

## 부지특성화를 위한 지하수의 수리화학 특성 연구: 주성분 분석을 중심으로

유순영<sup>1\*</sup> · 김한석<sup>1</sup> · 전성천<sup>2</sup> · 이종화<sup>2</sup> · 윤성택<sup>3</sup> · 권만재<sup>3</sup> · 조호영<sup>3</sup>

<sup>1</sup>고려대학교 스마트지중환경관리기술연구단

<sup>2</sup>(주)지오그린21

<sup>3</sup>고려대학교 지구환경과학과

### Hydrochemical Investigation for Site Characterization: Focusing on the Application of Principal Component Analysis

Soonyoung Yu<sup>1\*</sup> · Han-Suk Kim<sup>1</sup> · Seong-Chun Jun<sup>2</sup> · Jong Hwa Yi<sup>2</sup> · Seong-Taek Yun<sup>3</sup>  
Man Jae Kwon<sup>3</sup> · Ho Young Jo<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Smart Subsurface Environment Management (Smart-SEM) Research Center, Korea University, Seoul 02841, Korea

<sup>2</sup>GeoGreen21 Co. Ltd., 55 Digital-ro 33-gil, Guro-gu, Seoul 08376, Korea

<sup>3</sup>Department of Earth and Environmental Sciences, Korea University, Seoul 02841, Korea

#### ABSTRACT

Principal component analysis (PCA) was conducted using hydrochemical data in four testbeds (A to D) built for the development of site characterization technologies to assess the hydrochemical processes controlling the hydrochemistry in each site. The PCA results indicated the nitrogen loading to deep bedrock aquifers through permeable fractures in Testbed A, the chemical weathering enhanced with the biodegradation of petroleum hydrocarbons in Testbed B, the reductive dechlorination in Testbed C, and the different hydrochemistry depending on the depth to bedrock in Testbed D, consistent with the characteristics of each site. In Testbeds B and D, outliers seemed to affect the PCA result probably due to the small number of samples, whereas the PCA result was still consistent with site characteristics. This study result indicates that the PCA is widely applicable to hydrochemical data for the assessment of major hydrochemical processes in contamination sites, which is useful for site characterization when combined with other site characterization technologies, e.g., geological survey, geophysical investigation, borehole logging. It is suggested that PCA is applied in contaminated sites to interpret hydrochemical data not only for the distribution of contamination levels but also for the assessment of major hydrochemical processes and contamination sources.

**Key words :** Hydrochemistry, Site characterization, Principal component analysis (PCA), Hydrochemical processes, Sources

#### 1. 서 론

스마트지중환경관리기술(SMART-SEM) 연구단에서는 지중환경에서 오염물질의 이동과 거동을 진단·평가·예측할

주저자 & 교신저자: 유순영, 고려대학교 스마트지중환경관리기술연구단, 연구교수

공저자: 김한석, 고려대학교 스마트지중환경관리기술연구단, 연구교수; 전성천, 지오그린21, 전무이사; 이종화, 지오그린21, 차장; 윤성택, 권만재, 조호영 고려대학교 지구환경과학과, 교수  
\*Email: iamysy@korea.ac.kr

Received : 2022. 06. 01 Reviewed : 2022. 06. 24

Accepted : 2022. 07. 05 Discussion until : 2022. 08. 31

수 있는 지중환경오염부지특성화기술을 개발하기 위하여 테스트베드를 구축하고(Figs. 1 to 4), 토양, 지하수, 암반의 특성을 정밀하게 평가하며, 부지특성화기술의 범용성과 한계점을 평가하고 있다. 지하수 수리화학을 분석·해석하는 기술은 지중환경오염부지특성화기술 중 하나로, 지하수 수리화학 자료는 지질조사·물리탐사·시추공 검층/모텔링 등의 결과와 연계 해석되어 지중환경오염 진단·평가·예측의 정확성을 향상시킬 수 있다(Joyce et al., 2015; Runkel et al., 2018).

구체적으로 지하수 수리화학은 다음과 같이 부지 특성화에 기여할 수 있다. 우선 지하수 수질은 인위기원 물질(예, 질소비료) 이외에도 자연기원 물질(예, 토양 내 질소,

탄산염광물)의 영향을 받으며, 경우에 따라 인위오염(예, 질소오염)에 의해 자연현상(예, 물-암석 반응)이 촉진되는 양상을 보이기도 한다. 따라서 지중환경오염을 정확히 진단·평가하기 위해서는 물-암석 반응 등의 자연현상에서 기인한 배경농도를 파악하는 것이 중요하며(Kim et al., 2015), 배경농도를 초과하는 양이 인위오염의 수준으로 평가되어야 한다. 또한 수리화학 자료를 이용하여 인위요인의 영향과 지질요인의 영향을 구분하고 각각의 기여도를 평가할 수도 있다(Gulgundi and Shetty, 2019). 이외에도 수리화학 자료의 공간 분포를 통해 오염원의 위치 및 오염경로를 추정할 수 있으며, 용존 이온 중의 비율(예,  $\text{NO}_3/\text{Cl}$ ) 또는 통계 분석을 통해 오염원을 추정할 수 있다(Baek and Lee, 2011; Lee et al., 2019; Oh et al., 2021; Kim et al., 2021). 지하수의 지구화학적 특성(온도, 용존산소(Dissolved oxygen; DO), 산화환원전위(Oxidation-reduction potential; Eh), pH 등)은 지하환경으로 유입된 오염물질의 지구화학적 거동(용해와 침전, 산화와 환원, 흡착과 탈착, 자연저감 등)을 예측하는데 중요하게 활용될 수 있으며(Joyce et al., 2015), 지하수 수질의 시공간적 변화 양상은 불균질한 지하매질의 분포 특성(예, 암상 및 단열대 등)을 파악하는데도 유용하게 사용될 수 있다(Jeong et al., 2016; Yu et al., 2021). 이외에도 지하수 수리화학은 부지특성화기술 및 오염거동 진단·평가기술의 성능을 검증하는 데도 유용하게 활용될 수 있는데, 부지 특성 및 오염 거동 진단·평가의 결과가 부지에서 관찰되는 지하수의 수질 특성을 설명할 수 있어야 하기 때문이다.

앞서 언급한 바와 같이, 지하수 수리화학은 지중환경에서의 물-암석 반응 정도 및 오염 상태를 직접적으로 확인할 수 있는 매우 유용한 정보이나, 수리화학 정보를 획득하기 위해서는 관측공을 설치해야 한다. 관측공 설치에는 비용이 발생하고, 토지이용 여건에 따라 관측공을 설치하기 어려운 경우도 있으며, 관측공 설치로 인하여 지하 상태가 교란될 수도 있다. 심부 지하수의 경우, 채수 과정에서 산화환원에 민감한 이온 중의 농도가 변할 수도 있다(SK, 2006). 이러한 현실 여건 때문에, 지하수 수리화학 자료는 불균질한 3차원의 지하공간에 대하여 불연속한 점(point) 정보를 제공하게 되고, 이는 지하수 수리화학 자료를 이용한 지하환경 평가 결과에 불확실성을 초래하게 된다. 최근에는 불연속한 지하수 수리화학 자료의 해석 오차를 줄이고 불균질한 지하환경에 대하여 유의미한 정보를 유추하기 위하여, 다변량 통계분석(Lee et al., 2019; Oh et al., 2021), 시계열분석(Yang and Lee, 2012; Tizro

et al., 2014), 지구화학모델링(Joyce et al., 2015), 수리지질모델링(Hamzaoui-Azaza et al., 2020), 기계학습(Thrun et al., 2021) 등 다양한 해석기술이 활용되고 있다.

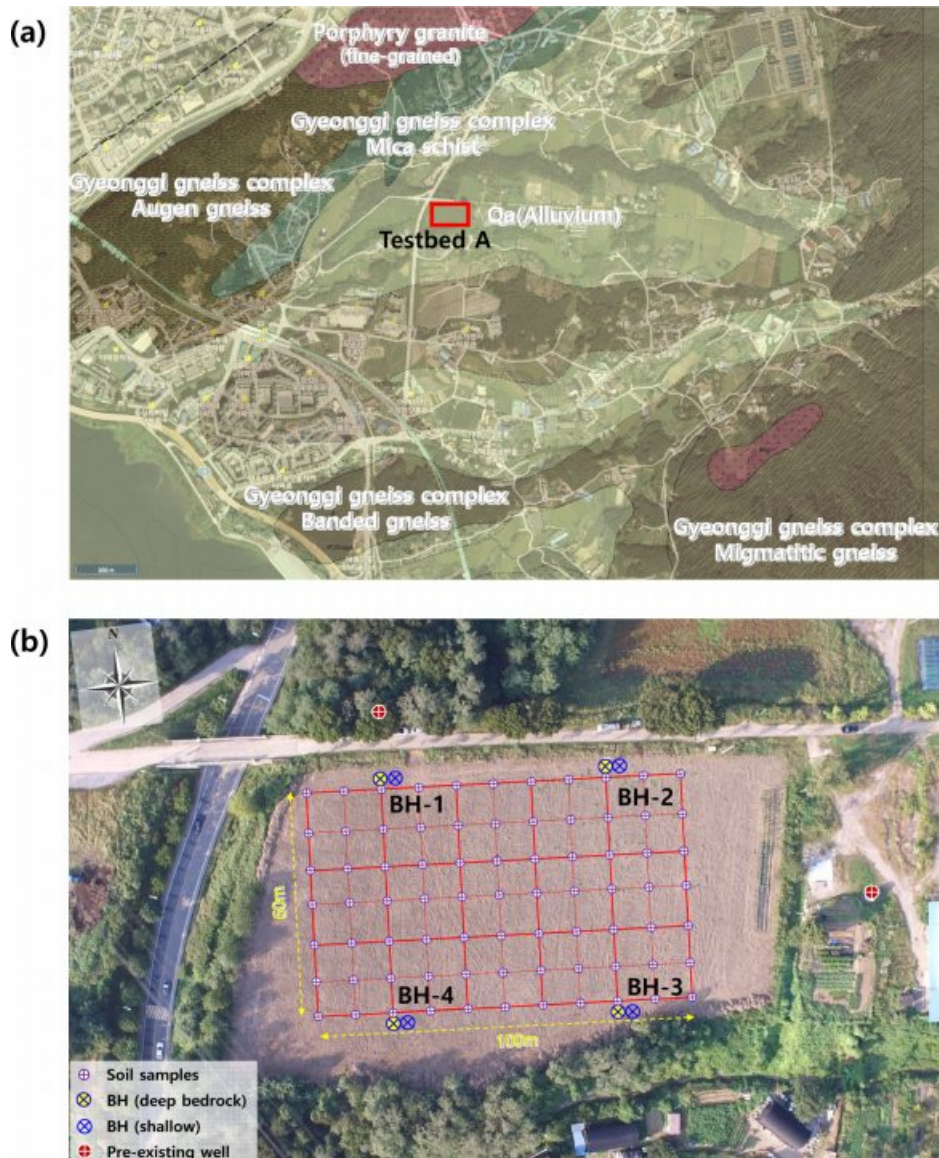
본 연구에서는 주성분 분석(Principal Component Analysis; PCA)을 활용하여, 4개 테스트베드의 지하수 수리화학을 해석하고 그 결과를 부지 조사 시 획득한 오염물질의 농도, 물리화학적 특성 자료 등과 비교하면서 부지특성화기술로써 PCA의 유용성을 살펴보고자 하였다. PCA는 지구화학분야에서 가장 널리 사용되고 있는 차원 축소(dimensionality reduction)법으로써, 지하수 수리화학을 지배하는 주요한 수리지질반응 및 오염원인을 유추하는데 널리 사용되는 방법이며(Oh et al., 2021; Kim et al., 2021), 유기물질의 자연저감을 밝히는데도 적용된 바 있다(Lee et al., 2001; Mohapatra et al., 2011). 그러나 국내 부지 조사 과정에서 지하수 수리화학의 PCA는 아직 널리 활용되고 있지 않으며, 지하수 수리화학 자료는 농도 분포를 도시하고 수질기준과 비교하는 수준으로만 해석되고 있는 실정이다.

