

Research Paper

영가철/바이오 복합처리제를 이용한 질산성 질소 오염 지하수의 현장 지중정화 적용성 평가

주원호 · 장윤영
광운대학교 환경공학과

Field Assessment of in Situ Remediation of NO_3^- -contaminated Ground Water Using Zero-valent Iron/Bio Composite Media

Wan-Ho Joo · Yoon-Young Chang

Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University

요약: 본 연구에서는 예산군에 위치한 질산성 질소 오염 지하수 부지를 대상으로 오염지하수의 지중정화 현장 적용성 평가를 수행하고자, 영가철/바이오 환경정화소재를 이용한 Injected PRB(Permeable Reactive Barrier)와 관측정을 현장 오염지하수부지에 적용하고 주요 정화지표에 대한 변화를 모니터링하였다. 질산성질소, 아질산성질소, 암모니아성질소, 철 이온, TOC, 탁도 등의 항목 등을 조사하고 미생물 분석을 실시하여 지중정화기술의 현장 적용성을 평가하였다. 연구대상 부지는 농경지역으로 북쪽 경계는 하천이 서쪽에서 동쪽으로 흐르며 하천 경계를 형성하고 남쪽은 불투수 경계로 이루어져 있다. 질산성질소는 전반적으로 지하수 흐름과 유사하게 하천으로 흐르는 것으로 분석되었다. 모델링 결과, 약 3년에서 5년 정도 경과 후 안정 상태로 도달하는 것으로 판단되었다. 이는 추가적인 오염원 유입이 없는 현재 상태만 고려한 것으로 지속적 오염이 유입된다면 오염범위 및 안정화 기간이 증가할 수 있다. 모니터링 결과, PRB 설치 전, 후 철 이온, TOC, 탁도 값이 큰 차이를 보이지 않아 PRB의 음용수 관정 영향은 없는 것으로 판단되어 해당 지중정화기술의 지중 주입 적합성을 확인하였다. 질산성질소는 PRB 설치 42일 차까지 5 mg/L 보다 낮은 농도가 유지되었으나 84일 차부터 PRB 내부의 질산성질소 제거 유효 기간이 끝나 원래의 농도를 회복하였다. PRB 설치 후 아질산성 질소와 암모니아성 질소의 검출은 PRB에 의한 질산성 질소의 환원에 의한 감소를 보여주었으며, 미생물 분석 결과 종 다양성이 증가하고 탈질 미생물을 포함하고 있는 Betaproteobacteria Class 군집이 크게 증가한 결과는 질산성 질소가 생물학적 환원작용에 의한 정화 가능성도 보여주었다.

주요어: 질산성질소, 지하수 오염, 지중정화, 투수성반응벽체, 생물학적 환원

Abstract: In this study, the assessment of field applicability of in-situ remediation of nitrate-contaminated groundwater located in Yesan-gun was performed. Zero-valent iron/bio composite media injected PRB (Permeable Reactive Barrier) and monitoring well were installed in the

contaminated groundwater site and monitored main remediation indicators during the PRB operation. Nitrate, nitrite, ammonia, Fe ion, TOC, and turbidity were analyzed and the diversity and population of microorganism in the PRB installed site were investigated for the verification of effect of injected PRB. In the study site where is an agricultural area, a river flows from west to east that forms a river boundary and the southern area has an impermeable sector. It was found that nitrate flows into the river, which is similar as groundwater flow. Simulation result for the fate of nitrate in groundwater showed steady state of nitrate arrived after 3~5 years passed. However, it is just to consider current conditions with no additional input of contaminant source, if additional input of contaminant source occurs contamination dispersion and time for steady state are expected to be increased. The monitoring results showed that Fe ion, TOC and turbidity in groundwater were not clearly changed in concentration after PRB installation, which indicates adaptability of the injected PRB for remediation of groundwater with no additional harmful effect to water quality. The concentration of nitrate maintained less than 5mg/L until 42 days after PRB installation and recovered its initial concentration after 84 days passed and showed termination of reactivity of injected zero-valent iron/bio composite media for removal nitrate. Nitrite and ammonia ions found after installation of PRB indicates reductive removal of nitrate. And the outstanding increase of microorganism diversity and population of Betaproteobacteria Class which includes denitrification microorganism explains biologically reductive removal of nitrate in injected PRB.

Keywords: Nitrate, groundwater contamination, in-situ remediation, permeable reactive barrier, biological reduction

I. 서론

질산성 질소는 지하수 오염의 대표적인 지표로서 과도한 질소 비료의 시비, 가정오수의 지하침투, 축산 폐기물의 부적절한 관리 등을 통해 수계로 유입되며, 인체에 흡수 시 니트로사민을 형성할 수 있어 먹는물의 질산성질소 허용 기준치는 10 mg/L(WHO, 우리나라)으로 제한되고 있지만, 각종 매몰지 근처의 지하수에서는 이를 뛰어넘는 사례가 충남, 제주도 등에서 종종 보도되고 있다(Kim 2018).

2017년 환경부의 전국 지하수 수질 측정망 운영결과에 의하면, 지하수의 수질 기준을 초과한 지점이 총 조사 지점의 8.9%로 최근 5년간(12~16년) 평균 8.0%보다 기준 초과율이 높았다. 전체 수질 기준초과 항목 중 수소이온농도, 염소이온, 질산성질소가 대부분을 차지했다(86.1%). 최근 고병원성 조류인플루엔자(AI)와 구제역 등으로 동물을 집단 매몰 살처분하면서 질산성질소 유출에 대한 우려가 커지고 있다. AI로 인해 가금류를 매몰 처분한 충남 예산군 지하수에

서 20 mg/L 이상의 질산성질소가 검출되었고, 또한 인근 축산 농가에 의한 영향으로 기준치 이상의 농도로 오염된 지하수가 지속적으로 보고되고 있다(MOE 2017).

농촌에서는 아직 지하수가 마을 수도원으로 이용되는 곳이 많은 만큼 안전을 위하여 정화기술 개발과 현장 적용이 필요하다. 그러나 지하수법과 먹는물관리법 제정 이후 대한민국의 지하수 조사 및 관리 분야의 제반 기술은 크게 발전한 반면, 오염정화 기술개발은 비용이 저렴한 일부 공법에만 한정되어왔고, 심지어 국내외에서 이미 개발된 기술들의 현장 적용성 평가도 미진한 실정이다.

수중에 존재하는 질산성질소는 물리적(음이온교환, 역삼투, 전기투석), 화학적(환원, 침전), 생물학적(미생물에 의한 탈질) 공정으로 제거할 수 있다. 생물학적 탈질방법은 탈질세균을 이용하여 질산성질소를 질소로 환원 분해하는 방법으로 독성 부산물이 발생하지 않고 지중처리 적용이 가능하다는 장점이 있다(Robertson & Cherry 1995)

국내에서는 2000년대 이후 체계적인 토양·지하수 통합관리기반을 구축하고 국내 환경 실정에 적합한 토양·지하수 오염정화기술을 개발하여 환경시장의 90% 이상을 국내기술로 대체하기 위한 사업이 본격적으로 시행되었다. 대표적으로 나노 크기 영가철 또는 활성탄 기반 촉매를 이용한 방법, 생물 벽체를 이용한 방법 등이 연구되었으며(Yoo 2010), 해외에서는 미생물 탈질 반응을 이용한 질산성질소 정화연구가 시행되어 왔다(Blowes 2000).

