

수동적 처리 시스템을 이용한 지하수 내 질산염 제거: 장기 칼럼 실험을 통한 제거 효율 평가

고혜나¹ · 강지영² · 진성욱^{2,3*}

¹서울대학교 지구환경과학부

²전북대학교 환경에너지융합학과

³전북대학교 지구환경과학과

Removal of Nitrate in Groundwater Using Passive Treatment Systems: Evaluation of Removal Efficiency Through a Long-Term Column Experiment

Hye Na Ko¹ · Jiyoung Kang² · Sung-Wook Jeon^{2,3*}

¹School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University

²Department of Environment and Energy, Jeonbuk National University

³Department of Earth and Environmental Sciences, Jeonbuk National University

ABSTRACT

Nitrate in groundwater can be transported to surface water, which can exacerbate eutrophication of surface water. Therefore, it is necessary to treat nitrate not only in surface water but also in groundwater. In this study, we evaluated the long-term efficiency of passive treatment systems, such as permeable reactive barriers (PRBs), for nitrate removal. A laboratory column experiment using wood chips as a reactive material for bacterial denitrification was conducted for about 5 years, and the rate of nitrate removal over time was evaluated. The results showed that initially the average removal rate of 0.86 mmol L⁻¹ day⁻¹ (±0.18 mmol L⁻¹ day⁻¹) was maintained for the first 6 months. The removal rate gradually decreased over time, probably due to the consumption of carbon source in the column. However, even after 5 years, the removal rate was comparable to those of previous studies, with the average rate of 0.41 mmol L⁻¹ day⁻¹ (±0.12 mmol L⁻¹ day⁻¹) for the remainder of the experimental period. This study shows that a passive treatment system using wood chips can be effectively operated for a long time to remove nitrate in groundwater.

Key words : Nitrate, Permeable reactive barrier, Denitrification, Carbon source, Removal rate

1. 서 론

질산염은 가장 흔한 지하수 오염물질 중 하나로서 비료와 가축 폐기물 등의 오염원으로부터 유래한다(Spalding and Exner, 1993). 이러한 오염원으로부터 지하수 내로 유입된 질산염은 기저유출의 형태로 지표수로 유입되어 부영양화를 초래할 수 있다(Thompson, 2001). 또한 인체 내로 들어온 질산염은 청색증(methemoglobinemia 또는

blue baby syndrome)과 같은 질병을 야기한다(Majumdar and Gupta, 2000). 따라서 지하수 내 질산염의 제거는 지하수 수질 개선과 지표수 영양염류 관리를 위해 중요하다.

지금까지 질산염을 제거하기 위한 다양한 기술들이 발전되어 왔으며, 대표적인 방법으로는 역삼투압(reverse osmosis), 이온 교환(ion exchange), 생물학적 탈질 과정(denitrification)을 이용한 기술 등이 있다(Dahab, 1987). 하지만 지하수에 적용하기에는 대부분의 방법들이 처리 과정이 복잡하고 비용 효율이 좋지 않아 생물학적 탈질 과정을 활용한 방법만이 실질적으로 질산염 제거에 효과적인 것으로 알려져 있다(Kurt et al., 1987).

지하수내 질산염을 제거하는 기술로는 수동적 처리 시스템(passive treatment system)이 제안되어 왔다. 수동적 처리 시스템은 양수와 같은 적극적인 방법을 사용하지 않

주저자: 고혜나, 석사과정 학생

공동저자: 강지영, 박사과정 학생; 진성욱, 교수

*교신저자: 진성욱, 교수

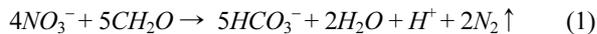
E-mail: sjeen@jbnu.ac.kr

Received : 2021. 2. 26 Reviewed : 2021. 3. 12

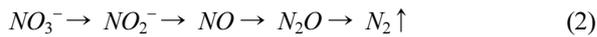
Accepted : 2021. 3. 29 Discussion until : 2021. 6. 30

