

낙동강변 지하수 및 지표수의 주요원소 용존 농도 결정에 대한 막필터 공극 크기의 영향 분석

김보아¹ · 고동찬^{1,2*} · 하규철^{1,2}

¹한국지질자원연구원 지하수연구실

²과학기술연합대학원대학교 광물지하수자원학 전공

Evaluating Effects of Membrane Filter Pore Sizes on Determination of Dissolved Concentrations of Major Elements in Groundwater and Surface Water Near Nakdong River

Bo-A Kim¹ · Dong-Chan Koh^{1,2*} · Kyoochul Ha^{1,2}

¹Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

²University of Science and Technology

ABSTRACT

Various types of inorganic and organic colloids are present in natural water including groundwater. Previous studies showed that Fe, Mn and Al are colloid-forming elements and dissolved concentrations can be erroneous for these elements if water samples are not properly filtered. Dissolved concentrations of elements including Ca, Na, Mg, K, Fe, Mn, Si and Al in groundwater from alluvial and bedrock aquifers, and surface water near Nakdong River were determined to evaluate effects of colloids on dissolved concentrations in natural water samples using various pore sizes of filters. Groundwater is mostly anoxic and have elevated concentrations of Fe and Mn, which provides a unique opportunity to observe the effects of colloids on dissolved concentrations of colloid-forming elements. Membrane filters with four kinds of pore sizes of 1000 nm, 450 nm, 100 nm, and 15 nm were used for filtration of water samples. Concentrations of dissolved concentrations in each filtrate did not show significant differences from 1000 nm to 100 nm. However, concentrations of all elements considered were decreased in the filtrates obtained using 15 nm pore size filters by 10 to 15% compared to those using 450 nm except for bedrock groundwater. Al in surface water showed a distinct linear decrease with the decrease of filter pore sizes. These results showed that 100 nm pore size had little effect to remove colloidal particles in alluvial groundwater and surface water in our study. In contrast, significant concentration decreases in 15 nm pore size filtrates indicate that the presence of 15 to 100 nm colloidal particles may affect determination of dissolved concentrations of elements in natural water.

Key words : Alluvial groundwater, Suspended particles, Dissolved constituents, Colloids, filtration

1. 서 론

일반적으로 자연수 시료는 용존 성분(dissolved constituents or solutes)외에 콜로이드(colloids) 및 부유 입자(suspended particles)로 구분되는 입자상 물질(particulate matter)을 포함하고 있다. 모든 자연수에는 무기 또는 유기 성분의 콜로이드가 존재하며 지하수에도 다양한 크기

의 콜로이드가 존재한다. 콜로이드의 일반적인 크기는 1-1000 nm이며 1000 nm보다 크면 부유입자로 분류한다(Degueldre et al., 1996a; Jung et al., 2011; Lead and Wilkinson, 2006). 입자상 물질이 적절히 제거되지 않으면 물시료의 용존 성분 분석시 산처리 등의 과정에서 용해되어 용존 농도가 과대측정되는 등 오류를 일으킬 수 있으므로 시료 여과시 이러한 물질의 유입에 유의해야 한다

*Corresponding author : chankoh@kigam.re.kr

Received : 2015. 3. 24 Reviewed : 2015. 4. 23 Accepted : 2015. 7. 21

Discussion until : 2015. 10. 31

(Wagemann et al., 1975).

여과를 위해서는 막필터(membrane filter)를 주로 이용하는데 이때 입자상 물질 제거를 위한 공극의 크기는 450 nm를 주로 이용하지만(Danielsson, 1982; Waber et al., 1990) 다수의 연구자에 의해 450 nm 공극 필터에 의한 입자상 물질 제거는 용존 성분 농도 결정에 한계가 있음이 지적되어 왔다. Hem and Robertson(1967)에 의하면 입자상 알루미늄의 경우 450 nm에서 시료를 여과하였다면 10 nm에서 농도가 측정되었으며 이는 450 nm 여과한 후에도 여전히 콜로이드가 존재한다는 것을 알려준다. Kennedy et al.(1974)는 Fe, Mn, Al 등은 자연수 내에서 콜로이드성 물질을 잘 형성하여 적절한 여과처리를 하지 않을 경우 해당 원소의 용존 농도 측정에 오류를 발생시키며, 정확한 용존 농도 측정을 위해서는 콜로이드성 물질의 적절한 여과처리를 확립하는 것이 필요하다고 제시하였다.

자연수내 콜로이드의 크기와 농도 측정에 대한 연구는 주로 하천수 및 해수에 대하여 이루어졌으며 지하수에서 콜로이드에 대한 연구는 상대적으로 적은 실정이다(Shiller et al., 1987; Taylor et al., 1990; Waber et al., 1990). 국내에서의 물시료내 콜로이드에 관한 연구는 강변여과수의 콜로이드 거동특성에 대한 모델링(Choi et al., 1997; Lee et al., 2006)과 여과시 입자상 물질의 양이 용존 농

도측정에 미치는 영향에 대한 실험적 연구가 진행된 바 있다(Yim et al., 2001). 그러나, 자연수의 콜로이드 특성에 대한 연구는 사례가 적으며, Jung et al.(2011)이 지하 처분 연구시설내에서 유출되는 지하수에 대해 콜로이드의 크기와 용존 농도 측정을 수행한 연구 등이 있다.

지하수는 전세계적으로 음용수의 상당부분을 차지하는 중요한 수자원이므로 지하수내 콜로이드 특성 연구는 수질 평가와 오염 정화 측면에서 중요하다. 이번 연구에서는 하천변 충적지하수와 인근지역 지표수에 대해 1) 여과 공극 크기에 따른 원소의 용존 농도 차이를 평가하여 용존 농도 결정에 콜로이드가 미치는 영향을 분석하고, 2) 콜로이드 형성 가능 원소와 콜로이드 비형성 원소간의 특성 차이를 규명하며, 3) 지표수와 지하수간의 여과 특성 차이를 비교하고자 하였다.

