

《原著》

유류오염지 주변 지하수와 지표수의 수화화학적 특성 연구

임흥균¹ · 이진용^{1*} · 박영윤¹ · 박유철²

¹강원대학교 지질학과

²강원대학교 지구물리학과

A Study on Hydrochemistry Characteristics of Groundwater and Surface water near a Petroleum Contaminated area

Hong-Gyun Lim¹ · Jin-Yong Lee^{1*} · Youngyun Park¹ · Yu-Chul Park²

¹Department of Geology, Kangwon National University

²Department of Geophysics, Kangwon National University

ABSTRACT

The aim of this study was to examine chemical and isotopic compositions of groundwater and lake water near an area contaminated by petroleum and to evaluate influence of petroleum on them during the period from March to August 2011. In dry season, Ca^{2+} and SO_4^{2-} were dominant in the groundwater and lake water and Ca^{2+} and HCO_3^- were significant in wet season. $\delta^{18}\text{O}$ and δD of the groundwater and lake water were plotted near LMWL ($\delta\text{D} = 8.06\delta^{18}\text{O} + 12.5$). $\delta^{18}\text{O}$ and δD of the lake water did not show seasonal variation. However, $\delta^{18}\text{O}$ and δD of the groundwater were enriched in wet season compared with those in dry season because of influence of small ponds around wells where evaporation losses were slightly experienced. Redox condition of most lake water was oxidation environment in contact with the atmosphere during the study period. However, redox condition of groundwater was transitional environment in dry season and oxidation environment in wet season because of influence of contaminant such as petroleum. In some groundwater, the concentrations of NO_3^- in some groundwater were less than 1 mg/L because of denitrification. Also, NO_3^- showed positive correlation with SO_4^{2-} and weak negative correlation with HCO_3^- , because of influence of denitrification.

Key words : Petroleum contaminated area, Hydrochemistry, Water quality, Oxygen and hydrogen isotope, Denitrification

1. 서 론

최근 국내에서 지하수 오염에 의한 환경 피해사례가 증가하면서 지하수 수질에 대한 관심이 증가하고 있다. 지하수의 수질은 기반암의 종류, 물-암석 반응시간, 강수 및 지표수와와의 상호반응, 오염물질의 유입 등 다양한 인자들에 의해서 영향을 받는다(Lee and Lee, 2002; Yang et al., 2008). 지하수 오염은 주로 천부 지하수에서 발생할 가능성이 매우 높으며 오염이 지속되었을 때 심부 지하수 및 지표수에도 영향을 줄 수 있다(Cho et al., 1997; Chapelle, 1999; Kim et al., 2005).

유류에 의한 지하수 오염은 도심지, 산업단지 및 군사

시설 등에서 빈번하게 일어난다(Jeong et al., 1998; Kim, 2001). 유류에 의한 지하수 오염은 대부분 토양 내 불포화층으로 누출된 유류가 포화대까지 도달하면서 발생하며 유류가 지하수로 직접 유입되는 경우는 거의 없다(Lee and Park, 2005; Chung et al., 2006). 유류에 의한 토양 오염은 오염물질이 유입된 지역에 국한되지만 지하수 오염은 지하수의 유동방향에 따라 이동하면서 주변의 다른 토양, 지하수 및 지표수에게까지 영향을 줄 수가 있다(Suarez and Rifai, 2002; Lee and Lee, 2003; Parker et al., 2004; Choi et al., 2010).

최근 국내에서 유류오염지역 내 토양 및 지하수에 대한 오염조사, 평가 및 정화와 관련된 연구들이 활발하게 이

*Corresponding author : hydrolee@kangwon.ac.kr

원고접수일 : 2012. 4. 16 심사일 : 2012. 9. 4 게재승인일 : 2012. 9. 7
질의 및 토의 : 2012. 12. 31 까지

루어져 이 분야의 기술이 크게 향상되었다(Seo et al., 2008; Ju et al., 2009; Choi and Lee, 2010; Ha and You, 2012). 그러나 국내에서는 토양오염이 확인된 지역의 지하수 오염조사만 주로 이루어졌고 특히 오염지역 주변의 지하수와 지표수에 미치는 영향은 거의 평가되지 않았다. 또한 유류에 오염된 지하수에서 BTEX 같은 오염 물질들(non-aqueous phase liquid, NAPL)에 대한 농도변화는 모니터링하였지만 주요 양이온과 음이온의 농도변화는 거의 모니터링하지 않았으며 이들의 농도변화도 거의 보고되지 않았다. 유류로 오염된 지하수는 산화환경에서 점차 환원환경으로 변화되며 이에 따라서 Fe^{2+} , Mn^{2+} , NO_3^- 및 SO_4^{2-} 등과 같은 무기물질들의 농도변화가 발생할 수 있다(Mohamed et al., 2003; Park et al., 2007). 특히 지하수 내 무기성분들과 NAPL의 이동성은 차이를 보이기 때문에 이러한 지하수의 화학조성 변화는 유류오염 주변 지역에서 잠재적인 지하수 오염 가능성을 평가하는 기초자료로서 활용할 수 있다.

이 연구에서는 유류로 오염된 토양 주변의 지하수 및 호수의 화학 및 동위원소 조성을 이용하여 수화학적 특성과 유류오염에 의한 영향을 평가하였으며 연구결과는 유류로 오염된 토양 및 지하수의 영향반경을 평가하고 NAPL의 제거 후 지하수 환경에서 일어나는 수질변화를 이해하는데 기초적인 정보를 제공할 것으로 기대한다.

2. 연구지역 및 연구방법

2.1. 연구지역

연구지역은 강원도에 위치한 유류오염지역으로 47년 동안 유류저장 및 이용시설이 있었으며 토양오염이 확인된 면적은 약 0.48 km^2 이다. 석유계총탄화수소(total petroleum hydrocarbon, TPH)와 BTEX가 토양($\text{TPH} = 50,552 \text{ ppm}$, $\text{BTEX} = 1,152 \text{ ppm}$)과 지하수($\text{TPH} = 709 \text{ mg/L}$, 벤젠 = 0.595 mg/L , 크실렌 = $1,549 \text{ mg/L}$)에서 검출이 되었다(The Metropolitan News, 2009).

연구지역의 북서쪽에는 호수가 위치하고 남쪽에는 하천이 북서방향으로 흐른다(Fig. 1). 고도는 70~75 m이고 북동쪽에는 산(645 m)이 분포하며 남쪽은 완만한 지형을 이룬다. 2011년 3월부터 8월까지 지하수 수위는 70.5~74.8 m이었으며 1~2 m의 범위에서 변화하였다. 2011년의 연강수량은 2,029 mm이었으며 연강수량의 68.6%가 6~7월에 집중되었다.