## 2. 조사지역

지중환경오염부지특성화기술을 개발하기 위해 4개의 테스트베드를 구축하고, 토양을 포함한 지하고체매질의 지질학적 및 생지구화학적 특성과 함께 지하수 수리화학을 조사하고 있다.

테스트베드 A는 경기도 남양주시 와부읍에 위치한 농장 부지 내 초지로, 과거 구릉 혹은 산지였던 곳을 농장으로 사용하고자 부지를 재정리하면서 지금의 지형으로 정비되었다. 주변지역보다 고도는 높으나 평탄한 지형이며, 선캠브리아기 경기편마암복합체의 호상편마암이 기반암으로 분포한다(Fig. 1a). 테스트베드 A 주변으로 일부 축사가 남아있으며(Fig. 1b), 2013년 4대강 수계현황지도에 따르면, 주변으로 진건 및 구리하수처리장과 구리 및 하남 분뇨처리시설이 운영 중에 있으며, 우사, 돈사가 다수 존재한다(<https://water.nier.go.kr/web>).

부지특성화를 위하여 4개 지점(BH-1 ~ BH-4)에 천부관정(약 25 m 심도)과 심부암반관정(약 80 m 심도)을 각각 설치하였다(Fig. 1b). BH-2와 BH-4는 2018년 11월 착공하였으며, BH-1과 BH-3은 2019년 5월 착공하였다. 2018년부터 시추조사, 토양과 지하수 시료 채취 및 분석, 지하수 수리 특성 조사, 물리탐사, 시추공 물리검층, 수치모델링 등이 수행되고 있다. 이외에 실시간 현장 수위 수질 모니터링 장치도 운영 중이다(Fig. 2).



**Fig. 1.** Testbed A for the development of site characterization technologies: (a) Geology map (KIGAM, 1981); (b) Location of four boreholes (BH-1 ~ BH-4).

현재까지 조사된 결과에 의하면 테스트베드 A의 지하 환경은 풍화대가 두껍고 투수성 단열이 다수 발달되어 있다. 전기비저항 탐사 결과, 기반암 분포는 BH-2 ~ BH-4 방향으로 계곡부 구조선을 보이며, 상대적으로 깊은 풍화대에서는 100 ohm-m 미만의 낮은 비저항값을 보이는 특징이 있다. 연암층도 상대적으로 낮은 300 ~ 500 ohm-m 정도의 비저항을 보여 다수의 절리와 파쇄대가 추정되었다(Sejong University, 2019). 이들 단열을 따라 오염물질의 유입이 발생할 가능성이 존재하는 지역이다. 연구지역의 서쪽인 BH-1과 BH-4에 불연속면이 많으며, 각 파쇄

대 방위각(azimuth)은 남동방향으로 형성되어 있고 경사는 40 ~ 60도가 우세하다. 유체 거동이 이루어질 수 있는 열린 파쇄대(open fracture)는 BH-1, BH-2, BH-4에 분포하며, BH-3에는 일부 열린/충진 파쇄대(partially open/filled fracture)가 집중되어 있다(KIGAM, 2019).

모든 관정에서 강수에 의한 수위 변화가 나타나며(Fig. 2), BH-1 천부관정(BH-1A) 및 암반관정(BH-1B)과 BH-4 암반관정(BH-4B)에서는 주변 이용관정의 영향으로 인한 수위 변화도 나타났다. 특히, BH-4의 천부관정(BH-4A)과 암반관정(BH-4B)은 전혀 상이한 수위 변화 양상을 보이

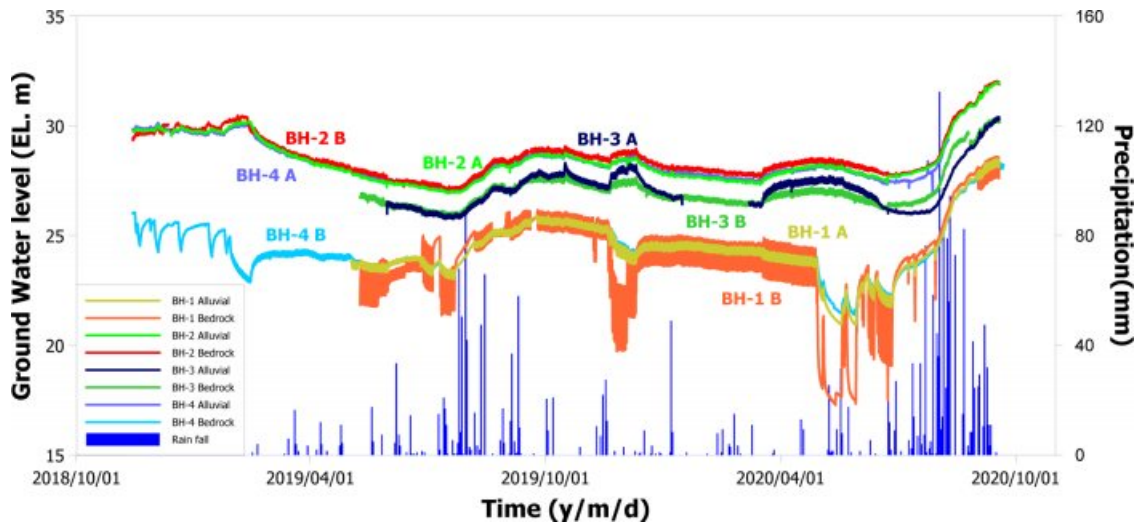


Fig. 2. Groundwater level at 8 monitoring wells in Testbed A. The alluvial (A) indicates the shallow monitoring well, while the bedrock (B) indicates the deep monitoring well.

며, 지하수위(EL. m) 차이도 심하였다. BH-4 천부관정(BH-4A)에서 더 높은 수위를 보였고, BH-4 암반관정(BH-4B)에서는 인접 이용관정에 의한 수위 변화가 확인되었다. 천부지하수의 수위는 BH-1 천부관정(BH-1A)에서 가장 낮게 관측되어 해당 관측정 방향으로 지하수의 흐름이 있을 것으로 예상되었다. 이는 BH-1 관정에 인접한 지하수 이용관정의 영향으로 보인다. 한강쪽으로 흐르는 광역 지하수계의 유동장을 고려했을 때, 암반 지하수는 동쪽에서 서쪽 방향으로 흐를 것으로 예상된다.

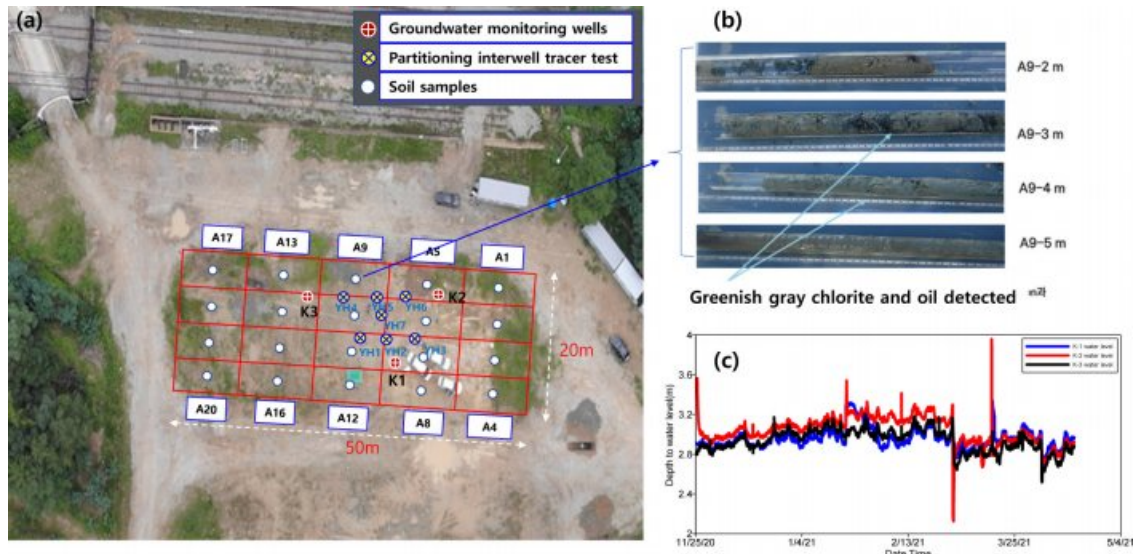
테스트베드 B는 군부대의 유류저장시설로 활용되었던 부지로, 유류 저장 탱크 및 송유관으로부터 발생한 경소수성액체(Light non-aqueous phase liquid; LNAPL)가 토양과 지하수를 오염시켜 토양정밀조사 및 정화를 위한 오염조사가 이루어졌으며, 현재 정화 과업이 수행되고 있다. SEM 연구단은 부지 특성화를 위하여 2020년-2021년 시추조사, 토양과 지하수 시료 채취 및 분석, 지하수 수리특성 조사, 장기 수위 변화 모니터링을 수행하였다(Fig. 3a). 이외에도 물리탐사, 시추공 물리검층, 분배추적자 시험이 수행되었으며, 수치모델링이 수행되고 있다. 토양 시료 채취 과정에서 유류 취기가 감지되었고, 유류 및 녹니석이 육안으로 관찰되는 구간도 있었다(Fig. 3b).

기 조사된 지하수 오염 심도 결과를 바탕으로 총 3개 지점(K1 ~ K3)에 6 m 심도의 관측정을 설치하였는데(Fig. 3a), 신규 관측정 K-1에서 순간수위변화시험을 수행한 결과, 총적지하수의 수리전도도는  $0.028 \text{ cm/sec}$ 로 나타났다. 지하수위는 지표 아래 2.4 m 구간에서 확인되었다(Fig. 3c).

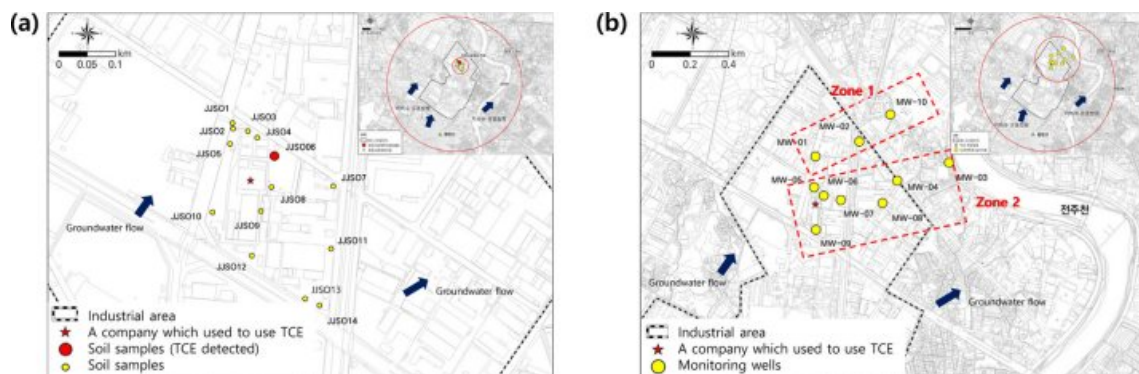
테스트베드 C는 2018년도 환경부의 지하수 오염 우려 지역 조사에서 일부 물질(트리클로로에틸렌(Trichloroethene; TCE), 테트라클로로에틸렌(Tetrachloroethene; PCE))이 기준농도를 초과하여, 2020년에 오염지역(산업단지) 및 주변지역을 대상으로 오염 발생 실태가 조사된 바 있다(Andong National University and Geogreen21 Co. Ltd., 2020). 2020년도 실태조사 결과에 따르면 조사지역 내 14 지점에서 채취한 총 93개의 토양 시료 중, JJSO-6 지점 3 ~ 4 m 구간에서만 TCE 항목이 기준치 이하( $1.2 \text{ mg/kg}$ )로 검출되었으며, 그 외 모든 지점에서 TCE, PCE, BTEX(벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌)가 검출되지 않았다(Fig. 4a). 지질은 중생대 백악기의 편상화강암이 기반암을 이루고 있으며, 신생대 제4기 충적층이 전주천, 만경강을 따라 넓게 피복하는 것으로 나타나고 있다(KIGAM, 1969).