2. 연구 방법

2.1. 연구 지역

연구지역은 경남 창원시 대산면 일대의 낙동강변에 위치한 강변 여과 개발 부지이다(Fig. 1). 연구지역의 대수층은 중생대 백악기 유천층군의 화산암류에 속하는 팔용산 응회암을 기반암으로 하는 미고결의 충적층 퇴적물로서 심도에 따라 모래층, 모래자갈층, 풍화대로 구성된다. 이

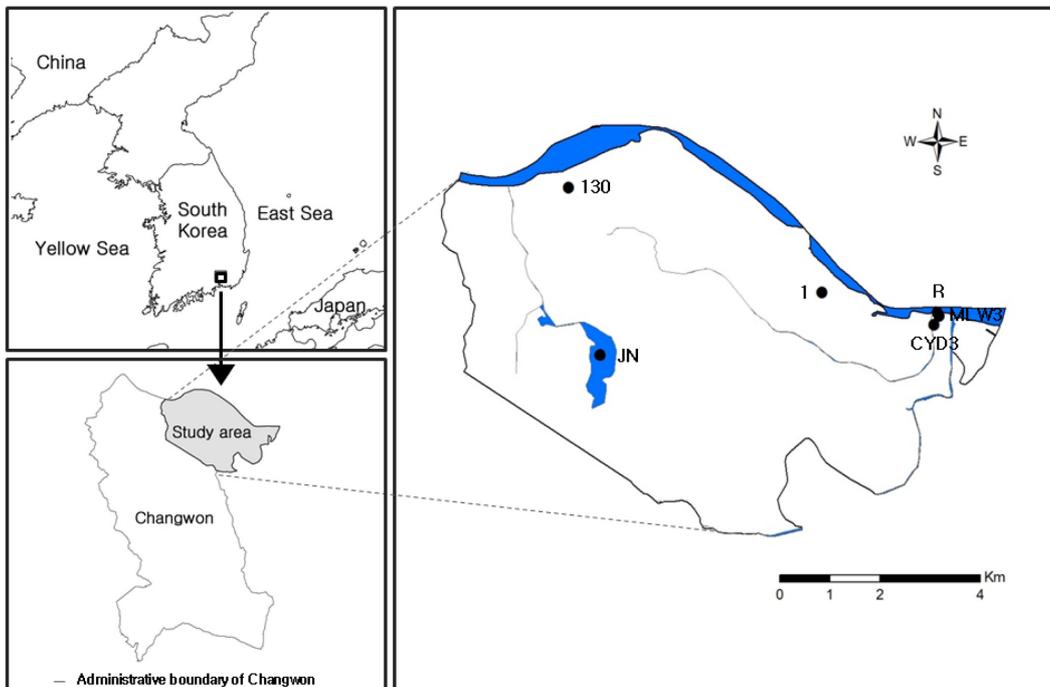


Fig. 1. Location map of study area with sampling points of groundwater and surface water.

Table 1. Field parameters of groundwater and surface water

Samples ¹⁾		T (°C)	pH	DO (mg/L)	EC (µS/cm)
Surface water	JN	3.9	8.40	10.68	215
	R	10.9	6.96	10.86	335
Bedrock	1	16.1	7.23	6.85	1042
	130	17.8	7.74	1.84	350
Groundwater	3-10	17.1	6.32	0.92	245
	3-25	17.3	6.02	0.25	6090
	3-33	17.1	6.45	0.12	6250
	CYD 3	17.2	5.85	0.49	430

1) 3-10, 3-25 and 3-33 were taken from the depths of 10, 25 and 33 m at a multi-level well of MLW3, respectively.

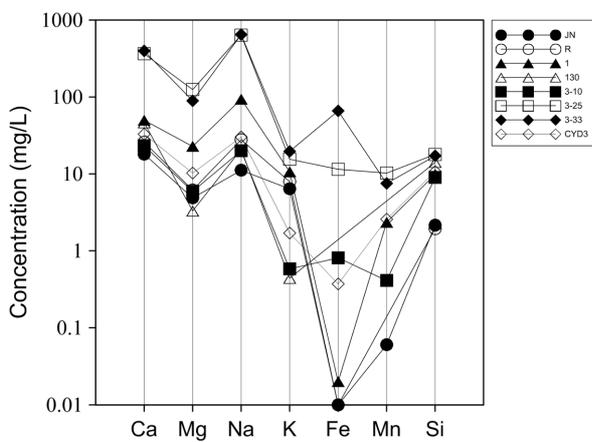


Fig. 2. Dissolved concentrations of elements in groundwater using 450 nm filter on a Schoeller diagram.

들 상위에 제4기의 충적층이 부정합으로 피복하고 있다 (Hamm et al., 2002; Hyun et al., 2013). 이 부지에 단일심도 관측정과 다중심도 관측정을 설치하였으며 그 중 다중심도 관측정 MLW3에서 심도별로 3개의 시료를 채취하였다(Table 1). 또한 암반관정 두 곳 1, 130, 지하수 배경농도를 측정하기 위한 주변지역 관정인 CYD3에서 시료를 채취하고 현장 주변인 주남저수지(JN), 낙동강(R)에서 시료를 채취하였다(Table 1). 암반관정 1, 130과 주남저수지(JN)는 대산정수장 지역에서 1월에 채취하였으며 나머지 낙동강(R), 충적층 MLW3, CYD3은 체육공원 지역에서 11월에 채취하였다. 이 지역의 충적층 지하수에는 철과 망간의 함량이 높아 여과 크기에 따른 농도 변화를 파악하기 유용할 것으로 생각된다(Fig. 2).

2.2. 여과재료 준비 및 절차

시료 채취에 이용한 500 mL glass-amber bottle과 시료 보관용 20 ml bottle은 1.2 M HCl(reagent grade)에 24시간 담가둔 후 3차 증류수에서 24시간 담근 후 마지

막으로 흐르는 3차 증류수를 이용하여 세 번 헹구어주었다(Shiller, 2003). 물시료 여과에는 친수성 재질인 polycarbonate와 cellulose nitrate의 막필터(직경 47 mm, Whatman)를 사용하였다(Batley and Gardner, 1977). 막필터의 공극 크기가 같더라도 재질에 따라 여과의 속도와 부유입자의 걸러지는 정도에 차이가 발생하므로 1000 nm (polycarbonate), 450 nm(cellulose nitrate), 100 nm(polycarbonate), 15 nm(polycarbonate) 크기의 여과는 450 nm를 제외하고 같은 재질을 사용하였다(Kennedy et al., 1974; Wagemann and Brunskill, 1975). 여과는 순차적으로 진행하였으며 용기는 점토가 벽면에 흡착되어 Al, Fe 등의 원소 농도에 오차를 발생시킬 수 있으므로 각 단계별로 다른 용기를 사용하였다(Kennedy et al., 1974).