연구지역의 기반암은 중생대의 흑운모 화강암으로 지표로부터 약 30 m 하부에 분포한다. 흑운모 화강암의 주구성광물은 석영, 사장석, 미사장석, 퍼사이트(perthite)이며 유색광물로 흑운모와 소량의 각섬석을 포함한다. 흑운모 화강암을 제 4기 충적층이 부정합 관계로 피복하고 있으며 충적층은 하상퇴적물로서 주로 모래와 자갈로 구성되

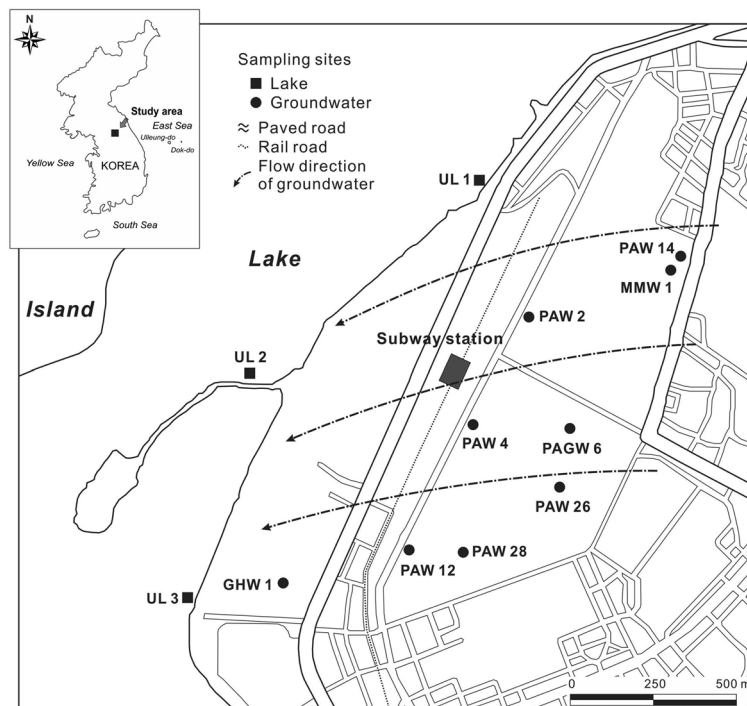


Fig. 1. Locations of study area and sampling sites.

어 있다(Lee et al., 1974). 그러나 연구지역은 정화사업의 일환으로 오염된 토양을 걷어내고 복토하여 지층의 상부(5 m 이내)는 사질토로 구성되어 있다.

2.2. 연구방법

2011년 3월부터 8월까지 호수(3 지점)와 지하수(9 지점)의 수온, pH, 전기전도도(electrical conductivity, EC), Eh 및 용존산소(dissolved oxygen, DO)를 간이수질측정장비를 이용하여 월 1회 측정하였다. 또한 3월과 7월에 용존 Fe^{2+} 와 Mn^{2+} 의 농도를 UV-Spectrophotometer(DR-2800, Hach)를 이용하여 현장에서 측정하였다. 호수 시료는 버킷(bucket)을 이용하여 채취하였으며 지하수는 유류로 오염된 지역 주변의 천부관정(10 m 이내)에서 퍼징(purging)을 최소 3회 이상 실시한 후 일회용 베일러를 이용하여 채취하였다. 채취된 시료는 0.45 μm 필터를 이용하여 여과하였으며 여과된 시료 중 일부는 진한 질산으로 산 처리하였다($\text{pH} \approx 2$). 여과된 시료를 이용하여 그랜법(Gran method)으로 알칼리도를 측정하였으며 이것으로부터 HCO_3^- 의 농도를 계산하였다.

Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ 및 K^+ 의 농도는 상지대학교 자연과학 연구지원센터의 유도결합플라즈마(inductively coupled plasma, ICP)를 이용하여 분석하였다. Cl^- , NO_3^- 및 SO_4^{2-} 의 농도는 상지대학교 자연과학연구지원센터의 이온 크로마토그래프(ion chromatograph, IC)를 이용하여 분석하였다. 산소와 수소 동위원소 조성은 한국기초과학지원연구원 오창센터의 안정동위원소질량분석기(isotope ratio mass spectrometer, IRMS)를 이용하여 분석하였다. 산소와 수소 동위원소 자료의 재연성은 각각 ± 0.1 및 1.0‰이다. 측정된 동위원소 조성은 VSMOW(Vienna standard mean ocean water)에 표준화한 천분률(‰)로 나타내었다.

3. 결과 및 토의

3.1. 현장수질

건기와 우기에 측정된 지하수와 호수의 수온, pH, EC, DO, Eh, Fe^{2+} 및 Mn^{2+} 값들의 범위를 Table 1에 정리하였다. 호수의 pH는 7.3~9.5의 범위를 보였다. UL3에서 5월에 측정된 값이 9.5로 매우 높기는 하지만 대부분 뚜

Table 1. Field measured parameters of lake water and groundwater

Parameter	Lake water				Groundwater			
	Mar. n = 3	May n = 3	Jul. n = 3	Aug. n = 3	Mar. n = 9	May n = 9	Jul. n = 9	Aug. n = 9
Temp. (°C)	6.6 ^a	17.3	23.5	23.3	15.5	17.6	22.2	24.5
	6.1 ^b	15.6	17.6	17.0	11.8	13.8	17.9	17.3
	6.3 ^c	16.0	20.7	19.4	14.3	14.3	19.7	19.9
pH (SU)	7.8	9.5	7.5	7.9	6.8	7.2	7.5	7.5
	7.4	7.7	7.3	7.4	5.7	6.1	6.1	6.2
	7.5	8.3	7.5	7.8	6.5	6.4	6.9	6.9
EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	80	140	192	117	487	514	594	763
	58	91	83	78	180	225	85	68
	78	111	94	97	340	288	285	344
DO (mg/L)	22.1	10.9	6.9	8.4	14.2	7.3	5.8	5.6
	19.5	9.3	6.5	7.4	1.2	1.1	2.9	1.3
	20.3	9.7	6.6	7.5	3.6	2.7	3.8	3.4
Eh (mV)	249	386	482	463	273	571	560	548
	241	354	445	386	29	208	149	153
	246	359	471	418	227	492	449	505
Fe^{2+} (mg/L)	0.03	-	0.03	-	6.69	-	6.37	-
	0.02	-	0.02	-	0.00	-	0.01	-
	0.02	-	0.03	-	0.04	-	0.04	-
Mn^{2+} (mg/L)	0.05	-	0.07	-	1.85	-	1.91	-
	0.04	-	0.05	-	-	-	0.03	-
	0.05	-	0.06	-	0.21	-	0.08	-