질산성질소로 오염된 지하수의 지중정화기술은 지상 인프라가 필요 없고 운용에 따른 추가 소요비용이 낮기 때문에 비원위치 정화기술보다 저비용 고효율의 기술 적용이 가능하나 국내에서의 현장 적용 사례는 많지 않다.

특히 농촌 등에서 비점오염원의 특징을 보이는 질산성질소를 원위치처리가 아닌 비원위치처리로 해결한다면 장기적이고 안정적인 정화를 기대할 수 없다. 이렇듯 대상 부지의 수리/지질 및 오염 특성에 따른 최적의 공법을 제시하는 것은 경제성뿐만 아니라 지속 가능한 개발을 위해서도 필요하다.

본 연구에서는 2016년 수질 개선 시범사업을 위한 수질검사 결과, 42개의 조사 관정 중 질산성질소 수질 기준이 52%의 초과율을 나타낸 예산군에 위치한 질산성 질소 오염 지하수 부지를 대상으로 오염지하수의 지중정화기술 가운데 하나인 투수성반응벽체(PRB: Permeable Reactive Barrier)와 모니터링 관정을 설치하여 정화 효율을 모니터링하였다. 질산성질소, 아질산성질소, 암모니아성질소, 철 이온, TOC, 탁도 등의 항목 등을 조사하고 미생물 분석을 실시하여 지중정화기술의 현장 적용성을 평가하였다.

II. 대상부지 현황 및 연구방법

1. 대상부지 현황

연구대상 부지는 예산군에 위치하였으며, 서-동 방향으로 하천이 흐르고 있다. 2016년 수질 개선 시범사업을 위한 수질검사 결과, 42개의 조사 관정 중 질산성질소 수질 기준이 초과된 관정은 22개로 52%의 초과율이 조사되었다. 대상 지역 내 음용 관정을 대상으로 한 수질 검사 결과, 수질기준 초과율은 88%로 나타났다(MOE 2017).

지하수 관측정 설치 및 관련 자료에 따르면, 연구대상 부지의 지층은 지표로부터 봉적층, 충적층, 풍화토, 풍화암, 연암 순으로 분포된 것으로 보고되었다. 지질은 해미도복의 우측 하단부에 해당하며, 선캠브리아기의 편마암류가 부분적으로 분포하고 있으며, 중생대 주라기에 관입한 흑운모화강암이 도폭 전반에 걸쳐 분포하고 있다(MOE 2017).

연구대상 부지는 약 60 m,EL의 남부 산지, 중심부 고도 20~40 m,EL의 주거지구, 0~20 m,EL의 농경 지역으로 구성되어 있어 남쪽 구릉에서 북쪽 하천으로 유출이 일어나는 지형이다. 북쪽 경계는 하천이 서쪽에서 동쪽으로 흐르며 하천 경계를 형성하고 남쪽은 불투수 경계로 이루어져 있다.

질산성질소는 전반적으로 지하수 흐름과 유사하게 하천으로 흐르는 것으로 분석되었다. FEFLOW (ver. 6.2, MIKE)프로그램을 이용한 모델링 결과, 약 3년에서 5년 정도 경과 후 안정 상태로 도달하는 것으로 판단되었다(Figure 1). 이는 추가적인 오염원 유입이 없는 현재 상태만 고려하여 계산되었기 때문에 오염원의 처리가 없다면 추가적으로 안정화에 소요되는 기간이 늘어날 수 있다

Table 1. Characteristics of ground water in the study site

| Location | Chungnam yesangun | | | | | | |
|-------------|---------------------------|-----------|------------------|-----|----------|------------|-----------|
| | NO ₃ -N (mg/L) | Level (m) | Temperature (°C) | pH | ORP (mV) | EC (μS/cm) | DO (mg/L) |
| Groundwater | 15.9-82 | 4-6 | 14-16 | 6-7 | 172-368 | 144-3,484 | 0.23-5.64 |

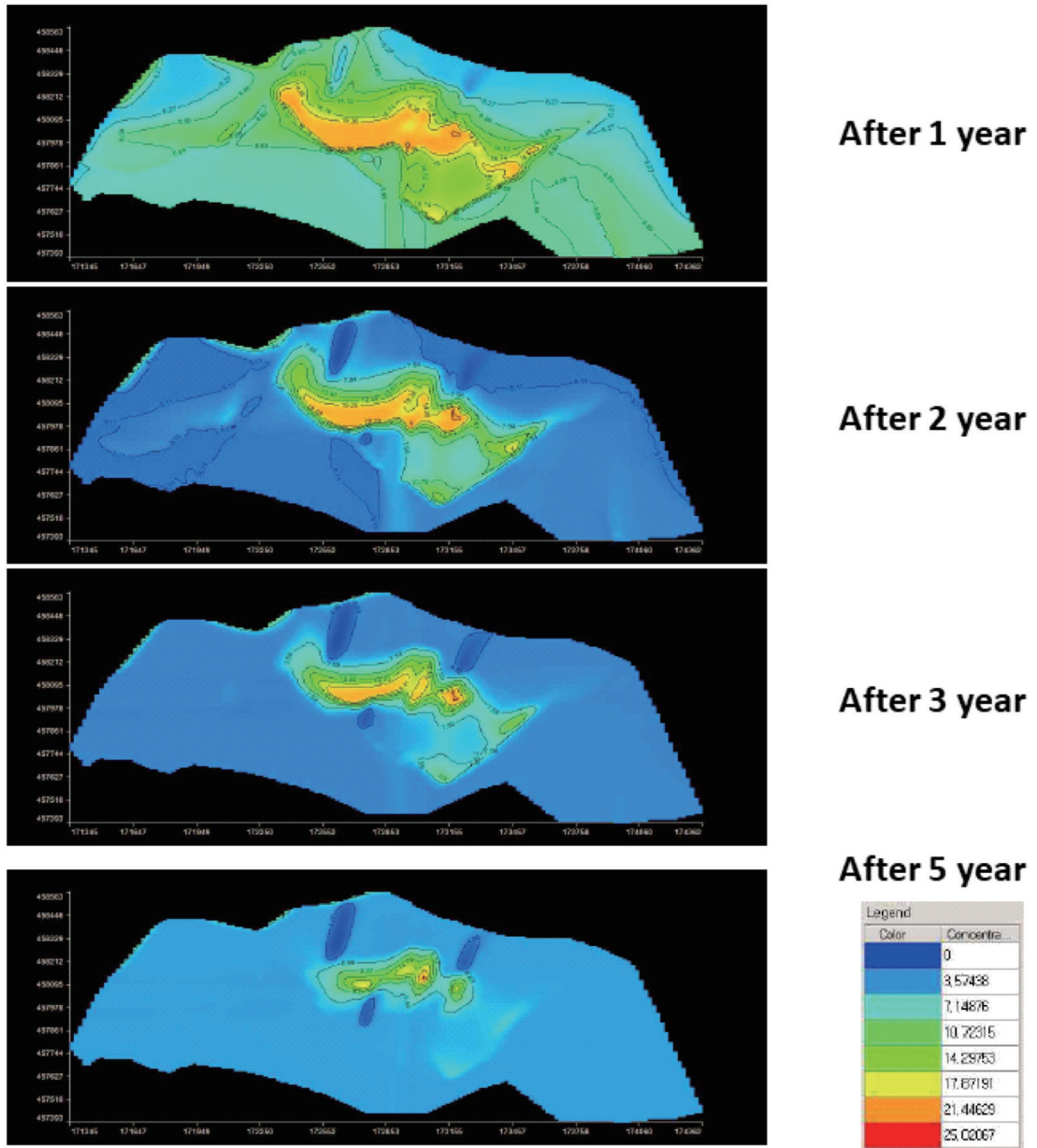


Figure 1. Simulation of fate of nitrate in ground water for following 1-5 yr.