2020년도 실태조사 당시, 예비 지하수 조사 결과 및 지하수 수질 측정망과 지하수 개발·이용시설 주변에서 예상되는 지하수 흐름방향을 고려하여 10개소에 신규 관측정을 설치하였다(Fig. 4b). 신규 관측정 설치 시 확인된 지층 분포 결과에 따르면, 1구역에서는 천부/풍화대층이 지표로부터 약 20 m까지 분포하며, 기반암층은 그 이후 구간에 분포하고 있는 것으로 나타났다. 반면, 2구역에서는 평균적으로 천부/풍화대층은 지표로부터 12 m까지 분포하며, 기반암층은 심도 12 m부터 분포하고 있는 것으로 나타났다. 신규 관측정에서 측정된 수리전도도는  $2.28 \times 10^{-4} \sim 1.31 \times 10^{-2} \text{ cm/sec}$  범위이며, 기하평균 수리전도도는  $2.24 \times 10^{-3} \text{ cm/sec}$ 로서 모래 및 실트층의 범위에 속하는





**Fig. 3.** Testbed B for the development of site characterization technologies: (a) Location of soil samples (A1-A20), groundwater monitoring wells (K1-K3), and wells for partitioning interwell tracer tests (YH1-YH-7); (b) Chlorite detected with the naked eye at A9; (c) Depth to water table (m).



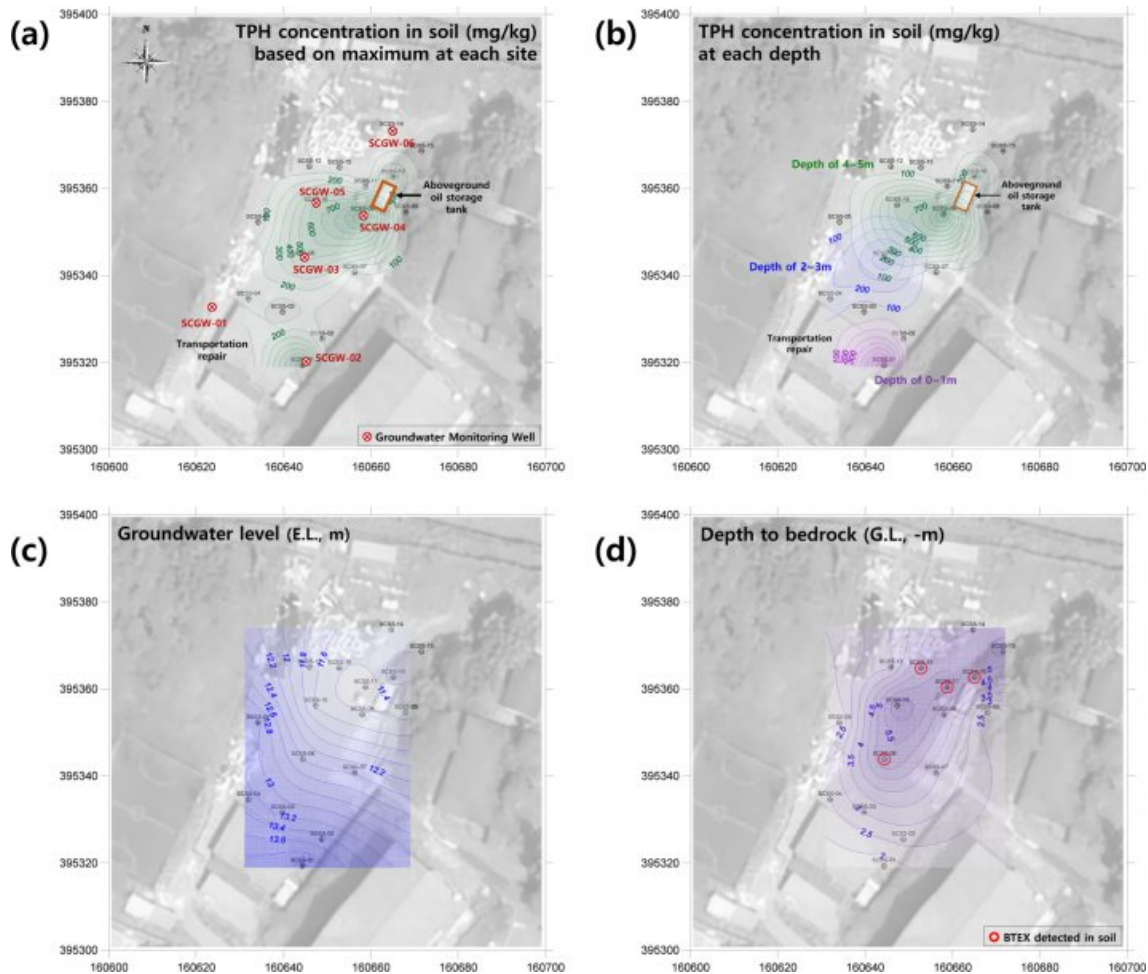
**Fig. 4.** Testbed C for the development of site characterization technologies. (a) Location of soil samples; (b) Location of monitoring wells installed in 2020 (Andong National University and Geogreen21 Co. Ltd., 2020).

값을 나타내고 있었다. 지하수위는 5차례 걸쳐 측정되었는데, 지표면(GL) 아래 평균 지하수위는 2.38 m(해발고도 기준으로 환산한 평균 EL. 13.86 m)~2.62 m(EL. 13.40 m)이었다. 모든 관측점에서 자유상 유류는 확인되지 않았다.

SEM 연구단은 부지 특성화를 위하여 2021년 추가적으로 토양 시료를 채취하고 TCE, PCE, BTEX를 분석하였다. 2020년도 결과와 유사하게 JJSO-6 지점에서 지하수면 근처에서 채취한 토양시료에서만 TCE가 1.84 mg/kg 농도로 검출되었으며, 이외 지점에서는 TCE, PCE, BTEX가 검출되지 않았다. 현재 토양 내 Fe(II)의 함량 분포를 통해 TCE의 자연저감기작을 연구 중이다. 지금까지 연구 결과에 의하며, 토양 pH와 Fe(II) 함량이 음의 상관관계

를 보였는데, 철환원미생물(Iron reducing bacteria)이 환원시킨 Fe(II)에 의해 TCE의 혐기성 탈염소화(reductive dechlorination)가 점진적으로 일어나는 것을 암시한다. 이와 함께, JJS-03, JJS-04, JJS-06의 3 m 이하 심도(포화대)에서 채취한 토양시료에는 Fe(II)이 높은 농도로 분포하고 있고, JJS-03과 JJS-04 토양시료에서는 BTEX로 추정되는 휘기가 감지되어 혐기성 미생물과 반응성 철광물에 의한 탈염소화반응을 유추할 수 있었다(Korea University, 2021).

테스트베드 D는 서천군 서면에 위치한 토양 및 지하수의 유류 오염 예상 지역으로 부지 특성화를 위해 물리탐사(전기비저항, 복소전기비저항, 자연전위(self-potential;



**Fig. 5.** Testbed D for the development of site characterization technologies. (a) Location of six monitoring wells (SCGW1 ~ SCGW6) and the spatial distribution of maximum TPH concentrations in soil at each soil sampling site; (b) TPH concentrations in soil at each depth; (c) Groundwater level (E.L., m); (d) Depth to bedrock (G.L., -m) and the locations of soil samples with BTEX detected.

SP), 지하레이더탐사(Ground Penetrating Radar; GPR), 탄성파 굴절법 탐사 등)를 수행하여 지층구조를 분석하였고, 시추공 물리검층과 분배추적자 실험을 통해 오염물질 분포 및 원위치 수질 특성 등을 조사하였다. 이외에도 토양과 지하수 시료 채취 및 분석, 지하수 수리 특성 조사, 장기 수위 변화 모니터링을 수행 중이다. 지하수 시료 채취를 위해 2021년 총 6개 지점에 관측정을 설치하였는데 (Fig. 5a), 착정 심도는 3 m 1공, 6 m 4공, 7.5 m 1공으로 진행하였다.

16개 지점에서 암반 출현 심도까지 1 m 간격으로 토양 시료를 채취하고( $n=68$ ), 석유계총탄화수소(Total Petroleum Hydrocarbon; TPH)와 BTEX를 분석하였다. 토양시료를 채취하는 과정에서 지하수위 분포(Fig. 5c)와 암반 출현 심도(Fig. 5d)를 추정할 수 있었다. 지하수 간이 수위 측정 결과, 지하수 심도는 GL.  $-0.27 \sim -2.28$  m로 해수면

기준 EL. 11 ~ 14 m 수준으로 나타났다. 암반 출현 심도는 남쪽에서 북쪽으로 갈수록 깊어졌다.

총 16개 지점 68개 토양시료 중에서 4개 지점 6개의 시료에서 BTEX가 검출되었다(Fig. 5d). 벤젠( $0.2 \text{ mg/L}$ )과 에틸벤젠( $0.1 \text{ mg/L}$ )이 각각 1개의 시료에서 검출되었고, 크실렌( $0.1 \text{ mg/L}$ )이 4개의 시료에서 검출되었다. SCSS-10 지점에서는 3개 심도에서 검출되었다. TPH는 9개 지점 16개의 시료에서 3지역 우려기준( $2,000 \text{ mg/kg}$ ) 미만으로 검출되었다. 최고농도는 SCSS-08지점 4 ~ 5 m 구간에서  $1,179 \text{ mg/kg}$ 으로 나타났다(Fig. 5a). 위치에 따라서 TPH 분포 심도가 다르게 나타났는데(Fig. 5b), 조사 부지의 남쪽 부분에서는 0 ~ 2 m 심도에 오염이 분포했으며, 이는 수송부 정비고 뒤편에 위치한 유류보관소 및 얇은 암반의 영향으로 추정된다. 조사부지 중앙 부분에서는 2 ~ 4 m 심도에서 오염이 확인되었다. 지상유류탱크가 존재하고 암

반 출현 심도가 깊은 부지 북쪽에서는 암반 직상부인 4~5 m 심도에서 주로 TPH 오염이 확인되었다.