^a Maximum, ^b Minimum, ^c Median, - None data

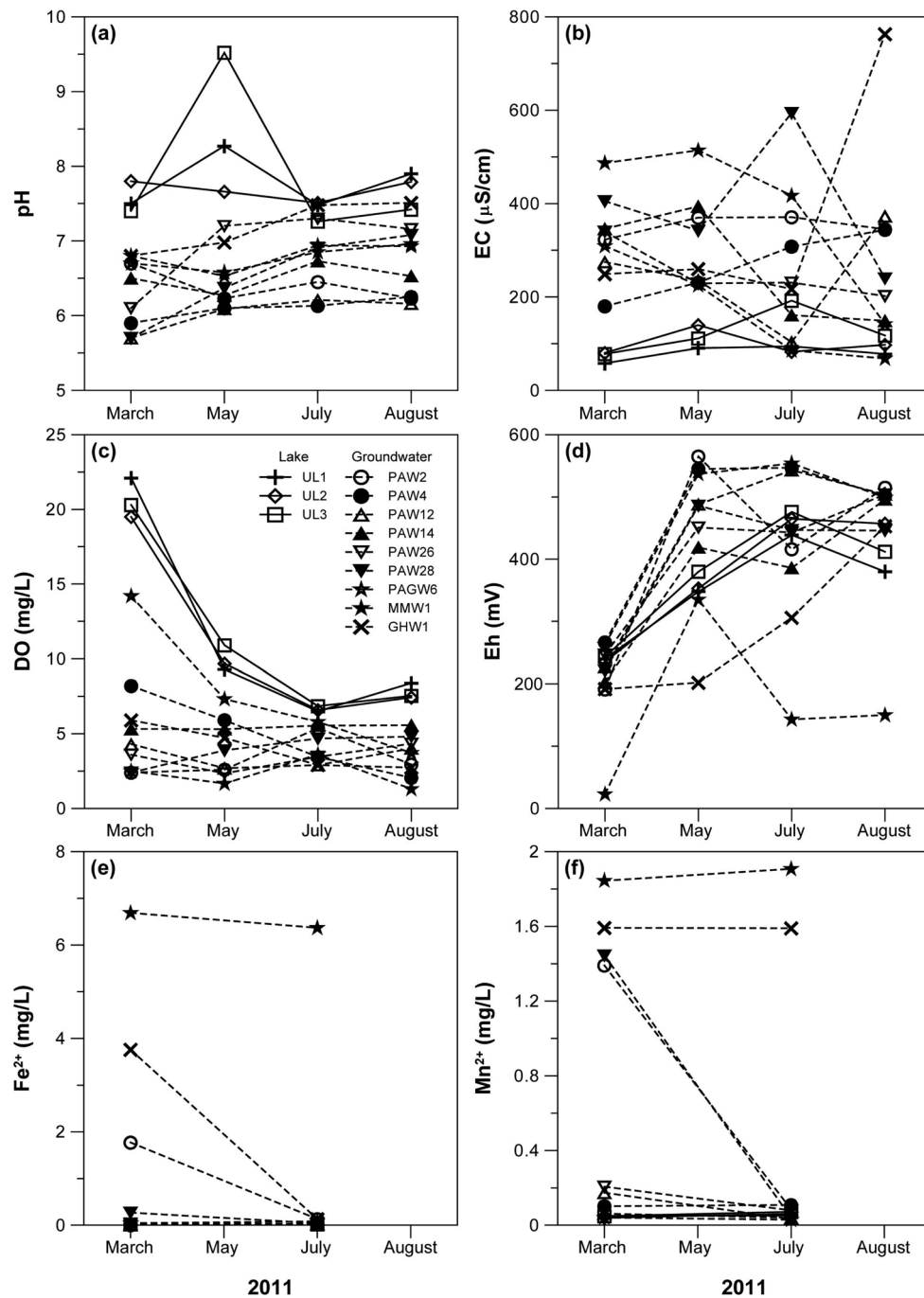


Fig. 2. Seasonal variations of pH, EC, DO, ORP, concentrations of Fe^{2+} and Mn^{2+} of the water samples.

렷한 계절변화를 보이지 않았다(Fig. 2a). 지하수의 pH는 호수보다 낮았고 5.7~7.5의 범위를 보였다. PAW26을 제외한 나머지 관정에서 3월에서 8월로 가면서 점차 높아지는 경향을 보였다.

건기와 우기에 측정된 호수의 EC는 각각 58~140 및 78~192 $\mu\text{S/cm}$ 으로 건기에 비해서 우기의 EC가 높았고

더 넓은 범위를 보였다(Fig. 2b). 특히, UL3에서 6월에 내린 폭우로 인해 호수주변의 토양이 호수로 다량 유입되어 다른 지점과 달리 EC가 192 $\mu\text{S/cm}$ 으로 크게 증가하였다. 지하수의 EC는 호수보다 높았고 건기와 우기에 각각 180~514와 68~763 $\mu\text{S/cm}$ 의 범위를 보였다. 지하수에서 EC는 건기에 비해서 우기에 대부분의 관정에서 다소

감소하는 경향을 보였다. 그러나 PAW28 관정에서는 5월에 342 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 였으며 7월에 594 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 으로 252 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 증가하였다가 8월에는 다시 240 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 으로 감소했다. 이것은 강우사상의 형태에 따라서 오염물질과 토양 같은 외부물질과 빗물이 다른 비율로 관정으로 직접 유입되어 나타난 결과로 판단된다. 또한 GHW1에서도 8월에 EC가 763 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 으로 매우 큰 값이 측정되었지만 이 연구에서 이 결과에 대한 원인을 밝히지는 못 하였다.

호수의 DO는 건기에 9.3~22.1 mg/L의 범위를 가지며, 우기는 6.5~8.4 mg/L로 건기보다 감소하는 경향을 보였다(Fig. 2c). 우기의 DO가 건기보다 감소하는 이유는 호수 수온의 증가에 따른 DO 용해도의 감소 때문이다. 지하수의 DO는 호수보다 낮은 값을 보였고 뚜렷한 계절변화를 보이지 않았다. 이것은 지하수의 수온은 호수의 수온보다 대기온도에 민감하게 반응하지 않기 때문에 DO의 용해도 또한 크게 변화지 않은 것으로 해석하였다.