2. 질산성질소 정화용 환경 소재

본 질산성 질소 오염 지하수의 지중정화를 위해 선정된 투수성반응벽체에 충전된 정화소재는 미국 PeroxyChem, Inc.의 EHC reagent를 사용하였으며 미생물의 생장에 필요한 용출 제어 가능 탄소원과 영양소 성분 및 환원능을 가지고 있는 마이크로 크기의

영가철을 40% 함유하고 있다. EHC 소재는 탈질 미생물의 생장에 필요한 영양물질을 포함하고 있어 현장 지하수 및 토양에 존재하는 탈질 미생물의 성장을 촉진시킬 수 있다. 또한 영가철이 산소를 소모하기 때문에 질산성질소를 화학적으로 환원시키는 동시에 탈질 미생물의 성장을 향상시키기 위한 혐기 조건을 형

성시킬 수 있다. 이러한 생물학적/화학적 융합 반응은 암모니아성 질소의 생성 가능성을 낮추면서 단일 기술에 비해 질산성질소의 제거효율이 높을 것으로 예상된다.

3. 현장 모니터링 관정 설치

지중 PRB의 지하수에 미치는 영향을 관측하기 위하여 PRB를 중심으로 상류 1개소, PRB 중심 1개소, 하류 2개소에 지하수 흐름에 따라 신규관정을 설치하였다. 관정 간의 간격은 약 2m 정도이고 일직선으로 배치하였다. 현장 모니터링 및 지하수 수질 분석은 신규 4개의 관측정과 기존 관정 1개소, 음용수로 사용하는 관정을 이용하였다. 모니터링 관정을 통해 현장 측정 및 채수 후 실험실 분석을 수행하였다.

신규관정은 지름 100mm의 PVC관으로 상부는 스테인리스 재질의 보호박스와 잠금장치로 구성되어 있

으며 관정은 지하심도 10m(Casing 1.0m, Screen 9.0m)까지 설치하였다. 각 신규관정의 관리번호는 PRB-MW-01, 02, 03, 04로 명명하였으며, 기존 음용수관정은 PS-M1, M2, MM1, MM2, MM3로 명명하였다.

4. Injected PRB 현장 설치

지중 Injected PRB는 현장의 지하수위(4~6m)를 고려하여 Geoprobe사의 injection rod를 오염 지하수대에 삽입, 원하는 반경까지 슬러리를 수평 분사하여 지중 PRB를 형성하였다.

정확용 소재(EHC)는 투수성과 미생물의 성장 향상을 위해 물과 혼합하여 슬러리 형태로 주입하고, 시멘트를 제조하는 데 사용하는 그라우트 믹서(grout mixer)를 현장에서 이용하였다. EHC 소재의 적정 슬러리 농도는 약 25~30%이고, 최종 밀도는 1.09~1.13

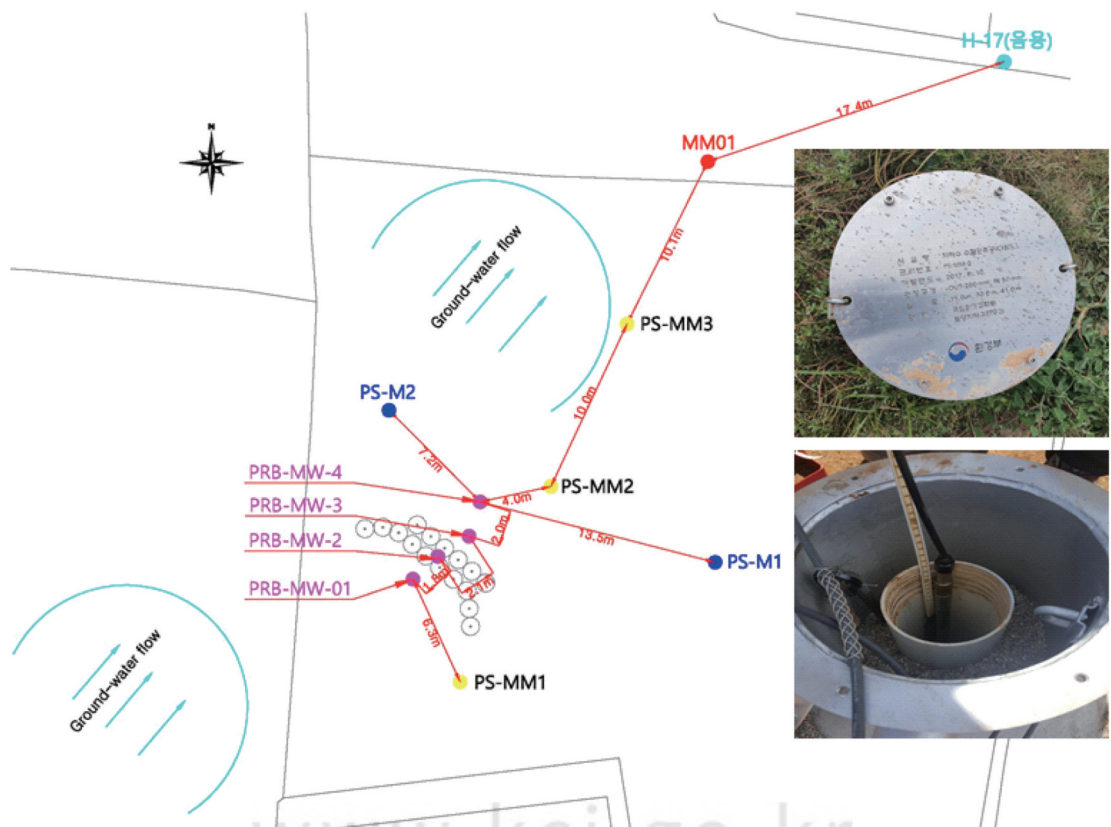


Figure 2. Monitoring well installation map.

