

《技術》

안정동위원소 조성을 이용한 TCE 오염원 규명방법 소개

박영윤¹ · 이진용^{1*} · 나원종² · 김락현² · 최필성² · 전성천³

¹강원대학교 지질학과

²한국환경공단 토양지하수처

³지오그린21

A Review on Identification Methods for TCE Contamination Sources using Stable Isotope Compositions

Youngyun Park¹ · Jin-Yong Lee^{1*} · Won Jong Na² · Rak-Hyeon Kim²
Pil Sung Choi² · Seong-Chun Jun³

¹Department of Geology, Kangwon National University, Korea

²Department of Soil & Groundwater, Korea Environment Corporation, Korea

³GeoGreen21 Co., Ltd., Korea

ABSTRACT

This study was performed to summarize application of $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{37}\text{Cl}$ and δD of trichloroethylene (TCE) to studies on environmental forensic field regarding identification of TCE sources and evaluation of contribution of TCE to groundwater using data collected from literatures. $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{37}\text{Cl}$ and δD of TCE give some information regarding sources of TCE because they show specific value according to manufacturing method. Also, TCE do not show a significant isotopic fractionation owing to adsorption and dilution. The isotopic fractionation mainly occurs by biodegradation. In addition, isotopic fractionation factor for TCE is different according to a kind of microorganism participated in biodegradation. However, the isotopic data of TCE have to be applied with chemical compositions of TCE and other hydrogeologic factors because isotopic fractionation of TCE is influenced by various factors.

Key words : Trichloroethylene (TCE), Stable isotope compositions, Groundwater contamination, Environmental forensics

1. 서 론

테트라클로로에틸렌(tetrachloroethylene, PCE), 트리클로로에틸렌(trichloroethylene, TCE) 및 트리클로로에탄(trichloroethane, TCA)과 같은 염소계 유기용매(chlorinated solvent)는 다양한 산업분야에서 사용되고 있다. 그러나 1960년대까지는 이들의 위해성에 대해서 밝혀지지 않아 이들에 대한 관리가 체계적으로 이루어지지 않았다가 1975년 미국 국립암연구소(National Cancer Institute)가 PCE와 TCE를 암을 유발시킬 수 있는 의심물질(suspect human carcinogens)로 보고하였다. 이에 따라 1980~1990년대에는 염소계 유기용매에 대한 환경기준이 마련되었으

며 1995년에는 국제암연구기관(International Agency for Research on Cancer)에서 PCE와 TCE를 발암물질(probable human carcinogens)로 규정하였다.

국외뿐만 아니라 국내에서도 토양과 지하수 오염지역의 오염조사 및 복원에 대한 의무가 오염원인자에게 있기 때문에 오염원인 및 오염물질의 이동을 밝히는 것이 매우 중요하게 되었다. 특히 토양에 비해서 지하수에서는 오염 물질이 지하수의 유동방향에 따라서 이동하기 때문에 오염의 원인 및 오염물질의 이동에 관한 정보를 얻는 것이 매우 어렵다. 최근까지 국내에서도 TCE로 오염된 지하수에 대한 연구가 활발하게 진행되었으며(Kim et al., 2005; Jo et al., 2010; Lee et al., 2011; Yang and Lee, 2012)

*Corresponding author : hydrolee@kangwon.ac.kr

원고접수일 : 2013. 2. 7 심사일 : 2013. 5. 21 게재승인일 : 2013. 6. 18
질의 및 토의 : 2013. 8. 31 까지

주로 오염물질의 농도저감 및 확산범위를 평가하였다. 그러나 이러한 조사방법들은 오염원인을 규명하여 오염원인을 밝히는 것에 한계가 있었다(Lee, 2007).

또한 현재까지 국내에서 적용된 조사방법으로 잠재적인 오염원을 추정하더라도 조사자료 및 평가방법들에 대한 법적 신뢰성이 확보되지 않아 지하수오염과 관련된 법적 분쟁에서 유효한(defensible in court) 자료로서 활용되기가 매우 어려웠다(Lee, 2007). 국외에서는 지하수오염과 관련된 법적 분쟁에서 사용될 수 있는 환경수사학적인 조사 및 평가방법에 관한 연구들이 매우 활발하게 진행되었지만 국내에서는 거의 이루어지지 않았다. 특히 국내에서 지하수 내 TCE의 화학조성 및 동위원소 조성을 이용하여 TCE의 유동특성 및 풍화 등을 평가할 수 있는 기술의 축적은 충분히 이루어졌지만 오염물질의 기원을 추정하는데 필요한 TCE의 기초적인 자료의 축적이 거의 이루어지지 않았다.

TCE로 오염된 지하수에서 오염원을 규명하기 위한 조사 및 평가방법들은 활발하게 개발되고 있다(Hilfiker, 2005). 특히 환경수사학 측면에서 고려되는 주제들은 오염물질의 유출시기, 이동 및 농도저감 등이며 이들 중에 오염물질의 유출시기가 가장 중요하게 고려된다. 오염물질의 유출시기를 추정하기 위해서 항공사진 분석을 통한 잠재오염시설 확인, 잠재적인 오염시설물에서의 오염물질 사용기록 분석 그리고 오염물질 및 첨가제의 화학 및 동위원소 특성 등의 방법들이 사용된다(Morrison, 2000). 그러나 국내처럼 TCE에 대한 자료축적이 거의 이루어지지 않은 지역에서 TCE의 탄소, 염소 및 수소 동위원소 조성은 오염원을 규명하는데 효과적으로 사용될 수 있다.

TCE는 원료물질이 다양하고 제조사마다 제조과정의 온도와 압력이 다르기 때문에 동위원소 조성이 차이를 보인다(Tanaka and Rye, 1991; Eastoe and Guilbert, 1992; van Wanderdam et al., 1995; Jendrzejewski et al., 2001). 따라서 환경수사학 분야에서 TCE의 동위원소 조성을 이용한 TCE의 오염원, 유동특성, 흡착, 희석 및 생분해에 관한 연구들이 활발하게 이루어지고 있다(Hunkeler et al., 1999; Schüth et al., 2003; Shouakar-Stash et al., 2003; Hunkeler et al., 2004; Smith and Wang, 2010). TCE는 용해, 이동, 흡착 및 희석과정에서는 동위원소 조성이 보존되지만 미생물에 의한 분해와 증발작용에서는 동위원소 분별작용이 일어나는 것으로 알려져 있다(Smith and Wang, 2010). 그러나 국내에서는 TCE로 오염된 지하수에서 안정동위원소를 활용한 연구들이 활발하게 이루어지지 못하였다. 또한 TCE의 안정동위

원소를 효과적으로 사용하기 위해서는 TCE의 동위원소에 대한 자료축적이 선행되어야 한다. 이 연구는 문헌자료를 통해 수집된 TCE의 안정동위원소 자료를 정리 및 분석하여 지하수 내 TCE의 안정동위원소 특성과 환경수사학 분야에서 안정동위원소를 활용한 TCE 오염원 평가방법을 소개하고자 수행되었다.