### 3. 연구 방법

#### 3.1. 지하수 시료 채취 및 분석

테스트베드 A, B, D의 경우, 관측공을 직접 설치하였다. 그러나 테스트베드 A는 비교적 오랫동안 관측공 운영이 가능한 반면, 테스트베드 B는 조기 폐쇄되었으며, 테스트베드 D는 테스트베드로의 선정이 늦어져 현재까지 6개 관측공에서 2차례의 지하수 시료만 채취 및 분석되었다. 자세히 살펴보면, 테스트베드 A에서는 8개의 관측공(BH1~BH4 지점에서 각각 천부(s)와 심부암반(d) 관측공 1개소씩) 및 부지 동쪽에 위치하는 생활관정 1개소(Pre-existing well)에서 분기별로 지하수 시료를 채수해 오고 있으며, 주요 용존이온과 함께 미량원소를 분석하고 있다. 이 연구에서는 2018년 11월부터 2021년 12월까지 획득된 자료를 이용하였다( $n=108$ ). 테스트베드 B에서는 총 3개 지점(K1~K3)에서 3차례(2020년 11월, 2021년 1월과 3월)에 걸쳐 지하수 시료를 채수한 후 주요 용존 이온( $n=8$ ; 2020년 11월 물 부족으로 K1에서 채수 못함)과 BTEX, TPH, 총유기탄소(Total Organic Carbon; TOC) ( $n=7$ ; 물 부족으로 2020년 11월 K1 및 2021년 3월 K2에서 채수 못함)를 분석하였다. 2021년 3월에는 12개 배경 관정(bg)에서도 지하수 시료를 채취하고 주요 용존이온 및 BTEX, TPH, TOC를 분석하였다. 테스트베드 D에서는 6개 지점(SCGW1~SCGW6)에서 2021년 10월과 12월에 지하수 시료를 채수하였으며( $n=12$ ), TPH, BTEX와 주요 용존 이온들이 분석되었다.

한편, 테스트베드 C의 경우, 2020년 실태조사 시 설치된 관정(MW-01~MW-10)을 통해 2021년 5월과 10월에 지하수 시료를 추가 채수하고( $n=18$ ; MW-2 채수 불가), PCE, TCE 및 분해산물과 주요 용존이온을 분석하였다. 2020년 10월과 11월에 획득된 지하수 수리화학 자료

( $n=20$ )도 PCA에 함께 활용하였다(Table 1).

지하수 시료는 충분한 양수를 통하여 온도와 전기전도도(Electrical conductivity; EC) 등 현장측정항목이 일정해지면 채수하였다. 주요 용존 이온 및 미량원소를 분석하기 위한 시료는 현장에서 0.45  $\mu\text{m}$  멤브레인 필터로 여과한 후 채수하였으며, 양이온 및 미량원소 분석 시료는 농질산을 첨가하여 pH를 2 이하로 낮추었다. 음이온 중  $\text{HCO}_3^-$ 는 현장에서 적정법으로 측정한 알칼리도를 이용하여 평가하였다. 유기물 분석 시료의 경우, 여과하지 않고 채취병에 빈공간(headspace)이 없도록 채수하였다.

테스트베드 A와 B에서는 현장측정항목(온도, DO, pH, EC) 이외에도  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{NH}_3\text{-N}$ ,  $\text{PO}_4$  등을 현장에서 비색계(colorimeter)로 측정하였다. 양이온과 미량원소는 한국기초과학지원연구원에서 각각 Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry(ICP-AES)와 ICP-Mass Spectrometry(ICP-Mass)로 분석하였으며, 음이온은 고려대학교 전략광물자원연구센터에서 Ion Chromatography(IC)로 분석하였다. BTEX, TPH, TOC는 서울대학교 농생명과학공동기기원(NICEM)에서 분석하였다. 테스트베드 C의 경우, 모든 분석 항목을 NICEM에서 분석하였으며, 테스트베드 D의 경우 1차 시료는 상지대학교 환경분석센터에서 분석하고 2차 시료는 NICEM에서 분석하였다.

#### 3.2. 주성분 분석(Principal Component Analysis; PCA)

주성분 분석(PCA)은  $p$ 개의 관찰변수들 간의 상호관련성을 이용하여 변수들에 공통적으로 작용하는 잠재변수(latent variable), 즉 주성분(Principal Component; PC)을 찾는 데 그 목적이 있다. 분석대상 변수의 총분산(total variance)을 최대한 설명해 주는 첫 번째 성분(PC1)을 구하고 난 다음에 첫 번째 성분에서 설명하지 못한 잔여분산을 최대로 설명하는 두 번째 성분(PC2)을 구하는 절차를 반복해 성분들을 추출해 나간다.

주성분(PC)의 분산은 고유값(eigenvalue)으로 나타나며, 고유값이 1 이상인 성분들만을 주성분으로 결정한다. 이

**Table 1.** A dataset used for principal component analysis (PCA) in each testbed

Testbed	Parameters	Number of samples (n)
A	Temperature, pH, EC, DO, Ca, Mg, Na, K, $\text{SiO}_2$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , Cl, $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{HCO}_3^-$ , Sr, Ba, Fe, Mn, Cu, Zn, U, Li, Rb, Mo, V ( $p=25$ )	108
B	pH, EC, Ca, Mg, Na, K, $\text{SiO}_2$ , $\text{HCO}_3^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , Cl ( $p=11$ )	20
C	Temperature, pH, EC, DO, Eh, TCE, PCE, trans-1,2 DCE, cis-1,2 DCE, VC, Fe, Mn, Ca, Mg, Na, K, $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , Cl, $\text{HCO}_3^-$ ( $p=20$ )	38
D	pH, EC, DO, Ca, Mg, Na, K, $\text{SiO}_2$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , Cl, $\text{HCO}_3^-$ ( $p=11$ )	12

외에도 스크리 검정(Scree test)법이 성분의 수를 결정하는데 자주 이용된다(Ledesma et al., 2015). 성분 수가 증가하면 고유값이 점점 작아지다가 일정 수에 이르면서 완만하게 되는데, 고유값이 완만해지기 직전의 성분까지 추출하여야 할 성분의 수임을 이용하는 방법이 스크리 검정법이다. 가장 중요한 성분에서부터 고유값이 하락하다가 급격한 하락에서 완만한 하락으로 추세가 바뀌는 지점에서 성분의 수를 결정하는 방식이다. 이 연구에서는 고유값과 스크리 검정법을 모두 이용하여 성분의 수를 결정하였다. 모든 테스트베드에 대하여 PCA는 프로그래밍 언어 R을 이용하여 수행되었다(R Core Team, 2020).

PCA의 결과는 적재치(loading)와 점수(score)를 이용하여 해석하는데, 적재치는 주성분과 변수가 맺고 있는 관계로, 상관계수와 비슷하게 해석된다. 점수(score)는 주성분 공간에서 관찰치(예, 지하수 시료)가 가지는 값으로, 주성분 공간에서 관찰치가 가지는 상대적 위치를 통해 관찰치의 특성을 파악하는데 활용된다.

PCA의 분석 절차는 상관관계 분석, 성분 추출, 필요시 회전, 성분 해석, 필요시 성분 점수 산출의 순서를 따른다. 회전은 추출된 성분들을 보다 쉽게 해석하기 위하여 거치는 과정으로, 주성분과 변수의 관계가 가장 쉽게 해석될 수 있는 패턴을 찾는다. 일반적으로 성분 간의 각도를 90°로 유지하며 회전시키는 직교회전을 이용하는데, 이 연구에서는 직교회전 중 베리맥스 회전을 사용하였다. 베리맥스 방법은 회전되지 않은 PCA 결과를 바탕으로 큰 적재치는 더욱 크게, 작은 적재치는 더욱 작게 만드는 패턴을 찾는 방식으로 주성분을 회전시킨다. 변수와 성분 간의 관계가 명확해지고 해석하기에 용이하기 때문에 단순한 성분 구조를 산출할 때 대부분 베리맥스 방법을 사용한다(Abdi, 2003).

PCA를 수행하기 전, PCA 결과에 영향을 미칠 수 있는 요소(예, 단위)의 영향을 줄이기 위해 자료의 형태를 변환하기도 한다. 예를 들면, 중심을 맞추고 크기를 조정하고 로그 변환을 한다. 또한 불검출(Not detected; ND)로 보고된 값은 적절한 값으로 대체되어야 하는데, 검출한계(Detection limit; DL)로 간주하는 방법, 0 또는 DL의 1/2로 간주하는 방법, 통계적으로 추정하는 방법 등이 사용될 수 있다(Farnham et al., 2002). 이 연구에서는 이용가능한 수리화학 정보의 특징에 맞추어 자료를 변환하였다. 예를 들어, 테스트베드 C의 경우, TCE, PCE 및 그들의 분해산물 농도가 불검출로 보고되었을 경우, 그 물질이 존재하지 않는다고 가정하고 0으로 간주하였으며, 0 이외에도 음수값을 가지는 Eh 자료를 PCA에 포함하여야

했기 때문에 로그 변환을 취하지 않았다.

또한, 보다 정확한 PCA 결과를 얻기 위해서는 변수의 개수( $p$ )보다 충분히 많은 시료의 개수( $n$ )가 요구된다. Hatcher(1994)는 PCA를 위해  $5p$ 보다 더 많은 시료의 수를 제안하기도 하였다. 그러나 여타의 자연계 시료와 마찬가지로 관측공을 통해 얻어야 하는 지하수 시료를 충분히 획득하는 것은 쉽지 않으며, 이러한 이유로 적은 수의 환경시료만으로도 PCA가 수행되기도 한다(Shaukat et al., 2016). MacCallum et al.(2001)은 변수보다 적은 수의 시료로도 유의미한 PCA 결과를 도출하는 과정을 보여 주었다.

#### 4. 주성분 분석 결과

테스트베드 별로 지하수 수리화학을 이용하여 PCA를 수행한 후 그 결과를 부지 특성 및 오염 특성과 비교하고, 부지특성화기술로써 지하수 수리화학을 이용한 PCA의 장단점을 검토해 보았다.

##### 4.1. 테스트베드 A

2021년 12월까지 분석된 108개 시료들 가운데 100개 이상의 시료에서 검출된 25개 변수를 이용하여 PCA를 수행하였다(Table 1). 검출한계(DL) 이하의 값은 실제 그 물질이 존재한다고 가정하고, DL의 1/2로 대체하였다. pH를 제외한 모든 변수는 로그 변환을 한 후 PCA를 수행하였다. 총분산의 63%를 설명할 수 있는 4개의 성분을 추출한 결과는 Table 2와 같다.