막필터의 공극의 크기는 네 종류로 사용하였으며, 부유입자와 콜로이드를 구분하기 위해 1000 nm(Deguedre et al., 1996a), 가장 일반적으로 용존 농도 측정에 사용되며 플랑크톤과 박테리아를 여과하는 450 nm, 콜로이드를 입자 크기별로 구분하기 위한 100 nm와 15 nm(Shiller et al., 2003)의 공극 크기의 막필터를 사용하였다. Danielsson (1982)가 수행한 시험에서 용존 철 이온은 79% 정도 20 nm에서 걸러지므로 그 보다 아래 단계인 15 nm의 여과를 이용하였다. 막필터는 시료 여과 직전에 1.2 M HCl 40 ml로 세척하고 같은 용량의 3차 증류수로 세척하였다. 공극의 크기가 작아질수록 1.2 M HCl과 증류수의 양을 같은 비율로 줄여 세척하였다. 시료는 여과 후 바로 냉장보관을 하였고 시료 개봉은 산화를 방지하기 위하여 한 시료가 완전히 여과된 후 다음 시료를 순차적으로 개봉하였다. 여과된 시료는 진한 질산으로 pH < 2로 산처리하였다.

2.3. 시료 채취 및 분석

연구지역의 지하수는 철(Fe), 망간(Mn) 함량이 높은 지

역이므로 시료 채취시 시료병에 흡착 또는 침전을 방지하기 위하여 500 mL glass-amber bottle를 사용하였다. 조사 지역 대수층은 대체로 혐기성 환경이므로 공기와의 접촉을 방지하기 위해 500 ml 유리병에 headspace없이 채취하였다. 여과는 현장시료 채취후 24시간 이내에 실험실에서 막필터를 이용하여 실시하였다.

물시료는 지표수와 지하수로 구분하고 지하수는 DO 수 준을 기준으로 2 mg/L 이상은 유산소(oxic), 2-0.5 mg/L 범위는 아산소(suboxic), 0.5 mg/L 이하는 무산소(anoxic) 환경으로 구분하였다. 시료처리는 철 함량이 높은 순서로 진행하였으며 AI는 고해상도 유도결합플라즈마 질량분석기(Element2, Thermo Scientific)로 분석하였고 그 외 원소는 유도결합플라즈마분광기(Perkin-Elmer ICP-AES Optima 7300 DV)를 이용하여 여과된 시료를 분석하였다. 정확한 분석 자료를 얻기 위해 여과 직후 바로 분석을 수행하였다(Kennedy et al., 1974). 분석오차는 3회 반복의 상대표준편차(relative standard deviation, %)로 제시하였으며 대체로 5%이하였다. 각 여과 공극 크기에 따른 농도 변화를 파악하기 위하여 일반적으로 사용하는 450 nm에 대한 각 여과 크기에 대한 농도비를 구하여 변화양상을 파악하였다. 각 공극별로 여과된 시료의 측정 농도는 콜로이드 비형성 원소인 주요 원소(Table 2)와 콜로이드 형성 원소(Table 3)로 나누어 제시하였다.

3. 결 과

3.1. 1000 nm-공극 막필터를 이용한 입자상 물질 제거

1000 nm 공극은 눈에 띄는 부유입자를 1차적으로 제거할 수 있으며 450 nm 공극은 일반적으로 사용하는 여과 크기로 용존되어 있는 콜로이드와 관련된 이온과 입자를 분리하는데 유용한 막필터이다(Waber et al., 1990). 여과에 따른 변화경향을 파악하기 위하여 일반적으로 사용되는 여과 크기인 450 nm에 의해 측정된 농도에 대한 각 단계별 농도비를 구하였다.

농도비는 공극이 작아질수록 전체적으로 감소하는 경향을 보였으며 콜로이드 비형성 원소의 경우, Ca는 0.98~1.02, Na는 0.97~1.01, Mg는 0.97~1.01, K는 0.97~1.02 비를 보였으며(Table 2), 콜로이드 형성 원소의 경우, Fe는 0.98~8.20, Mn은 0.98~1.03, Si는 0.99~1.07의 농도비를 보였다. AI는 시료 채취 지점에 따라 농도가 검출되지 않은 곳이 많았으며 이에 따라 분석농도는 다른 원소와 달리 ug/L로 표시하였고 일부 지점의 농도비는 1.75~5.95로 다른 지점에 비해 높은 값으로 나타났다(Table 3).

Ca, Na, Mg, K의 주요원소 변화는 지표수(Fig. 3)와 지하수(Fig. 4) 모두에서 5% 이내로 거의 유사하였다. 콜로이드 형성 원소 중 Mn, Si는 지표수(Fig. 5)와 지하수(Fig. 6) 모두에서 대체로 변화폭이 크지 않다. 그러나, Fe는 지표수인 JN, R과 지하수 시료 중 유산소 영역인 1

Table 2. Major element concentrations in the different filter pore size fractions with ratios to 450nm in parenthesis

Samples	Ca (mg/L)				Na (mg/L)				Mg (mg/L)				K (mg/L)			
	1000 nm	450 nm	100 nm	15 nm	1000 nm	450 nm	100 nm	15 nm	1000 nm	450 nm	100 nm	15 nm	1000 nm	450 nm	100 nm	15 nm
JN	18.5 (1.02)	18.1 (1.00)	17.7 (0.98)	17.0 (0.94)	11.2 (1.01)	11.1 (1.00)	11.0 (0.98)	10.0 (0.90)	4.9 (1.01)	4.9 (1.00)	4.8 (0.98)	4.6 (0.95)	6.3 (0.99)	6.4 (1.00)	6.2 (0.97)	5.7 (0.89)
R	26.2 (1.02)	25.8 (1.00)	25.6 (0.99)	22.2 (0.86)	27.8 (1.00)	27.8 (1.00)	27.7 (0.99)	24.0 (0.86)	6.2 (1.00)	6.2 (1.00)	6.1 (0.98)	5.4 (0.88)	7.83 (0.99)	7.92 (1.00)	8.12 (1.02)	6.8 (0.85)
1	50.1 (1.01)	49.8 (1.00)	49.7 (1.00)	48.8 (0.98)	93.1 (0.99)	93.8 (1.00)	93.1 (0.99)	90.4 (0.96)	22.7 (1.00)	22.7 (1.00)	22.6 (0.99)	22.4 (0.98)	10.8 (1.02)	10.6 (1.00)	10.8 (1.01)	10.5 (0.98)
130	45.3 (0.98)	46.3 (1.00)	46.2 (1.00)	44.1 (0.95)	21.0 (1.01)	20.8 (1.00)	20.8 (1.00)	19.8 (0.95)	3.3 (1.01)	3.3 (1.00)	3.4 (1.02)	3.3 (0.99)	0.5 (1.02)	0.4 (1.00)	0.4 (1.00)	0.4 (0.90)
3-10	23.2 (1.00)	23.1 (1.00)	23.4 (1.01)	21.1 (0.91)	19.8 (0.99)	19.9 (1.00)	20.3 (1.02)	18.0 (0.90)	6.0 (1.01)	5.9 (1.00)	6.1 (1.02)	5.6 (0.95)	0.6 (1.01)	0.6 (1.00)	0.6 (0.99)	0.5 (0.84)
3-25	357 (0.98)	364 (1.00)	357 (0.98)	331 (0.91)	636 (1.00)	638 (1.00)	621 (0.97)	581 (0.91)	124 (1.00)	124 (1.00)	123 (0.99)	113 (0.91)	15.8 (1.02)	15.5 (1.00)	15.8 (1.02)	13.9 (0.90)
3-33	392 (0.99)	396 (1.00)	384 (0.97)	360 (0.91)	627 (0.97)	647 (1.00)	616 (0.95)	567 (0.88)	86.8 (0.97)	89.1 (1.00)	84.9 (0.95)	79.7 (0.89)	19.1 (0.97)	19.7 (1.00)	18.6 (0.95)	17.3 (0.88)
CYD 3	33.2 (1.01)	32.9 (1.00)	33.6 (1.02)	29.0 (0.88)	30.5 (1.01)	30.2 (1.00)	30.6 (1.02)	25.2 (0.84)	10.3 (1.01)	10.2 (1.00)	10.3 (1.01)	8.9 (0.86)	1.7 (1.00)	1.7 (1.00)	1.7 (0.99)	1.5 (0.90)