2. 시료채취 및 동위원소 분석방법

TCE는 휘발성이 강하고 지하수로 유입되면 지하수와 같이 이동하면서 농도가 희석되기 때문에 시료채취와 동위원소 분석과정에서 많은 주의가 필요하다. TCE의 동위원소 분석을 위한 시료는 채수 후에 빠르게 공기가 들어가지 않게 넣고 외부와 반응하지 못 하도록 밀봉한다(Hunkeler et al., 1999).

TCE의 동위원소 조성은 주로 가스크로마토그래프 동위원소 질량분석기(gas chromatograph isotope ratios mass spectrometer, GC-IRMS)를 이용하여 분석한다. 문헌마다 차이를 보이는 하지만 TCE의 탄소 동위원소 조성을 분석하기 위해서는 지하수 내 TCE의 농도가 10 µg/L 이상이어야 한다. TCE의 탄소 동위원소 조성 분석방법은 다음과 같다. 퍼지엔트랩(purge and trap) 시스템을 이용하여 채취한 시료로부터 TCE를 추출한 후 가스크로마토그래프(gas chromatograph, GC)를 이용하여 순수한 TCE를 분리한다. 분리된 TCE는 약 800-940°C의 전기로에서 연소하여 CO₂로 변환하고 변환된 CO₂는 IRMS를 이용하여 탄소 동위원소 조성을 분석한다(Zwank, 2004). GC-IRMS의 분석오차는 0.09‰ 작은 것으로 보고된다(Hunkeler et al., 1999; Hunkeler et al., 2004). TCE의 탄소 동위원소 조성은 벨렘나이트(Peedee Belemnite)를 표준물질로 한 δ값으로 보고한다. δ값은 $\delta = (R_s/R_r - 1) \times 1000(\text{‰})$ 로 계산하며 여기에서 R_s와 R_r은 각각 시료와 표준물질의 동위원소 비율을 나타낸다.

TCE의 염소 동위원소의 분석을 위해서는 6.57 mg/L 이상의 TCE가 필요한 것으로 알려져 있으며 분석방법은 미국 재료시험협회(American Society for Testing and Materials)의 D808-91로 제시하고 있다(Jendrzejewski et al., 1997). D808-91에 따르면 TCE를 포함한 시료를 산소bomb(oxygen bomb)에 넣어 연소시킨 후 AgCl로 침전시킨다. 침전된 AgCl은 CH₃I와 반응시켜 CH₃Cl 형태로 변환한 후에 IRMS로 염소 동위원소 조성을 분석하였다(Jendrzejewski et al., 2001). 이 방법은 시료준비 기간이 오래 걸리고 Cl을 회수하는데 많은 어려움이 있었다. 이

를 개선하기 위한 많은 연구들이 수행되어 전처리 및 CI 회수의 효율성이 점차 개선되고 있다. 또한 최근에는 GC-IRMS를 이용하여 염소 동위원소 조성도 분석하고 있으며 이로 인해 적은 양을 시료로 좀 더 정확한 자료를 획득하고 있다(Shouakar-Stash et al., 2003). TCE의 염소 동위원소 조성은 해수 내 염소(standard mean ocean chloride, SMOC)를 표준물질로 하여 d값으로 보고한다(Jendrzewski et al., 2001). 염소 동위원소 분석값의 표준편차는 0.06-0.15인 것으로 보고되고 있다(Jendrzewski et al., 1997).

최근에는 수소 동위원소 조성도 많이 활용되고 있다. 수소 동위원소 조성 분석을 위해서는 2.63 mg/L 이상이 필요한 것으로 알려져 있다. Shouakar-Stash et al.(2000)은 특수 제작한 반응튜브에 20 µl의 TCE 넣고 약 900°C에서 망간을 이용하여 환원시킨 수소가스를 IRMS를 분석하여 수소 동위원소 조성을 분석하였다. 수소 동위원소 분석값의 표준편차는 0.3-4.3인 것으로 보고되고 있다(Shouakar-Stash et al., 2000) 분석된 동위원소 조성은 해수의 수소(standard mean ocean water, SMOW)를 표준물질로 하여 d값으로 보고한다.

3. 결과 및 토의

3.1. 국내 사용현황

TCE는 금속기계, 섬유, 광학분야 등에서 세정, 세척, 용해 등에 널리 사용되고 있으나 TCE의 사용이 체계적으로 관리되고 있지 않아서 TCE의 사용 현황을 정확하게 평가하기가 매우 어렵다. Cho et al.(2007)은 2006년 3월부터 9월까지 7개월간 사업장을 방문 조사하여 국내 업종별 사용공정과 취급현황을 보고하였다. Fig. 1은 TCE를 사용하는 업종들과 이들 사업장에서 한 달간 소비되는 TCE 양

을 보여준다(Cho et al., 2007). TCE는 국내에서 대부분 세척공정에서 사용되었으며 조립금속제품 제조업 분야의 사업장이 전체 사업장의 23.3%(24개 업체)로 가장 많았다. TCE의 월사용량은 자동차부품 제조업에서 23,920 L로 가장 많았으며 전체 사용량의 27.4%를 차지하였다. 또한 컴퓨터 및 전자제품 제조업(19,596 L)과 조립금속제품 제조업(11,990 L)도 전체 사용량의 각각 22.4%와 13.7%로 이들 분야에서 국내 TCE 사용량의 63.5%를 차지하였다. 이와 같이 Cho et al.(2007)은 국내 TCE의 사용공정과 취급현황을 보고하였으나 이 통계자료는 2006년도 약 7개월 동안의 자료이며 최근 TCE의 취급현황에 대한 자료의 축적은 거의 이루어지지 않았다. 그러므로 TCE로 오염된 지하수의 오염원인을 규명하기 위해서는 이와 같은 연구가 연속적으로 수행되어 향후 발생할 수 있는 TCE로 오염된 지하수의 오염원을 규명하는데 기초자료로서 활용되어야 한다.