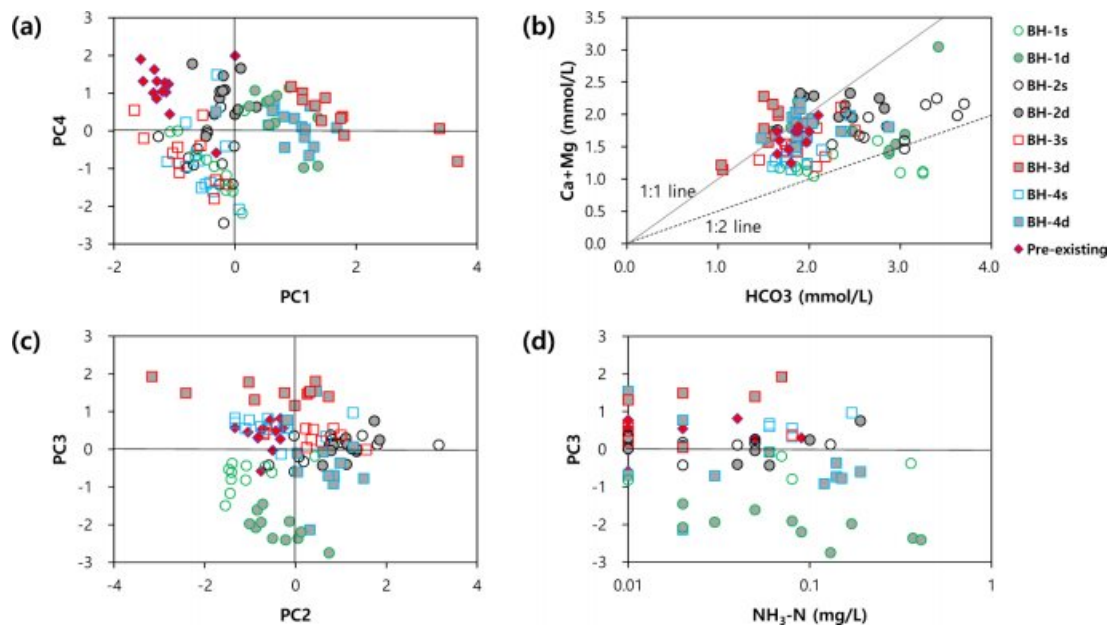
PC1은 pH, K, U, Li, Rb, Mo, Mn과 높은 양(+)의 상관관계를 가지는 반면, DO, NO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>와 음(-)의 상관관계를 가진다. PC1에 의해 암반지하수와 천부지하수가 구분되는 것을 볼 때(Fig. 6a), PC1은 DO가 낮은 심부 환경에서(Table 3) 체류시간이 오래된 지하수의 특징을 대표하는 것으로 보인다. 천부지하수에서 관찰되는 비교적 높은 NO<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub>는 연구부지에서 오랫동안 이루어진 토지이용도(농장)의 영향이 천부지하수에 더 큰 영향을 미치고 있기 때문으로 보인다. Kim et al.(2021)에 따르면, 해당 부지(농장)에서는 장기간에 걸쳐 가축분뇨와 비료를 사용하여 작물들을 재배하였기 때문에 인위 기원으로 판단되는 중금속과 영양물질, 가축의 장에서 발견되는 미생물이 토양에 상대적으로 많이 분포하고 있다. 즉, 테스트베드 A에서는 다양한 질소오염원(예, 비료, 가축분뇨)으로부터 질소가 지중환경으로 유입될 수 있다. 천부지하수에서 관찰되는 높은 SiO<sub>2</sub> 농도는 국내 규산질 비료의 사용



	PC1	PC2	PC3	PC4
Temp.	0.1	0.3	0.0	-0.5
pH	<b>0.7</b>	-0.2	0.1	0.1
EC	0.2	<b>0.8</b>	0.1	0.3
DO	<b>-0.7</b>	-0.1	0.3	-0.3
Ca	0.2	<b>0.7</b>	0.0	0.4
Mg	0.1	0.4	0.0	<b>0.7</b>
Na	-0.2	<b>0.6</b>	-0.1	-0.1
K	<b>0.6</b>	0.4	0.5	0.2
SiO <sub>2</sub>	<b>-0.8</b>	0.2	0.0	-0.2
NO <sub>3</sub>	-0.5	0.5	0.4	-0.1
SO <sub>4</sub>	0.3	0.2	0.1	<b>0.7</b>
Cl	0.4	0.2	0.4	<b>0.6</b>
PO <sub>4</sub>	-0.2	-0.1	0.1	-0.5
HCO <sub>3</sub>	-0.2	0.4	-0.5	-0.1
Sr	0.1	<b>0.8</b>	0.3	0.1
Ba	-0.3	0.4	<b>0.6</b>	0.1
Fe	0.4	0.4	0.0	0.2
Mn	<b>0.6</b>	0.5	-0.3	0.0
Cu	-0.4	0.0	-0.3	<b>0.6</b>
Zn	0.1	-0.1	<b>-0.8</b>	0.1
U	<b>0.6</b>	0.1	0.4	0.4
Li	<b>0.8</b>	0.0	-0.1	0.4
Rb	<b>0.8</b>	0.2	-0.1	-0.2
Mo	<b>0.7</b>	0.3	0.0	0.0
V	-0.1	-0.1	<b>0.9</b>	-0.1
Eigenvalue	5.65	3.91	3.16	3.05
Variance explained	0.23	0.16	0.13	0.12
Cumulative variance	0.23	0.38	0.51	0.63

PC4는 Mg, Cl, SO<sub>4</sub>와 양의 상관관계를 가지며(Table 2), PC1과 유사하게 암반지하수와 천부지하수를 구분해주고 있다(Fig. 6a). 암반지하수에서 관찰되는 높은 Cl와 SO<sub>4</sub>의 원인에 대해서는 더 면밀한 조사가 필요하나(Table 3), 주변에 잠재오염원이 다수 존재하고(예, 하수처리장, 축사), 남양주시 외부읍에 위치한 보조지하수관측정 2곳(관측소코드 GG-NYJ-G1-0006과 GG-NYJ-G1-0020; 각각 굴착깊이 80 m와 85 m)에서 모두 높은 EC(> 600 μS/cm)가 관찰되는 것을 고려할 때, 연구지역 주변의 암반지하수 오염을 지시하는 것으로 보인다.

PC3은 Ba, V와 높은 양의 관계를 가지는 반면, 이연과 높은 음의 상관관계를 가지는데(Table 2), BH-3d(암반지하수)는 높은 양의 점수를 가지는 반면, BH-1d(암반지하



J. Soil Groundwater Environ. Vol. 27(S), p. 34~50, 2022

**Table 3.** Concentration ranges of selected compositions from Testbed A. 's' and 'd' indicate shallow and deep groundwater, respectively

Well	pH	$\mu\text{S/cm}$		mg/L			
		EC	DO	SiO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	Cl
BH-1s (n=11)	5.9-6.8	259-367	3.9-7.6	16.4-37.0	23.2-32.5	4.8-11.3	14.1-20.6
BH-1d (n=11)	6.3-7.3	366-467	0.3-2.0	20.9-30.6	11.5-33.2	13.3-19.6	19.1-25.9
BH-2s (n=13)	6.1-6.8	320-621	4.2-7.6	16.4-38.9	50.0-92.7	2.7-57.6	15.6-38.1
BH-2d (n=12)	6.2-6.9	410-549	0.5-2.0	32.9-41.2	30.5-77.3	2.7-32.6	18.6-42.1
BH-3s (n=11)	6.2-6.7	339-438	5.7-8.1	24.9-48.3	51.9-71.7	6.0-32.2	16.4-41.2
BH-3d (n=11)	6.6-8.5	316-483	0.3-2.3	14.3-29.8	6.1-83.4	6.6-31.6	31.2-56.5
BH-4s (n=13)	6.3-7.8	319-440	4.3-7.9	22.7-44.7	39.9-71.1	2.5-33.2	11.9-45.2
BH-4d (n=13)	6.4-7.6	391-500	0.3-4.9	21.2-33.5	19.3-48.7	8.4-26.2	16.6-55.5
Pre-existing (n=13)	6.3-7.1	238-408	6.5-8.2	25.9-38.8	29.4-51.6	16.7-25.2	19.6-36.3

수)는 음의 점수를 가진다(Fig. 6c). BH-4d(암반지하수)도 미약하나마 음의 점수를 가진다. BH-1d와 BH-3d는 NH<sub>3</sub>-N 검출농도에서도 상반된 특성을 보여주는데, BH-1d에서 더 높은 NH<sub>3</sub>-N이 검출된다(Fig. 6d). 이를 종합하면, PC3은 투수성 단열대가 발달한 곳에 위치하고 주변 이용관정의 영향으로 수위가 변동하는 BH-1d (또는 BH-4d)가 질소오염원에 노출되어 있음을 지시하는 것으로 보인다.

테스트베드 A 지역의 PCA 결과를 요약하면, PC1과 PC4는 암반지하수와 천부지하수를 구분해 주는 물-암석 반응과 암반지하수 오염을 각각 지시하며, PC2는 질소오염으로 인해 물-암석 반응이 촉진되는 현상을 보여준다. PC1과 PC2는 농장 주변에 위치하는 오염원의 영향을 반영하는 것으로 보이며, PC4는 광역적으로 영향을 미치는 오염원의 영향을 지시하는 것으로 보인다. 이외에도 PC3은 심부 환경으로 질소오염물질이 직접 유입되는 현상을 지시하는데, 풍화대가 깊고 단열이 많이 발달한 연구지역의 부지 특성 때문인 것으로 보인다. 특히, 투수성 단열이 많이 관찰되고 이용관정의 영향으로 수위 변화가 관찰되는 BH-1d와 BH-4d에서 PC3의 성분 점수가 매우 낮은 특징(아연 농도가 높은 특징) 및 NH<sub>3</sub>-N이 높은 특징을 보여, PCA 결과는 부지 특성을 잘 설명하는 것으로 나타났다.

#### 4.2. 테스트베드 B

테스트 베드 B의 경우 3개의 PC가 총분산의 72%를 설명할 수 있었다(Table 4). 총 20개의 시료 중 13개 시료 및 8개 시료에서만 검출된 Fe<sup>2+</sup>와 TPH는 PCA에 이용하지 않고, PCA 결과를 해석하는 데 이용하였다(Fig. 7). 2020년 11월, K3에서 가장 높은 TPH 농도(20.5 mg/L)가 검출되었는데, 이 때 K3에서는 0.003 mg/L의 벤젠도 검

