후 탈질미생물 군집변화	_____	_____	_____	100	제4장 제9장
	◦반응벽체 설계 기준 수립	_____	_____	_____	100	제11장

계획_ _____ _ 실적_ _____ _

지하수 오염물질 가운데 질산성질소는 농촌 지하수의 주요오염물질로 매년 보고되는 바, 본 연구에서는 청정한 농촌지하수 보전과 오염 확산을 방지하고자, 질산성질소로 오염된 지하수에 대하여 관정형 반응벽체를 이용하여 정화하는 기술을 개발하였다. 이를 위해 본 연구에서는 3년에 걸친 연구공정 계획을 수립하였고, 계획된 공정에 따라 연구과제의 세부내용을 연구기간 내에 모두 수행하였다. 연구과정 중, 총 7회의 연구관계자 회의를 수행하여 각 연구기관(주관-위탁-참여기업)의 연구내용을 그때그때 종합하여, 향후 연구계획을 조정하였고, 개선되고 발전된 방향으로 연구를 진행하였다.

세부적인 연구 목표 달성도의 기술은 다음과 같다. 연구의 현장적용을 위해 현장 실험이 가능한 농촌 지역을 현장적용 지역으로 선정하였고, 연구지역의 토양 프로파일을 채취하여 실내 실험실로 가져와서 현장 탈질 미생물을 분리하였다. 이 후, 당밀을 탄소원 및 에너지원으로 이용하면서 탈질을 하는 현장 토착미생물을 분리하였고, 회분식 실험을 통해 최적 C/N 비율 및 반응계수를 도출하였다. 그리고 제어방출이 가능한 당밀 정화제를 제조하여 실내에서 당밀정화제의 현장 적용 가능성을 확인하였다. 수리시험장에서는 추적자 시험을 통해 오염물질의 주 유동경로를 규명하였고, 현장규모 관정형 반응벽체를 고안하였다. 수리시험장 연구에서는 실험실 연구를 바탕으로 2가지 탈질 실험을 실시하여 현장 적용성을 타진하였다. 첫 번째는 독립영양 탈질을 이용한 관정형 황탈질 반응벽체 이고, 두 번째는 종속영양 탈질을 이용한 관정형 당밀탈질 반응벽체이다. 관정형 황탈질 반응벽체 연구를 위해 황탈질 미생물을 대규모로 배양하여 황입자에 부착 후 관정에 주입, 탈질 실험을 실시하였다. 그리고 관정형 당밀 반응벽체 연구를 위해 수리시험장 내 토착 탈질미생물을 분리하여 탈질능을 살펴본 뒤, 본 연구에서 개발한 당밀정화제를 주입하여 탈질 실험을 실시하였다. 이 후, 관정형 당밀 반응벽체 전·후에서 탈질 미생물의 군집변화를 조사하였다. 그리고 두 가지 수리시험장 연구 중, 탈질능이 우수한 관정형 당밀 반응벽체를 현장실험에 적용하였다. 현장실험 전 대상지역의 지하수 유동, 오염현황, 대수층 분포 등에 대하여 조사하여 모델링하였고, 이를 토대로 관정형 반응벽체 적지 선정을 실시하였으며, 현장에 설치하였다. 설치된 현장실험용 관정형 반응벽체에 대하여 수리 실험 및 오염물질 거동 모델링을 실시한 뒤, 질산성질소로 오염된 오염수를 유동경로에 주입하고 당밀정화제로 반응벽체를 구성한 뒤 정화실험을 실시하여 현장정화효율을 산출하였고, 정화 실험에 따른 미생물 군집변화를 조사하였다. 상기 내용을 종합하여 관정형 당밀 반응벽체의 내구연한에 대한 모델링을 실시하였으며, 최종적으로 반응벽체 설계 기준을 수립하였다. 이상의 내용과 같이 본 연구에서는 최초로 제안했던 세부 연구 내용 및 목표를 충실히 수행하였으며,

최종적으로 농촌 지하수 내 질산성질소 오염에 대한 관정형 반응벽체 기술을 개발하여 당초에 이루고자 했던 최종 연구목표를 충실히 달성하였다.

제2절 대외기여도

본 연구는 관정형 반응벽체를 이용한 질산성질소 오염지하수의 현장처리기술 개발에 관한 것으로서, 상대적으로 고농도(> 40 mg/L)인 질산성질소 오염 지하수도 친환경적인 당밀 정화제로 구성된 관정형 반응벽체를 이용한다면 수질기준 이하로 정화할 수 있고, 또한 관정형 반응벽체를 도입함에 따라 시공 상의 간편 및 손쉬운 관리를 도모할 수 있음을 보였다. 이 결과, 현장 적용 시 주기적인 당밀정화제 교체만 이루어진다면 반영구적인 관정형 반응벽체 운영이 가능하여 비용경제적인 측면에서 어떠한 관련 정화기술보다도 경쟁력이 있는 기술을 개발한 것으로 사료된다.

또한 기존의 종속영양탈질에 대한 대부분의 연구들은 전통적인 폐수처리 공정에서 하수의 질소성분을 제거하기위한 반응기형 지중 외 처리공정인 반면, 본 연구의 관정형 반응벽체 공법을 이용한 탈질 기술은 원위치 지중 처리공정이다. 또한, 일반적인 반응벽체 내에 반응매질을 충전하여 지하수 유동에 의해 반응벽체를 지나면서 벽체 내에서 대상 오염물질과의 반응이 일어나는 방식이 아닌, 반응벽체 내에 충전된 탄소원이 지하수 유동에 의하여 천천히 대수층 내로 방출되어 반응벽체 주변의 종속영양 토착탈질미생물의 탈질능을 도모하는 방식이다. 더불어, 지하수계로 방출되는 당밀의 양을 조절하기위하여 최적 C/N 비를 연구한 예는 없었다. 본 연구에서는 현장 토착 탈질미생물의 탈질능을 향상시키고 이를 분자생물학적 기법을 통해 모니터링하는 기술개발도 수행하였다. 따라서, 본 연구에서 수행한 현장 토착 탈질미생물을 이용한 관정형 반응벽체 공법을 축산폐수시설 주변 등 고농도의 질산성질소로 오염부지에 정화기술로 적용할 수 있다면 안정된 지하수 자원을 확보할 수 있을 것이고, 오염설계에도 유용한 자료를 제공할 것이라 기대된다.