호수의 Eh는 건기에 241~386 mV의 범위를 보였고, 우기에는 386~482 mV 범위를 보였다. 지하수의 Eh는 건기에 29~571 mV의 범위를 보이며, 우기에는 149~560 mV 범위를 보였다(Fig. 2d). 호수와 지하수의 Eh는 뚜렷한 계절변화가 관찰되었다. 일반적으로 DO와 Eh는 산화환원 환경을 평가하는데 사용된다. 이 연구에서 DO는 계절변화가 거의 관찰되지 않았지만 Eh는 뚜렷한 계절변화가 관찰되었다. 이것은 강수의 유입에 따라 호수와 지하수의 DO가 증가되었지만 호수에서는 주변 온도의 영향으로 대기 중으로 산소가 방출되어 나타난 결과로 해석하였다. Garrels and Christ(1965)는 pH와 Eh의 관계를 이용하여 4개의 구역으로 나누어 산화환원 환경을 평가하였다(Fig. 3). 모든 호수는 산화환경에 도시되었다. 지하수는 호수와 달리 건기에는 주로 산화환경에서 환원환경으로 전이되는 영역에 도시가 되었지만 우기에는 산화환경에 도시가 되었다(Fig. 3). 이와 같은 환경변화는 지하수에서 일어나는 기작에 변화를 일으켜 Fe^{2+} , Mn^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} 및 HCO_3^- 의 농도변화를 유발시킬 수 있다(Mohamed et al., 2003).

호수의 용존 Fe^{2+} 와 Mn^{2+} 의 농도는 0.08 mg/L 이하로 매우 낮았고 계절변화를 보이지 않았다(Fig. 2e, 2f). 반면 지하수는 측정지점에 따라 건기 Fe^{2+} 는 0.00~6.69 mg/L, Mn^{2+} 는 0.004~1.845 mg/L, 우기 Fe^{2+} 는 0.01~6.37 mg/L, Mn^{2+} 는 0.029~1.908 mg/L로 넓은 범위를 보이며 나타났다. 대부분의 관정에서 건기에 비해 우기의 Fe^{2+} 와 Mn^{2+} 의 농도가 건기에 비해서 낮은 값을 보였다. 특히 Fe^{2+} 농도는 PAW2(14배 감소)와 GHW1(29배 감소)에서 뚜렷하게

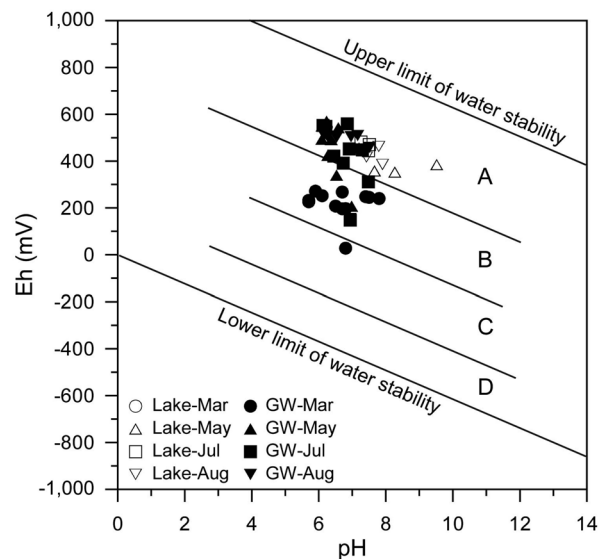


Fig. 3. Redox conditions of water samples. GW means groundwater. A, B, C and D represent the ranges of the pH-Eh value for redox conditions of natural environments (Garrels and Christ, 1965); A = environment in contact with the atmosphere, B = transitional environment, C = environment isolated from the atmosphere and D = euxenic marine environment.

감소하였고, Mn^{2+} 농도감소는 PAW2(17배 감소)와 PAW28(37배 감소)에서 뚜렷하게 관찰되었다. 그러나 MMW1에서는 Fe^{2+} 와 Mn^{2+} 농도의 계절변화가 거의 없었고 MMW1의 Fe^{2+} 와 Mn^{2+} 농도도 각각 6.53과 1.88 mg/L로 채취된 시료 중에서 가장 높았다. 이것은 PAW2, PAW28, GHW1 및 MMW1이 유류로 오염된 지하수의 유입으로 인해 산화환경에서 환원환경으로 변화했음을 나타내는 것이며 이들 관정들 중에 MMW1이 가장 많은 영향을 받은 것으로 판단된다.

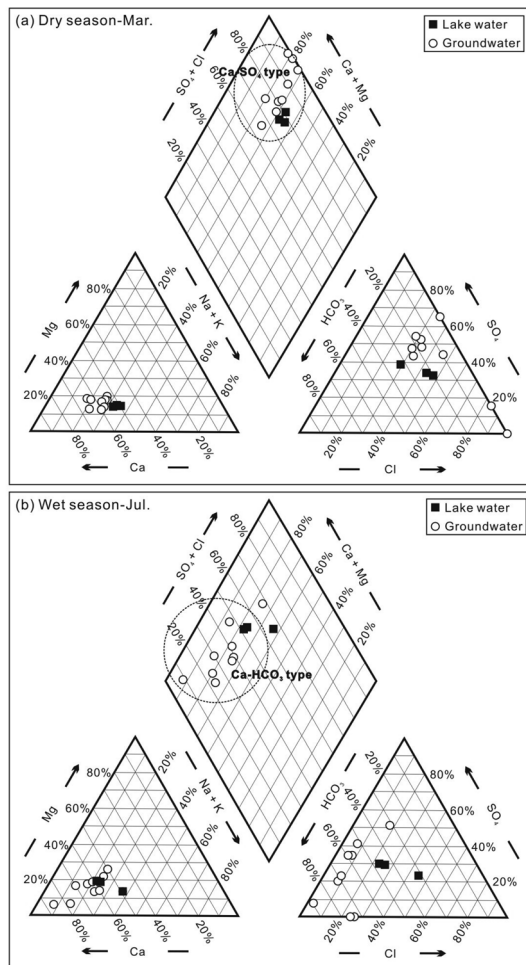
3.2. 수질유형

Table 2에 호수와 지하수 내 주요 양이온과 음이온의 최대값, 최소값, 중앙값 및 평균값을 정리하였다. 호수와 지하수 내 용존성분들 중에 건기에는 Ca^{2+} 와 SO_4^{2-} 가 우세하였고, 우기에는 Ca^{2+} 와 HCO_3^- 가 우세하였다(Fig. 4). 호수 내 용존성분들의 평균 농도가 건기에 비해서 우기에 증가되었다(Table 1). 이것은 우기에 내린 강수에 의한 지표유출로 인해 호수주변 거주지 및 도로로부터 다량의 용존성분들이 유입되어 나타난 결과로 판단된다. 지하수 내 HCO_3^- 를 제외한 대부분의 용존성분들의 평균 농도는 건기에 비해서 우기에 감소되었다. 이것은 강수가 불포화대를 통과하면서 CO_2 와 반응하여 다량의 HCO_3^- 를 지하수에 공급한 것으로 판단되며 물-암석반응과 관련이 있는