3.2. 유통특성

TCE는 대표적인 DNAPL (dense non-aqueous phase liquid)로서 비중이 1.46으로 물보다 크다(Table 1). TCE는 주로 산업단지나 지중 저장시설로부터 유출되어 토양 및 지하수로 유입된다. 지하수로 유입된 TCE는 지하수와 일시적인 막을 형성하여 지하수 유동방향으로 이동하지만 일정 시간이 흐른 뒤에는 중력에 의해서 하부로 이동한다(Kim and Yi, 1998)(Fig. 2). TCE는 하부로 이동하면서 연결성이 끊어져 불연속적으로 분포한다. 이렇게 불연속적으로 분포하는 TCE들이 DNAPL pool을 형성한다(Kim and Yi, 1998). 또한 TCE가 하부로 이동하면서 투수율이 낮은 지점에서 DNAPL pool을 형성하기도 한다(Morrison, 2000).

지하수에 유입된 TCE의 이동 및 확산은 매질의 공극률,

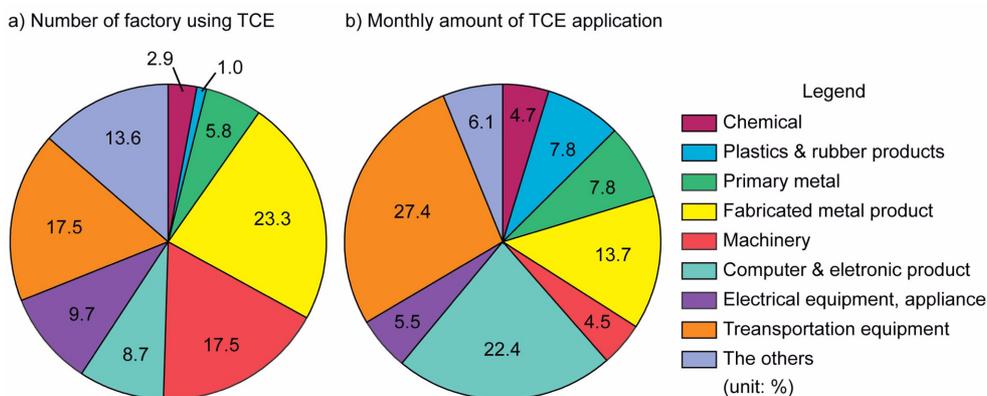


Fig. 1. Application fields of TCE in Korea in 2006 (Cho et al., 2007).

Table 1. Chemical properties of chlorinated solvents. Data are from Huling and Weaver (1991), Pankow and Cherry (1996), Ramamoorthy and Ramamoorthy (1998) and Morrison (2000)

Compound	Liquid density (g/cm ³)	Vapor density (g/L)	Henry's law constant (atm·m ³ /mol)	Solubility (mg/L)	Boiling point (°C)
PCE	1.63	6.86	0.0174	200-237	121
TCE	1.46	5.37	0.00937	1,000-1,385	86.7
TCA	1.35	5.45	0.0167	1,300-1,310	73.9
<i>cis</i> -DCE	1.28	3.96	0.000374	3,500-6,996	60.2
<i>trans</i> -DCE	1.26	3.96	0.000916	4,389-6,300	48.7
CT	1.59	6.29	0.0298	-	76.8
Chloroform	1.49	4.88	0.00358	8,000-8,514	61.2
DCM	1.34	3.47	0.00212	-	39.9

PCE = tetrachloroethylen, TCE = trichloroethylene, TCA = 1,1,1-trichloroethane, *cis*-DCE = *cis*-1,2-dichloroethylene, *trans*-DCE = *trans*-1,2-dichloroethylene, CT = carbon tetrachloride, DCM = dichloromethane.

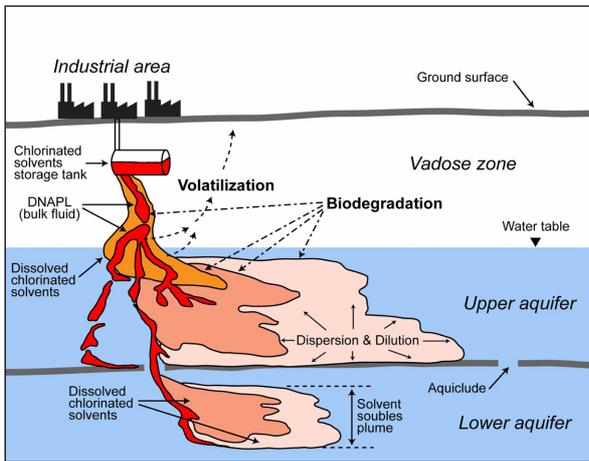


Fig. 2. Flow pattern of chlorinated solvents (DNAPL), modified from U.S. EPA (1999).

투수율 및 단열구조 등에 의한 영향으로 조절되며 지하수 내 TCE의 농도는 온도 및 압력에 따른 용해도에 의해서 결정된다(Morrison, 2000). 지하수 내 TCE의 거동은 지하수의 유동뿐만 아니라 토양 및 암석구조로부터 발생하는 압력에 의해서 결정되기 때문에 지하수 내에서 이동방향을 예측하는 것은 매우 어렵다(Kueper et al., 1989). 또한 지하수의 수리지질학적 특성과 토양 및 암석의 구조가 지역마다 다르기 때문에 오염지역마다 TCE의 분포형태가 매우 다르게 나타난다. TCE의 유동에 영향을 가장 많이 주는 요인은 단열로서 단열의 간격, 길이 및 연결성 등에 중요한 영향인자들이다. 단열을 통해 이동하던 TCE가 주로 이동을 하기는 하지만 단열의 연결이 끊긴 지점에서는 DNAPL pool이 될 수 있으며 이러한 지점에 형성된 DNAPL pool은 제거하기가 매우 어렵기 때문에 오랜 기간 동안 지속적으로 지하수에 영향을 줄 수 있다(Dawson and Roberts, 1997).

3.3. 화학적 특성

TCE는 무채색으로 달콤한 냄새를 갖으며 세척력이 매우 좋다. TCE은 대기 중 농도가 21.4 ppm보다 높을 때 냄새를 맡을 수 있는 것으로 알려져 있다(Cho et al., 2007). TCE의 인간에 대한 위해성은 매우 높으며 두통, 현기증, 구토, 졸음 및 피부증상을 유발할 수 있으며 TCE를 과량 흡입하게 되면 의식을 잃거나 사망할 수도 있다. 국내에서도 2006년에 TCE에 노출되어 사망한 사례가 2건 보고되었다(Cho et al., 2007).