고 자연적인 지하수 흐름 하에서 생물, 물리, 화학적인 과정을 이용하여 오염물질을 처리하는 방식으로, 대표적인 방법으로 투과성 반응벽체(permeable reactive barriers; PRBs)와 수직 흐름 생물학적 반응조(vertical flow biological reactors; VFBRs)가 있다(Jeen, 2017). 이 중 일 반적인 지하수 흐름에서는 투과성 반응벽체가 보다 널리 사용되어 왔다. 투과성 반응벽체는 지하수가 흐르는 길목에 다공성 반응물질을 위치시켜 흡착, 침전, 생물학적 분해 등과 같은 반응들을 통해 오염물질을 제거한다(Azubuike et al., 2016; Obiri-Nyarko et al., 2014). 따라서 지하수의 흐름 체계를 유지하면서 오염물이 존재하는 지하 공간 내에서 오염물을 정화한다는 장점이 있다. 또한 초기 설치비용 외에 유지비용이 거의 들지 않기 때문에 경제적이며, 기능이 떨어지면 반응물질만 교체하여 그 효과를 유지 할 수 있기 때문에 처리 과정이 복잡한 다른 정화 과정에 비해 효율적인 방법이라고 평가받고 있다(De Pourcq et al., 2015; Gibert al., 2019). 양수처리법 등의 다른 정화방법에 비해 투과성 반응벽체의 경제적 효율성은 시스템 성능의 유지 기간에 좌우된다. 따라서 시스템의 장기 제거 효율을 평가하는 것은 이 기술의 적용에 있어 매우 중요하다.

질산염을 제거하기 위한 투과성 반응벽체의 반응물질로 유기물질을 사용하였을 때, 질산염은 산소가 없는 환경에서 탈질 작용을 통해 제거된다. 탈질 박테리아는 전자 공여체로 유기 탄소 화합물을 필요로 하며 탈질 과정은 식(1)과 같이 표현된다:



여기서 CH_2O 는 유기 화합물의 가장 기본적인 화학식이다. 탈질 박테리아는 질산염을 전자 수용체로 활용하며, 질산염(NO_3^-)은 아질산염(NO_2^-), 질소 산화물(NO , N_2O)을 거쳐 최종적으로 질소 기체(N_2)로 변환된다(Aslan and Cakici, 2007; Hanrahan, 2012):



투과성 반응벽체의 반응물질로서 다양한 유기물질이 제안되어 왔는데, 알팔파(alfalfa), 이탄(peat), 톱밥(sawdust), 폐목재(wood waste) 등이 이에 해당된다(ITRC, 2011; Schipper et al., 2010). 예로서, Vogan(1993)은 알팔파를 이용하여 질산염이 제거될 수 있음을 보여주었고, Robertson and Cherry(1995)는 톱밥을 이용하여 90 mg L^{-1} 농도의 질산염이 10 mg L^{-1} 이하로 제거됨을 보여주었다. Robertson et al.(2008)의 연구에서는 모래와 톱밥

을 섞은 반응물질의 장기 질산염 제거 효율을 평가하였는데, 유기물 기반의 투과성 반응벽체도 상당한 기간(현장에서 약 15년간) 동안 효율적인 질산염 제거가 가능함을 보여주었다.

본 연구에서는 투과성 반응벽체의 반응물질로서 우드칩을 사용하여 장기간에 거친 질산염의 제거 효율을 평가하였다. 우드칩은 구하기 쉽고 가격도 저렴하기 때문에 경제적 효율성이 크다고 할 수 있으나, 지금까지 우드칩만을 단독으로 사용한 연구는 많지 않았다. 또한 선행 연구들에서는 유기탄소 기반 물질의 질산염 제거 가능성에 주로 초점을 맞추었고 장기적인 운용에 따른 제거 효율 변화에 대한 평가는 드물었다. 본 연구에서는 약 5년간의 장기 칼럼실험을 통해 시간에 따른 질산염 제거 효율을 평가하였으며, 다른 유기물질 기반의 반응물질을 사용하였을 때와의 질산염 제거 속도 차이를 비교하였다. 본 연구 결과는 우드칩 기반의 수동적 처리 시스템의 적용성과 함께 실제 현장에서의 투과성 반응벽체의 수명에 대한 정량적인 지표를 제시하는데 기여할 수 있다.