Table 2. Statistical summary of water qualities of lake water and groundwater

(unit: mg/L)

Season	Water	Statistics	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
Dry season	Lake water (n = 3)	Max.	8.17	1.65	5.72	1.99	6.23	5.29	6.05	5.29
		Min.	7.32	1.47	3.14	1.43	2.60	4.93	4.94	4.93
		Median	8.04	1.62	5.12	1.77	5.54	5.00	5.85	5.00
		Mean	7.84	1.58	4.66	1.73	4.79	5.08	5.61	5.08
	Groundwater (n = 9)	Max.	62.5	10.2	25.2	12.2	21.4	22.3	54.1	22.3
		Min.	21.7	5.33	11.1	1.79	9.09	0.00	0.00	0.00
		Median	35.0	7.25	19.8	3.12	18.2	9.93	26.8	9.93
		Mean	38.8	7.34	18.1	5.03	16.3	10.1	27.4	10.1
Wet season	Lake water (n = 3)	Max.	15.0	2.65	11.7	3.47	16.2	20.1	10.9	13.1
		Min.	7.91	1.61	3.11	1.22	3.17	10.9	5.52	7.53
		Median	8.26	1.72	3.42	1.33	3.58	11.0	5.72	7.65
		Mean	10.4	2.00	6.09	2.01	7.63	14.0	7.37	9.43
	Groundwater (n = 9)	Max.	50.4	9.89	20.2	9.02	18.7	100	53.3	39.2
		Min.	3.88	1.27	1.30	0.58	0.80	15.9	0.00	0.00
		Median	36.8	3.52	7.68	3.09	3.88	53.0	9.44	0.96
		Mean	29.8	4.38	8.62	3.90	6.37	48.1	14.7	7.80

**Fig. 4.** Compositions of the lake water and groundwater in (a) dry and (b) wet seasons of 2011.

Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ 및 K⁺는 강수가 불포화대를 통과하면서 체류시간이 물-암석반응을 일으킬 만큼 충분하지 않았기 때문에 지하수 내 이들의 농도가 감소하였다. 또한 Cl⁻, SO₄²⁻ 및 NO₃⁻도 지하수에 비해서 상대적으로 낮은 농도의 강수가 다량 지하수로 유입되면서 이들의 농도도 우기에 감소하였다. 이번 연구에서 강수를 채취해서 화학분석을 하지는 못 하였지만 연구지역의 우기에 내린 강수 내 용존성분들은 지하수 내 용존성분들 보다 낮은 농도를 보였다(Yu et al., 2007).

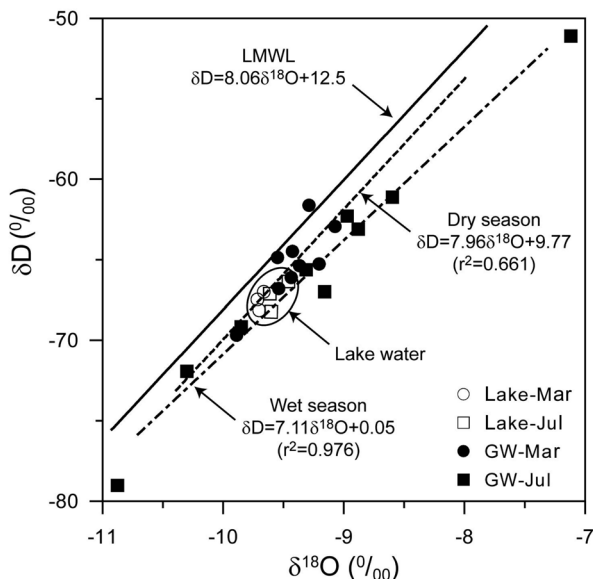
3.3. 동위원소

호수와 지하수의 산소와 수소 동위원소 조성을 Table 3에 정리했다. 호수의 산소 동위원소 조성은 건기에 -9.7‰로 위치와 무관하게 모두 같은 값을 보였고 우기에도 -9.6 ~ -9.5‰로 위치 따른 차이가 거의 없었다. 건기와 우기의 수소 동위원소 조성은 각각 -68 ~ -67‰과 -68 ~ -66‰의 범위를 보였으며 계절변화가 관찰되지 않았다(Fig. 5)

건기와 우기에 지하수의 산소 동위원소 조성은 각각 -9.9 ~ -9.1‰과 -10.9 ~ -7.1‰의 범위를 보였고 수소 동위원소 조성은 각각 -70 ~ -62‰과 -79 ~ -52‰의 범위를 보였다(Fig. 6). 대부분의 관정에서 건기에 비해서 우기에 부화된 동위원소 조성을 보였고, PAW28과 PGW6에서는 결핍된 경향이 관찰되었다. 이것은 강수가 지하수로 유입되는 경로의 차이에 따른 결과로 해석하였다. 우기에 몇 개의 관정 주변에 작은 규모의 웅덩이가 여러

Table 3. Isotope compositions of water samples (unit: ‰)

Season	Water type	Site No.	$\delta^{18}\text{O}$	δD
Dry season	Lake water	UL1	-9.7	-68
		UL2	-9.7	-67
		UL3	-9.7	-68
	Groundwater	PAW2	-9.5	-67
		PAW4	-9.4	-65
		PAW12	-9.4	-66
		PAW14	-9.6	-65
		PAW26	-9.2	-65
		PAW28	-9.1	-63
		PAGW6	-9.3	-62
		MMW1	-9.4	-65
		GHW1	-9.9	-70
Wet season	Lake water	UL 1	-9.5	-66
		UL 2	-9.6	-67
		UL 3	-9.6	-68
	Groundwater	PAW 2	-9.2	-67
		PAW 4	-8.6	-61
		PAW 12	-8.9	-63
		PAW 14	-9.0	-62
		PAW 26	-7.1	-51
		PAW 28	-10.3	-72
		PAGW 6	-10.9	-79
		MMW 1	-9.3	-66
		GHW 1	-9.9	-69

**Fig. 5.** Oxygen and hydrogen isotopic compositions of lake water and groundwater collected in March and July 2011. Lake and GW means lake water and groundwater samples, respectively. LMWL represents local meteoric water line of the study area from Park et al. (2006).

개 분포하였는데 이러한 웅덩이에 고여 있던 물이 유입될 때에는 부화된 동위원소 조성을 보이고 토양을 통해 강수가 바로 지하수로 유입된 경우에는 결핍된 동위원소 조성을 보인 것으로 해석하였다. 또한 강수의 영향으로 인해 지하수의 동위원소 조성은 건기에 비해서 우기에 더 넓은 범위를 보였다. 연구지역 강수의 산소와 수소 동위원소 조성은 각각 $-18.7 \sim -0.4\text{‰}$ 와 $-142 \sim -8\text{‰}$ 범위를 보이는 것으로 알려져 있다(Yu et al., 2007).