본 연구에서 개발된 관정형 반응벽체를 이용한 질산성질소 정화 기술은 전국 농촌에 산재한 질산성질소 오염 지하수에 적용 시 지하수 수질개선을 도모하고 지하수 자원의 재활용을 유도할 수 있다. 그리하여 지하수 복원·재활용에 따른 대체공 개발을 억제함으로써 추가 지하수 개발에 소요되는 예산을 절감할 수 있고, 지하수자원의 효과적인 관리를 도모할 수 있

으며, 나아가 생태계 복원에 기여할 수 있다. 또한 본 기술은 저렴한 당밀정화제 신물질과 지상 처리시설이 필요없는 원위치 반응벽체 정화처리 기술을 기본 개념으로 하므로, 오염된 현장에 적용 시 운용비와 인건비를 최소화 시킬 수 있고 정화비용을 절감할 수 있는 장점을 지닌다. 특히 지하수 수계 상류부가 질산성질소로 오염된 경우에 관정형 반응벽체를 적용할 경우, 상류부 오염지하수가 하류부로 확산되는 것을 방지할 수 있으므로 하류지역의 지하수의 수질 보전에 기여할 수 있다. 마지막으로, 본 기술을 국내외 학술대회 및 기술지에 보고 및 보급함으로써, 농촌지역 질산성질소 오염지하수에 대한 환경정화사업 활성화를 모색할 수 있으며, 나아가 외국기술 대체 및 수출이 가능하므로 환경시장의 경쟁력 확보에 중요한 역할을 할 수 있을 것으로 기대된다.

제13장 연구개발결과의 활용계획

최근 지구온난화에 따른 기후변화는 장마시기 변동, 강우집중 시기, 폭설 그리고 가뭄 발생 빈도 등에 대한 예측을 어렵게 하고 있다. 최근 국내 강원 산간지역에는 과거에는 흔하지 않던 가뭄이 수개월째 계속되어 가용한 지표수 양이 줄게 되었고, 이 때문에 농촌지역 주민들에게 살수차를 이용한 비상급수가 진행된 바 있으며, 결과적으로 광역상수도가 보급되는 지역 일지라도 지표수를 대신할 수 있는 상수원으로서 지하수의 확보가 절실히 요구됨을 체득케 하였다. 하지만, 아무리 지하수가 양적으로 풍부할지라도, 이것이 만약 특정오염물질로 오염되어 인체에 위해를 끼칠 수 있다면 이는 사용 불가능한 자원으로 남게 되므로, 개발·이용 시 세심한 주의와 관심이 필요하다. 그러나 국내 농촌지역 대부분에서는 오염에 취약할 수 있는 지하수를 보전하는 노력이 상대적으로 미약하여, 농촌 지하수의 오염을 발생할 수 있는 여러 오염원이 있는 그대로 산재된 경우가 대부분이다. 본 연구는 농촌지역 지하수의 주요오염원인 질산성 질소를 제거 대상 물질로 정하여, 이를 효과적으로 제거하며 오염 확산 방지가 가능한 저비용 고효율의 관정형 반응벽체 기술을 개발, 국내 농촌지역에 산재한 소규모의 질산성질소 오염 부지(점오염원 부지)에 활용이 가능토록 연구를 진행하였다.

현장 활용을 위한 세부 적용 방법은 아래와 같다. 질산성질소 오염원이 존재하지만 아직 뚜렷한 질산성질소 오염이 나타나지 않는 잠재오염 지역에 대해서는, 잠재오염원 밀집지역 및 경계부에 감시 관정을 설치하고 정기적으로 질산성질소 농도를 모니터링 할 필요가 있다. 그리고 사후 발생 가능한 질산성질소 오염을 대비하기 위하여, 본 연구에서 수행한 방법대로 해당 지역에 토착 탈질미생물이 존재하는지 여부를 확인하고, 관정형 반응벽체를 최적으로 설치할 수 있는 위치를 파악할 필요가 있다. 그리하여 질산성질소 확산방지를 위한 대비책(대비 기술)으로서 활용이 가능하다.

반면, 질산성질소로 이미 오염된 지역에 대해서는 본 연구에서 개발한 관정형 반응벽체를 즉시 활용 가능할 것으로 기대된다. 즉, 질산성질소 오염원이 어디에 있는지, 지하수 유동 경로가 어떠한 유로로 이동하는지를 세밀하게 파악한 후, 해당 지하수 유로에 관정형 반응벽체를 직접 적용하여 오염지하수 확산 방지를 도모할 수 있다. 그러나, 오염지역 지하수 유동에 대한 정보 분석이 미흡하여 관정형 반응벽체가 지하수 주 유로가 아닌 다른 곳에 설치되었을 경우, 관정형 반응벽체는 무용지물로 전락할 수도 있다. 따라서, 오염원의 규모를 먼저 정확히 파악하여야 하고, 지하수 유동속도와 방향, 수두차이, 토성 등의 토양/지하수 관련 자료를 충분

히 확보하여야 한다. 이 후, 오염지하수 유동 경로에 관정형 반응벽체를 설치한다면 이미 오염된 지역일 지라도 주기적인 당밀정화제 교체를 통해 질산성질소 확산방지를 도모할 수 있을 것이다. 그리고, 본 연구를 통하여 축적된 분자생물학적 분석기법은 향후 현장 토착 탈질미생물군집을 조사하고, 미생물의 오염물 분해 특이적 유전자를 추적하는데 적극 사용 가능하다. 또한 실내 회분식 실험으로부터 도출된 최적 C/N 비율을 바탕으로 당밀정화제의 방출조건을 최적화하였기 때문에 향후 당밀 주입량 결정에도 가이드라인을 제시할 수 있을 것이다.

본 연구는 질산성질소 오염지하수 정화를 위한 관정형 반응벽체 정화기술 개발을 위해 실험실 실내 연구, 현장규모 수리시험장 연구, 현장실험연구 등이 체계적으로 수행되었고, 저비용 고효율의 당밀정화제를 이용한 관정형 반응벽체 개발이라는 결과를 도출하였다. 본 연구에서 개발한 관정형 반응벽체 기술은 국내에 산재한 질산성질소 오염 지하수에 범용적으로 적용할 수 있는 기술로 자체 평가되지만, 당밀정화제의 유효 영향반경, 관정형 당밀 반응벽체의 정화 메커니즘에 대한 수학적인 정량화는 본 연구에서 수행되지 않았다. 따라서, 이러한 수학적인 정량화에 대한 추가 연구를 통해 좀 더 세련된 정화모델을 구축할 필요가 있다. 그리하여 국내 농촌 지하수 대수층에 가장 적합하고 경제적인 관정형 당밀 반응벽체의 설치기법 개발을 도모할 필요가 있다. 그리고 당밀이 상대적으로 과잉 공급됨에 따라 반응벽체와 가까운 구간에서는 잔류 COD의 문제가 생겼는데, 유기탄소로 대변되는 당밀을 조금 더 적절히, 세밀하게 조절하며 대수층에 공급할 수 있는 기법에 대한 추가 연구 역시 필요하다.