Table 3. Concentrations of colloid-forming elements in the different filter pore size fractions with ratios to 450nm in parenthesis

Samples	Fe (mg/L)				Mn (mg/L)				Si (mg/L)				Al (ug/L)			
	1000 nm	450 nm	100 nm	15 nm	1000 nm	450 nm	100 nm	15 nm	1000 nm	450 nm	100 nm	15 nm	1000 nm	450 nm	100 nm	15 nm
JN	0.08 (8.20)	0.01 (1.00)	<0.002 -	<0.002 -	0.06 (1.03)	0.06 (1.00)	0.06 (1.00)	0.06 (1.01)	2.3 (1.07)	2.2 (1.00)	2.1 (0.99)	2.0 (0.92)	30.5 (1.75)	17.4 (1.00)	3.8 (0.22)	<1.0 -
R	0.08 (7.00)	0.01 (1.00)	0.01 (0.94)	<0.002 -	0.01 -	<0.0004 -	<0.0004 -	<0.0004 -	2.0 (1.06)	1.9 (1.00)	1.9 (1.00)	1.8 (0.95)	19.4 (5.95)	3.3 (1.00)	2.1 (0.65)	1.0 (0.32)
1	0.09 (4.89)	0.02 (1.00)	0.01 (0.74)	0.01 (0.32)	2.4 (1.00)	2.3 (1.00)	2.3 (0.99)	1.9 (0.82)	10.0 (1.02)	9.8 (1.00)	10.0 (1.02)	9.3 (0.94)	3.5 -	<1.0 -	<1.0 -	<1.0 -
130	<0.002 -	<0.002 -	<0.002 -	<0.002 -	<0.0004 -	<0.0004 -	<0.0004 -	<0.0004 -	14.2 (1.01)	14.1 (1.00)	14.4 (1.02)	14.1 (1.00)	1.2 -	<1.0 -	<1.0 -	<1.0 -
3-10	0.8 (1.01)	0.8 (1.00)	0.8 (1.00)	0.8 (1.02)	0.4 (1.00)	0.4 (1.00)	0.4 (1.00)	0.4 (0.94)	8.9 (1.00)	8.9 (1.00)	8.9 (1.00)	8.3 (0.93)	6.2 (4.30)	1.4 (1.00)	1.5 (1.06)	<1.0 -
3-25	11.4 (0.99)	11.5 (1.00)	11.5 (1.00)	10.5 (0.91)	10.1 (0.99)	10.2 (1.00)	10.2 (1.00)	9.3 (0.91)	18.2 (1.01)	17.9 (1.00)	18.0 (1.01)	16.4 (0.91)	3.8 -	<1.0 -	<1.0 -	<1.0 -
3-33	64.4 (0.98)	65.8 (1.00)	62.0 (0.94)	58.8 (0.89)	7.3 (0.98)	7.5 (1.00)	7.2 (0.95)	6.7 (0.89)	16.9 (0.99)	17.1 (1.00)	16.4 (0.95)	15.2 (0.89)	<1.0 -	<1.0 -	<1.0 -	<1.0 -
CYD 3	0.5 (1.21)	0.4 (1.00)	0.4 (1.03)	0.4 (1.02)	2.6 (1.01)	2.6 (1.00)	2.6 (1.02)	2.3 (0.89)	10.9 (1.02)	10.8 (1.00)	10.7 (1.00)	9.5 (0.88)	1.4 -	<1.0 -	<1.0 -	<1.0 -

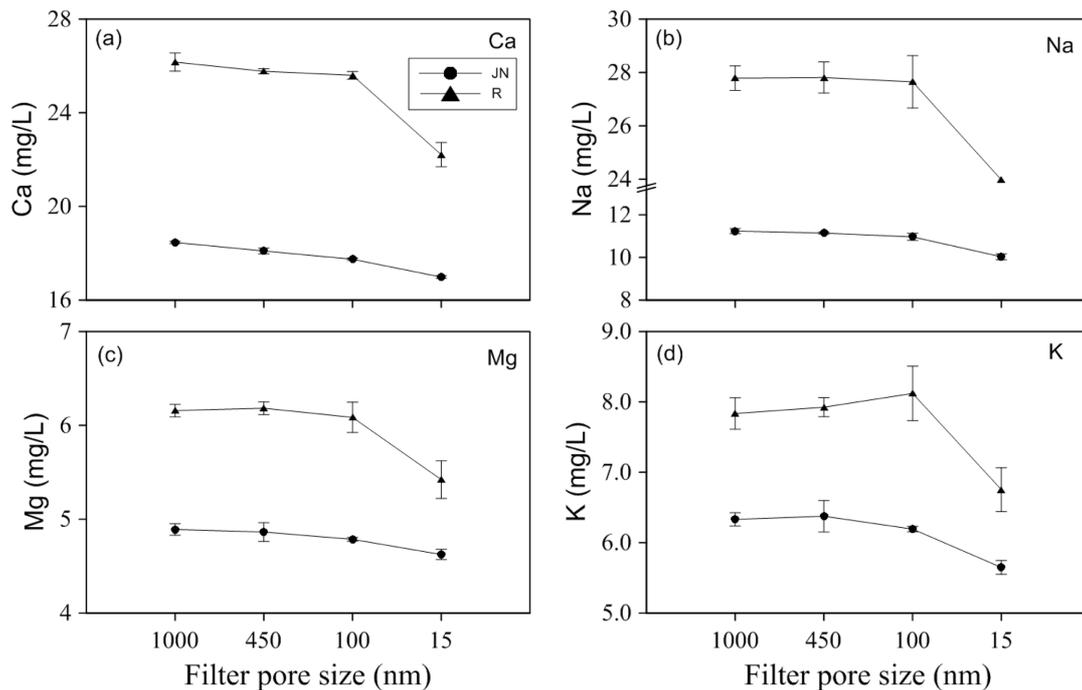


Fig. 3. Concentrations of major elements in surface water filtrates with different filter pore sizes.