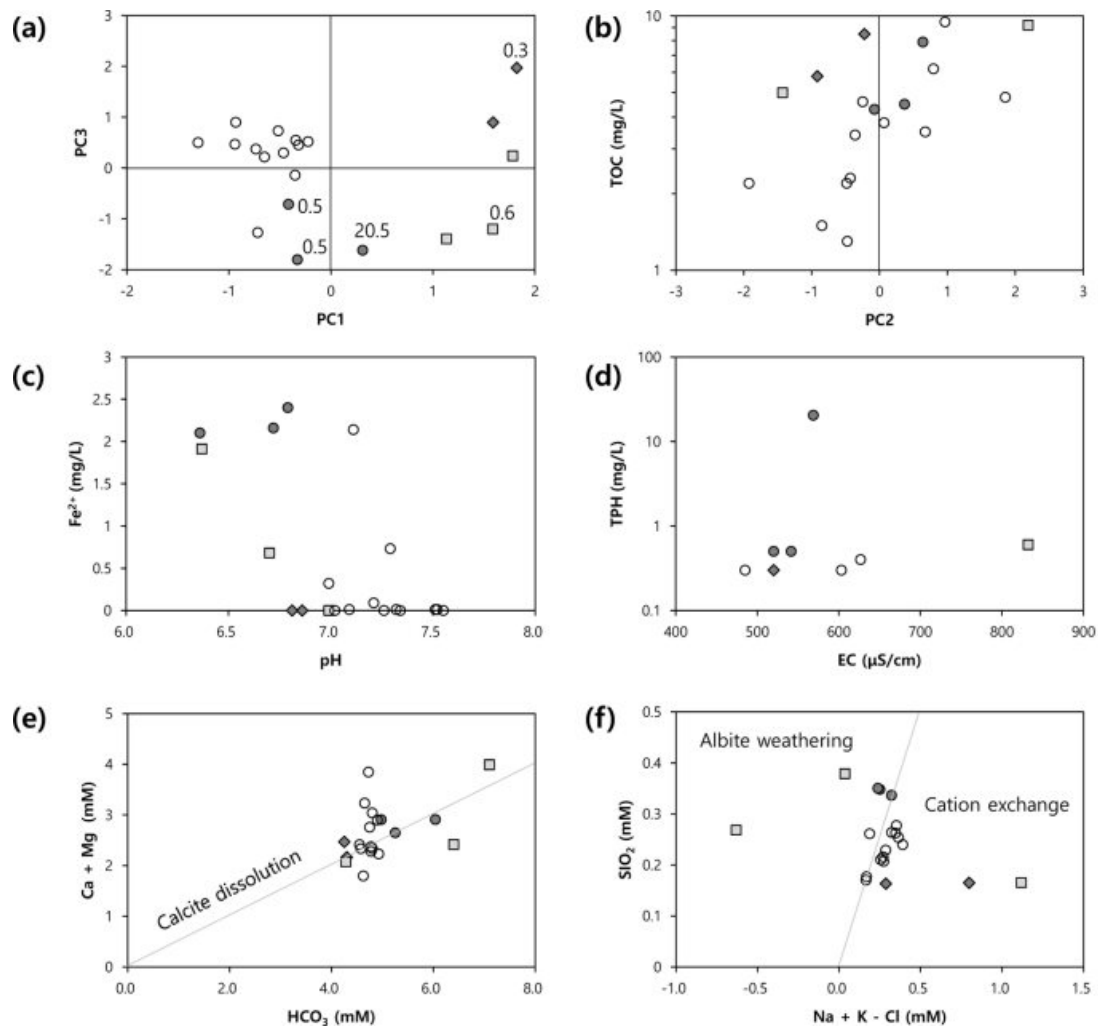
**Table 4.** PCA loadings in Testbed B

	PC1	PC2	PC3
pH	<b>-0.6</b>	-0.2	0.5
EC	0.2	<b>1.0</b>	0.0
Ca	-0.2	<b>0.9</b>	-0.1
Mg	0.4	<b>0.6</b>	0.0
Na	<b>0.9</b>	0.1	0.1
K	0.3	0.2	<b>0.8</b>
SiO <sub>2</sub>	-0.1	0.2	<b>-0.7</b>
HCO <sub>3</sub>	0.3	0.5	-0.5
NO <sub>3</sub>	-0.3	0.0	<b>0.8</b>
SO <sub>4</sub>	<b>0.8</b>	0.0	0.1
Cl	<b>0.9</b>	0.2	-0.2
Eigenvalue	3.10	2.55	2.29
Variance explained	0.28	0.23	0.21
Cumulative variance	0.28	0.51	0.72

출되었다. 그 이외 시료에서는 BTEX가 검출되지 않았다.

PC1은 pH와는 음의 상관관계를 가지나, Na, SO<sub>4</sub>, Cl과 높은 양의 상관관계를 가지며, 관측정(K1-K3)에서 채수한 지하수와 하류구배에서 채수한 지하수(bg)를 구분해 준다(Fig. 7a). 유류로 오염된 지역에서는 유류물질이 생분해되면서 CO<sub>2</sub>가 발생하고 이로 인해 지하수에서 낮은 pH가 관찰될 수 있다(Zhang et al., 2019). 관측공에서 채수한 지하수의 pH가 모두 7보다 작고, Fe<sup>2+</sup>가 높은 편이며(Fig. 7c), PC1과 NO<sub>3</sub>가 음의 관계를 가지는 것을 볼 때(Table 4), 관측공이 설치된 위치의 지하수에서는 Fe과 NO<sub>3</sub>를 전자수용체로 이용하는 생분해가 진행되는 것으로 보인다. 한편 Na, SO<sub>4</sub>, Cl은 오염 지하수에서 자주 관찰되는 무기물질로(Lee et al., 2019), PC1은 테스트베드 B 지역 지하수의 유류 오염 및 유류 물질의 생분해를 지시하는 것으로 보인다.

PC2는 EC, Ca, Mg, HCO<sub>3</sub>와 높은 상관관계를 가지는



**Fig. 7.** Biplots of groundwater samples in Testbed B: (a) PC1 scores vs. PC3 scores; the numbers indicate the concentrations of total petroleum hydrocarbons (TPH; mg/L) in K1 to K3 when detected; (b) PC2 scores vs. total organic carbon (TOC) ( $n=19$  excluding K2 in March 2021 due to water not enough for sampling); (c) pH vs.  $\text{Fe}^{2+}$ ; (d) EC vs. TPH ( $n=8$ ); (e)  $\text{HCO}_3^-$  vs.  $\text{Ca} + \text{Mg}$ ; (f)  $\text{Na} + \text{K} - \text{Cl}$  vs.  $\text{SiO}_2$ .

테(Table 4), 비교적 높은 EC 조건(Fig. 7d)을 고려할 때, 생분해로 인하여 탄산염광물의 풍화가 증가되는 현상을 지시하는 것으로 보인다(Fig. 7e). 비교적 얕은 심도에서 채수된 지하수라는 것을 고려했을 때(Fig. 3c), 테스트베드 B지역에서 관찰된 EC는  $360 \sim 832 \mu\text{S}/\text{cm}$  (평균  $528 \mu\text{S}/\text{cm}$ ;  $n=20$ )로 높은 편이다. 유류로 오염된 지하수에서는 광물 풍화가 촉진되어 EC 또는 총용존고형물(TDS; total dissolved solids)이 주변보다 높아질 수 있다(Lee et al., 2001; Atekwana et al., 2005). 한편, PC2는 TOC와 양의 관계를 보이는데(Fig. 7b), 이는 TOC가 TPH와 관련이 있기 때문일 수도 있고(Schreier et al., 1999), 유류 이외의 유기탄소가 탄산염광물의 풍화에 영향을 미치는 환경임을 지시할 수도 한다(Krause et al., 2014).

PC3은 K,  $\text{NO}_3$ 와 양의 상관관계를 가지며,  $\text{SiO}_2$ 는 음의 상관관계를 가진다(Table 4). 비교적 높은 농도의 TPH가 검출된 시료가 음의 PC3 점수를 가지는 것을 볼 때(Fig. 7a), PC3의 음의 방향은 TPH 오염지역에서  $\text{NO}_3$ 가 감소하고,  $\text{SiO}_2$ 는 증가할 수 있는 규산염광물의 풍화를 설명하는 것으로 보인다(Fig. 7f). 주어진 정보로 PC3과 K의 관계를 추정할 수는 없었으나, 2021년 3월, K1에서 관찰된 높은 농도의 K( $7.3 \text{ mg}/\text{L}$ )를 설명하는 것으로 보인다.

PCA 결과에 따르면, 테스트베드 B에서는 유류의 생분해와 함께 탄산염광물과 규산염광물의 풍화가 진행된 것으로 보이며, 이는 변질산물인 녹니석이 관찰되는 현상을 설명할 수 있다.

### 4.3. 테스트베드 C

5개의 PC가 총분산의 70%를 설명하고 있다(Table 5). PC1과 PC3이 주요 이온종과 높은 상관관계를 가지며, EC를 비롯하여 주요 이온종의 농도가 높은 MW-03이 양의 PC1 점수 및 양의 PC3 점수를 가진다(Fig. 8a). MW-03의 높은 EC(평균 436  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ;  $n=4$ ) 및 하류 방향 위치를 고려할 때(Fig. 4), PC1과 PC3은 산업단지 내 지하수 오염 및 이로 인한 물-암석 반응의 증가를 지시하는 것으로 판단된다(Burg and Gavrieli, 2013).

PC2는 Eh와 음의 상관관계를 가지는 반면, TCE의 분해산물과 높은 양의 상관관계를 가지며(Table 5), TCE의 부산물 농도가 높은 MW-05와 MW-06가 양의 PC2 점수를 보이고 있다(Table 6 and Fig. 8b). 이들 시료가 TCE 취급업체가 존재했던 것으로 알려진 곳 주변으로 위치하고 토양시료에서 탈염소화 반응이 활발한 지역(JJS-03, JJS-04, JJS-06)과도 공간적으로 유사한 것으로 볼 때(Fig. 4), PC2는 TCE의 혐기성 분해를 지시하는 것으로 판단된다.

PC4는 DO, TCE, PCE와 양의 상관관계를 보이고, TCE와 PCE 농도가 높은 MW-08과 MW-4이 양의 PC4

점수를 가지고 있는 것을 볼 때(Table 6 and Fig. 8b), PC4는 산화환경에서 TCE와 PCE가 분해되지 않고 잔류하는 경우를 지시하는 것으로 보인다. MW-08과 MW-4 주변으로 알려지지 않은 오염원이 존재했을 가능성을 지시한다.

한편, PC5는 pH 및 Mg와 높은 상관관계를 가진다(Table 5). 양의 PC5 점수를 가지는 시료(MW-02와 MW-10)와 음의 PC5 점수를 가지는 시료(MW-09, MW-06과 MW-07 일부)가 공간적으로 구별되는 것을 고려할 때(Fig. 4), PC5는 1구역과 2구역의 수화학 특징을 구분짓는 요인으로 보인다. 즉, 관측공 설치 당시 발견된 풍화대층의 두께 차이가 수질에도 영향을 미치고 있는 것을 알 수 있다. 1구역(MW-2와 MW-10)에서 관찰되는 낮은 Mg는 배경 지하수 수질을 지시하는 것으로 보인다(Fig. 8d).

동일한 PC로 설명되는 시료들이 유사한 공간 분포를 가지며(Fig. 4), PC들이 설명하는 지구화학반응(예, PC2는 혐기성 탈염소화 반응)이 고밀도비수상액체(Dense non-aqueous phase liquid; DNAPL) 오염지역에서 자주 관찰되는 현상이라는 것을 고려할 때, PCA 결과는 지하수 수리화학 해석에 유용하였다고 할 수 있다.

**Table 5.** PCA loadings in Testbed C

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
T	0.1	-0.2	0.2	-0.1	<b>0.6</b>
pH	0.0	0.0	0.0	0.1	<b>0.8</b>
EC	0.1	-0.2	<b>0.8</b>	0.0	0.1
DO	0.3	-0.2	0.3	<b>0.7</b>	0.2
Eh	0.3	<b>-0.7</b>	-0.1	0.3	-0.1
Cl	<b>0.8</b>	-0.4	0.1	-0.1	-0.2
Trichloroethylene (TCE)	-0.2	0.1	-0.1	<b>0.9</b>	0.0
Tetrachloroethylene (PCE)	-0.2	-0.1	0.0	<b>0.8</b>	0.1
trans-1,2-Dichloroethylene (DCE)	0.0	<b>0.8</b>	0.0	-0.1	-0.1
cis-1,2-DCE	-0.1	<b>0.7</b>	-0.2	0.3	-0.3
Vinyl chloride (VC)	0.1	<b>0.8</b>	-0.1	0.0	-0.2
Fe	0.4	0.2	-0.1	0.0	0.0
Mn	-0.4	0.5	0.3	-0.5	-0.1
HCO <sub>3</sub>	-0.4	0.3	<b>0.7</b>	-0.1	-0.2
K	<b>0.7</b>	-0.1	0.4	0.0	0.5
Mg	0.1	0.1	0.5	-0.3	<b>-0.7</b>
SO <sub>4</sub>	0.5	-0.3	-0.1	0.0	0.4
NO <sub>3</sub>	<b>0.6</b>	-0.2	0.4	0.1	0.2
Na	<b>0.9</b>	0.0	0.1	-0.2	0.0
Ca	0.2	-0.1	<b>0.9</b>	0.0	0.1
Eigenvalue	3.29	3.13	2.92	2.53	2.19
Variance explained	0.16	0.16	0.15	0.13	0.11
Cumulative variance	0.16	0.32	0.47	0.59	0.70