TCE를 포함한 염소계 유기용매들의 비중, 헨리상수, 용해도 및 끓는 점을 Table 1에 정리하였다. 염소계 유기용매들의 비중은 1.26~2.18 g/cm³으로 물보다 크기 때문에 지하수 내 DNAPL로 존재한다. TCE의 헨리상수는 0.00937 atm·m³/mol로 PCE와 TCA보다는 작지만 DCE보다는 큰 값을 보인다. 일반적으로 헨리상수의 값이 증가하면 기상으로 존재하는 오염물질의 양이 많아지게 된다. 따라서 TCE는 PCE와 TCA에 비해서 기상으로 존재하는 양이 상대적으로 적음을 알 수 있다. 또한 헨리상수가 5×10^5 atm·m³/mol보다 큰 경우에는 물에 용해되기 보다는 기상으로 존재하려는 경향이 크기 때문에(Olson and Davis, 1990) 지하수 내로 유입된 TCE는 액상보다는 기상으로 존재하려는 경향이 더 클 것으로 예측된다. TCE의 용해도는 TCA와 비슷하며 PCE보다 크고 DCE보다는 작다. 용해도가 큰 물질들은 일반적으로 수용액 내에서 이동성이 크기 때문에 TCE는 TCA와 이동성이 비슷하지만 PCE 보다는 이동성이 크고 DCE 보다는 이동성이 작은 특징을 보인다(Morrison, 2000). Table 1에 제시된 상수들의 수치는 각각의 염소계 유기용매들이 순수한 상태에서 측정 또는 계산된 것이다. 일반적으로 여러 물질들의 혼합물인 경우에는 Table 1의 값들보다 적게 나타날 수

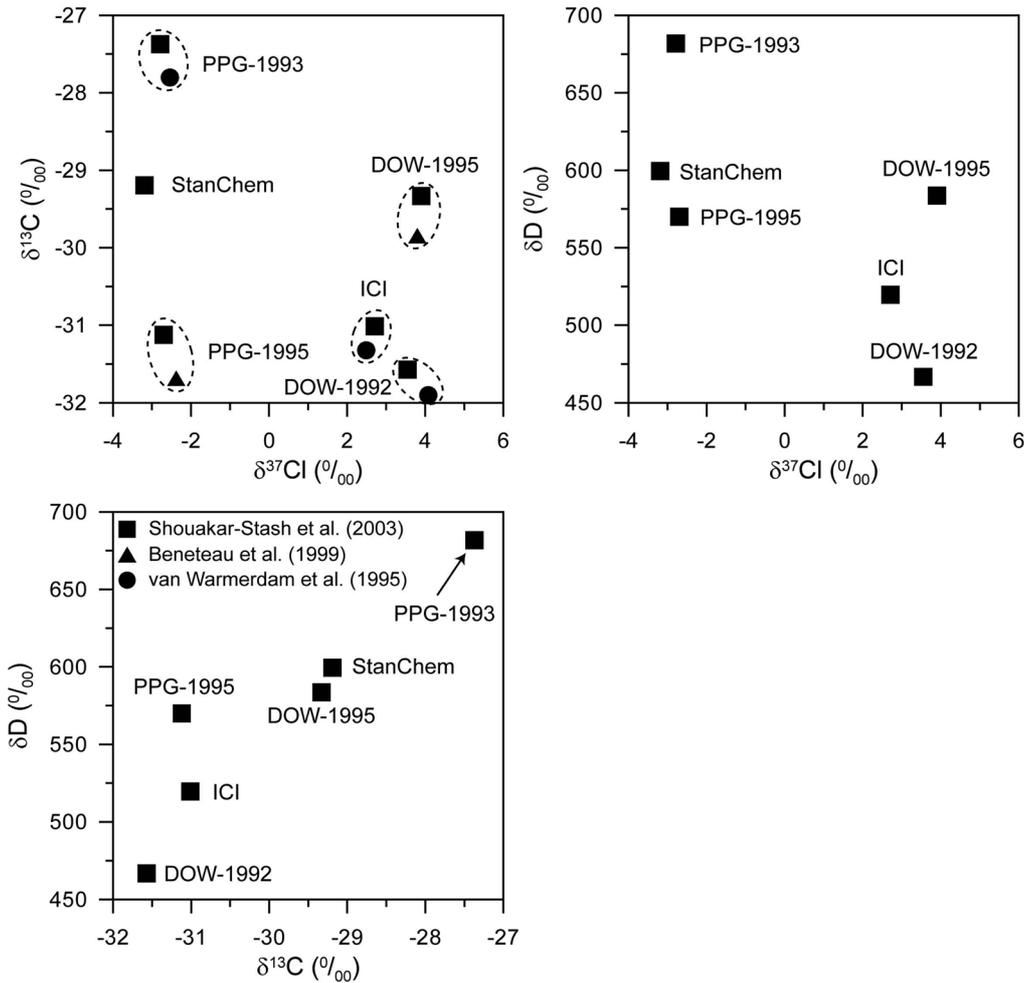


Fig. 3. Carbon, chlorine and hydrogen isotopic compositions of TCE. Data are from van Warmerdam et al. (1995), Beneteau et al. (1999) and Shouakar-Stash et al. (2003).

있다(Odencrantz et al., 1992).

3.4. 동위원소 조성

TCE로 오염된 지하수에서 오염원을 규명하기 위해서 탄소와 염소 동위원소 조성($\delta^{13}\text{C}$ 와 $\delta^{37}\text{Cl}$)이 주로 사용되고 있다(Beneteau et al., 1996). 최근에는 수소 동위원소 조성(δD)도 병행하여 사용함으로써 오염원을 밝히는데 정확성과 신뢰도가 크게 향상되었다(Tanaka and Rye, 1991). TCE의 동위원소 조성은 제조업체마다 다른 값을 보였고 또한 동일한 업체에서 제조되었다 하더라도 제조 연도에 따라서 각기 다른 값을 보였다(Fig. 3). van Warmerdam et al.(1995), Beneteau et al.(1999) 및 Shouakar-Stash et al.(2003)이 1992년, 1993년 및 1995년에 DOW Chemical Company, PPG Industries Inc., StanChem 사 및 Intellicom Canada Inc.(ICI)에서 제조

된 TCE의 $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{37}\text{Cl}$ 및 δD 를 분석하였다. 제조년도에 따라 $\delta^{13}\text{C}$ 는 뚜렷한 차이를 보이지 않는 반면에 $\delta^{37}\text{Cl}$ 은 뚜렷한 차이를 보였다. 이렇게 $\delta^{13}\text{C}$ 와 $\delta^{37}\text{Cl}$ 에서 보이는 차이는 TCE로 오염된 지하수에서 오염원을 밝히는데 매우 중요하게 사용될 수 있다. 특히 TCE의 잠재적인 오염원이 여러 개 존재할 경우 TCE의 동위원소 조성을 이용하여 오염원을 정확하게 규명할 수 있으며 또한 여러 오염원으로부터 TCE가 지하수로 유입되었을 경우에도 각각의 오염원의 기여도를 정량적으로 평가할 수 있다. 그러나 동위원소 조성을 이용할 때 오염원들 간에 동위원소 조성이 뚜렷이 구분되지 않으면 이와 같은 방법으로 오염원을 밝히는 것이 매우 어렵게 된다. 이것에 대응방안으로 한 개의 동위원소를 이용하는 것보다 Fig. 3에서처럼 두 개 이상의 동위원소 조성을 이용하면 이와 같은 단점을 극복할 수 있다.