에서는 8.20, 7.00, 4.89의 큰 농도비를 보였는데 이는 450 nm 이상의 입자상 물질의 영향으로 보인다. A는 지표수 R과 다중심도 관정 MLW3 10 m 지점에서 5.95, 4.30의 큰 농도비를 보였다(Table 3). Al 함량은 지하수에

비해 지표수에서 높으며 다중심도 MLW3 관정의 농도 분석 결과, 심도가 깊어질수록 농도가 낮아지는 경향을 보였다. 이러한 특징은 지표수가 함양되는 과정에서 심도가 깊어질수록 대수층 내에서 자연적인 여과가 진행되어 지

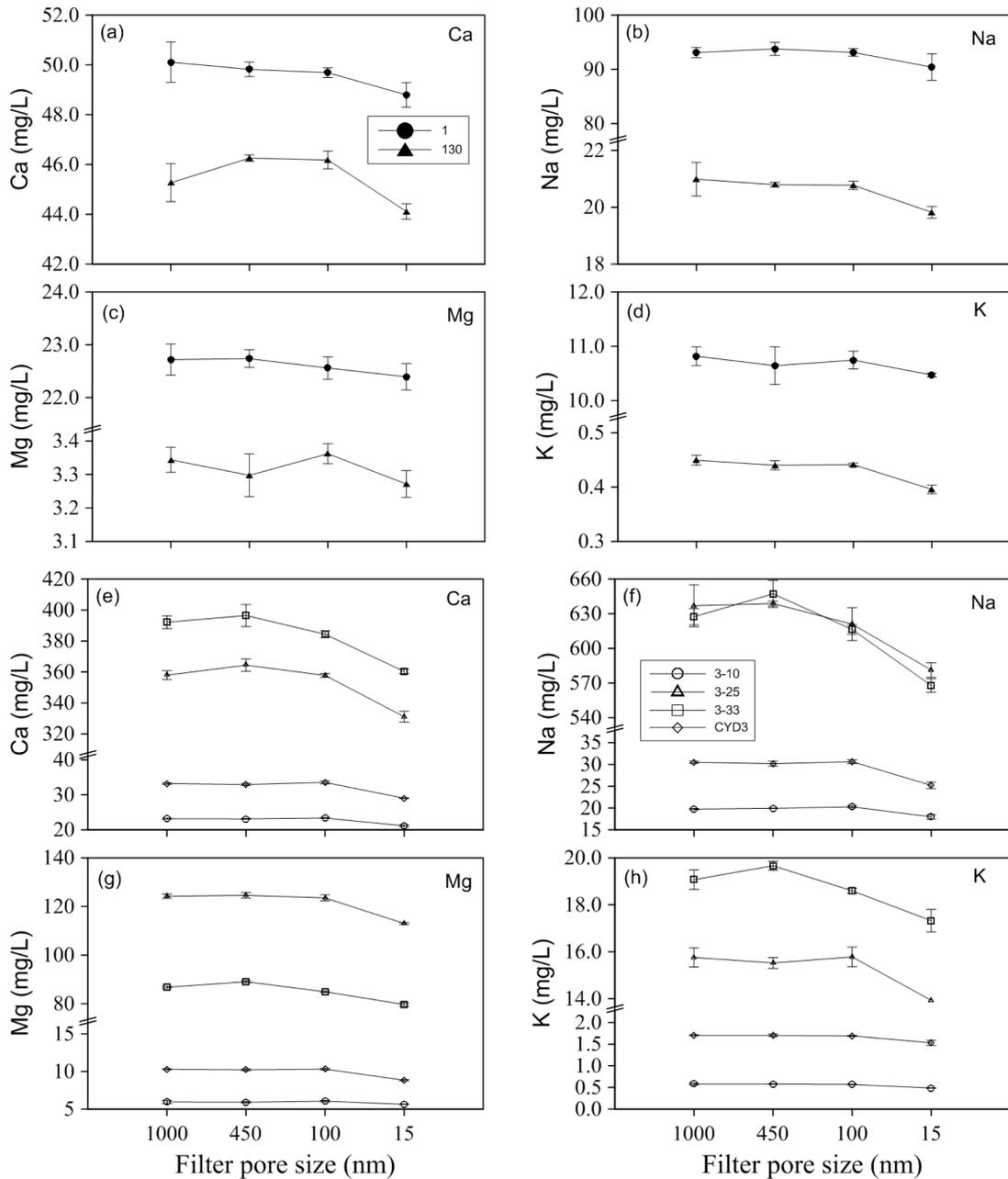


Fig. 4. Concentrations of major elements in groundwater filtrates with different filter pore sizes; bedrock: a, b, c, d, alluvial: e, f, g, h.

하수에서 입자상 물질의 함량이 낮아지기 때문인 것으로 추정된다.

3.2. 100 nm-공극 막필터를 이용한 입자상 물질 제거

450 nm 공극 다음으로 많이 사용하는 크기는 200 nm 공극이나 본 연구에서는 200 nm보다 작은 크기의 100 nm 공극을 사용하여 200 nm 공극에 대한 타당성을 제시하고자 하였다. 450 nm 공극에서 측정된 농도에 대한

100 nm 공극의 농도비를 살펴보면 콜로이드 비형성 원소의 경우, Ca는 0.97~1.02, Na는 0.95~1.02, Mg는 0.95~1.02, K는 0.95~1.02 농도비를 보였으며 콜로이드 형성 원소의 경우, Fe는 0.74~1.03, Mn은 0.95~1.02, Si는 0.95~1.02, Al은 0.22~1.06로 나타났다. Fe, Al을 제외한 원소들의 농도비는 분석 오차 범위내의 변화를 보였다. Fe의 경우에는 유산소 지하수인 시료 1에서만 농도비가 0.74로 감소하는 경향을 보였으며 나머지 시료에서는 대