본 연구의 성과물이 활용 가능한 사업으로는 농림수산식품부의 「오염농경지 특별관리사업」 및 「지하수자원 관리사업」 등이 있다. 오염농경지 특별관리 사업은, 전국 농경지 오염현황을 조사·관리하고 오염토양 개선대책을 수립·시행하여 안전농산물 공급기반을 구축하기 위하여 한국농어촌공사에서 대행하는 사업으로서, 농촌지역 점오염원(축사, 소규모 매립지)에 기인한 질산성질소 오염부지에 본 개발공법을 적용하여 지하수 수질개선 및 이를 통한 정화용수 재활용을 도모할 수 있다. 「지하수자원 관리사업」은 농어촌지하수의 체계적인 보전·관리를 통하여 청정하고 안전한 지하수자원의 지속가능한 개발·이용을 도모하고자 한국농어촌공사에서 대행하는 사업으로서, 본 연구의 결과는 농촌지역 오염지하수 수질개선 및 정화방안 구축을 위한 기술 자료로 활용될 수 있다. 마지막으로, 본 연구 결과는 시도 지자체의 농어촌 지역 지하수 보전 정책 수립에 활용 가능할 것으로 기대된다.

제14장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

제1절 투수성 반응벽체 탈질기술의 최근 연구동향

지하수 내 질산성질소 오염은 우리나라의 어느 특정한 농촌 지역에서만 발생하는 문제가 아니라, 세계 농촌지역 대부분에서 빈번하게 발생하는 문제이다. 그러므로 해외에서도 질산성질소 제거를 위한 다양한 기술개발이 이루어지고 있으며, 본 연구진도 연구개발과정 중 해외의 질산성질소 제거기술 개발에 대한 정보를 여러 차례 접할 수 있었다. 그러나 해외에서 수집된 대부분의 질산성질소 정화기술은 지상의 탈질장치를 이용한 지중 외 처리기술개발 정보가 대부분이었으며, 투수성 반응벽체를 이용한 지중 질산성질소 정화처리 기술개발에 대한 정보는 상대적으로 드문 편이었다. 그리고 투수성 반응벽체를 이용한 질산성질소 정화처리 기술 대부분도 실내 칼럼 규모로 그치는 한계가 있었다. 이는 투수성 반응벽체 기술을 위한 실험이 실제 현장 규모로 수행하기가 상대적으로 까다롭고, 또한 한 번 실험이 시작되면 오랜 기간의 모니터링 기간을 요구하기 때문으로 사료된다. 아래에 최근 연구개발과정에서 수집한 지하수 내 질산성질소 정화를 위한 투수성 반응벽체 기술에 대한 해외과학기술 정보에 대하여 소개하였다. 아래의 내용은 본 연구에서 개발된 현장규모 관정형 반응벽체를 이용한 질산성질소 정화기술의 연장 과제 발굴 및 향후 현장 적용 시에 좋은 참고 자료로 활용될 수 있을 것이다.

1. 투수성 반응벽체의 반응물질로서 유기물의 선정방법

영국 Queen's 대학의 Gibert et al(2008)은 최근에 투수성 반응벽체를 사용하여 질산성 질소를 제거할 때, 어떠한 자연 유기물이 최적의 탄소원이 될 수 있는지에 대하여 연구를 수행하였다(표 14-1). 이를 위해 일곱 가지의 유기물질(침엽수 연재, 활엽수 경재, 침엽수, 뿌리, 버드나무, 혼합퇴비, 나뭇잎, 자연토양)에 대한 배치실험이 수행되었고, 연재, 경재, 연재와 경재 혼합물 등이 98% 이상, 침엽수, 나뭇잎, 혼합퇴비 등은 각기 95%, 94%, 93%, 뿌리, 버드나무, 자연토양에서는 각기 89%, 86%, 73%의 탈질능을 보였다. 몇몇 유기물질에서 상대적으로 낮은 탈질능을 보인 이유는 유기질 자체의 질소성분이 빠져나와 수중에 과다하게 공급이 되었거나, 질산성질소가 질소기체로 전환되기 보다는 암모니아성 질소로 환원되었기 때문이다. 98% 이상의 최대 탈질효율과 탈질율($0.067 \text{ mg NO}_3\text{-N dm}^{-3}\text{d}^{-1}\text{g}_{\text{sub}}^{-1}$)을 보인 유기물질(연재)을 이용하여

표 14-1. 자연 유기물을 탄소원으로 이용한 탈질 실험 결과(Gibert et al.,2008)

Organic substrate	System description	Initial NO ₃ ⁻ -N (mg dm ⁻³)	Water velocity (m d ⁻¹)	Residence time (d)	Overall NO ₃ ⁻ removal (%)	Denitrification rate (mg NO ₃ ⁻ -N dm ⁻³ d ⁻¹ g _{sub} ⁻¹)	Temperature (°C)	Reference
Cotton burr compost	Batch (shaked)	20	-	-	>99	0.91 ^a	23	Su and Puls (2006)
Giant red	Batch ^b	100	-	-	>99	3.33	20	Ovez (2006)
Liquorice	Batch ^b	100	-	-	>99	6.20	20	Ovez (2006)
Seaweed (<i>Gracilaria verrucosa</i>)	Batch ^b	100	-	-	>99	13.13	20	Ovez (2006)
Wood chips (<i>Quercus</i> sp.)	Batch	100 ^c	-	-	85.4 ^d	0.45	20	Greenan et al. (2006)
Wood chips (+soybean oil)	Batch	100 ^c	-	-	80.1 ^d	0.76	20	Greenan et al. (2006)
Cardboard	Batch	100 ^c	-	-	95.8 ^d	1.05	20	Greenan et al. (2006)
Cornstalks	Batch	100 ^c	-	-	91.7 ^d	2.88	20	Greenan et al. (2006)
Softwood	Batch	32.2	-	-	98.7	0.067	22	This study
Hardwood	Batch	32.2	-	-	98.7	0.035	22	This study
Coniferous	Batch	32.2	-	-	95.1	0.048	22	This study
Mulch	Batch	32.2	-	-	89.7	0.066	22	This study
Willow	Batch	32.2	-	-	86.3	0.056	22	This study
Compost	Batch	32.2	-	-	92.7	0.026	22	This study
Leaves	Batch	32.2	-	-	93.9	0.217	22	This study
Mixture	Batch	32.2	-	-	98.3	0.048	22	This study
Soil	Batch	32.2	-	-	73.2	0.001	22	This study
Newspaper	Column	20-22.6	0.55-0.95	n.r.	46 to >99 ^{a,e}	n.r.	25	Volokita et al. (1996)
Cotton	Column ^{f,g}	19	0.16-0.86	n.r.	85-97 ^e	0.064	27	Della Rocca et al. (2005)
Cotton	Column ^{fh}	24.8	0.24-2.52	n.r.	>99	0.50	23	Della Rocca et al. (2006)
Cotton + Fe ⁰	Column ^{fh}	24.8	0.24-2.52	n.r.	>99	0.62-0.73	23	Della Rocca et al., 2006
Wheat straw	Column ^f	22.6	1.30	n.r.	86 ^a	0.52	25	Soares and Abeliovich (1998)
Wheat straw	Column ^f	22.6	2.21	n.r.	38 ^a	0.31	25	Soares and Abeliovich (1998)
Wheat straw	Continuous reactor	22.6	0.34-2.06	n.r.	60-100	n.r.	31	Aslan and Türkman (2005)
Softwood	Column	50	0.15	6.6	>96	0.034	22	This study
Softwood	Column	50	0.54	1.7	66	0.022	22	This study