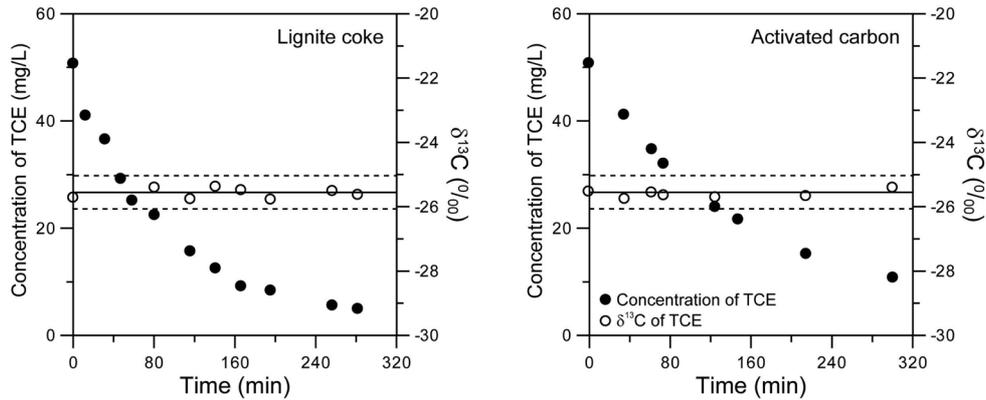


Fig. 4. Comparisons of concentrations and carbon isotopic compositions of TCE in solution during rate-limited sorption in organic materials (lignite coke and activated carbon), redrawn from Schüth et al. (2003).

3.5. 동위원소 분별작용

TCE가 토양 및 지하수로 유입되었을 때 수착 및 생분해에 의한 동위원소 분별작용은 오염원에 대한 정보를 잃어버릴 수도 있기 때문에 동위원소를 이용하여 오염원을 밝히는 경우에는 동위원소 분별작용이 반드시 고려되어야 한다. 지하수로 유입된 TCE는 수착 및 미생물에 의한 분해작용 시 동위원소 분별이 일어날 수 있으며 이와 관련된 연구들은 최근까지 매우 활발하게 이루어졌다(Hunkeler et al., 1999; Schüth et al., 2003; Hunkeler et al., 2004; Nijenhuis et al., 2007; Cichocka et al., 2008).

3.5.1. 흡착 및 희석

Fig. 4는 흡착에 따른 TCE의 농도저감과 $\delta^{13}\text{C}$ 의 상관관계를 보여준다(Schüth et al., 2003). Fig. 4에서 TCE의 흡착에 따른 동위원소 분별은 일어나지 않았다. Schüth et al.(2003)은 TCE뿐만 아니라 TCA, DCE 및 VC에서도 동일한 실험을 하였고 TCA, DCE 및 VC 모두 흡착에 따른 동위원소 분별은 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 지하수 내 TCE가 이송 중에 흡착이 되더라도 오염원의 $\delta^{13}\text{C}$ 을 보존하고 있음을 의미한다.

지하수 내 용존 TCE의 농도는 희석에 의해서 농도가 저감되는 경우가 종종 발생한다. 특히 우리나라와 같이 우기와 건기가 뚜렷한 나라에서는 이러한 현상이 매우 자주 일어난다. 이전에 TCE의 분해에 의해서 부산물이 생성된 경우라고 하면 TCE의 희석 또는 분해에 의한 농도저감을 평가하는 것이 매우 어렵다. Hunkeler et al.(2004)은 TCE의 희석이 관찰되는 지역에서 지하수 유동방향에 따라서 $\delta^{13}\text{C}$ 를 분석하였다(Fig. 5). TCE의 농도는 점차 감소하지만 $\delta^{13}\text{C}$ 는 $-24.5 \sim -24.1$ ‰로 거의 일정한 값을 유지하였다. 이것은 TCE와 DCE같은 분해 산물이 같이

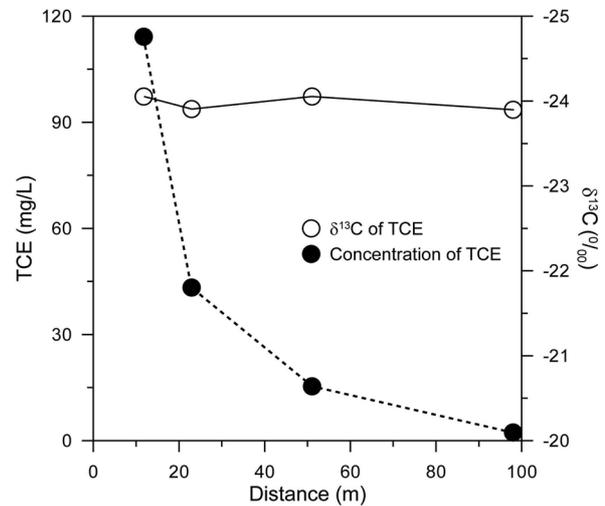


Fig. 5. Variations of concentrations and carbon isotopic compositions of TCE by dilution, modified from Hunkeler et al. (2004).

관찰되는 지역에서 TCE의 분해효율을 평가하는데 매우 좋은 도구로 사용될 수 있을 것이다.