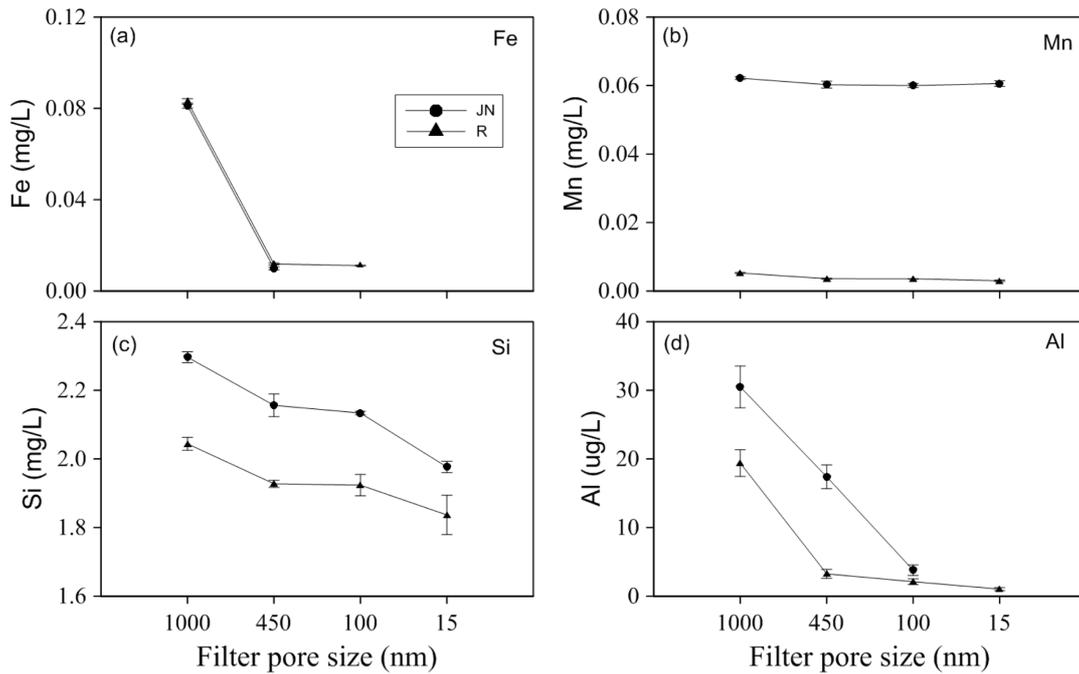


Fig. 5. Concentrations of colloid-forming elements in surface water filtrates with different filter pore sizes.

체로 분석오차 범위내의 변화를 보였다(Fig. 6). Al의 경우는 특징적으로 지표수인 JN, R에서 농도 감소가 뚜렷하였으나(Fig. 5), 지하수에서는 측정농도가 대부분 검출한계 이하이거나 부근의 낮은 농도를 보여 뚜렷한 변화를 파악하기 어려웠다(Fig. 6).

3.3. 15 nm-공극 막필터를 이용한 입자상 물질 제거

450 nm 공극에서 측정된 농도에 대한 15 nm 공극의 농도비를 살펴보면 콜로이드 비형성 원소의 경우에 지표수에서 0.85~0.88, 지하수에서 0.84~0.99의 범위를 보여 지표수에서의 감소율이 더 크게 나타났다. 지하수의 경우를 자세히 살펴보면 암반관정인 1, 130에서는 0.95~0.99의 범위를 보이는 반면 충적 대수층에서 채취된 나머지 시료들에서는 0.90 이하의 농도비를 보여 충적대수층과 암반대수층의 차이를 보여주었다.

콜로이드 형성 원소의 경우에는 원소별로 다른 양상이 관찰되었다. Fe와 Mn은 지표수에서는 농도가 낮아 변화를 확인하기 어려웠으나 지하수에서는 넓은 범위의 감소율을 보였다. 지하수에서 시료 1은 450 nm에 대한 15 nm 농도비가 Fe는 0.32, Mn은 0.82로 큰 감소율을 보였으며 나머지 시료들은 0.89~1.02 범위의 비교적 작은 감소율을 보였다. Si의 경우에는 지표수는 0.92~0.95, 지하수에서는 0.88~1.00의 범위를 보였으며, 암반지하수에서

0.94~1.00, 충적지하수에서 0.88~0.93의 범위로 주요원소와 마찬가지로 충적지하수 시료들에서 더 큰 감소율을 보였다. Al은 지표수에서 100 nm의 경우와 마찬가지로 지속적으로 감소하는 특징을 보여주었다.

4. 토 의

4.1. 시료 유형과 원소별 여과 특성 평가

지하수 시료는 낮은 농도로 검출되어 여과 공극에 따른 의미 있는 변화를 관찰하기 어려웠던 Al을 제외한 대부분의 원소에서 암반지하수와 충적지하수가 서로 다른 여과 특성을 보여주었다. 암반지하수는 콜로이드 비형성 주요 원소의 경우 15 nm까지 변화율이 5% 이내로 분석오차를 고려할 때 변화를 보여주지 않는다. 콜로이드 형성 원소 중 Si 역시 주요 원소와 같은 경향을 보여주며, Fe, Mn의 경우에도 유산소 지하수를 제외하면 10% 이내의 작은 감소율을 보였다. 반면 충적지하수는 콜로이드 비형성 주요 원소의 경우 100 nm까지는 5% 이내로 농도 변화가 없으나 15 nm에서는 10~15%의 범위로 감소하며 Si는 10% 정도 감소하는 경향을 보인다. 이러한 특징은 규산염광물로 구성된 100 nm와 15 nm 범위의 점토질 조성의 콜로이드가 충적지하수내에 존재함을 보여준다. Fe, Mn의 경우에도 Si와 유사한 경향을 보여주어 Fe, Mn으로