2. 실험 방법

2.1. 칼럼

실험에 사용한 칼럼은 아크릴로 제작되었으며 총 길이가 40 cm 이고 지름은 7.62 cm 이다. 약 1.5 cm 가량의 실리카(silica) 층을 반응매체의 위와 아래 부분에 각각 두어 유입수가 고르게 퍼지게 하였으며, 따라서 칼럼 내부의 반응 매체로 이뤄진 층의 두께는 약 37 cm 이다. 칼럼 내부에서 일어나는 공간적인 변화를 관찰하기 위해 샘플링 포트를 칼럼의 옆면에 설치하였다. 16G의 바늘(BD Science, USA)을 각각의 포트에 꽂고 유리 섬유로 채워 샘플링 과정에서 칼럼 내부의 물질이 흘러나오지 않도록 하였다. 포트의 간격은 유입수가 들어오는 칼럼 입구로부터 차례대로 6번째 포트까지는 2.5 cm 이 되도록, 7번째부터 마지막 포트(10번째 포트)까지는 5 cm 간격을 유지하였다. 유입수는 연동펌프(ISM834C; ISMATEC, USA)를 이용하여 일정한 속도로 칼럼에 주입하였다. 칼럼의 하단부로부터 유입수가 주입되며 칼럼을 통과한 유출수는 칼럼의 최상단과 연결된 폐수통에 모인다. Fig. 1은 칼럼의 모식도를 보여준다.

2.2. 실험 재료

질산염을 포함한 유입수를 처리하기 위한 반응물질로서 활엽수인 참나무 재원의 우드칩(Farmsco, Korea)을 사용

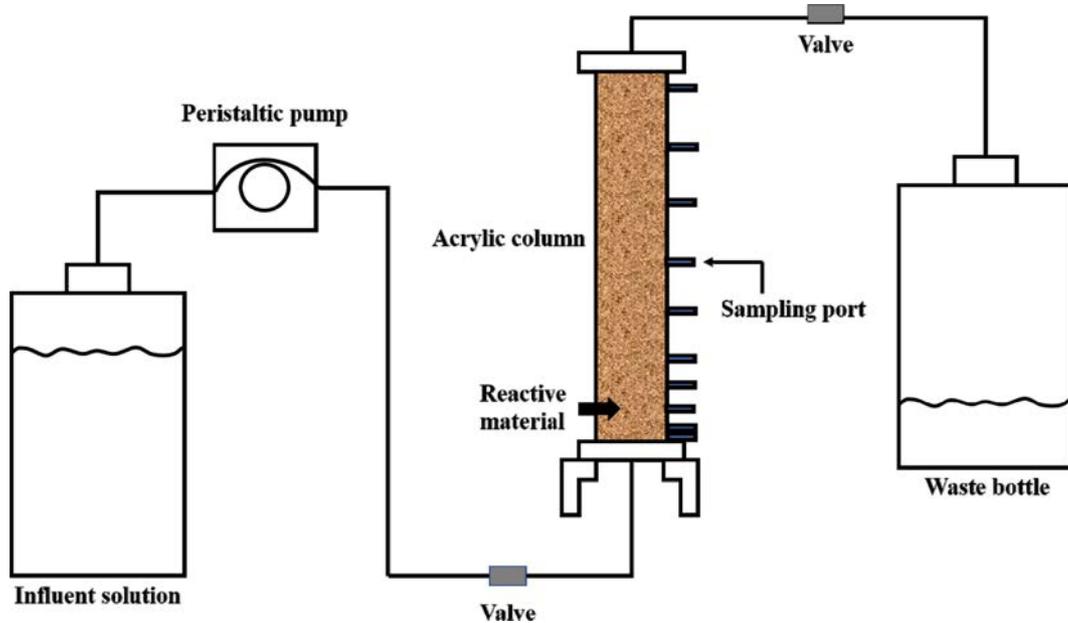


Fig. 1. Schematic diagram of the column experiment.

하였으며, 유입수의 흐름을 원활하게 유지하기 위하여 자갈을 혼합하였다. 칼럼 내부는 우드칩(1–4 mm와 4–9.5 mm 우드칩을 1:1 비율로 혼합) 50%와 4–9.5 mm 자갈 50%로 구성되었다. 이는 비교적 분해가 빠른 작은 우드칩과 지속성과 견고성이 좋은 큰 우드칩을 혼합해서 사용하는 것이 장기 운용에 유리하다고 판단했기 때문이다. 탈질 박테리아를 포함한 미생물 접종(inoculation)을 위해 전라북도 전주시에 위치한 덕진연못에서 채취한 토양을 넣어주었다. 칼럼 패킹 과정 중 매 5 cm 간격마다 우드칩과 자갈 혼합물 위에 채취한 토양시료를 미량(5–10 g) 분포하게 하였다. 칼럼 내부로 주입할 유입수 용액은 질산소

염(NaNO_3 , Sigma-Aldrich, USA)으로 제조하였다. 칼럼 운영 시작부터 41일 동안은 $\text{NO}_3\text{-N}$ 기준 20 mg L^{-1} (NO_3 기준 약 88 mg L^{-1}), 그리고 42일부터 1759일까지는 10 mg L^{-1} (NO_3 기준 약 44 mg L^{-1}) 농도의 질산염 용액을 칼럼에 흘려주었다.