Note: n.r.: not reported.

^a Rate value roughly estimated from Fig. 2 in Su and Puls (2006), Fig. 1 in Volokita et al. (1995) and Fig. 3 in Soares and Abeliovich (1998).

^b Nutrient medium provided to enhance bacterial activity.

^c NO₃⁻ spiked when concentration was <10 mg dm⁻³.

^d Calculated as the difference between total NO₃⁻ added and total NO₃⁻ recovered in Table 2 in Greenan et al. (2006).

^e Depending on flow rate.

^f Column inoculated with an enriched bacteria population.

^g Columns operated after a start-up phase of 4 weeks.

^h Columns first operated in re-circulation mode for 7 d.

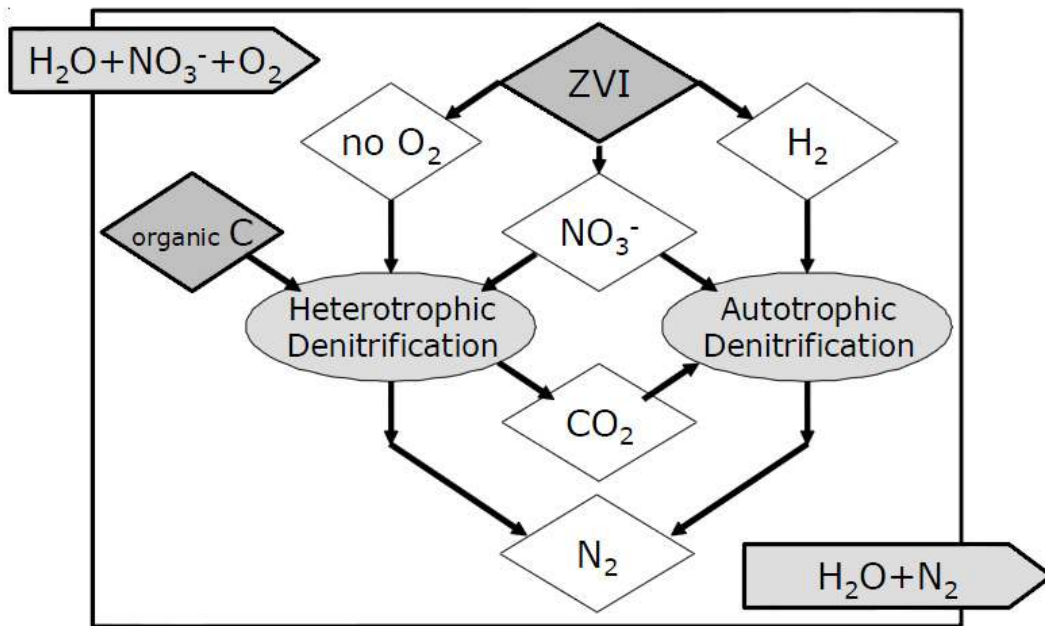
반응벽체 컬럼(지름 9 cm, 길이 90 cm)을 구성한 뒤, 두 가지 정화실험을 실시하였다. 인공 질산성질소 오염수의 농도는 공통적으로 50 mg dm^{-3} 로 하였지만, 주입유량을 첫 번째 컬럼의 경우 $0.3 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, 두 번째 컬럼의 경우 $1.1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ 로 다르게 조절하여 실험 하였다. 실험 결과, 주입유량이 탈질에 중요한 역할을 함이 밝혀졌다. 즉, $0.3 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ 유량으로 인공오염수 주입량을 조절한 컬럼은 탈질효율이 96% 이상이였지만, $1.1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ 유량으로 조절한 컬럼에서는 탈질효율이 66% 였다. 결론적으로, 유량이 느리게 조절될 경우 연재가 탈질 반응물질로 가장 적합한 자연 유기 기질로 선택되었다.

2. 먹는물에 대한 복합탈질기술(종속/독립영양탈질, HAD)

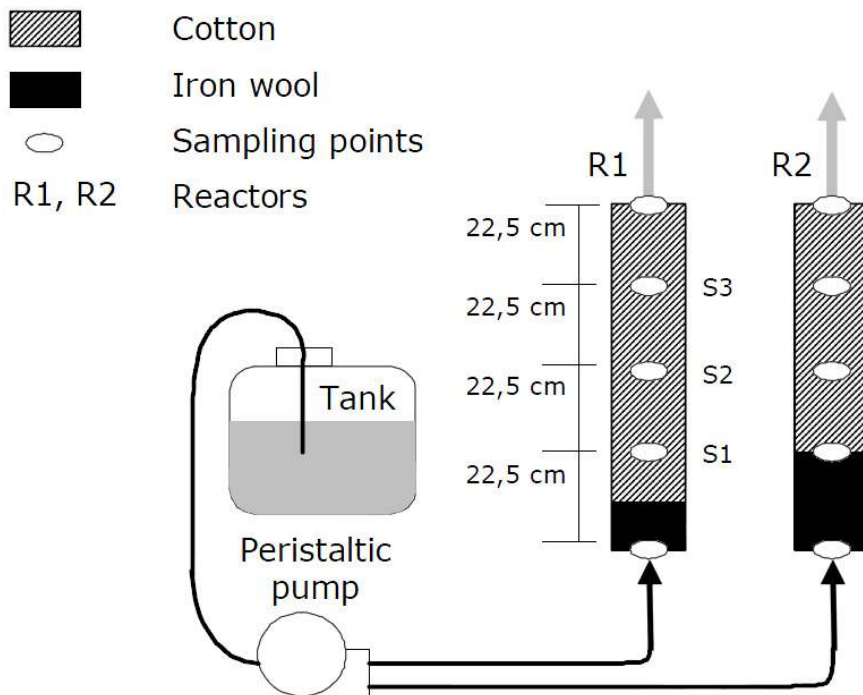
이탈리아 Salerno 대학의 Rocca et al.(2007)은 투수성 반응벽체를 사용하여 질산염을 제거할 때, 면(목화솜)과 영가 철(Fe^0)의 재료를 이용하여 복합탈질기술(종속/독립영양탈질, HAD; Heterotrophic/autotrophic denitrification)을 연구하였다. 탈질 실험을 위해 영가철을 각기 150 g, 300 g, 질산염 오염수를 각기 100 mg/L, 220 mg/L, 그리고 인산염을 각기 3 mg/L, 6 mg/L 로 준비하였다(그림 14-1). 이 결과, HAD는 면을 이용한 종속영양탈질에 비해 질산염 제거량이 높았고, 영가 철의 양이 늘어날수록 많은 양의 질산염이 제거 되었다. 철 이온의 환원작용에 의해 생성된 암모니아는 그 생성량이 수질 허용 농도로 조절되었다. 영가 철에서 유래한 철 이온은 침전물(green rust)로 침전됨에 따라 수질 내에는 0.5 mg/L 이하의 미미한 수준으로 검출되었다. 이 결과 HAD는 트렌치형 투수성 반응벽체에 적용시 적합한 방법일 수 있으며, 이는 질산염뿐만 아니라 염화유기용제 등을 동시에 제거할 수 있을 것으로 기대된다.