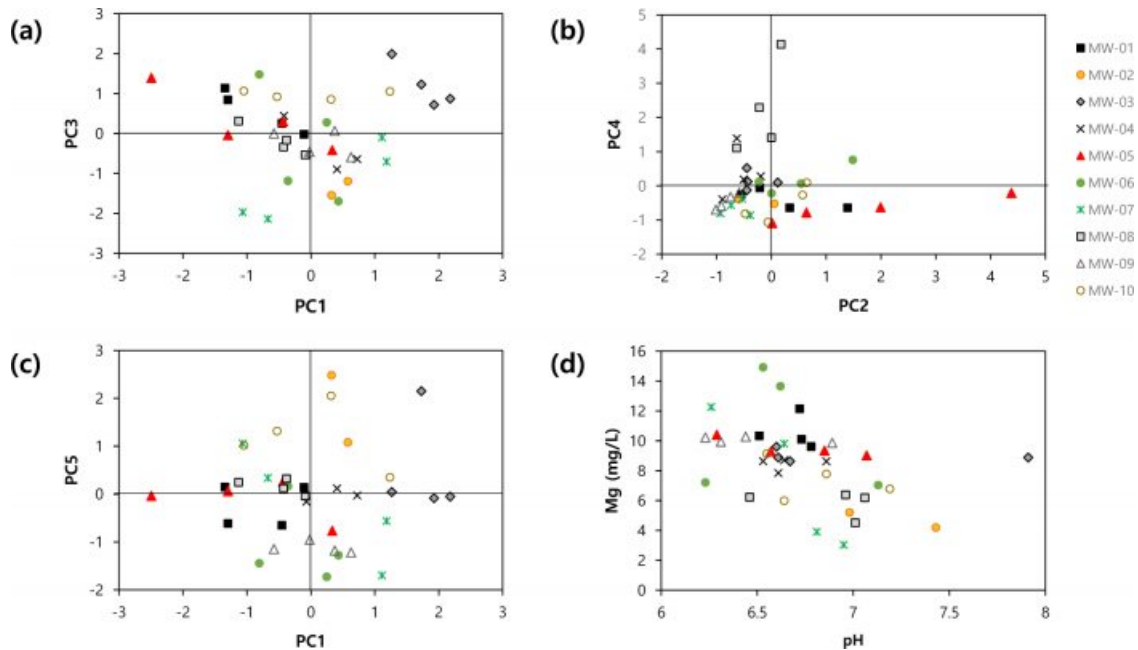


Fig. 8. Comparison of PC scores of groundwater samples in Testbed C in (a)-(c) and pH vs. Mg in (d).

Table 6. Ranges of EC and the concentrations of PCE, TCE and their byproducts in Testbed C. The number of samples was 4 from each well except MW-02 sampled twice in 2020

Well	$\mu\text{S/cm}$	$\mu\text{g/L}$				
	EC	PCE	TCE	trans-1,2-DCE	cis-1,2-DCE	VC
MW-01	424-610	ND	ND	ND	3-17	ND-3
MW-02	366-376	ND	ND	ND	ND	ND
MW-03	527-880	ND	ND	ND	ND	ND
MW-04	398-650	2-4	ND-2	ND	1-8	ND
MW-05	365-610	ND	1-3	1-2	27-42	ND-5
MW-06	286-670	ND	2-5	ND	11-78	1-2
MW-07	251-558	ND	ND	ND	ND	ND
MW-08	361-590	2-7	5-25	ND	3-34	ND
MW-09	420-620	ND	ND	ND	ND	ND
MW-10	484-730	ND	ND-1	ND	2-11	ND

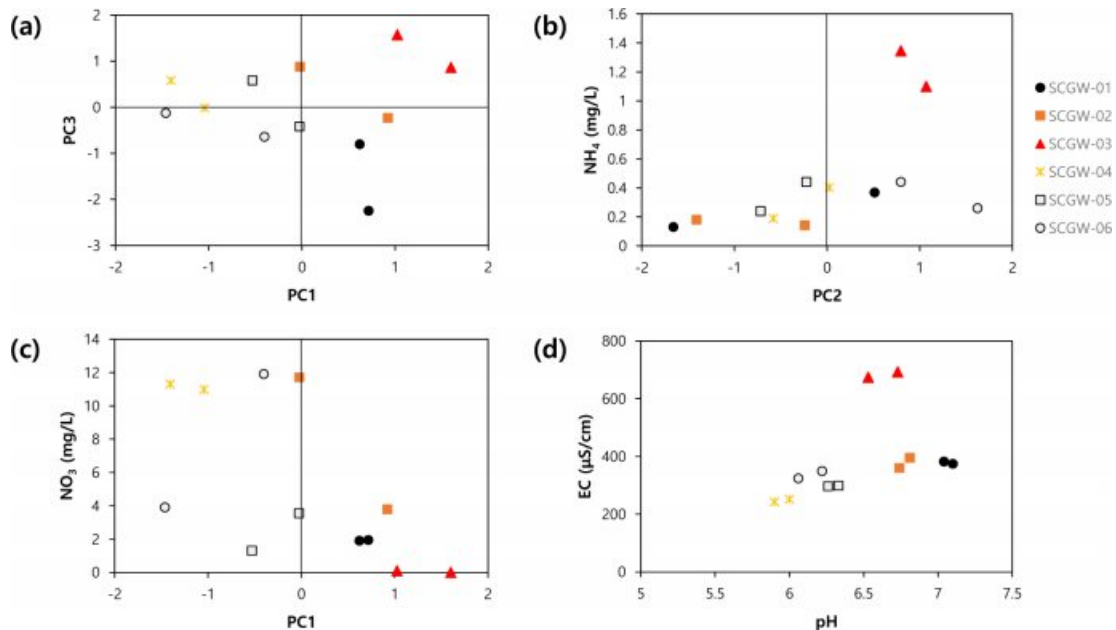
ND=not detected.

#### 4.4. 테스트베드 D

테스트베드 D에서 TPH는 12월에 채수된 SCGW-01에서만 검출(1.3 mg/L)되었으며, 그 외 시료에서는 검출되지 않았다. 토양에서 관찰된 TPH 농도 분포와는 상이한 결과이다(Fig. 5). 반면 BTEX의 경우, 톨루엔이 12월에 채수된 SCGW-03(3  $\mu\text{g/L}$ ), SCGW-04(1  $\mu\text{g/L}$ ), SCGW-05(1  $\mu\text{g/L}$ )에서 미량 검출되었다. BTEX가 검출된 토양 시료의 위치와 유사하다(Fig. 5d). 일부 시료에서만 검출된 유기오염물질을 제외하고 주요 용존 이온 11개만을 이용하여 PCA를 수행하였다(Table 1). pH를 제외한 모든 변수는

로그변환을 취하여 이상치(예, SCGW-03에서 관찰된 높은 EC)의 영향을 최소화하고자 하였다(Fig. 9d). 1개 시료(10월에 채수된 SCGW-03)에서 불검출된 바 있는  $\text{NO}_3^-$ 는 PCA에서 제외하고, PCA 결과를 해석하는 데 활용하였다(Fig. 9c). 그 결과 3개의 성분이 총분산의 80%를 설명할 수 있었다(Table 7).

PC1은 pH, EC 이외에도 주요 용존 이온과 높은 상관관계를 보이며, 암반출현심도가 낮은 남쪽에 위치한 3개 관정과 암반출현심도가 비교적 깊은 북쪽에 위치한 3개의 관정을 구분해 준다(Fig. 9a). 용존 이온의 농도가 높은



**Fig. 9.** Biplots of groundwater samples in Testbed D: (a) PC1 scores vs. PC3 scores; (b) PC2 scores vs.  $\text{NH}_4$  concentrations; (c) PC1 scores vs.  $\text{NO}_3$  concentrations; (d) pH vs. EC.

**Table 7.** PCA loadings in Testbed D

	PC1	PC2	PC3
pH	<b>0.8</b>	-0.3	-0.3
EC	<b>0.8</b>	0.4	0.3
DO	0.2	-0.3	<b>-0.7</b>
Na	0.3	<b>0.8</b>	-0.1
K	<b>0.8</b>	0.2	-0.5
Ca	<b>0.9</b>	0.3	0.2
Mg	<b>0.6</b>	<b>0.7</b>	0.1
Cl <sup>-</sup>	0.3	-0.1	<b>0.9</b>
$\text{SO}_4$	-0.1	<b>0.7</b>	0.2
$\text{HCO}_3$	<b>0.9</b>	0.5	0.0
$\text{SiO}_2$	<b>0.7</b>	-0.1	0.1
Eigenvalue	4.64	2.44	1.77
Variance explained	0.42	0.22	0.16
Cumulative variance	0.42	0.64	0.8

(PC1 점수가 높은) 남쪽 3개 관정에서 질산성질소가 낮은 편인데(Fig. 9c), 유기오염물질의 분해와 연관된 질소저감 반응을 짐작해 볼 수 있다(Atekwana et al., 2005).

PC2는 Na, Mg,  $\text{SO}_4$ 와 높은 상관관계를 가지는데, PC2 점수가 높은 시료는  $\text{NH}_4$  농도가 높은 편이다(Fig. 9b). PC3은 DO와는 음의 상관관계를 가지며, Cl<sup>-</sup>는 높은 상관관계를 가지는데, 남쪽에 위치한 SCGW-03과 SCGW-01의 수화학을 구분해 준다(Fig. 9a).

비록 좀 더 상세한 조사가 필요하겠으나, PC1은 지하

수 수질의 공간적 차이를 지시하고, PC2와 PC3은 각각 다른 오염원의 영향( $\text{NH}_4$  또는 Cl 유입)을 지시하는 것으로 보인다. 한편, 로그변환을 하였어도 SCGW-03의 이상 값이 PCA 결과에 영향을 미치는 것을 알 수 있는데(Fig. 9), 이는 시료수가 적어서 SCGW-03의 특징이 두드러져 보인 것으로, PCA 결과를 왜곡시킬 만한 이상치는 아닌 것으로 판단된다.

## 5. 결 론

지중환경 오염부지를 조사하는 과정에서 지하수 수리화학 자료는 오염물질의 공간 분포를 도시하고 오염농도를 수질기준과 비교하는 수준으로만 해석되고 있는 실정이다. 지하수 수리화학은 지중환경의 지구화학적 특성을 반영하고 오염 상태를 지시하는 유용한 정보로, 단순히 농도 수준을 도시하는 것보다 더 높은 수준으로 활용될 필요가 있다. 예를 들면, 주성분 분석(PCA)과 같은 다변량 통계 분석기법을 이용하여 지하수 수리화학이 지시하는 주요한 지구화학반응 및 오염원을 평가하는데 활용될 수 있으며, 이들 결과는 또한 부지개념모델을 구성하고 검증하는데 활용될 수 있다. 즉, 지하수 수리화학을 분석·해석하는 기술은 부지특성화 및 오염거동 진단·평가에 매우 유용하게 활용될 수 있다.