3.5.2. 생분해

염소계 유기용매의 생분해 작용은 미생물에 의한 탈염소 반응으로서 염소계 유기용매의 분해과정을 Fig. 6에 나타내었다(Morrison, 2000). 지하수 내 TCE는 외부로부터 유입되기도 하지만 PCE의 분해산물로서 존재할 수도 있다. 지하수 내 DCE 및 VC가 관찰이 되면 TCE의 분해가 일어나고 있음을 나타낸다. 이것은 향후 TCE의 동위원소 조성을 해석할 때 반드시 고려되어야 한다. TCE는 환원환경에서 매우 활발하게 분해된다(Ferguson and Pietari, 2000). 미생물에 의해서 TCE가 분해될 때 가벼운 동위원소로 구성된 것들이 선택적으로 먼저 분해되기

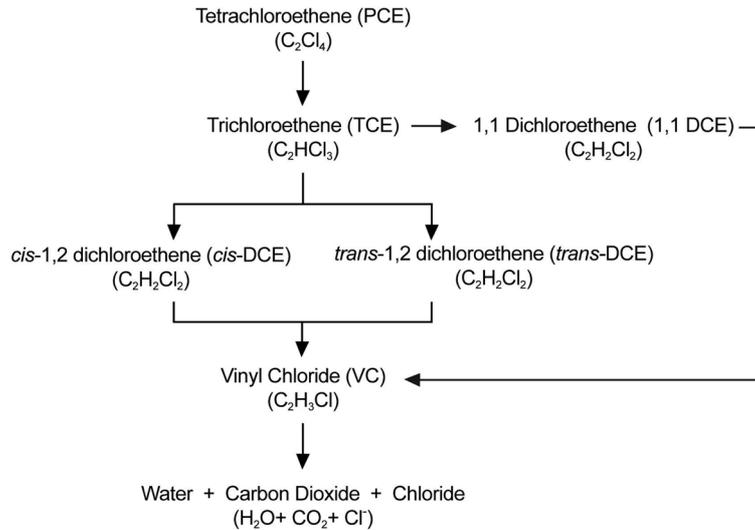


Fig. 6. Decomposition processes of TCE, modified from Morrison (2000).

Table 2. Carbon isotope fractionation factors (α) and enrichment factors (ϵ) for TCE by biodegradation. The data are from Nijenhuis et al. (2005), Cichocka et al. (2007), Slater et al. (2001), Bloom et al. (2000) and Lee et al. (2007)

Strain	Phylogeny	α	ϵ
S. multivorans	Proteobacteria	1.0187	18.7
S. halorespirans	Proteobacteria	0.0164	16.4
D. michiganensis	Proteobacteria	1.0189	18.9
G. lovleyi strain SZ	Proteobacteria	1.0035	3.5
Desulfotobacterium sp. strain PCE-S	Firmicutes	1.0085	8.5
Dehalobacter restrictus PER-K23	Firmicutes	1.0122	12.2
D. ethenogenes strain 195	Firmicutes	1.0033	3.3
D. ethenogenes strain 195	Chloroflexi	1.0137	13.7
Mixed cultures		1.0096	9.6

때문에 뚜렷한 동위원소 분별작용이 관찰되는 것으로 알려져 있다(Hunkeler et al., 1999; Smith and Wang, 2010). 그러나 TCE의 동위원소 분별작용에 따른 동위원소 조성의 변화가 일정하지 않고 지역에 따라서 매우 다양하게 보고되고 있다. Cichocka et al.(2008)은 이전에 보고된 탄소 동위원소의 분별 및 농축계수와 생분해에 참여한 미생물 종을 정리하였다(Table 2). Cichocka et al.(2008)은 생분해에 관여하는 미생물의 종에 따라서 $\delta^{13}C$ 이 2.5~18.9 % 부화되는 것을 확인하였다. 이것은 TCE로 오염된 지하수의 오염원을 밝히는데 매우 중요하기 때문에 TCE로 오염된 지하수에서 생분해에 따른 동위원소 분별을 평가할 때 토착 미생물에 의한 동위원소 분별작용이 먼저 선행되어야 한다는 것을 의미한다.

Fig. 7에 지하수 내 TCE가 분해될 때 TCE와 분해산물들의 농도와 동위원소 조성을 나타내었다. TCE의 농도

가 감소하기 시작하면 $\delta^{13}C$ 는 점차 증가한다. 이러한 경향은 TCE뿐만 아니라 DCE, VC 및 에틸렌에서도 비슷한 결과가 관찰되었다. 이때 하나의 오염원으로부터 TCE가 공급되었다면 TCE, DCE, VC 및 에틸렌 각각의 동위원소 합은 오염원의 동위원소 조성을 의미한다(Hunkeler et al., 1999). 따라서 TCE와 분해산물의 동위원소 합이 일정하지 않은 경우에는 여러 개의 TCE가 존재할 가능성이 매우 높다는 것을 의미한다.

3.6. 오염특성 및 기여도 평가

TCE의 동위원소 조성은 오염원의 동위원소 조성을 그대로 반영하며 오직 미생물에 의한 분해에 의해서만 동위원소 분별이 일어난다. 이러한 동위원소 특성은 TCE의 이동과 오염원을 밝히는데 매우 유용하게 사용되어 오고 있다. Fig. 8에 TCE의 오염원이 2개 분포하는 경우에

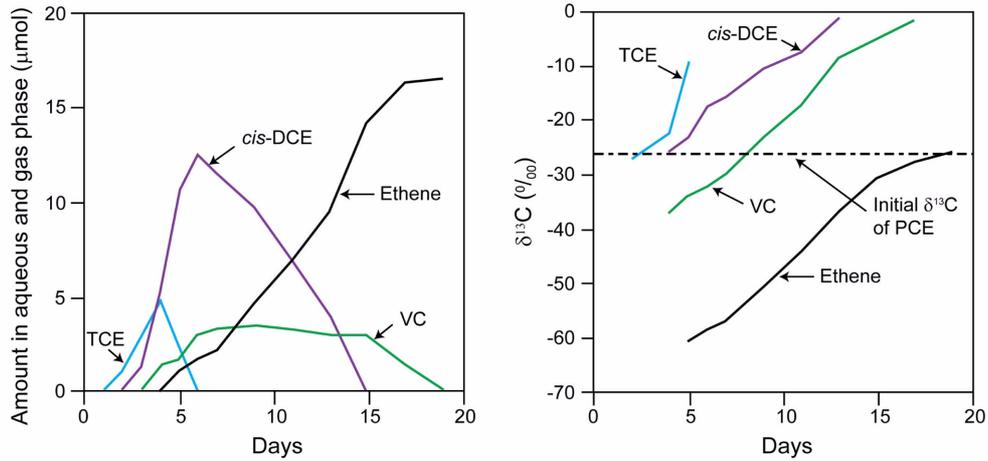


Fig. 7. Variations of the concentrations and isotopic compositions of chlorinated solvents in groundwater by biodegradation, modified from Hunkeler et al. (1999).