건기의 호수와 지하수는 대부분 지역순환수선(local meteoric water line, LMWL) $\delta\text{D} = 8.06\delta^{18}\text{O} + 12.5$ (Park et al., 2006) 주변에 도시가 되었고 이들의 회귀직선도 LMWL과 거의 비슷하였다($\delta\text{D} = 7.96\delta^{18}\text{O} + 9.77$, $r^2 = 0.661$). 우기의 호수와 지하수도 대부분 LMWL 주변에 도시가 되었지만 회귀직선은 $\delta\text{D} = 7.11\delta^{18}\text{O} + 0.05$, $r^2 = 0.976$ 으로 가을기와 Y절편 모두 우기에 비해서 감소하였고 PAGW6에서는 다른 지하수보다 다소 부화된 산소 동위원소 조성($\delta^{18}\text{O} = 7.1\text{‰}$, $\delta\text{D} = 51\text{‰}$)을 보이기도 하였다. 연구지역 내 지표수와 샘플은 우기에 집중되는 강수의 영향으로 동위원소의 우량효과를 보이는 것으로 알려져 있다(Yu et al., 2007). 그러나 이번 연구에서는 우기에 채취한 호수와 지하수에서 우량효과가 관찰되지 않았다. 또한 환원환경을 보이는 지하수와 산화환경을 보이는 지하수의 동위원소 조성이 뚜렷한 차이를 보이지 않았다. 이러한 결과로부터 유류오염지로부터 유입된 유류의 영향으로 일부 지하수에서 환원환경을 보였던 것임을 알 수 있었다. 또한 연구지역 호수와 지하수는 대부분 강수로부터 공급되었고 증발작용이 거의 일어나지 않았음을 확인할 수 있었다.

3.4. 유류오염에 의한 영향

Fig. 3에서 호수는 산화 및 환원환경의 변화가 없고 대부분의 지하수가 건기에는 산화환경에서 환원환경으로 전이하는 환경이고 우기에는 산화환경으로 변하는 것을 확인하였다. Fig. 6에 환원 및 산화환경이 되었을 때 민감하게 반응하는 NO_3^- , SO_4^{2-} 및 HCO_3^- 의 농도와 Eh의 상관관계를 나타내었다. 호수는 Eh의 변화에 따른 EC, NO_3^- , SO_4^{2-} 및 HCO_3^- 의 변화가 관찰되지 않았다. 다만 지하수에서는 Eh와 EC 및 HCO_3^- 는 뚜렷하지는 않지만 음이 상관관계가 관찰되었고(Fig. 6a와 d) Eh와 NO_3^- 및 SO_4^{2-} 는 어떠한 관계도 관찰되지 않았다(Fig. 6b와 c). 지하수에서는 건기에 비해서 우기에 NO_3^- 의 농도가 매우 낮았고 특히 PAW14, PAW26, PAW28, PAGW6, MMW1 및 GHW1에서 NO_3^- 의 농도가 1 mg/L 이하였다. PAW28,

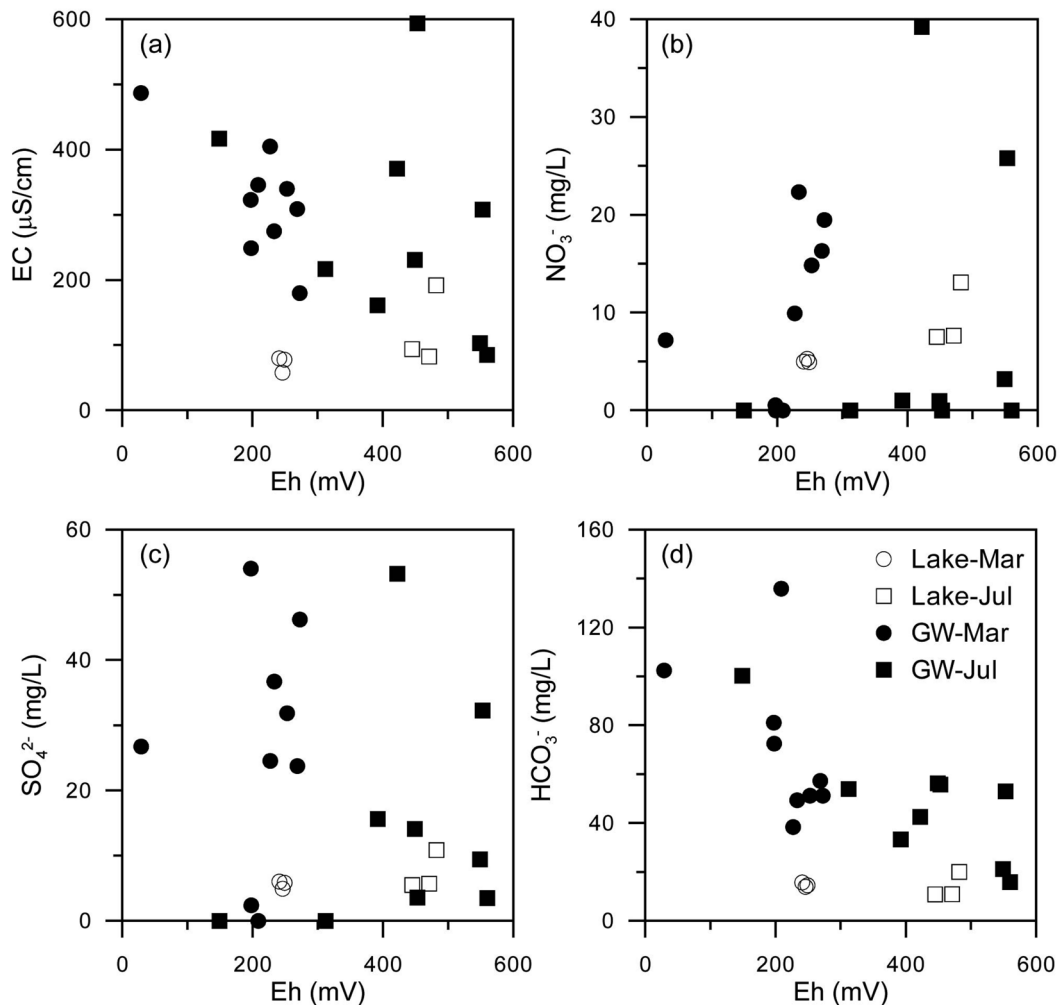


Fig. 6. Relationships between Eh and EC, NO_3^- , SO_4^{2-} and HCO_3^- of lake water and groundwater collected in March and July 2011. Lake and GW means lake water and groundwater samples, respectively.