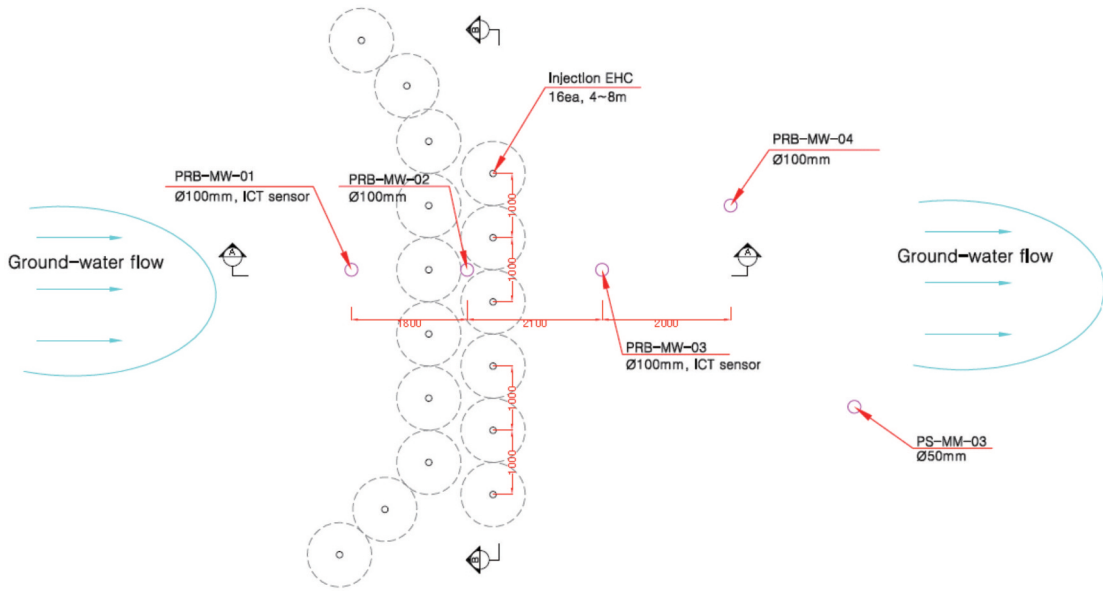


Figure 3. PRB installation (plan view).

Injection PRB Section

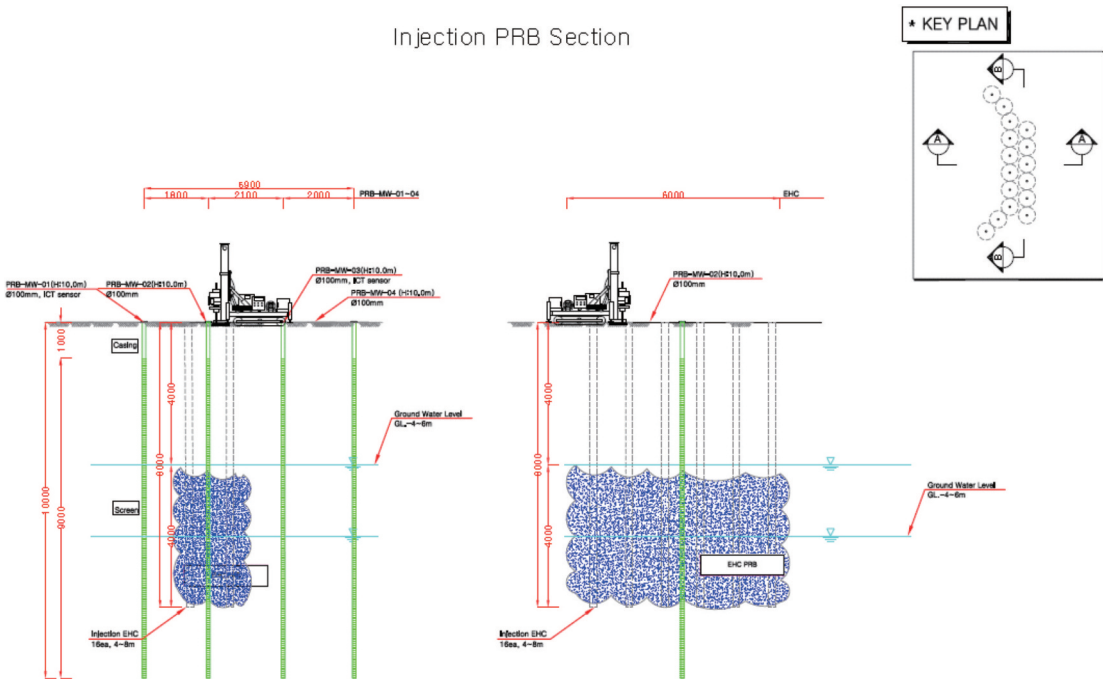


Figure 4. PRB installation (sectional view).

g/cm³이다. 총 약품량은 22 kg/포 × 42포 = 924 kg, 희석수량은 2,234 kg, 총 주입량(EHC+물)은 3,158 kg이며 계획 농도는 30%이다. 목표심도까지 고압 기액 분사 천공(압력 : 180 kgf/cm²)을 하여 토양 파쇄

/절삭 공극을 확보하고 약액(EHC슬러리)을 고압으로 연속주입(압력 : 20 kgf/cm²)하여 목표심도까지 주입을 완료하였다.

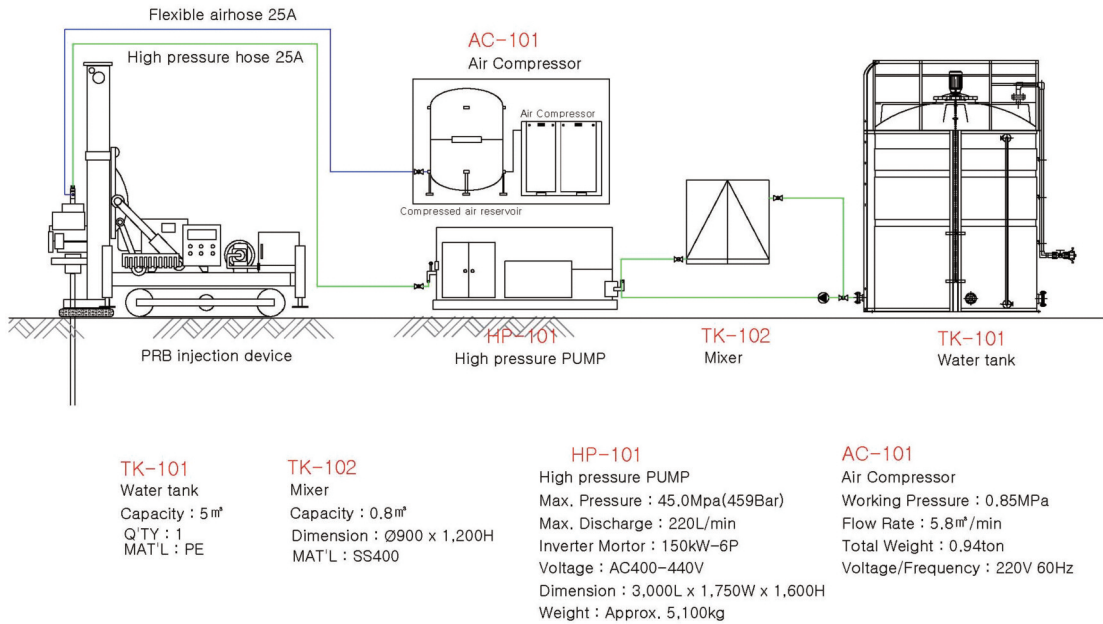


Figure 5. PRB injection apparatus.