본 연구는 다변량 통계분석기법 중 하나인 PCA의 부

지특성화기술로써의 범용성과 한계점을 평가하기 위해, 4개의 테스트베드 지역을 대상으로 지하수 수리화학을 이용하여 PCA를 수행하였다. 비록 PCA 결과가 이상치(outlier)에 의해 영향을 받는 경향이 나타나기도 했지만, 대부분의 PCA 결과는 각 테스트베드의 부지 특성 및 오염 특성을 잘 반영하였다. PCA로 확인된 주요한 부지 특성을 요약하면, 테스트베드 A의 경우, 투수성 단열이 발달하고 주변 이용관정의 영향으로 수위가 변동하는 지점에서 암반 지하수로 질소 부하가 있음을 보여주었다. 테스트베드 B의 경우, 유류의 생분해와 함께 광물의 풍화가 진행된 것이 나타났다. 테스트베드 C의 경우, TCE의 자연저감기작을 확인할 수 있었으며, 확인되지 않은 추가 오염원이 존재했을 가능성을 시사하였다. 테스트베드 D의 경우, 암반 출현 심도에 따라 수화학이 다른 특성을 보여주었다. 한편, 로그변환을 했음에도 불구하고 테스트베드 B에서는 K1 관정에서 관찰된 높은 농도의 칼륨(K)을 설명하기 위해 PC3이 추출되어야 했으며, 테스트베드 D에서는 모든 성분(PC)이 SCGW-03에서 관찰되는 높은 이온종의 농도 및 낮은 DO의 영향을 받는 결과를 얻게 되었는데, 이들 이상치의 영향은 시료의 수(n)가 적어서 두드러져 보였을 뿐, 추출된 성분은 테스트베드의 부지 특성 및 오염 특성을 반영하고 있었다. 만약 이상치가 PCA 분석 결과를 크게 왜곡시키는 경우, 그 자료는 PCA 분석에서 제외할 필요가 있다.

오염부지를 조사·평가·복원하기 위해서는 지중환경에서 일어나는 지구화학반응을 이해하고 유입된 오염물질의 지구화학적 거동 특성을 예측하는 것이 필요하다. 4개의 테스트베드 부지에 PCA를 적용해 본 결과, 지하수 수리화학의 PCA는 앞으로 지중환경오염부지특성화기술로써 지중환경에서 일어나는 주요한 지구화학반응을 밝히고 오염원을 추정하는데 기여할 수 있을 것으로 판단된다. 시료의 수가 충분하지 않아도 지중환경에 대한 유의미한 결과를 제공할 수 있을 것으로 보인다. 또한, PCA는 이미 지하수 수리화학을 포함하여 지구화학의 연구 분야에서 널리 활용되면서 그 유용성이 입증되었으며, 다변량 통계분석기법 중 가장 쉽게 접근할 수 있다는 장점이 있다. 따라서 앞으로 지중환경 오염부지 조사 분야에서도 PCA가 지하수 수리화학 정보의 활용도를 높이는 데 널리 활용되기를 기대한다.

## 사 사

본 연구는 환경산업기술원의 지중환경오염·위해관리기

술개발사업의 지원을 받아 수행되었습니다(과제번호: 2018002440002).

## References

- Abdi, H., 2003, Factor Rotations in Factor Analyses, *Encyclopedia for Research Methods for the Social Sciences*, Sage: Thousand Oaks, CA, 792-795.
- Andong National University, Geogreen21 Co. Ltd., 2020, Tracing pollution sources and planning remediation strategies of groundwater contamination in Jeonju. Korea Environmental Industry & Technology Institute.
- Atekwana, E.A., Atekwana, E., Legall, F.D., and Krishnamurthy, R.V., 2005, Biodegradation and mineral weathering controls on bulk electrical conductivity in a shallow hydrocarbon contaminated aquifer, *Journal of Contaminant Hydrology* **80**(3-4), 149-167.
- Baek, W. and Lee, J.Y., 2011, Source apportionment of trichloroethylene in groundwater of the industrial complex in Wonju, Korea: a 15-year dispute and perspective, *Water and Environment Journal*, **25**(3), 336-344.
- Burg, A. and Gavrieli, I., 2013, Groundwater contamination and water-rock interaction during leakage of industrial waste water into a carbonate aquifer in an arid zone, Israel, *Procedia Earth and Planetary Science*, **7**, 101-104.
- Farnham, I.M., Singh, A.K., Stetzenbach, K.J., and Johanneson, K.H., 2002, Treatment of nondetects in multivariate analysis of groundwater geochemistry data, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **60**(1-2), 265-281.
- Gulgundi, M.S. and Shetty, A., 2019, Source apportionment of groundwater pollution using unmix and positive matrix factorization, *Environmental Processes*, **6**, 457-473.
- Hamzaoui-Azaza, F., Zammouri, M., Ameer, M., Sy, M.B., Gueddari, M., and Bouhlila, R., 2020, Hydrogeochemical modeling for groundwater management in arid and semiarid regions using MODFLOW and MT3DMS: A case study of the Jeffara of Medenine coastal aquifer, South-Eastern Tunisia, *Natural Resource Modeling*, **33**(4), e12282.
- Hatcher, L., 1994, A Step-by-Step Approach to Using the SAS System for Factor Analysis and Structural Equation Modeling. SAS Institute, Inc., Cary.
- Jeong, C.-H., Lee, Y.J., Lee, Y.C., Kim, M.S., Kim, H.K., Kim, T.S., Jo, B.U., and Choi, H.Y., 2016, Hydrochemistry and occurrences of natural radioactive materials from groundwater in various geological environment, *The Journal of Engineering Geology*, **26**(4), 531-549.
- KIGAM (Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources),

- 1969, Geological map of Korea: Samrye (1:50,000).
- KIGAM, 1981, Geological map of Korea: Ttukseom (1:50,000).
- KIGAM, 2019, Technology development of borehole elemental concentration logs and high resolution hydraulic characterization for the prediction of rock-fluid interactions in subsurface environments, Korea Environmental Industry & Technology Institute.
- Kim, H.-R., Yu, S., Oh, J., Kim, K.-H., Lee, J.-H., Moniruzzaman, M., Kim, H.K., and Yun, S.-T., 2019, Nitrate contamination and subsequent hydrogeochemical processes of shallow groundwater in agro-livestock farming districts in South Korea, *Agriculture, Ecosystems and Environment*, **273**, 50-61.
- Kim, H.-S., Lee, S.-H., Jo, H.Y., Finneran, K.T., and Kwon, M.J. 2021, Diversity and composition of soil Acidobacteria and Proteobacteria communities as a bioindicator of past land-use change from forest to farmland, *Science of the Total Environment*, **797**, 148944.
- Kim, K.H., Yun, S.T., Kim, H.K., and Kim, J.W., 2015, Determination of natural backgrounds and thresholds of nitrate in South Korean groundwater using model-based statistical approaches, *J. Geochem. Explor.*, **148**, 196-205.
- Kim, S.H., Kim, H.-R., Yu, S., Kang, H.-J., Hyun, I.-H., Song, Y.-C., Kim, H., and Yun, S.-T., 2021, Shift of nitrate sources in groundwater due to intensive livestock farming on Jeju Island, South Korea: With emphasis on legacy effects on water management, *Water Research*, **191**, 116814.
- Krause, S., Aloisi, G., Engel, A., Liebetrau, V., and Treude, T., 2014, Enhanced calcite dissolution in the presence of the aerobic methanotroph *Methylosinus trichosporium*, *Geomicrobiology Journal*, **31**(4), 325-337.
- Korea University, 2021, Development of field application technologies for optimal diagnosis, assessment, and prediction of contamination fate and transport in subsurface environments, Korea Environmental Industry & Technology Institute.
- Joyce, S., Applegate, D., Appleyard, P., Gordon, A., Heath, T., Hunter, F., Hoek, J., Jackson, P., Swan, D., Woollard, H., and Wheeler, A.F., 2015, Groundwater flow and reactive transport modelling in ConnectFlow, SKB R-14-19, <https://skb.se/publikation/2482142/R-14-19.pdf>
- Ledesma, R.D., Valero-Mora, P., and Macbeth, G., 2015, The scree test and the number of factors: a dynamic graphics approach, *Spanish Journal of Psychology*, **18**, e11, 1-10.
- Lee, J.-H., Yun, S.-T., Yu, S., Yoo, C.-H., Jeong, Y.-S., Kim, K.-H., Kim, H.-R., and Kim, H., 2022, Development of an integrated hydrochemical index for delineating livestock manure-derived groundwater plumes in agro-livestock farming areas, *Ecological Indicators*, **138**, 108838.
- Lee, J.-Y., Cheon, J.-Y., Lee, K.-K., Lee, S.-Y., and Lee, M.-H., 2001, Statistical evaluation of geochemical parameter distribution in a ground water system contaminated with petroleum hydrocarbons, *Journal of Environmental Quality*, **30**(5), 1548-1563.
- Lee, K.-J., Yun, S.-T., Yu, S., Kim, K.-H., Lee, J.-H., and Lee, S.-H., 2019, The combined use of self-organizing map technique and fuzzy c-means clustering to evaluate urban groundwater quality in Seoul metropolitan city, South Korea, *Journal of Hydrology*, **569**, 685-697.
- MacCallum, R.C., Widaman, K.F., Zhang, S., and Hong, S., 1999, Sample size in factor analysis, *Psychological Methods*, **4**(1), 84-99.
- Mohapatra, P.K., Vijay, R., Pujari, P.R., Sundaray, S.K., and Mohanty, B.P., 2011, Determination of processes affecting groundwater quality in the coastal aquifer beneath Puri city, India: a multivariate statistical approach, *Water Science & Technology*, **64**(4), 809-817.
- Oh, J., Kim, H.-R., Yu, S., Kim, K.-H., and Yun, S.-T., 2021, Delineating the impacts of poultry burial leachate on shallow groundwater in a reclaimed agro-livestock farming area, using multivariate statistical analysis of hydrochemical data, *Environmental Science and Pollution Research*, **28**, 7742-7755.
- R Core Team, 2020, R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>
- Runkel, A.C., Tipping, R.G., Meyer, J.R., Steenberg, J.R., Retzler, A.J., Parker, B.L., Green, J.A., Barry, J.D., and Jones, P.M., 2018, A multidisciplinary-based conceptual model of a fractured sedimentary bedrock aquitard: improved prediction of aquitard integrity, *Hydrogeology Journal*, **26**, 2133-2159.
- Schreier, C.G., Walker, W.J., Burns, J., and Wilkenfeld, R., 1999, Total organic carbon as a screening method for petroleum hydrocarbons, *Chemosphere*, **39**(3), 503-510.
- Sejong University, 2019, Development of strategies and technologies for investigation and assessment of fluid flow path in subsurface environments. Korea Environmental Industry & Technology Institute.
- Shaukat, S.S., Rao, T.A., and Khan, M.A., 2016, Impact of sample size on principal component analysis ordination of an environmental data set: effects on eigenstructure, *Ekológia (Bratislava)*, **35**(2), 173-190.
- SKB, 2006. Hydrogeochemical evaluation, Preliminary site description Laxemar subarea – version 2.1. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co. (SKB). Report R-06-70.
- Thrun, M.C., Ultsch, A., and Breuer, L., 2021, Explainable AI framework for multivariate hydrochemical time series, *Mach. Learn. Knowl. Extr.*, **3**(1), 170-204.
- Tizro, A.T., Ghashghaie, M., Georgiou, P., and Voudouris, K.,



2014, Time series analysis of water quality parameters, *Journal of Applied Research in Water and Wastewater*, **1**(1), 40-50.

Yang, J.-H. and Lee, K.-K., 2012, Locating plume sources of multiple chlorinated contaminants in groundwater by analyzing seasonal hydrological responses in an industrial complex, Wonju, Korea, *Geosciences Journal*, **16**(3), 301-311.

Yu, S., Chae, G., Oh, J., Kim, S.H., Kim, D.I., and Yun, S.T., 2021, Hydrochemical and isotopic difference of spring water

depending on flow type in a stratigraphically complex karst area of South Korea, *Front. Earth Sci.*, **736**, 712865.

Zhang, K., Hu, Z., Zeng, F., Yang, X., Wang, J., Jing, R., Zhang, H., Li, Y., and Zhang, Z., 2019, Biodegradation of petroleum hydrocarbons and changes in microbial community structure in sediment under nitrate-, ferric-, sulfate-reducing and methanogenic conditions, *Journal of Environmental Management*, **249**, 109425.