MMW1 및 GHW1에서는 Fe^{2+} 및 Mn^{2+} 의 농도는 계절에 따른 변화없이 농도가 매우 높았다. 연구지역에 내리는 강수 내 NO_3^- 의 평균 농도는 4.3 mg/L이었고(Yu et al., 2007) 강수가 불포화대를 통과할 때 NO_3^- 를 추가적으로 공급될 가능성이 있으므로 지하수 내 NO_3^- 의 농도는 1 mg/L보다 높아야 되지만 탈질작용(denitrification)같이 NO_3^- 의 농도를 감소시키는 기작이 일어나서 나타난 결과로 판단된다. 그러나 우기에 탈질작용이 일어난 것이 아니라 건기에 탈질작용이 지속적으로 일어나서 우기초기에는 NO_3^- 의 농도가 매우 낮은 것으로 해석하였다.

Mohamed et al.(2003)은 지하수에서 탈질작용이 일어날 때 유기탄소로부터 전자를 공급받는 환경에서 NO_3^- 는 SO_4^{2-} 와 양의 상관관계를 이루고 HCO_3^- 와는 음의 상관관계를 갖는 것을 관찰하였다. 따라서 연구지역 호수 및 지하수가 유류오염에 의한 영향으로 인해 탈질작용이 일어

날 수 있으며 NO_3^- 와 SO_4^{2-} 및 HCO_3^- 의 관계를 살펴보았다(Fig. 7). 대부분의 지하수에서 NO_3^- 와 SO_4^{2-} 가 양의 상관관계를 보였고 NO_3^- 와 HCO_3^- 와는 뚜렷하지는 않았지만 음의 상관관계가 관찰되었다. SO_4^{2-} 에 비해서 HCO_3^- 에서 상관관계가 뚜렷하게 나타나지 않은 것은 SO_4^{2-} 에 비해서 HCO_3^- 의 공급원이 좀 더 다양하기 때문에 나타난 결과로 해석하였다. 또한 관정들 사이의 거리가 500 m 이내로 매우 가까움에도 불구하고 NO_3^- 의 농도가 넓은 범위를 보이는 것은 관정에 마다 유류오염에 대한 영향의 정도가 다르기 때문에 나타난 결과로 판단된다. 결과적으로 연구지역 지하수에서 유류오염에 의한 영향으로 탈질작용이 지속적으로 일어나고 있으며 탈질작용으로 인해 NO_3^- 뿐만 아니라 SO_4^{2-} 및 HCO_3^- 의 농도에도 영향을 주고 있었다. 이번 연구에서 탈질작용에 의한 용존성분들의 농도변화를 정량적으로 평가할 수는 없었다.

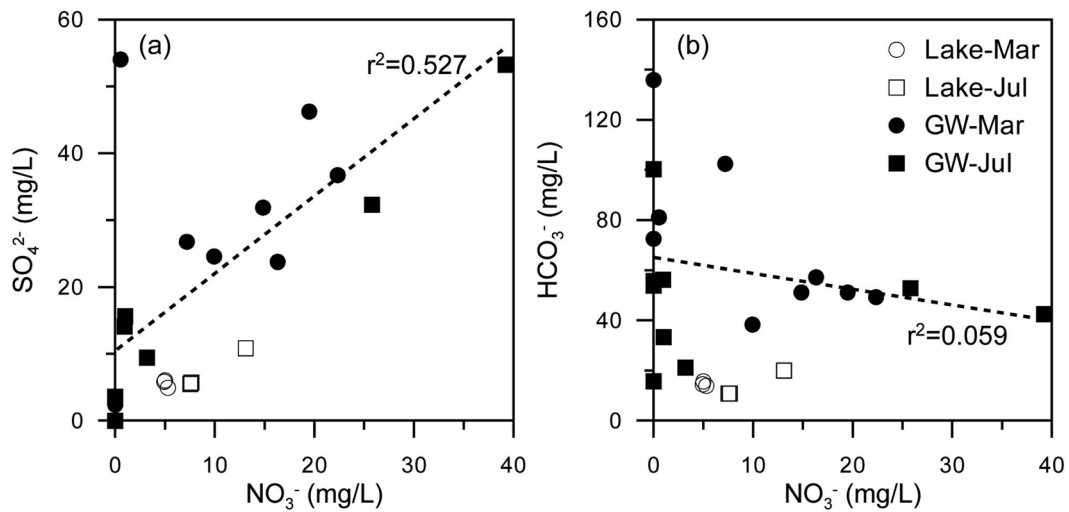


Fig. 7. Relationships between NO_3^- and SO_4^{2-} and HCO_3^- of lake water and groundwater collected in March and July 2011. Lake and GW means lake water and groundwater samples, respectively.

그러나 강수에 대한 화학조성과 지하수 방향을 고려해 오염부지로 유입되기 이전 지하수의 화학조성이 추가되면 유류오염에 따른 용존성분들의 농도변화에 따른 환경변화를 이해하는데 크게 도움이 될 것이다.

4. 결 론

호수와 지하수의 건기와 우기의 화학 및 동위원소 조성을 이용하여 유류오염지역 주변 호수 및 지하수의 수화학 특성을 확인하였다. 건기의 호수 및 지하수 수질유형은 Ca-SO_4 형으로 나타났고 우기에는 강수의 영향으로 Ca-HCO_3 형의 수질유형으로 분류되었다. 호수와 지하수의 화학조성은 뚜렷한 계절변화를 보였다. 호수는 건기에 비해서 우기에 용존성분들의 농도가 증가하였고 반면에 지하수는 건기에 비해서 우기에 용존성분들의 농도가 감소하였다.

호수의 산소와 수소 동위원소 조성은 각각 $-9.7 \sim -9.5$ 와 $-68 \sim -66\%$ 의 범위를 보였으며 계절변화가 관찰되지 않았다. 반면에 지하수의 산소와 수소 동위원소 조성은 각각 $-10.9 \sim -7.1$ 와 $-79 \sim -52\%$ 의 범위를 보였고 뚜렷한 계절변화를 보였다. 특히 지하수는 관정 주변에 분포하는 소규모 웅덩이의 영향으로 인해 건기에 비해서 우기에 동위원소 조성이 부화되는 특징을 보였다.