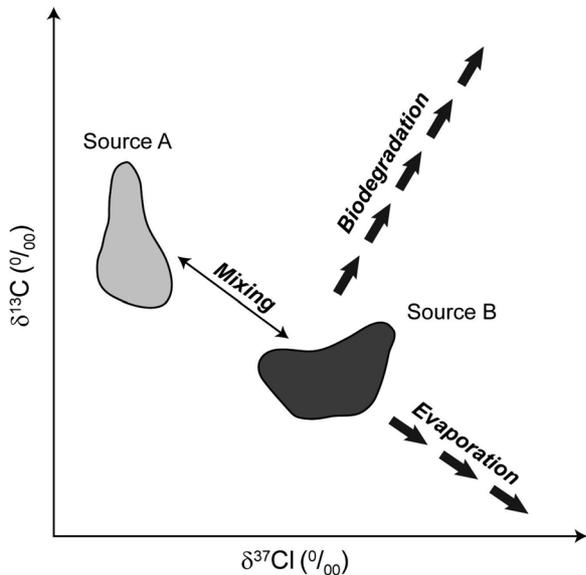


Fig. 8. Chlorine and carbon isotopes fractionation during mixing, biodegradation and evaporation of TCE in groundwater, modified from Smith and Wang (2010).

$\delta^{13}\text{C}$ 와 $\delta^{37}\text{Cl}$ 의 혼합, 생분해 및 증발작용에 따른 동위원소 조성의 변화경향을 나타내었다(Smith and Wang, 2010). 오염원에서는 비교적 일정한 동위원소 조성을 보이며 다른 오염원에 의한 영향을 받게 되면 각 오염원의 기여도에 따라서 넓은 동위원소 조성을 갖는다. TCE로 오염된 지하수에서 미생물에 의한 분해가 활발하게 일어나지 않고 다만 흡착 또는 희석에 의해서 TCE 농도가 저감되는 경우 지하수 내 동위원소 조성은 각 오염원의 기여도에 따라 결정된다. 그러나 TCE가 미생물에 의해서 분해가 되는 지역에서는 지하수 내 $\delta^{13}\text{C}$ 와 $\delta^{37}\text{Cl}$ 가 점차

부화되는 경향이 우세하게 관찰이 된다. 일반적으로 지하수 내 TCE의 농도는 매우 낮기 때문에 지하수에서 TCE의 증발은 잘 일어나지 않을 것이다. 그러나 $\delta^{13}\text{C}$ 는 감소하고 $\delta^{37}\text{Cl}$ 는 증가하는 경향이 관찰되면 TCE가 증발작용을 겪고 있는 것이다. 이와 같이 TCE의 동위원소 조성은 오염원과 수착, 희석, 분해 및 증발에 대한 정보를 줄 수 있기 때문에 지하수 내 TCE의 오염특성을 명확하게 평가할 수 있다. 그러나 이러한 동위원소 조성 변화가 하나의 요인에 의해서만 일어나지 않고 위에서 기술한 요인들이 복합적으로 작용하기 때문에 TCE 및 분해산물의 농도와 같이 연계하여 결과를 도출하는 것이 가장 바람직하다.

4. 결 론

TCE는 많은 산업분야에서 사용되고 있으나 인체에 대한 위해성이 매우 커서 체계적인 관리가 필요하다. 그러나 국내에서는 TCE의 사용 및 폐지가 체계적으로 관리되지 않고 TCE에 의한 지하수 오염이 빈번하게 보고되고 있다. 지하수 내 TCE의 탄소, 염소 및 수소 동위원소 조성은 TCE 오염원의 동위원소 조성을 보존하고 있기 때문에 오염원을 밝히는데 매우 유용하게 사용될 수 있다. 특히 여러 개의 잠재 오염원이 분포하는 지역에서 TCE의 동위원소 조성은 더욱 효율적으로 사용될 수 있다. 그러나 TCE는 미생물에 의해서 분해될 때 동위원소 분별작용을 겪기 때문에 지하수 내 TCE 동위원소 변화 요인에 대한 포괄적인 이해가 반드시 필요하다. 또한 동위원소 분별작용에 의한 동위원소 변화 폭은 TCE의 분해에 관여하는 미생물 중에 따라 매우 다양하게 나타나기 때문에 토

착 미생물에 의한 동위원소 분별작용은 반드시 평가되어야 한다.

TCE의 오염원과 오염특성을 평가할 때 동위원소 조성은 매우 효과적으로 사용되지만 동위원소의 결핍 또는 부하와 관련된 작용들이 매우 다양하기 때문에 화학조성과 다른 수리지질학적인 특성과 연계된 결과를 도출하는 것이 매우 중요하다. 이 논문에서 정리된 결과들은 향후 염소계 유기용매로 오염된 지하수의 오염원과 오염특성을 밝히는데 기본정보로 활용될 수 있을 것이다.

사 사

이 논문은 환경부(한국환경공단)의 “지하수 시범정화지역 오염현황파악 및 원인규명 조사방법 설계” 중 “오염원인자 규명을 위한 환경수사학적 조사방법” 자문의 일환으로 준비되었으며 논문발간은 환경부 “토양지하수오염방지 기술개발사업(173-092-010)”에서 지원받았습니다. 이 논문을 작성하는데 필요한 자료 수집에 도움을 준 최현미, 권구상, 함봉식에게 고마움을 전합니다. 또한 이 논문을 세심히 검토해주시고 유익한 조언을 주신 심사위원분들께 깊이 감사드립니다.

참 고 문 헌

Beneteau, K.M., Aravena, R., and Frapce, S.K., 1999, Isotope characterization of chlorinated solvents-laboratory and field results, *Org. Geochem.*, **30**, 739-753.

Bloom, Y., Aravena, R., Hunkeler, D., Edwards, E., and Frapce, S.K., 2000, Carbon isotope fractionation during microbial dechlorination of trichloroethene, cis-dichloroethene, and vinyl chloride: implications for assessment of natural attenuation, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 2768-2772.

Cho, H.Y., Cho, S.H., Ryoo, J.J., Kim, B.G., Park, S.H., and Kang, S.K., 2007, A survey on the status of using trichloroethylene (TCE) in Korea, *J. Korean Soc. Occup. Hyg.*, **17**, 254-260.

Cichocka, D., Imfeld, G., Richnow, H.H., and Nijenhuis, I., 2008, Variability in microbial carbon isotope fractionation of tetra- and trichloroethene upon reductive dechlorination, *Chemosphere*, **71**, 639-648.

Cichocka, D., Siegert, M., Imfeld, G., Andert, J., Beck, K., Diekert, G., Richnow, H.H., and Nijenhuis, I., 2007, Factors controlling the carbon isotope fractionation of tetra- and trichloroethene during reductive dechlorination by *Sulfurospirillum* spp. and *Desulfotobacterium* sp. strain PCE-S, *FEMS Microbiol. Ecol.*, **62**, 98-107.

Dawson, H. and Roberts, P., 1997, Influence of viscous, gravitational and capillary forces on DNAPL saturation, *Ground Water*, **35**, 261-269.