3. 면, 영가 철, 퇴적물의 1성분, 2성분, 3성분 계에서 탈질

미국 EPA의 Su and Puls(2007)는 면(목화솜), 영가 철(Fe^0), 퇴적물 재료를 이용하여 최적의 탈질조합을 찾는 연구를 수행하였다. 이를 위해, 면(목화솜), 영가 철, 퇴적물의 1성분, 2성분, 3성분 계에 인공 질산염 오염수를 붓고 배치실험을 실시하여 탈질율을 측정하였다. 면(목화솜)은 유기 탄소원으로 작용하면서 동시에 토착미생물이 증식할 수 있는 공간을 제공하였다. 배치 실험 결과, 질산염 농도가 동일한 오염수에 대하여 면(목화솜)은 영가 철에 비해 가일차 탈질 반응상수가 컸고, 탈질 효율도 높았다. 그리고 면(목화솜)은 면(목화솜)과 영가 철, 면과 퇴적물, 면과 영과 철과 퇴적물로 구성된 물질보다도 탈질이 빠르게 나타났다. 그리고 영가 철에 의한 탈질은 질산염이 환원되어 암모니아성질소가 검출됨에 비해, 면(목화솜)을 이용한



(a) HAD 과정을 통한 탈질



(b) 실험 모식도

그림 14-1. HAD 과정에 대한 개략도(Rocca et al., 2007)

탈질에서는 암모니아성질소가 검출되지 않았다. 이 결과, 면(목화솜)은 투수성 반응벽체의 탈질을 위한 여재로서 적합한 것으로 기대된다.

제2절 기후변화와 깨끗한 물 수요 : 세계 물 포럼

세계 물 포럼은 세계 물 위원회가 1997년부터 3년마다 개최하는 물 분야의 최대 국제 행사이다. 비정부기구인 '세계 물 위원회'가 3년마다 개최하는 국제행사로써, 1992년 브라질 리우 환경정상 회담 결과 물 문제에 대한 국제사회의 체계적이고 종합적인 대응을 위해 창설됐다. 이 후 세계 물 위원회가 창설되면서 1997년부터는 이 위원회가 포럼을 주관하게 됐다. 세계 물 위원회는 물 문제에 대해 점증하는 국제사회의 우려에 대응하기 위해 1996년 창설된 국제기구이며, 물 문제에 대한 국제사회의 인식을 제고하고 구체적인 대응책을 마련한다는 것이 창설 목적이다. 금번 제 5차 물 포럼은 2009년 3월 16일~22일(7일) 동안 터키 이스탄불에서 개최되었고, 주제는 '수자원격차 극복'(Bridging Divides for Water)이었으며, 이 자리에 주요국 정부 및 국제기구 대표, 비정부기구(NGO) 관계자 등 2만여 명이 참석하였다. 우리나라에서는 국무총리와 유관부처 관계자, NGO 단체가 한국 대표단으로 참석하였다. 금번 세계 물 포럼 중 지하수 관련 부분을 여러 신문과 방송매체에서 발췌하여 아래에 기록하였다.

전 세계적으로 10억명 이상의 사람들이 물 부족에 시달리고 있고 25억명에 달하는 사람들이 정화되지 않은 물을 마시며 따라 80% 정도가 더러운 물로 인해 유발되는 질병에 시달리고 있다고 밝혔다. 또한 이번 행사에서는 기후변화의 문제가 물 부족 문제를 심화시킬 수 있다는 의견도 강조됐다. 최근 연구결과에 의하면 세계지표의 평균기온이 지난 100년간(1906-2005년) 0.74℃ 상승하였으며 21세기 말에 이르러 1.1~6.4℃ 상승할 것으로 예측된다. 20세기 중엽 이후 석유화학연료의 연소와 토지이용변화 등 인위적인 활동을 통한 온실가스배출(주로 이산화탄소, 메탄, 아산화질소 등)로 인해 대기 중의 온실가스농도가 증가하였으며 이로 인해 세계 평균기온이 상승하였기 때문이다. 오바마 대통령 인수팀에서 시민참여 분야를 담당했던 조나단 그린브래트 캘리포니아 대학 교수는 "기후변화가 가속화 될수록 물 자원 부족 문제의 심각성이 더욱 뚜렷해지고 있다"고 밝혔다. 그의 설명에 따르면 지구가 점점 따뜻해짐에 따라 해수면이 상승하고 또 해안선이 넓어져 토양에 염류가 유입되는 현상이 늘어나면서 지하수가 오염된다고 밝혔다. 이는 깨끗한 식수가 그만큼 부족해짐을 뜻한다. 이에 전문가들은

기후변화가 환경정책 틀 안에서 활발하게 논의되는 만큼 물 부족 문제에 관해서도 실질적인 정책접근이 필요하다며 정책입안자들의 인식전환을 촉구했다. 이번 행사에서 참가자들은 깨끗한 물에 대한 수요가 늘어나면서 21세기 필수적인 자원으로 물이 새롭게 등장할 것이며 더불어 물 산업 자체도 유망산업으로 떠오를 수 있다고 전망했다. 그리고 물 자원에 대한 투자가 수익성 높은 산업임을 보여주는 보고서도 제시됐다. 세계보건기구(WHO)가 발표한 자료에 따르면, 물 위생정화시설에 1달러를 투자하면 그로부터 얻을 수 있는 향후 이득이 7달러에서 12달러 사이에 달한다는 내용이다. 이밖에도 깨끗한 물을 이용한 건강관리사업 등이 막대한 수입을 올리고 있다는 의견도 더해졌다. 우리나라는 2015년 ‘제7차 세계 물 포럼’ 한국 유치로 추진 중에 있다.