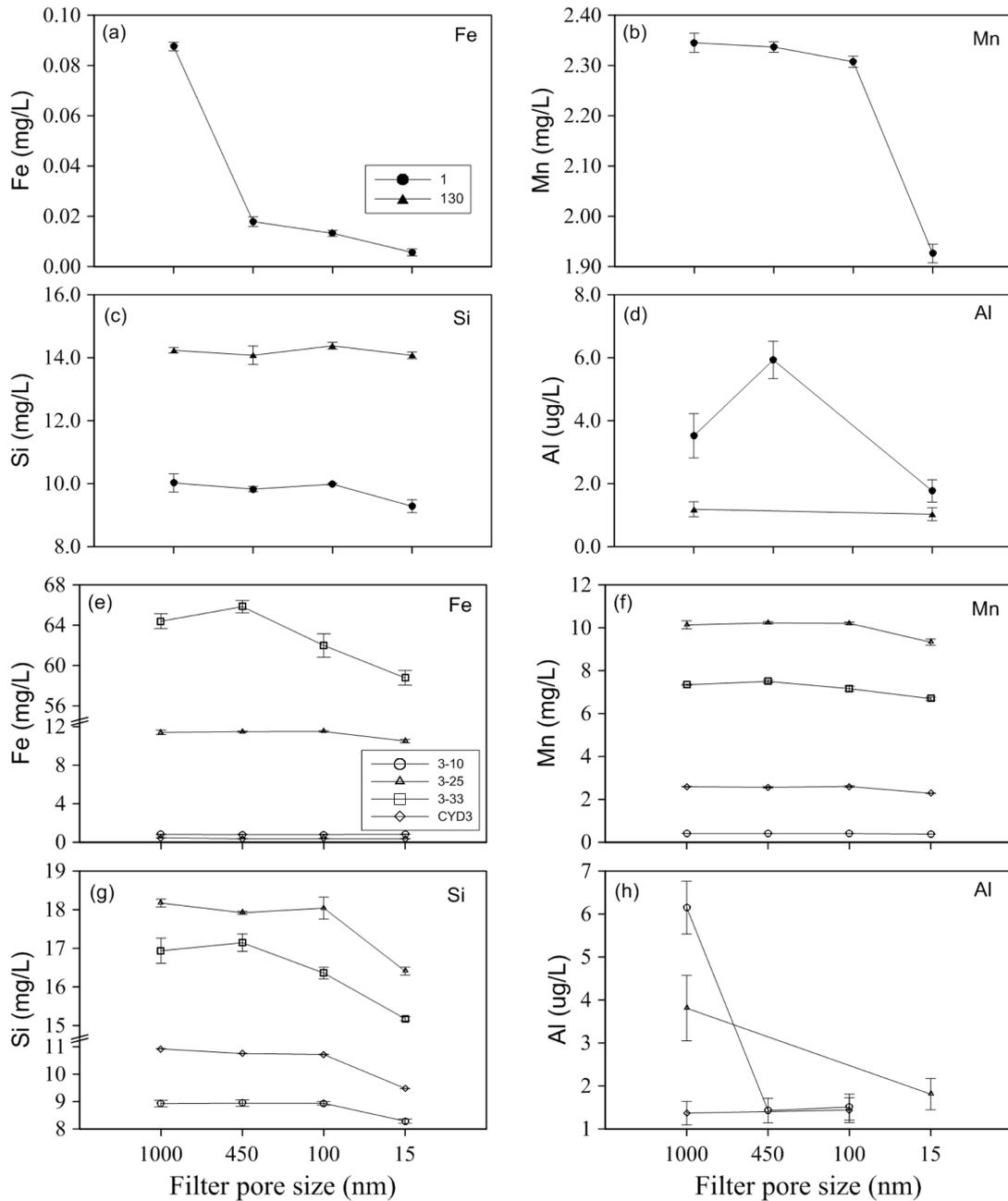


Fig. 6. Concentrations of colloid-forming elements in groundwater filtrates with different filter pore sizes; bedrock: a, b, c, d, alluvial: e, f, g, h. Fe and Mn concentrations of the sample of 130 were below detection limits and not shown in the figure.

구성된 콜로이드 역시 점토질 조성 콜로이드와 유사한 특징을 가짐을 보여준다.

무산소 및 아산소 환경의 지하수 시료는 높은 Fe, Mn 농도를 보여주고 있다. 그러나 이 시료들에서 여과공극 크기에 따른 Fe, Mn 농도의 변화는 크지 않았다. 이것은 조사된 시료의 경우에 환원환경에서 사용된 공극 크기 범위의 콜로이드가 용존 농도 결정에 미치는 영향은 크지

않음을 지시한다. 유산소 지하수의 경우에 15 nm에서 Fe와 Mn의 농도가 특징적으로 비교적 크게 감소하였는데 이는 대수층 내 또는 관정내에서 Fe(II)와 Mn(II)를 포함하는 혐기성 지하수와 산소를 포함하는 호기성 지하수의 혼합으로 인해 철 및 망간 산화물이 콜로이드를 형성하였기 때문으로 추정된다.

지표수 시료는 시료수는 적지만 지하수와는 뚜렷한 차

이를 잘 보여주었다. 콜로이드 비형성 주요 원소의 경우 100 nm까지는 분석 오차 범위내의 변화로 농도 변화가 없으나 15 nm에서는 15%까지 감소하며 Si도 이와 유사한 경향을 보인다. 이러한 특징은 층적지하수와 마찬가지로 규산염광물로 구성된 100 nm와 15 nm 범위의 점토질 조성의 콜로이드가 존재함을 보여준다. Fe와 Mn의 경우는 1000 nm에서는 낮은 농도가 측정되지만 450 nm 이하에서는 검출한계 이하로 나타나 Fe와 Mn 조성의 콜로이드 입자가 비교적 큼을 보여준다. 반면 Al의 경우는 여과 공극 크기 감소에 따라 선형적으로 농도가 감소하여 다양한 크기의 콜로이드의 존재를 잘 보여주고 있다.

Al의 용존 농도는 다른 원소보다 콜로이드에 대한 민감도가 큰 것으로 추정된다. 지표수의 Al 함량이 지하수보다 높으며, 다중심도 관정인 MLW3에서 심도별 농도를 살펴보면, 심도가 깊어질수록 Al 함량이 낮게 측정되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 지표수는 입자상 물질의 존재로 인해 Al 함량이 높게 측정되며 지하수는 대수층내 자연적인 여과로 인해 Al 함량이 적은 것으로 생각된다.

4.2. 용존 농도 측정을 위한 여과 공극 선정

이번 연구 결과에서는 용존 농도 측정에서 콜로이드의 영향을 받는 것으로 나타난 지표수와 지하수에서 15 nm의 농도와 비교했을 때, 450 nm 공극과 100 nm 공극의 농도는 유의미한 차이를 가지지 못하는 것으로 나타났다. 이러한 특징은 기존에 콜로이드를 형성하는 것으로 알려진 원소와 콜로이드를 형성하지 않는 것으로 알려진 주요 원소 모두에서 나타났다. 따라서, 자연수의 용존 농도 측정 이외에 콜로이드에 대한 영향 파악을 목적으로 한다면 15 nm 이하의 공극 크기를 선정하는 것이 필요할 것으로 생각된다. 실제로 Waber et al.(1990)는 유기분자량이 작은 경우 최소 5 nm 공극의 여과를 수행해야 Fe의 콜로이드가 제거된다고 보고한바 있다. 그러나 현재 일반적으로 막필터는 15 nm 공극 크기까지 사용 가능하며 그 이하의 여과는 초미세여과(Ultrafiltration) 등의 장비가 필요하다. 따라서 현장 또는 실내에서 적용할수 있는 공극 크기는 15~20 nm로 볼 수 있다.