2.3. 칼럼 운용

총 1759일간의 칼럼 운용 기간 내에 12차례에 걸친 프로파일(profile) 샘플링을 실시하였고, 이를 통해 시간에 따른 칼럼 내부에서의 반응변화를 평가하였다. 여기서 프로파일 샘플링이란 칼럼의 입구부터 유출구까지의 공간적

Table 1. Flow history of the column during the experiment

Profile No.	Cumulative operational period (day)	Cumulative pore volumes (PVs ^a)	Average flow rate (mL day^{-1})
1	18	10.1	354.5
2	41	22.1	387.8
3	69	35.1	354.2
4	182	62.8	408.1
5	292	91.3	411.0
6	406	144.6	352.4
7	496	169.3	396.9
8	589	192.2	359.9
9	747	228.0	318.1
10	987	286.9	226.3
11	1371	352.4	238.9
12	1720	364.2	351.8

^a1 pore volume (PV)=750 mL.

인 농도 변화 분석을 위한 샘플링을 의미하며, 칼럼의 유입구로부터 칼럼 벽면에 설치된 샘플링 포트와 유출구에서의 샘플이 하나의 세트(총 12개의 샘플)로 구성된다. 칼럼의 공극 부피(pore volume; PV)는 750 mL이며, 각각의 샘플링 시작 당시의 누적 공극 부피는 10.1, 22.1, 35.1, 62.8, 91.3, 144.6, 169.3, 192.2, 228.0, 286.9, 352.4, 364.2 PVs이다. Table 1은 각 샘플링 시의 누적 칼럼 운영 기간, 누적 공극 부피, 각 샘플링 당시의 평균 유속을 나타낸다. 초기 운용 기간(10.1 PVs-228.0 PVs)의 평균 유속은 $354.2 \text{ mL day}^{-1}$ - $411.0 \text{ mL day}^{-1}$ 이며, 이후 228.0 PVs부터는 이보다 느린 $226.3 \text{ mL day}^{-1}$ - $318.1 \text{ mL day}^{-1}$ 를 유지하였다. 364.2 PVs부터는 $351.8 \text{ mL day}^{-1}$ 의 평균 유속을 가졌다. 칼럼 운용 기간별로 유속의 차이가 나므로, 칼럼의 같은 위치의 샘플링 포트에서 채취한 샘플이라 하더라도 체류 시간(residence time)이 달라지게 된다. 따라서 칼럼 내 질산염의 농도 변화는 각 샘플링 포트의 거리를 체류 시간으로 환산한 후 비교하였으며, 질산염 제거 속도는 체류 시간에 대한 농도 변화로 계산하였다.

2.4. 샘플링 및 분석 방법

샘플링 과정에 발생할 수 있는 산소와의 접촉을 최소화하기 위해 샘플링 전 샘플링 병을 아르곤 기체로 포화시켜 사용하였으며, 샘플링 병에 연결된 두 개의 튜브 라인 중 입구 라인은 샘플 채취를 위해 샘플링 포트에 연결하고 출구 라인은 물속에 위치시켜 대기 중의 산소와 접촉을 차단하였다. 샘플링이 진행되는 동안 샘플링 병 안에 포화되어 있던 아르곤 기체는 입구 라인을 통해 샘플이 유입되면서 출구 라인으로 흘러나오게 된다. 샘플링 된 용액은 $0.45 \mu\text{m}$ cellulose acetate(CA) 시린지 필터(Hyundai Micro, Korea)로 필터링 하였다.

각 샘플에 대해 지화학인자인 pH, Eh 및 알칼리도(alkalinity)를 측정하였다. pH는 pH 4, 7, 10 완충용액(buffer solution)으로 보정하였고, 산화-환원 전위(oxidation-reduction potential; ORP)는 ZoBell solution으로 검증한 후 Eh 값으로 환산하였다. 칼럼 내부의 유기탄소의 분해 정도를 알아보기 위한 알칼리도 측정은 0.16 N 의 H_2SO_4 시약과 디지털 적정기(Hach Co., USA)를 사용하였으며, pH 4.5까지 적정하는데 들어간 H_2SO_4 의 양을 mg L^{-1} as CaCO_3 값으로 환산하였다.