참고문헌

- 김연태, 우남철, 2003, 축사가 밀집된 농촌지역 천부지하수의 질산염 오염특성, 지하수토양환경, 8(1), 57-67.
- 김 영, 김진훈, 손봉호, 어성욱, 2004, 현장 single well push-pull 실험을 통한 탈질산화반응 각 단계의 반응속도 측정, 한국지하수토양환경학회 2004 춘계학술발표회 논문집, 77-82
- 김정호, 이명중, 송운호, 정승환, 2001, 2차원 전기비저항 탐사를 위한 전극배열법의 비교: 한국 자원공학회, 38, 116-128.
- 농림부 농업기반공사, 2001, 농어촌지역 오염된 지하수의 정화처리 방안에 관한 연구, p.245.
- 농업기술원, 1999, 톱밥토양여과시설에 의한 가축노오수 정화기술,
<http://210.1047.76.129/tech/cgi-bin/BF031020.htm>
- 문상호, 함세영, 우남철, 이철우, 2001, 지하수 추적자(공역) 시그마프레스, p.169.
- 문희선, 장선우, 남경필, 김재영, 2005, 강변여과수의 질산성 질소 제거를 위한 생물학적 반응벽체의 준파일럿 실험에 관한 연구, 대한환경공학회, 27, 302-308.
- 안상도, 김경호, 정영훈, 2000, 초정지역의 지하수 유동해석, 지하수환경, 7, 133-140.
- 이은재, 2007, 수원시 인근 농경지 내 천부지하수의 질산염 오염특성 연구, 연세대학교 석사학위논문집, p.76.
- 서울대학교 산학협력단, 2009, 관정형 반응벽체 기본설계안 매뉴얼, p.7.
- 신도연, 문희선, 김재영, 남경필, 2006, 질산성 질소 제거를 위한 독립영양 황탈질 칼럼에서의

미생물 적응에 관한 연구, 지하수토양환경, 11, 38-44.

정성욱, 우남철, 이광식, 2004, 제주도 한림지역 지하수의 시·공간적 수질 특성, 지질학회지, 40, 537-558.

최승희, 나인욱, 황경엽, 김지형, 2001, 마이크로 크기 상업용 Fe(0)의 반응성 향상에 관한 연구, 한국지하수토양환경학회 2001년 춘계학술대회 논문집, 116-119

환경부, 2008, 2007년 지하수 수질측정망 운영 결과 보고. p.43

환경부, 2008, 환경부 상하수도 종합정보시스템(<http://info.waternow.go.kr>)

한국과학기술평가원, <http://www.kistep.re.kr>

한국환경기술진흥원, <http://www.kiest.re.kr>

Ahsan, S., Kaneco, S., Ohta, K., Mizuno, T., and Kani, K., 2001, Use of some natural and waste materials for waste water treatment, *Water Res.* 35, 3738-3742.

Appelo, C.A.J. and Postma D., 1999, Geochemistry, groundwater and pollution. 4th(ed.), A.A. Balkema, Rotterdam. 239-295.

ASIS, 2008, Soil of Korea, http://asis.rda.go.kr/map/map_main.asp

Bae, W., and Rittmann, B., 1996, A structured model of dual-limitation kinetics, *Biotechnol. Bioeng.* 49, 683-689.

Baas-Becking, L.G.M., Kaplan, I.R. and Moore, O., 1960, Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials. *Jour. Geol.*, 68, 243-284.

- Behnke, J., 1975, Summary of the biochemistry of nitrogen compounds in ground water, *Jour. Hydrol.* 27, 155–167
- Bear, J., 1961, Some experiments on dispersion. *J. Geophys. Res.* 66, 1805–1817
- Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Benner, S.G., Mcrea, C.W.T., Bennett, T.A. and Puls, R.W., 2000, Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers, *Jour. Conta. Hydrol.* 45, 123–137.
- Braker, G., Fesefeldt, A., and Witzel, K–P., 1998, Development of PCR primer systems for amplification of nitrite reductase genes (*nirK* and *nirS*) to detect denitrifying bacteria in environmental samples, *Appl. Environ. Microbiol.* 64, 3769–3775.
- Brandy, N.C. and Weil, R.R., 2002, The nature properties of soils. 13th(ed.). Prentice Hall, New Jersey. 592–637.
- Canter, L.W., 1997, Nitrate in groundwater. CRC press, Boca Raton. 1–109.
- Casida, L.E., 1982, *Ensifer adhaerens* gen. nov., sp. nov.: a bacteria predator of bacteria in soil, *Int'l Jour. System. Bacteriol.* 32, 339–345.
- Chandler, J., 1959, Nitrate in water. *Water Well Jour.* 43. 45–47.
- Claus, G., and Kutzner, H.J., 1985, Autotrophic denitrification by *Thiobacillus denitrificans*. *Appl. Microbiol. Biot.* 22, 289–296.
- Clement, T.P., Peyton, B.M., Skeen, R.S., Jennings, D.A., and Petersen, J.N., 1997, Microbial growth and transport in porous media under denitrification conditions:

experiments and simulations, *J. Contam. Hydrol.* 24, 269–285.

Cunningham, A., Sharp, R.R., Hiebert, R., and James, G., 2003, Subsurface biofilm barriers for the containment and remediation of contaminated groundwater, *Bioremediation Jour.* 7, 151–164

Dandie, C.E., Burton, D.L., Zebarth, B.J., Trevors, J.T., Goyer, C., 2007, Analysis of denitrification genes and comparison of *nosZ*, *cnorB* and 16S rDNA from culturable denitrifying bacteria in potato cropping systems. *System. Appl. Microbiol.* 30, 128–138.

Davis, J.C., 1986, Statistics and data analysis in geology. 2nd(ed.). John Wiley & Sons, New York. p.204.

Domenico, P.A., 1987, An analytical model for multidimensional transport of a decaying contaminant species. *J. Hydrol.* 91, 49–58.

Dutta, L., Nuttall, H.E., Cunningham, A., James, G., and Hiebert, R., 2005, In situ biofilm barriers: case study of a nitrate groundwater plume, Albuquerque, New Mexico. *Remediation.* Autumn, 101–111.