Eastoe, C.J. and Guilbert, J.M., 1992, Stable chlorine isotopes in hydrothermal processes, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 4247-4255.

Ferguson, J.F. and Pietari, J.M.H., 2000, Anaerobic transformations and bioremediation of chlorinated solvents, *Environ. Pollut.*, **107**, 209-215.

Hilfiker, S., 2005, Forensic environmental investigations, *Florida's 8th annual statewide conference*, Florida Brownfields Association, Florida, USA, p. 1-42.

Huling, S. and Weaver, J., 1991, Dense nonaqueous phase liquids, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C., p. 21.

Hunkeler, D., Aravena, R., and Butler, B.J., 1999, Monitoring microbial dechlorination of tetrachloroethene (PCE) in groundwater using compound-specific stable carbon isotope ratios: microcosm and field studies, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 2733-2738.

Hunkeler, D., Chollet, N., Pittet, X., Aravena, R., Cherry, J.A., and Parker, B.L., 2004, Effect of source variability and transport processes on carbon isotope ratios of TCE and PCE in two sandy aquifers, *J. Contaminant Hydrol.*, **74**, 265-282.

Jendrzewski, N., Eggenkamp, H.G.M., and Coleman, M.L., 1997, Sequential determination of chlorine and carbon isotopic composition in single microliter samples of chlorinated solvent, *Anal. Chem.*, **69**, 4259-4266.

Jendrzewski, N., Eggenkamp, H.G.M., and Coleman, M.L., 2001, Characterization of chlorinated hydrocarbons from chlorine and carbon isotopic compositions: scope of application to environmental problems, *Appl. Geochem.*, **16**, 1021-1031.

Jo, Y.J., Lee, J.Y., Yi, M.J., Kim, H.S., and Lee, K.K., 2010, Soil contaminations with TCE in industrial complex: contamination levels and implication for groundwater contamination, *Geosci. J.*, **14**, 313-320.

Kim, J.H. and Yi, J., 1998, Simulation of DNAPL and LNAPL transport phenomena in unsaturated zone and saturated zone, *J. Korean Inst. Chem. Eng.*, **36**, 846-855.

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**, 38-45.

Kueper, B., Abbot, W., and Garquhar, G., 1989, Experimental observations of multiphase flow in heterogeneous porous media, *J. Contaminant Hydrol.*, **5**, 83-95.

Lee, H.B., Yeo, I.W., Ji, S.H., and Lee, K.K., 2011, A capillary number for physical displacement of TCE-DNAPL trapped in a

- rough-welled fracture, *Geosci. J.*, **15**, 305-311.
- Lee, J.Y., 2007, A review on forensic investigations for tracing contamination sources of petroleum hydrocarbons. *J. Geol. Soc. Korea*, **43**, 369-380.
- Lee, P.K.H., Conrad, M.E., and Alvarez-Cohen, L., 2007, Stable carbon isotope fractionation of chloroethenes by dehalorespiring isolates, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 4277-4285.
- Morrison, R.D., 2000, Environmental Forensics, CRC Press, Boca Raton, 351 p.
- Nijenhuis, I., Andert, J., Beck, K., Kästner, M., Diekert, G., and Richnow, H.H., 2005, Stable isotope fractionation of tetrachloroethene during reductive dechlorination by *Sulfurospirillum multivorans* and *Desulfotobacterium* sp. strain PCE-S and abiotic reactions with cyanocobalamin, *Appl. Environ. Microbiol.*, **71**, 3413-3419.
- Nijenhuis, I., Nikolausz, M., Köth, A., Felföldi, T., Weiss, H., Drangmeister, J., Großmann, J., Kästner, M., and Richnow, H.H., 2007, Assessment of the natural attenuation of chlorinated ethenes in an anaerobic contaminated aquifer in the Bitterfeld/Wolfen area using stable isotope techniques, microcosm studies and molecular biomarkers, *Chemosphere*, **67**, 300-311.
- Odenrantz, J., Farr, J., and Robinson, C., 1992, Transport model parameter sensitivity for soil clean-up level determinations using SEOIL and AT123D in the context of the California leaking underground fuel tank field manual, *J. Soil Contamination*, **1**, 159-182.
- Olson, R. and Davis, A., 1990, Predicting the fate and transport of organic compounds in groundwater, *Hazardous Material Control*, **3**, 39-64.
- Pankow, J. and Cherry, J., 1996, Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in groundwater, Waterloo Press, Guelph, Ontario, 522 p.
- Ramamoorthy, S. and Ramamoorthy, S., 1998, Chlorinated organic compounds in the environment: regulatory and monitoring assessment, Lewis Publisher, Boca Raton, FL, 370 p.
- Schüth, C., Taubald, H., Bolano, N., and Maciejczyk, K., 2003, Carbon and hydrogen isotope effects during sorption of organic contaminants on carbonaceous materials, *J. Contaminant Hydrol.*, **64**, 269-281.
- Shouakar-Stash, O., Drimmie, R., Morrison, J., Frape, S.K., Heemskerck, A.R., and Mark, W.A., 2000, On-line D/H analysis for water, natural gas, and organic solvents by manganese reduction, *Anal. Chem.*, **72**, 2664-2666.
- Shouakar-Stash, O., Frape, S.K., and Drimmie, R.J., 2003, Stable hydrogen, carbon and chlorine isotope measurements of selected chlorinated organic solvents, *J. Contaminant Hydrol.*, **60**, 211-228.
- Slater, G.F., Lollar, B.S., Sleep, B.E., and Edwards, E.A., 2001, Variability in carbon isotopic fractionation during biodegradation of chlorinated ethenes: implications for field applications, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 901-907.
- Smith, J.G. and Wang, Y., 2010, Use of stable isotope to aid site remediation, *Environ. Trends Technol.*, 3-6.
- Tanaka, N. and Rye, D., 1991, Chlorine in the stratosphere, *Nature*, **23**, 707.
- U.S. EPA, 1999, Monitored natural attenuation of chlorinated solvents. EPA/600/F-98/022
- van Warmerdam, E.M., Frape, S.K., Aravena, R., Drimmie, R.J., Flatt, H., and Cherry, J.A., 1995, Stable chlorine and carbon isotope measurement of selected chlorinated organic solvents, *Appl. Geochem.*, **10**, 547-552.
- Yang, J.H. and Lee, K.K., 2012, Locating plume sources of multiple chlorinated contaminants in groundwater by analyzing seasonal hydrological responses in an industrial complex, Wonju, Korea, *Geosci. J.*, **16**, 301-311.
- Zwank, L., 2004, Assessment of the fate of organic groundwater contaminants using their isotope signatures. Ph.D. thesis, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Zurich, Switzerland, 161 p.