Table 2. Condition of EHC slurry injection

| Pressure (kgf/cm ²) | Injection (No) | Depth (m) | Space (m) | Drill speed (min/m) | Injection speed (min/m) | Moving time (min/hole) | ROI (m) |
|---------------------------------|----------------|-----------|-----------|---------------------|-------------------------|------------------------|---------|
| 20 | 16 | 4-8 | 1.0 | 3 | 2 | 5 | 0.5 |

III. 결과 및 고찰

1. 질산성 질소(NO₃⁻-N)

• MW-01 : PRB 설치 12일 차부터 28일까지 초기 농도(41.9 mg/L)보다 낮은 농도를 보였고 이는 슬러리의 지중 주입 과정에서 주입된 물로 인해 질산성 질소의 농도가 일시적으로 희석되었기 때문으로 판단된다(Figure 6(a)). 33일 이후로 다시 원래 농도로 회복된 후 서서히 감소하여 PRB 설치 98일 차에는 20.2 mg/L의 농도가 검출되었는데 이는 PRB의 영향보다는 오염원으로부터 질산성질소의 유출이 감소했기 때문으로 추정된다.

• MW-02 : PRB 내부 관정으로 PRB 설치 6일 에 1.5 mg/L의 낮은 농도가 검출되어 EHC 소재의 질산성질소 제거 효율이 확인되었다. PRB 설치 42일 차까지 5 mg/L 보다 낮은 농도가 유지되었다가 49 일 이후로 농도가 서서히 상승하여 84일 차부터 98일

까지 20 mg/L의 농도를 유지하였다. MW-01의 98 일 질산성질소가 20.2 mg/L인 것을 고려하였을 때 PRB 내부의 질산성질소 제거 유효 기간이 84일 차에 끝난 것을 알 수 있다.

• MW-03 : 전반적으로 MW-02와 같은 경향성을 보이지만 MW-02와 다르게 지하수가 PRB 처리 지역을 통과한 후의 자리에 위치하고 있어 PRB 설치 12일 차부터 1.8 mg/L의 낮은 농도가 검출되었고 42 일까지 5 mg/L 보다 낮은 농도를 유지하였다. PRB의 유효 기간이 감소함에 따라 질산성질소 농도가 서서히 증가하여 98일 차에 25.1 mg/L의 질산성질소 농도를 회복하였다.

• MW-04 : PRB 설치 6일 차에 질산성질소 농도가 감소하는 MW-02, 03 관정과 다르게 MW-01 관 정에서보다 높은 54.9 mg/L의 높은 농도가 검출되어 PRB를 거치지 않은 외부 지하수의 유입을 간접적으로 확인하였다. MW-01 관정에서처럼 슬러리가

주입되어 농도가 희석되거나 PRB에 의한 정화의 영향으로 PRB 설치 14일에서 16일까지 약 25 mg/L의 감소한 농도가 검출되었으나 PRB 설치 21일 차에 다시 상승하여 외부 지하수의 영향을 확인할 수 있었다. MW-02, 03 관정과 다른 경향성을 보이는 것으로 보아 PRB에 의해 정화된 지하수의 흐름 방향이 예상과 다르며 MW-04로 외부 지하수가 유입된 것을 알 수 있다.

- PS-MM3 : PS-MM3의 질산성질소 농도는 서서히 감소하여 98일 32.8 mg/L의 농도가 검출되었다. MW-02, 03의 급격한 질산성질소 농도 감소 경향에 전혀 영향을 받지 않아 PRB에 의해 정화된 지하수가 도달하지 않은 것으로 판단된다.

2. 아질산성 질소(NO_2^- -N)

- MW-01 : PRB 설치 전 0.05 mg/L였던 아질산성질소의 농도가 PRB 설치 14일 차에 2.03 mg/L로 상승하여 PRB에서 생성된 아질산성질소가 MW-01관정에 영향을 미친 것으로 판단된다(Figure 6(b)).

- MW-02 : PRB 설치 14일 차에 0.48 mg/L의 농도가 검출되었고 23일 후 2.19 mg/L의 최고 농도가 검출되었다. EHC 소재에 의해 질산성질소가 환원되어 아질산성질소가 생성된 것을 알 수 있다. 이후 모니터링에서는 0.2 mg/L보다 낮은 농도가 유지되어 아질산성질소가 암모니아성질소나 질소가스로 환원된 것을 알 수 있다.

- MW-03 : PRB 설치 23일, 33일 차에는 1 mg/L 이상의 농도가 검출되어 MW-02 관정을 거친 지하수가 유입되었음을 알 수 있다. 유입되는 과정에서 환원이 진행되어 MW-02에서보다는 낮은 농도가 검출되었다.

- MW-04 : PRB 설치 14일 이후 0.9 mg/L의 농도가 검출되었으나 MW-01, 02, 03과 비교하여 낮은 농도를 보였다. 이는 아질산성질소가 유입 도중 환원되었거나 지하수의 흐름이 MW-04로 향하지 않기 때문으로 원인을 분석할 수 있다.

- PS-MM3 : PRB 설치 이후 불검출되어 MW-04 관정과 마찬가지로 아질산성질소가 환원되었을 수 있지만 질산성질소 결과를 통해 PRB에 의해 정화된 지하수가 유입되지 않았을 가능성이 크다.

3. 암모니아성 질소(NH_4^+ -N)

- MW-01 : PRB 설치 16일 차까지는 거의 검출되지 않았으나 PRB 설치 21일 차부터 농도가 증가하여 28일 0.62 mg/L의 최고 농도가 검출되었다(Figure 6(c)). 암모니아성질소도 아질산성질소와 마찬가지로 PRB로부터 유입된 지하수에 의해 MW-01 관정에서 검출된 것으로 판단된다.

- MW-02 : MW-02에서는 PRB 설치 6일, 28일, 42일 차에 0.95, 1.54, 1.73 mg/L의 검출 농도 peak를 기록하였다. EHC 소재에 의해 질산성질소가 아질산성질소를 거쳐 암모니아성질소로 환원된 것을 알 수 있으며 MW-02가 PRB 내부의 관정이기 때문에 다른 관정에 비해 높은 암모니아성질소가 검출되었다. PRB 설치 63일 이후 지속적으로 감소하여 98일 차에는 0.11 mg/L의 농도로 감소된 결과를 보였다. 불검출까지 도달하기 위해서는 시간이 더 소요될 것으로 판단된다.

- MW-03 : 23일 이후 검출되었던 아질산성질소에 비해 암모니아성질소는 42일 차에 0.22 mg/L의 농도로 검출되었다. 암모니아성질소가 아질산성질소 다음 단계의 환원 부산물이기 때문에 더 늦게 검출된 것으로 해석된다. PRB 설치 후 98일 차에는 0.07 mg/L의 농도가 검출되어 MW-02와 마찬가지로 불검출까지는 시간이 더 소요될 것으로 판단된다.

- MW-04 : 아질산성질소와는 다르게 MW-04에서는 일관적으로 0.06 mg/L 미만의 저농도가 검출되었다. 암모니아성질소의 이동반경이 아질산성질소에 비해 작은 것을 알 수 있고 암모니아성질소의 0.5 mg/L로 낮은 먹는물 수질기준을 고려했을 때 긍정적인 결과로 판단된다.

- PS-MM3 : 아질산성질소와 마찬가지로 PRB 설치 이후 98일까지 불검출되어 음용 지하수 및 먹는물 공동시설 수질 기준(0.5 mg/L)을 충족하였다.

4. 철 이온(Total Fe)

- MW-01 : PRB 설치 14일 차에 0.14 mg/L의 농도가 검출되었지만 23일 이후에는 불검출 결과가 유지되었다(Figure 6(d)). PRB 관정으로부터 지하수가

재유입되어 철 농도가 14일 차에 약간 증가하였지만 질산성질소, 아질산성질소, 암모니아성질소에 비해 침전이 용이해 이동성이 낮은 철 이온은 MW-01에서 낮은 농도로 검출되었다.