EPA, 1998, Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation, EPA/600/R-98R125

EPA, 2001, A citizen's guide to permeable reactive barriers, EPA/542/F-01/005

Falta, R.W., Rao, P.S., Basu, N, 2005, Assessing the impacts of partial mass depletion in DNAPL source zones: II. Coupling source strength functions to plume evolution. *J. Contam. Hydrol.* 79, 45–66.

- Fennesy, M.S. and Cronk, J.K., 1997, The effectiveness and restoration potential of riparian ecotones for the management of nonpoint source pollution, particularly nitrate. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 27, 285–317.
- Fernando, T.W. and David, N.L., 2002, Non-agricultural sources of groundwater nitrate: a review and case study. *Water Res.* 39, 3–16.
- Fetter, C.W., 1999, Contaminant hydrogeology. second ed., Prentice hall, p. 500.
- Flere, J.M., and Zhang, T.C., 1999, Nitrate removal with sulfur–limestone autotrophic denitrification process, *J. Environ. Eng.* 125, 721–729.
- Foster, S.S.D. and Bath, A.H., 1983, Distribution of agricultural soil leachates in the unsaturated zone of the British Chalk. *Environ. Geol.* 5, 53–59.
- Fried, J. J., Combarous, M. A., 1971, Dispersion in porous media, *Advanced in hydroscience* edited by V. T. Chow, 7, 169–282.
- Gehlar, L. W., Welty, C., Rehfeldt, K. R., 1992, A critical review of data in field-scale dispersion in aquifers, *Water Resour. Res.* 28, 1955–1974.
- Gibert, O., Pomierny, S., Rowe, I., Kalin, R. M., 2008, Selection of organic substrates as potential reactive materials for use in a denitrification permeable reactive barrier (PRB), *Bioresour. technol.* 99, 7587–7596.
- Hallin, S., and Lindgren, P–E., 1999, PCR detection of genes encoding nitrite reductase in denitrifying bacteria, *Appl. Environ. Microbiol.* 65, 1652–1657.

- Hashimoto, S., Furukawa, K., and Shioyoma, M., 1987, Autotrophic denitrification using elemental sulfur, *J. Ferment. Technol.* 63, 683–692.
- Holt, J.G., Krieg, N.R., Sneath, P.H., Staley, J.T., and Williams, S.T., 1994, *Bergey's Manual of Determinative Bacteriology*, ninth ed. Williams & Wilkins, Baltimore, p. 361.
- Hoor, T.T., 1975, A new type of thiosulphate oxidizing, nitrate reducing microorganism: *Thiomicrospira denitrificans* sp. nov., *Neth. J. of Sea Res.* 9, 344–351.
- Jeen, S.W., Kim, J.M., Ko, K.S., Yum, B.W. and Chang, H.W., 2001, Hydrogeochemical characteristics of groundwater in a mid–western coastal aquifer system, Korea. *Geosci. Jour.*, v. 5, p. 339–348.
- Keeney, D.R., 1986, Sources of nitrate to ground water. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 16, 257–304.
- Kelly, D.G. and Wood, A.P., 2000, Confirmation of *Thiobacillus denitrificans* as a species of the genus *Thiobacillus*, in the β -subclass of the *Proteobacteria*, with strain NCIMB 9548 as the type strain, *Int. J. Sys. Evol. Microbiol.* 50, 547–550.
- Kim, E., and Bae, J., 2000, Alkalinity requirement and the possibility of simultaneous heterotrophic denitrification during sulfur–utilizing autotrophic denitrification, *Water Sci. Technol.* 42, 233–238.
- Koenig, A. and Liu, L.H., 1996, Autotrophic denitrification of landfill leachate using elemental sulfur, *Water Sci. Technol.* 34, 469–476.
- Koenig, A., Liu, L.H., 2001, Kinetic model of autotrophic denitrification in sulfur packed–bed reactors, *Water Res.* 35, 1969–1978.

- Kruithof, J. C., van Bennekom, C.A., Dierx, H.A., Hijnen, W.A.M., van Paassen, J.A.M., and Schooners, J.C., 1988, Nitrate removal from groundwater by sulphur/limestone filtration, *Water Supply*, 6, 207–217.
- Langmuir, D., 1997, Aqueous environmental geochemistry. Prentice Hall, New Jersey, 420p.
- Lee, B.S., Kim, J.H., Lee, K.C., Kim, Y.B., Schwartz, F.W., Lee, E.S., Woo, N.C., and Lee, M.K., 2009, Efficacy of controlled–release KMnO_4 (CRP) for controlling dissolved TCE plume in groundwater: A large flow–tank study, *Chemosphere*, 74, 745–750.
- Lee, D., Lee, I., Choi, Y., and Bae, J., 2001, Effects of external carbon source and empty bed contact time on simultaneous heterotrophic and sulfur–utilizing autotrophic denitrification, *Process Biochem.* 36, 1215–1224.
- Lee, J.Y. and Hahn, J.S., 2006, Characterization of groundwater temperature obtained from the Korean national groundwater monitoring stations: Implications for heat pumps. *Jour. Hydrol.*, 329, 514–526.
- Li, Y.H., Gregory, S., 1974, Diffusion of ions on sea water and in deep sediments. *Geochim. Cosmo. Acta.* 38, 703–714.
- Maxy, K.F., 1950, Report on relateion of nitrate nitrogen concentration in well waters to the occurrence of metheoglobinemia in infants, *Acad. Sci. Res. Council Saint. Eng. Environ. Bull*, p. 264.
- Maier, R.M., 2000. Biogeochemical cycling. In: Pepper, I.L., Gerba, C.P. (Eds.), *Environmental Microbiology*, Academic Press, San Diego, CA, USA., 336–340.

- Medison, R.J. and Brunett, J.O., 1985, Overview of the occurrence of nitrate in the ground water of the United States, National Water Summary 1984 Hydrologic Events, Selected Water–Quality Trends, and Ground–water Resources, U.S. Geological Survey Water–Supply Paper 2275, 93–105.
- Micheal, D.T., Moria, E.C., Jennifer, S.M., James, M.S., and Erin, P.E., 2002, Estimating aquifer sensitivity to nitrate contamination using geochemical information. *Ground Water Monit. Rem.* 22, 100–108
- Mohamed, M.A.A., Terao, H., Suzuki, R., Babikar, I.S., Ohta, K., Kaori, K., and Kato, K., 2003, Natural denitrification in the Kakamifahara groundwater basin, Gifu prefecture central Japan, *Sci. Total Environ.* 307, 191–201.
- Moon, H.S., Ahn, K.H., Lee, S., Nam, K., and Kim, J.Y., 2004, Use of autotrophic sulfur–oxidizers to remove nitrate from bank filtrate in a permeable reactive barrier system, *Environ. Pollut.* 129, 499–507.
- Mueller, D.K. and Helsel, D.R., 1996, Nutrients in the nation's water–Too much of a good thing?, U.S. Geological Survey circular 1136.
- Najafpour and Shan, 2003 G.D. Najafpour and C.P. Shan, Enzymatic hydrolysis of molasses, *Bioresour. technol.* 86, 91–94.
- Neuman, S.P., 1990, Universal scaling of hydraulic conductivities and dispersivities in geologic media, *Water Resour. Res.* 26, 1749–1758.
- Nogales, B., Timmis, K.N., Nedwell, D.B., and Osborn, A.M., 2002, Detection and diversity of expressed denitrification genes in estuarine sediments after reverse transcription–PCR amplification from mRNA, *Appl. Environ. Microbiol.* 68,

5017–5025.