질산염 및 아질산염 농도는 이온 크로마토그래피(ICS-90; Thermo Fisher Scientific, USA)를 이용하여 분석하였으며, Dionex AS14 Eluent(Thermo Fisher Scientific, USA)와 Dionex Seven Anion Standard II(Thermo Fisher

Scientific, USA)를 이용하였다. 마지막 프로파일 샘플링인 364.2 PVs에는 질산염 농도 외에 암모니아성 질소도 함께 분석하였다. 암모니아성 질소는 인도페놀 분석법을 사용하였으며(Baird et al., 2017), 자외선-가시광선 분광광도계(UV-visible spectrophotometer)(T60; PG Instruments Ltd., England)를 이용하여 흡광도를 측정한 후 농도 값으로 환산하였다.

실험을 시작한 지 310 PVs 이후부터는 질산염이 탈질 과정을 거쳐 질소 기체로 변환되는 과정을 확인하기 위해 칼럼의 유출구에서 기체 발생량을 측정하였다. 칼럼의 유출수와 펌프 사이의 연결 부위에 뷰렛을 거꾸로 매달아 연결하였고, 뷰렛 내부를 물로 채워 칼럼 유출구에서 기체가 발생하면 그 압력으로 뷰렛 내부의 물높이가 낮아지도록 하였다. 일정시간 동안 변화한 물높이를 단위시간당 발생한 기체의 부피 변화로 환산하여 기체 발생량을 계산하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 지화학 인자 변화

칼럼의 유입수는 pH가 4.8-5.5이었고, 유출수에서는 6.3-8.1 사이로 증가하였다. Eq. (1)에 의해 유기물이 분해될 때 생성되는 H^+ 1 mole 당 5 mole의 HCO_3^- 가 함께 생성되며, 이로 인해 알칼리도가 증가하며 pH를 중화시키는 역할을 한다. 이 pH 범위는 박테리아의 활동에 적합한 범위이며(Xue et al., 2020; Zumft, 1997), 칼럼 운용기간 내 비교적 일정한 pH 값을 유지하였다. Fig. 2는 10.1 PVs-364.2 PVs 사이의 칼럼 내 체류 시간에 대한 알칼리도를 나타낸다. 유입수가 칼럼 내부를 통과하면서 알칼리도가 증가하는 경향을 보여주며, 이는 칼럼 내 탄소 공급원인 우드칩이 분해되고 있음을 지시한다. Eh는 유입수에서 466 mV-616 mV 정도의 범위를 갖다가 칼럼을 통과하면서 일부 프로파일의 값을 제외하고는 332 mV-393 mV 정도로 감소하였다. 이 Eh 범위는 탈질과정의 범위 안에 속한다(Chapman and Kimstach, 1996; Watanabe and Furusaka, 1980).

3.2. 질산염 농도 변화

Fig. 3은 칼럼 운용 기간 내에 이뤄진 12번의 프로파일 샘플링에 대한 칼럼 내 체류 시간에 따른 질산염 농도 변화를 보여준다. 운용기간 중에 칼럼 내부로 질산염 용액을 흘려 보내주는 유속과 유입수 농도가 일정하지 않았기 때문에, 각 샘플링 포트까지의 체류 시간에 따른 질산

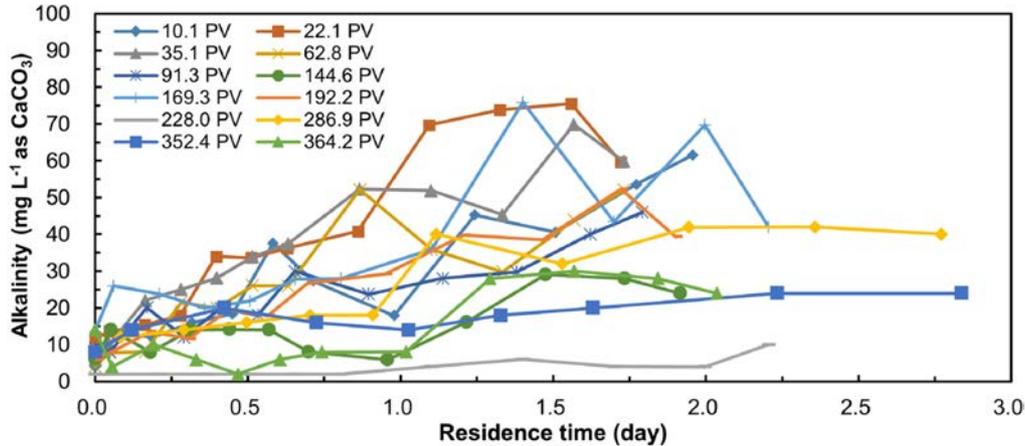


Fig. 2. Alkalinity with respect to the residence time within the column over the experimental period.