- MW-02 : PRB 설치 6일차부터 급격히 증가하여 21일 차에 109.0 mg/L의 최고 농도가 검출되었다. 그 이후 33일, 42일 차에 56.0, 11.25 mg/L의 농도가 검출되면서 급격히 감소하는 경향을 보였다. PRB 설치 49일 이후에는 4 mg/L 미만의 낮은 농도가 검출되어 철 이온 유출이 멈춘 것을 보아 EHC 내 영가철의 반응성이 소진된 것을 알 수 있었다. PRB 42일 까지의 철 이온 유출을 통해 영가철이 질산성질소, 산소 및 지하수 내 다양한 물질들과 반응한 것을 간접적으로 확인할 수 있다.

- MW-03 : PRB 설치 14일 차에 38.1 mg/L의 최고 농도를 기록하였으나 23일 이후 1 mg/L의 저농도가 검출되어 PRB 내부에서 발생한 철 이온이 MW-03 방향으로 거의 유출되지 못했음을 알 수 있다. 컬럼 실험 결과와 마찬가지로 철 이온의 유출이 지속적이지 않았으며 예상대로 철이온이 대수층 내 토양에 흡착되거나 산화철 형태로 침전되었음을 짐작할 수 있다.

- MW-04 : 일관적으로 0.5 mg/L 미만의 저농도가 검출되어 철 이온의 짧은 이동 반경이 확인되었다.

- PS-MM3 : 지속적으로 불검출되어 음용지하수 및 먹는물 공동시설 수질 기준을 충족하여 음용수 관정에서 철 이온의 검출 가능성은 낮은 것으로 예상된다.

5. TOC

- MW-01 : PRB 설치 2일 차에 37.4 mg/L의 최고 농도가 검출되었으나 6일 차 이후부터는 10 mg/L 미만의 농도가 유지되었다(Figure 6(e)). PRB 내 EHC의 영양물질이 MW-01로 유출되었음을 알 수 있다.

- MW-02 : PRB 설치 2일 차에 112.5 mg/L의 농도가 검출되었고 23일차에 874.3 mg/L의 최고 농도가 검출되었다. 42일 차에 349.9 mg/L가 검출되었고 98일 차에 7.2 mg/L로 감소하여 원래의 TOC 농

도로 회복되었다. 총 924 kg의 EHC 소재를 주입했기 때문에 EHC 소재의 영양물질이 유출되어 고농도의 TOC가 검출된 것을 알 수 있다. 23일 이후 TOC의 농도가 감소한 이유는 영양물질이 산소에 의해 산화되거나 미생물에 의해 소모되었기 때문으로 유추할 수 있다.

- MW-03 : EHC 소재의 영양물질이 MW-03까지 유출되어 PRB 설치 2일차에 138.1 mg/L가 검출되고 12일 차에 208.6 mg/L의 최고 농도가 검출되었다가 서서히 감소하여 56일차부터 5 mg/L 미만의 농도가 검출되었다. 잘 침전되지 않는 영양물질의 이동성이 철 이온에 비해 높은 것을 알 수 있다.

- MW-04 : PRB 설치 14일 차에 12.3 mg/L가 검출되었으나 그 이후에는 5 mg/L 미만의 농도가 검출되어 EHC 소재의 영양물질의 영향을 약간 받은 것으로 판단된다.

- PS-MM3 : 일관적으로 4 mg/L 미만의 저농도가 검출되어 철 이온과 마찬가지로 PS-MM3까지 EHC 소재가 유출되지 않았음을 알 수 있다.

6. 탁도

- MW-01 : 탁도를 증가시키는 요인은 유/무기 물질, 미생물, 진흙 등으로 PRB 설치 23일 차부터 분석하였다(Figure 6(f)). PRB 설치 후 23일에서 42일까지는 40 NTU 미만의 탁도가 분석되었으나 49일 차에 161.0 NTU의 높은 탁도가 검출되었다. 이후 6일, 91일 차에는 283.0 NTU, 212 NTU가 검출되면서 증가와 감소를 반복하는 불규칙한 패턴이 기록되었다. PRB 설치 6일 이후 저농도의 TOC가 검출된 것으로 보아 영양물질에 의해 탁도가 증가하였다고 판단하기는 어렵다. 미생물은 고행물 입자를 형성해 탁도를 증가시키지만 TOC에 포함되지 않을 수 있다. 따라서 탁도가 증가한 주요 원인은 EHC에 의해 미생물이 증가했기 때문으로 판단된다.

- MW-02 : MW-01과 유사한 경향을 보여 PRB 설치 42일 차에 134.0 NTU가 검출되고 49일 차에 358.0 NTU의 최고값이 검출되었다. 이후 감소하는 경향을 보여 98일 차에는 51.5 NTU로 23일 차의 값인 45.8 NTU와 유사한 값을 보였다. 탁도 값을 통해

미생물의 생장이 유지되지 못했음을 알 수 있고 이는 감소한 질산성질소 제거 효율과 일치하는 결과였다. EHC 내 영양물질이 미생물을 충분히 성장시키기에 충분하지 않아 생물학적 탈질 반응이 유지되지 못하였다.

• MW-03 : PRB 설치 49일, 63일 차에 210, 72.3

NTU 값이 검출되었으나 98일 차에 18.3 NTU로 감소하였다. 미생물이 PRB에서 MW-03 관정까지 약간 이동한 것을 알 수 있다.

• MW-04 : PRB 설치 49일 차에 4,900 NTU의 매우 높은 농도가 검출되었다. 이후 69일 차에 811.0 NTU가 검출되었고 98일 차에 22 NTU로 감소하였다.