이러한 작은 공극의 막필터를 이용한 물시료 여과는 작은 공극에 의한 마찰로 인해 여과시 상당한 압력이 필요하며 오랜 시간이 소요된다. 이러한 어려움을 극복하기 위해 Shiller(2003)는 20 nm 공극으로 물시료를 여과할때 나사조임 틀을 이용한 주사기 여과 장치를 개발하였다. 또한, Al의 경우 여과 단계별로 농도 검출과 비검출이 반복적으로 일어났으며 이는 입자상 물질의 유입에 의하여 용

존 농도측정에 오류를 일으킨 것으로 생각된다. 이러한 결과는 각 절차마다 시료, 시료용기, 여과지의 상태에 따른 교체시기 등 실험과정에 대한 주의가 필요함을 보여준다.

5. 결 론

자연수의 용존 농도 결정에 부유 물질이 미치는 영향을 평가하기 위해 1000 nm, 450 nm, 100 nm, 15 nm의 네 가지 공극 크기를 가지는 막필터를 이용하여 지표수와 지하수에 대해 수행한 여과 실험에서 Ca, Mg, Na, K의 주요원소와 콜로이드를 형성하는 것으로 알려진 Fe, Mn, Si, Al에 대해 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

- 1) 암반지하수는 콜로이드 비형성 주요 원소와 Si의 경우 15 nm 공극까지 변화율이 5% 이내로 분석오차를 고려할 때 의미있는 변화를 보여주지 않았다. Fe, Mn의 경우에도 10% 이내의 작은 감소율을 보였으나 호기성 지하수에서는 20% 이상의 차이를 보였다.
- 2) 층적지하수는 대부분의 원소에서 100 nm 공극까지는 의미있는 농도 변화가 없었으나 15 nm에서는 10~15%의 범위로 농도가 감소하여 콜로이드에 의해 용존 농도가 영향을 받을 수 있음을 시사하였다. 지표수의 경우는 대체로 층적지하수와 유사한 경향을 보였으며, Al의 경우 공극 크기에 따라 특징적으로 선형적인 감소율을 보여 다양한 크기의 Al을 포함하는 콜로이드의 존재를 시사하였다.
- 3) 자연수내 용존 농도 측정에서 15 nm와 비교했을 때, 450 nm 공극과 100 nm 공극은 유의미한 차이를 가지지 못하는 것으로 나타났다. 따라서, 자연수의 일반적인 용존 농도 측정 외에 콜로이드의 영향 파악을 목적으로 한다면 15 nm 이하의 공극 크기를 활용하는 것이 필요할 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 한국지질자원연구원의 기본사업인 “복합 인공함양 기법을 이용한 지하수 확보·활용기술 개발(GP2015-014)” 과제의 재정적 지원을 받았으며 이에 감사드립니다.

References

Batley, G.E. and Gardner, D., 1977, Sampling and storage of natural waters for trace metal analysis, *Water Research*, **11**(9), 745-756.

- Choi, H.C., Kim, K.S., and Chang, Y.Y., 1997, Modeling colloidal contaminant transport in unsaturated porous media, *Proceedings of 1997 Spring Meeting of Korea society of soil and groundwater environment, Sejong University*, 112-115.
- Danielsson, L.G., 1982, On the use of filters for distinguishing between dissolved and particulate fractions in natural waters, *Water Res.*, **16**(2), 179-182.
- Degueldre, C., Pfeiffer, H.-R., Alexander, W., Wernli, B., and Bruetsch, R., 1996a, Colloid properties in granitic groundwater systems. I: Sampling and characterisation, *Appl. Geochem.*, **11**(5), 677-695.
- Hamm, S.-Y., Cheong, J.-Y., Ryu, S.M., Kim, M.J., and Kim, H.-S., 2002, Hydrogeological characteristics of bank storage area in Daesan-myeon, Changwon City, Korea, *J. Geol. Soc. Korea*, **50**(2), 231-240.
- Hem, J.D. and Roberson, C.E., 1967, Form and stability of aluminum hydroxide complexes in dilute solution, US Geol. Surv. Water Supply Pap. 1827-A, Washington, D.C.
- Hyun, S.P., Moon, H.S., Yoon, P., Kim, B., and Ha, K., 2013, Iron extraction characteristics of sediment samples from a river bank filtration site, *J. Miner. Soc. Korea*, **26**(2), 129-138.
- Jung, E.C., Cho, H.R., Park, M.R., and Baik, M.H., 2011, Detection of colloidal nanoparticles in KURT groundwater by a mobile laser-induced breakdown detection system, *J. Korean Radioact. Waste Soc.*, **9**(1), 41-48.
- Kennedy, V.C., Zellweger, G.W., and Jones, B.F., 1974, Filter pore-size effects on the analysis of Al, Fe, Mn, and Ti in water, *Water Resour. Res.*, **10**(4), 785-790.
- Lead, J.R. and Wilkinson, K.J., 2006, Aquatic colloids and nanoparticles: current knowledge and future trends, *Environ. Chem.*, **3**(3), 159-171.
- Lee, S.I., Kim, D.-H., Lee, S.-S., and You, S.-Y., 2006, Transport of colloids and contaminant in riverbank filtration, *J. Korean. Water Resour. Assoc.*, **39**(6), 511-520.
- Shiller, A.M. and Boyle, E.A., 1987, Variability of dissolved trace metals in the mississippi river, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **51**(1), 3273-3277.
- Shiller, A.M., 2003, Syringe filtration methods for examining dissolved and colloidal trace element distributions in remote field locations, *Environ. Sci. Technol.*, **37**(17), 3953-3957.
- Taylor, H.E., Garbarino, J.R., and Brinton, T.I., 1990, The occurrence and distribution of trace metals in the Mississippi River and its tributaries, *Sci. Total Environ.*, 97-98, 369-384.
- Waber, U.E., Lienert, C., and Von Gunten, H.R., 1990, Colloid-related infiltration of trace metals from a river to shallow groundwater, *J. Contam. Hydrol.*, **6**(3), 251-265.
- Wagemann, R. and Brunskill, G.J., 1975, The effect of filter pore-size on analytical concentrations of some trace elements in filtrates of natural water, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **4**(1), 75-84.
- Yim, S.S., Kwon, Y.D., and Kim, H.I., 2001, Effects of pore size, suspension concentration, and pre-sedimentation on the measurement of filter medium resistance in cake filtration, *Korean J. Chem. Eng.*, **18**(5), 741-749.