연구지역 내 유류오염지역이 포함되어 있기 때문에 호수 및 지하수가 이들의 영향을 받을 가능성이 매우 높았다. 이 연구에서 호수 및 지하수의 화학조성을 이용하여 유류오염이 미치는 영향을 평가하였다. 결론적으로 호수

는 유류오염을 거의 받지 않았다. 반면에 일부 지하수에서는 유류오염에 의한 영향을 받고 있었다. 유류오염의 영향으로 인해 건기에는 산화환경에서 환원환경으로 전이하는 환경이었고 우기에는 강수의 영향으로 인해 산화환경으로 변화하였다. 이러한 환경변화로 인해 대부분의 지하수에서 탈질작용이 일어났으며 이로 인해 NO_3^- 뿐만 아니라 SO_4^{2-} 와 HCO_3^- 도 영향을 받았다.

결론적으로 유류오염은 오염지역 내 지하수뿐만 아니라 주변 지하수에도 영향을 줄 수 있으며 향후 유류로 오염된 지하수를 정화할 때 오염물질의 제거뿐만 아니라 지하수 내 용존성분들의 거동특성에 대한 평가를 통한 지하수 환경변화에 대해 정확하게 이해하는 것이 필요하며 이것은 지하수 자원을 효율적으로 관리하고 활용하는데 크게 도움을 줄 것이다.

사 사

본 연구는 한라건설 주식회사와 일부 환경부 “토양지하수오염방지기술개발사업(173-092-010)”에서 지원받았습니다. 논문심사과정에서 세심히 검토해주시고 유익한 조언을 해 주신 익명의 심사위원분들께 감사드립니다.

참 고 문 헌

Chapelle, F.H., 1999, Bioremediation of petroleum hydrocarbon contaminated ground water: the perspectives of history and hydrology, *Ground Water*, **37**, 122-132.

- Cho, J.S., Wilson, J.T., DiGiulio, D.C., Vardy, J.A., and Choi, W., 1997, Implementation of natural attenuation at a JP-4 jet fuel release after active remediation, *Biodegradation*, **8**, 265-273.
- Choi, H.M. and Lee, J.Y., 2010, Hydrogeological characterization of petroleum contaminated area in Kangwon, *J. Soil & Groundwater Env.*, **15**(2), 1-9.
- Choi, H.M., Lee, J.Y., and Park, Y.C., 2010, A study on groundwater quality and biodegradability at the petroleum contaminated sites of Kangwon and Gyeonggi Provinces, Korea, *J. Soil & Groundwater Env.*, **15**(2), 24-33.
- Chung, S.Y., Kang, D.H., Lee, M., and Son, J.H., 2006, A study of hydrodynamic dispersion in the unsaturated and the saturated zone of a multi-soil layer deposit using a continuous injection tracer test, *J. Soil & Groundwater Env.*, **11**(4), 48-56.
- Garrels R.M. and Christ, C.I., 1965, Solutions, minerals, and equilibria, Harper & Row, New York, p. 450.
- Ha, S.A. and You, M.Y., 2012, A study on treatment of a contaminated soil by oil using continuous system of high temperature heating element and microwave, *J. Soil & Groundwater Env.*, **17**(1), 8-12.
- Jeong, C.H., Hwang, J., and Park, C.H., 1998, Geochemical water quality and contamination of shallow and deep groundwaters in Myunggok-ri, Kongju, *Econ. Environ. Geol.*, **31**(6), 485-498.
- Ju, W.H., Choi, S.I., Kim, J.M., Kim, B.K., Kim, S.G., and Park, S.H., 2009, Evaluation of the large scale petroleum-contaminated site for the remediation of landfarming, *J. Soil & Groundwater Env.*, **14**(4), 15-22.
- Kim, Y., Kim, J., Ha, C., Kim, N., Hong, K., Kwon, S.Y., Ahn, Y.H., Ha, J., and Park, H., 2005, Field tests for assessing the bioremediation feasibility of a trichloroethylene-contaminated aquifer, *J. Soil & Groundwater Env.*, **10**(3), 38-45.
- Kim, Y.W., 2001, A case study on remedial investigation and design for petroleum contaminated soil and groundwater, *Subsurface Environ.*, **2**(3), 10-19.
- Lee, D.S., Nam, G.S., Lee, H.Y., and Yang, S.Y., 1974, A Geologic Report on Chuncheon Sheet (1:50000), KIGAM, p. 18.
- Lee, J.H. and Park, G.S., 2005, Behavior of hazardous contaminants TPH and VOCs in aquifer during high temperature air sparging, *J. Environ. Sci. Eng.*, **7**, 28-34.
- Lee, J.Y. and Lee, K.K., 2002, A comparative study on characteristics of waterlevel responses to rainfall in the two aquifer systems, *J. Soil & Groundwater Env.*, **7**(1), 3-14.
- Lee, J.Y. and Lee, K.K., 2003, A review on natural attenuation of chlorinated solvents in subsurface, *J. Geol. Soc. Korea*, **39**(4), 545-555.
- Mohamed M.A.A., Terao, H., Suzuki, R., Babiker, I.S., Ohta, K., Kaori, K., and Kato, K., 2003, Natural denitrification in the Kakamighara groundwater basin, Gifu prefecture, central Japan, *The Science of the Total Environment*, **307**, 191-201.
- Park, J.K., Kim, T.D., Choi, D.H., and Lee, J.Y., 2007, Evaluation of groundwater quality characteristics around uncontrolled closed valley landfill, *J. Soil & Groundwater Env.*, **12**(3), 75-80.
- Park, Y., Lee, K.S., and Yu, J.Y., 2006, Seasonal variation of dissolved ions and oxygen and hydrogen isotopic compositions of precipitation in Chuncheon, Korea, *J. Geol. Soc. Korea*, **42**(2), 283-292.
- Parker, B.L., Cherry, J.A., and Chapman, S.W., 2004, Field study of TCE diffusion profiles below DNAPL to assess aquitard integrity, *J. Contamin. Hydrol.*, **74**, 197-230.
- Seo, Y.S., Choi, S.I., and Jang, M., 2008, A study on the full-scale soil washing process improved by multi-stage continuous desorption and agitational desorption techniques to remediate petroleum-contaminated soils, *J. Soil & Groundwater Env.*, **13**(5), 81-87.
- Suarez, M.P. and Rifai, H.S., 2002, Evaluation of BTEX remediation by natural attenuation at a coastal facility, *Ground Water Monit. Rem.*, **22**, 62-77.
- The Metropolitan News, 2009, <http://the-metropolitan-news.com>.
- Yang, S.I., Kang, D.H., Kim, T.Y., Chung, S.Y., and Kim, M.C., 2008, Characteristics of groundwater quality in bedrock and tailing dumps at the abandoned Dalcheon mine site, *Econ. Environ. Geol.*, **41**(1), 47-56.
- Yu, J.Y., Park, Y., Mielke, R.E., and Coleman, M.L., 2007, Sulfur and oxygen isotopic compositions of the dissolved sulphate in the meteoric water in Chuncheon, Korea, *Geosci. J.*, **11**(4), 357-367.