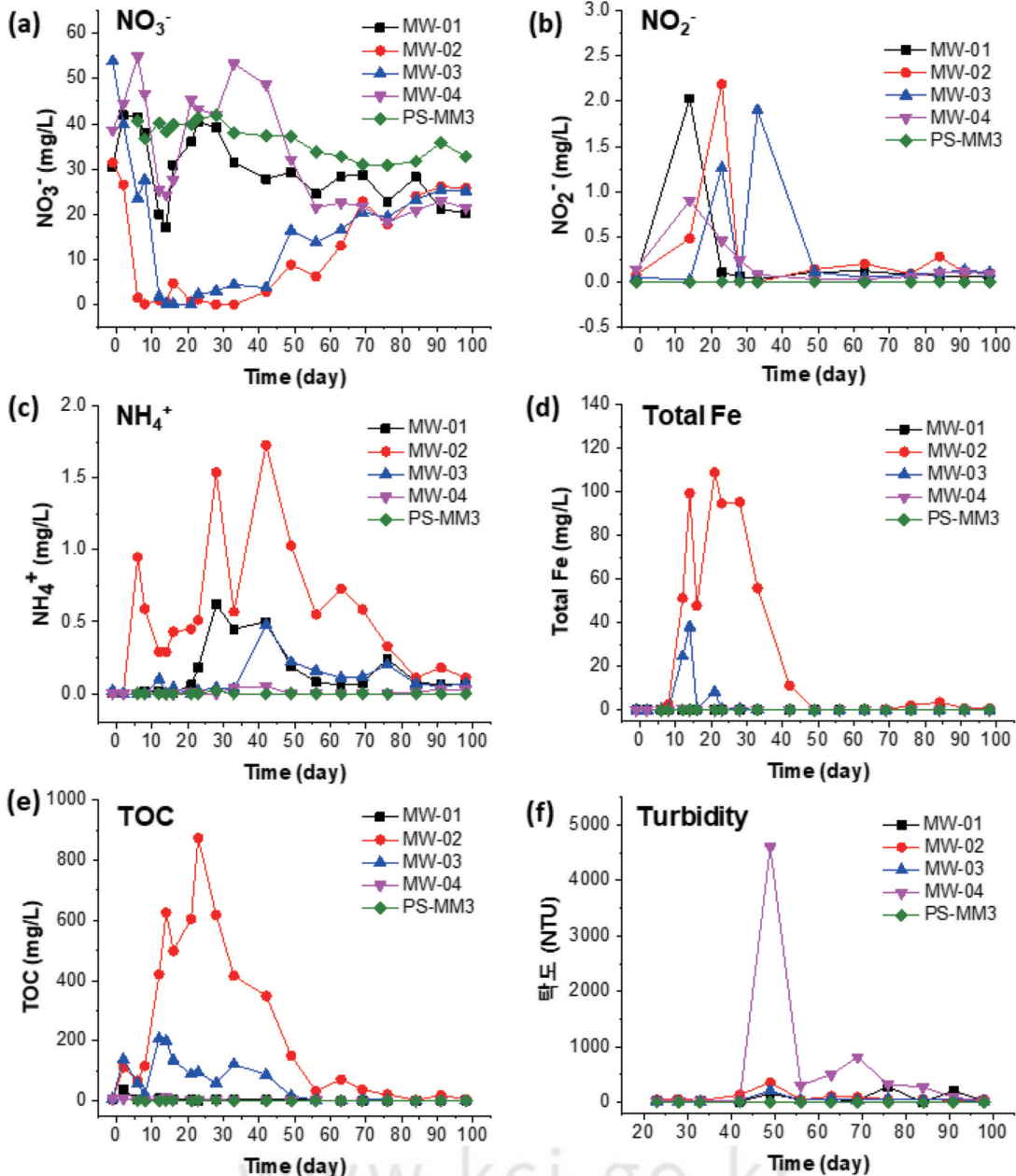


Figure 6. Monitoring results of PRB ((a) NO_3^- , (b) NO_2^- , (c) NH_4^+ , (d) Total Fe, (e) TOC, (f) turbidity).

질산성질소의 농도가 크게 감소하지 않아 미생물이 성장하였다고 보기 어려우며 탁도를 유발할 수 있는 다른 요인인 TOC, 철 이온의 농도가 낮았기 때문에 PRB의 영향 외의 다른 영향에 의해 탁도가 높아진 것으로 추정된다. 부유물질의 침강성 및 성분 물질의 정밀 분석을 통해 탁도 증가 원인을 분석할 수 있어 본 과제에서는 명확한 원인을 규명할 수 없었다.

• PS-MM3 : 일관적으로 6 NTU 미만의 값이 검출되어 EHC 소재의 영향을 받지 않았다. PRB 설치 98일 차에는 0.35 NTU 값이 검출되어 음용 지하수 및 먹는물 공동시설 수질 기준을 충족하였다(MOE 1997).

6. 미생물

PRB 관정에서 급격한 탁도 증가의 원인으로 미생물의 생장이 추정되어 PRB 설치 전과 63일 후의 지하수를 MW-03에서 채취하여 Metagenome Sequencing를 실시하였다. 지하수 샘플은 채취 후 미생물 분석까지 냉동 보관하였다.

미생물 종 다양성 분석을 위해 차세대 염기서열 분석법이라고 불리는 Next Generation Sequencing (NGS) 방법(Head 2018)을 사용하였으며 염기서열 조각을 재조립하여 유전체의 서열을 분석하여 미생물 종을 파악하였다. 각종 수질 시료의 미생물 분석 전문 회사인 (주)마크로젠에 지하수 분석을 의뢰하였다.

1) 종 다양성 분석 결과

Operational Taxonomic Unit (OTU)는 DNA 서열이 유사한 개체끼리 그룹으로 분류해 놓은 생물 분류 단위로서 종(species)의 실용적인 대안으로 사용되고 있다. Chao1은 샘플에서 발견되지 않거나 보이지 않은 종이 남아 있을 가능성을 고려하여 발견된 종의 정보를 바탕으로 종에 대한 richness를 추정하는 값이다. OTUs와 Chao1 값은 종 다양성을 평가하는 지표로서 두 지표를 비교함으로써 종 다양성의 변화를 짐작할 수 있다.

분석 결과, 설치 전과 비교하여 설치 후 OTUs 값이 168에서 243.5로, Chao1 값은 168에서 246.2로 증가하여 종 다양성이 증가한 것을 확인하였다(Table 3). EHC 소재는 미생물의 생장에 필요한 탄소원과 무기 이온을 포함하고 있기 때문에 검출 농도 미만의 미생물들이 성장하여 검출 가능 미생물의 종 개체 수가 증가한 것을 알 수 있다.

2) 미생물 군집 변화 분석

(1) Phylum level

미생물은 계(Kingdom), 문(Phylum), 강(Class), 목(Order), 과(Family), 속(Genus), 종(Species)의 계통으로 분류될 수 있다. Phylum level 결과에서 PRB 설치 63일 후 감소한 미생물은 *Actinobacteria*, *Bacteroidetes*, *Firmicutes*, 증가한 미생물은 *Proteobacteria*였다(Table 4). *Proteobacteria*는

Table 3. Analysis of groundwater microorganism diversity before and after PRB installation

| | Before PRB | 63 days after PRB |
|-------|------------|-------------------|
| OTUs | 168 | 243.5 |
| Chao1 | 168 | 246.2 |

Table 4. Population of microorganism at 63 days after PRB installation (Phylum level)

| Phylum level | Before PRB (%) | After PRB (%) |
|-----------------------|----------------|---------------|
| <i>Actinobacteria</i> | 5.3 | 2.50 |
| <i>Bacteroidetes</i> | 19.8 | 16.20 |
| <i>Firmicutes</i> | 15.3 | 2.55 |
| <i>Proteobacteria</i> | 38.3 | 65.90 |
| Others | 21.3 | 12.85 |
| Total | 100.0 | 100.00 |

Table 5. Population of microorganism at 63 days after PRB installation (Class level)

| Class level | Before PRB (%) | After PRB (%) |
|--|----------------|---------------|
| <i>Actinobacteria;_Actinobacteria</i> | 5.0 | 2.45 |
| <i>Bacteroidetes;_Bacteroidia</i> | 0.4 | 4.65 |
| <i>Bacteroidetes;_Cytophagia</i> | 2.6 | 0.05 |
| <i>Bacteroidetes;_Sphingobacteriia</i> | 4.7 | 1.50 |
| <i>Firmicutes;_Bacilli</i> | 10.7 | 0.10 |
| <i>Firmicutes;_Clostridia</i> | 4.2 | 2.35 |
| <i>Proteobacteria;_Alphaproteobacteria</i> | 3.5 | 6.20 |
| <i>Proteobacteria;_Betaproteobacteria</i> | 25.3 | 46.45 |
| <i>Proteobacteria;_Deltaproteobacteria</i> | 0.0 | 2.80 |
| <i>Proteobacteria;_Epsilonproteobacteria</i> | 0.2 | 6.55 |
| <i>Proteobacteria;_Gammaproteobacteria</i> | 9.3 | 0.75 |
| <i>Proteobacteria;_Oligoflexia</i> | 0.0 | 3.10 |
| Others | 34.1 | 23.05 |
| Total | 100.0 | 100.00 |

그람 음성균의 큰 그룹으로 질소 고정능을 가진 미생물을 포함하고 있다(Gibert 2019).