Oh, I.S. and Yoon, Y.Y., 1972, Explanation of geological map: Suwon SHEET–6625IV. Korea Geological Survey.

Oh, S.E., Kim, K.S., Choi, H.C., and Kim, J.S., 1999, Kinetics and physiology of autotrophic denitrification by denitrifying sulfur bacteria. *Proceedings of the 7th IAWQ Asia–Pacific Regional Conference–ASIAN WATERQWAL*, '99 1, 173–178.

Ott, N., 2000, Permeable reactive barriers for inorganics, US EPA, p.58

Pagacova, P., Blastakova, A. and Drtil, M., 2008, Dangerous Pollutants (Xenobiotics) in Urban Water Cycle. Springer Netherlands, 287–296.

Park, E., Zhan, H., 2001, Analytical solutions of contaminant transport from finite one-, two-, and three-dimensional sources in a finite-thickness aquifer. *J. Contam. Hydrol.* 53, 41–61.

Park, E., Parker, J.C., 2005, Evaluation of an upscaled model for DNAPL dissolution kinetics in heterogeneous aquifers. *Adv. Water Resour.* 28, 1280–1291.

Park, E., Parker, J.C., 2008, Effects of mass reduction, flow reduction and enhanced biodecay of DNAPL source zones. *Trans. in Porous Med.* 73, 95–108.

Parker, J.C., Park, E., 2004, Modeling field-scale dense nonaqueous phase liquid dissolution kinetics in heterogeneous aquifers. *Water Resour. Res.* 40, W05109, doi:10.1029/2003WR002807.

Reddy, K.R. and Patrick, W.H., 1981, Nitrogen transformation and loss in flooded soils and

sediments, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 13, 273–303.

Reynolds J.M., 1997, An introduction to applied and environmental geophysics. Wiley.

Robertson, W.D. and Cherry J.A., 1995, In-situ denitrification of septic-system nitrate using reactive porous media barriers: field trials, *Ground Water*, 33, 99–111.

Rocca, C.D., Belgiorno, V., Merić, 2007, Heterotrophic/autotrophic denitrification (HAD) of drinking water: prospective use for permeable reactive barrier, *Desalination*, 210, 194–204.

Scala, D.J., and Kerkhof, L.J.. 1999, Diversity of nitrous oxide reductase (*nosZ*) Genes in continental shelf sediments, *Appl. Environ. Microbiol.* 65, 1681–1687

Schipper, L.A. and Vojvodić–Vuković, M., 1998, Nitrate removal from ground water using a denitrification wall amended with sawdust: field trials, *Jour. Environ. Qual.* 27, 664–668.

Schipper, L.A. and Vojvodić–Vuković, M., 2000, Nitrate removal from ground water and denitrification rates in a porous treatment wall amended with sawdust, *Ecologic. Eng.* 14, 296–278.

Schipper, L.A. and Vojvodić–Vuković, M., 2001, Five years of nitrate removal, denitrification and carbon dynamics in a denitrification wall, *Water Res.* 35, 3473–3477.

Siemens, J., Haas, M. and Martin K., 2003, Dissolved organic matter induced denitrification in subsoils and aquifers? *Geoderma*, 113, 253–271.

Song, B., Palleroni, N.J., and Haggblom M.X., 2000, Isolation and characterization of diverse

halobenzoate-degrading denitrifying bacteria from soils and sediments, *Appl. Environ. Microbiol.* 66, 3446–3453.

Su, C., Puls, R. W., 2007, Removal of added nitrate in the single, binary, and ternary systems of cotton burr compost, zerovalent iron, and sediment: implications for groundwater nitrate remediation using permeable reactive barriers, *Chemosphere*, 67, 1653–1662.

Sudicky, E.A., Cherry, J.A., 1979, Field observations of tracer dispersion under natural flow conditions in an unconfined sandy aquifer. *Water Pollut. Res. Can.* 14, 1–17.

Quan, Z., Jin, Y., YIN., Lee, J., Lee, S., 2005. Hydrolyzed molasses as an external carbon source in biological nitrogen removal, *Bioresour. technol.*, 96, 1690–1695.

U.S. EPA, 1994, Nitrogen control. Technomic publishing company, Inc., Lancaster, Pennsylvania, 1–22.

U.S.EPA., 2002, Economic analysis of the implementation of permeable reactive barriers for remediation of contaminated ground water, U.S.EPA Report. 600/R–02/034, p.31.

Vidic, R.D. and Pohland, F.G., 1996, Treatment walls, technology evaluation report TE–96–01, Groundwater remediation technology analysis center, p.38.

Vidumsky, P.E.J.E, 2000, Permeable reactive barriers update

Wang, Q., Feng, C., Zhao, Y., and Hao. C., 2009, Denitrification of nitrate contaminated groundwater with a fiber-based biofilm reactor, *Bioresour. Technol.* 100, 2223–2227.

- WHO, 1984, Health hazards from nitrate in drinking water—Report on a WHO Meeting in Copenhagen, March 5–9.
- Xu, M., Eckstein, Y., 1995, Use of weighted least-squares method in evaluation of the relationship between dispersivity and field scale. *Ground Water* 33, 905–908.
- Zhang, T.C., and Lampe, D.G., 1999, Sulfur:limestone autotrophic denitrification processes for treatment of nitrate-contaminated water: batch experiments, *Water Res.* 33, 599–608.
- Zhang, C., and Wang, P. P., 1999, MT3DMS: A modular three-dimensional multispecies transport model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems; documentation and user's guide, Contract Rep. SERDP-99-1, U.S. Army Eng. Res. and Dev. Cent., Vicksburg, Miss.
- Zumft, W.G., 1997, Cell biology and molecular basis of denitrification, *Microbiology and molecular biology reviews*, 61, 533–616.