(2) Class level

*Proteobacteria*에 포함되어 있는 *Betaproteobacteria* Class 군집이 25.3%에서 46.45%로 가장 크게 증가한 것이 확인되었다(Table 5). *Betaproteobacteria*의 일부는 폐수에서 질산성질소를 제거하는 주요 종속 영양 미생물로서 EHC로 인해 탈질균이 증가하였음을 알 수 있다(Liu 2019).

(3) Order level

Order level 결과에서 PRB 설치 63일 후 눈에 띄게 증가한 미생물은 *Burkholderiales* (26.65%), *Rhodocyclales* (14.75%)로 분석되었다(Table 6). 그람 음성균인 *Burkholderiales*는 *Betaproteobacteria* class에 포함되어 있으며 질소 고정 미생물이나 탈질 미생물을 포함하고 있어 증가했을 가능성이 있다. 또한, *Betaproteobacteria* class에 포함된 *Rhodocyclales*도 탈질반응을 담당한다고 알려져 있어 탈질 기능이

Table 6. Population of microorganism at 63 days after PRB installation (Order level)

| Order level | Before PRB (%) | After PRB (%) |
|--|----------------|---------------|
| <i>Actinobacteria;_Actinobacteria;_Micrococcales</i> | 3.8 | 1.85 |
| <i>Bacteroidetes;_Bacteroidia;_Bacteroidales</i> | 0.4 | 4.15 |
| <i>Bacteroidetes;_Cytophagia;_Cytophagales</i> | 2.6 | 0.05 |
| <i>Bacteroidetes;_Sphingobacteriia;_Sphingobacteriales</i> | 4.7 | 1.50 |
| <i>Firmicutes;_Bacilli;_Bacillales</i> | 6.8 | 0.10 |
| <i>Firmicutes;_Bacilli;_Lactobacillales</i> | 3.9 | 0.00 |
| <i>Proteobacteria;_Betaproteobacteria;_Burkholderiales</i> | 13.0 | 26.65 |
| <i>Proteobacteria;_Betaproteobacteria;_Neisseriales</i> | 3.6 | 0.80 |
| <i>Proteobacteria;_Betaproteobacteria;_Nitrosomonadales</i> | 8.7 | 4.20 |
| <i>Proteobacteria;_Betaproteobacteria;_Rhodocyclales</i> | 0.0 | 14.75 |
| <i>Proteobacteria;_Epsilonproteobacteria;_Campylobacteriales</i> | 0.2 | 6.55 |
| <i>Proteobacteria;_Gammaproteobacteria;_Enterobacterales</i> | 3.9 | 0.25 |
| Others | 48.4 | 39.15 |
| Total | 100.0 | 100.00 |

있는 습지나 폐수처리시설에서 발견되어 왔기 때문에 EHC 소재에 의해 탈질 미생물이 생장한 것이 확인되었다.

IV. 결론

본 연구에서는 질산성 질소로 오염된 지하수의 지중정화 현장 적용성 평가를 수행하고자, 영가철/바이오 환경정화소재를 이용한 Injected PRB (Permeable Reactive Barrier)와 관측정을 현장 오염지하수부지에 적용하고 주요 정화지표에 대한 변화를 모니터링하였다.

모니터링 결과, PRB 설치 전, 후 철 이온, TOC, 탁도 값이 큰 차이를 보이지 않아 PRB의 음용수 관정 영향은 없는 것으로 판단되어 해당 지중정화기술의 지중 주입 적합성을 확인하였다. 질산성질소는 PRB 설치 42일 차까지 5 mg/L 보다 낮은 농도가 유지되었으나 84일 차부터 PRB 내부의 질산성질소 제거 유효 기간이 끝나 원래의 농도를 회복하였다.

PRB 설치 후 아질산성 질소와 암모니아성 질소의 검출은 PRB에 의한 질산성 질소의 환원에 의한 감소를 보여주었으며, 미생물 분석 결과 종 다양성이 증가하고 탈질 미생물을 포함하고 있는 *Betaproteobacteria* Class 군집이 크게 증가한 결과는 질산성 질소가 생물학적 환원작용에 의한 정화 가능성도 보여주었다.

사사

본 연구는 국립환경과학원의 “오염지하수 지중 (in-situ) 정화기술 적용성 평가 및 정책개발 연구 (2020년)” 연구의 지원으로 작성되었습니다.

References

Blowes DW. 2000. Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers. *Journal of Contaminant Hydrology*. 45(1-2): 123-137.

Ralph D, Rick G. 2002. A permeable reactive barrier for treatment of heavy metals. *Ground Water*. 40(1): 59-66

Dutta L. 2009. In situ biofilm barriers: Case study of a nitrate groundwater plume, Albuquerque, New Mexico, *Remediation: The journal of environmental cleanup cost, technologies and techniques*. 3(4): 101-111

Gibert O. 2019. Performance of a field-scale biological permeable reactive barrier for in-situ remediation of nitrate-contaminated groundwater. *Science of The Total Environment*. 659: 211-220

Head. 2018. Next Generation Sequencing (Methods and Protocols).

Hong. 2018. Efficiency of nitrate reduction using nano-NZV particles packed column. *J. KSWW*. 32(3): 243-251. [Korean Literature]

Kim. 2018. Serious contamination of groundwater in a piggery area located in Jeju. *Jejuilbo*. [Korean Literature]

MOE. 2017. Operation result of monitoring well in Korea. [Korean Literature]

MOE. 1997. Regulation of drinking water management. [Korean Literature]

Oh. 2018. Removal of nitrate in ground water using silicon tubing packed polyurethane biowall. *J. KSWST*. 26(1): 35-46. [Korean Literature]

Robertson C. 1995. In situ nitrification of septic-system nitrate using reactive porous media barriers: field trials. *Ground Water*. 33(1): 99-111.

Rui L. 2019. A three chamber bioelectrochemical system appropriate for in-situ remediation of nitrate-contaminated groundwater and its reaction mechanisms. *Water Research*. 158(1): 401-410.

Schipper, V-V. 2000. Nitrate removal from

- groundwater and denitrification rates in a porous treatment wall amended with sawdust. *Ecological Engineering*. 14(3): 269-278.
- Schipper V-V. 2001. Five years of nitrate removal, denitrification and carbon dynamics in a denitrification wall. *Water Research*. 35(14): 3473-3477.
- WHO. 2016. Nitrate and nitrite in drinking-water: background document for development of WHO guidelines for drinking water quality.
- Yoo. 2010. Comparison of removal efficiency of nitrate by FeCl_2 and ZnCl_2 coated activated carbon. *KOSET*. 31: 70-75.