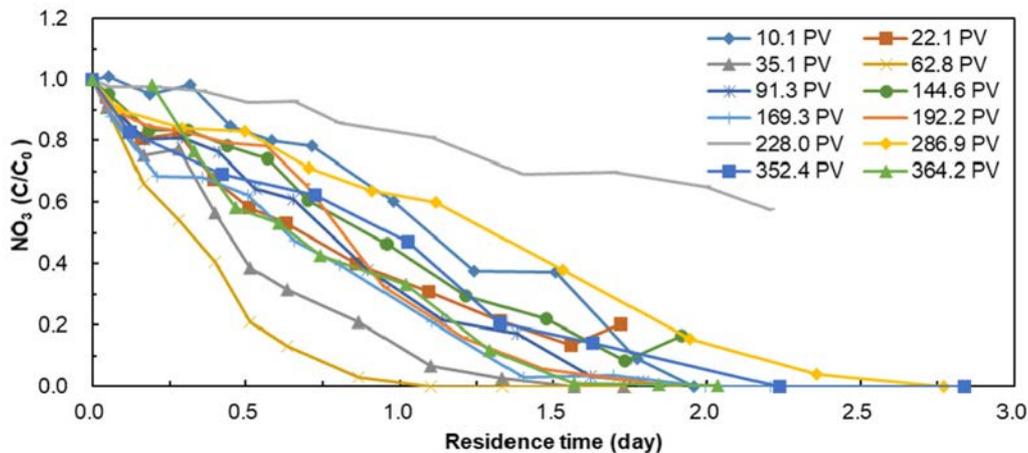


Fig. 3. Normalized nitrate concentration (C/C_0) with respect to the residence time within the column over the experimental period.

염 농도 변화를 유입수의 농도에 대한 비율로 도시하였다. 10.1 PVs, 22.1 PVs에서는 질산염이 2일 이내로 제거가 되었으며, 35.1 PVs과 62.8 PVs에서는 체류 시간이 각각 1.6일, 1.1일, 그리고 91.3 PVs에서는 다시 2일 내로 제거가 되었다. 이는 탈질 박테리아가 칼럼 내에서 최상의 제거효율을 이루는데 2개월-6개월 정도의 적응시간이 필요함을 나타낸다. 이후 144.6 PVs, 169.3 PVs, 192.2 PVs에서도 여전히 약 2일 내로 질산염이 거의 제거가 되었다. 다른 샘플링 결과와 비교해 보았을 때, 228.0 PVs에서는 질산염 제거가 훨씬 덜 이뤄졌다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이, 알칼리도 증가가 다른 프로파일에 비해 매우 작은 것으로 보아 칼럼 내부에서 정상적인 유기물 분해가 이뤄지지 않았음을 알 수 있다. 이에 대한 원인은 명확하지는 않으나 샘플링 직전에 급격하게 증가한 칼럼 유속으로 인한 내부 교란(탈질 박테리아의 생태적 교란) 때문인 것으로 생각된다. 286.9 PVs에서는 체류 시간이 2.8일 즈음에

거의 제거되었으며, 352.4 PVs에서는 2.2일, 그리고 364.2 PVs에서는 체류 시간이 2일이 되었을 때 질산염이 제거되었다.

전체적으로, 칼럼 운용 후반부로 갈수록 초반에 비해 질산염을 완전히 제거하는 데 걸리는 체류 시간이 증가하는 했지만, 거의 5년이 지난 시점에도 여전히 상당한 수준의 질산염 제거 효율을 유지하고 있음을 알 수 있다. 이는 박테리아가 쉽게 이용할 수 있는 다른 유기물질들은 초반에 제거효율이 매우 높지만 이후 급격한 감소를 보여 주는데 반해, 우드칩과 같은 목재류의 유기물질은 제거효율을 장기간 유지할 수 있음을 지시한다(Gibert et al. 2008; Robertson et al., 2008).

3.3. 질산염 제거 속도

Fig. 4는 체류시간에 따른 질산염 농도 변화를 토대로 질산염 제거 속도를 계산한 결과를 보여준다. 질산염 제

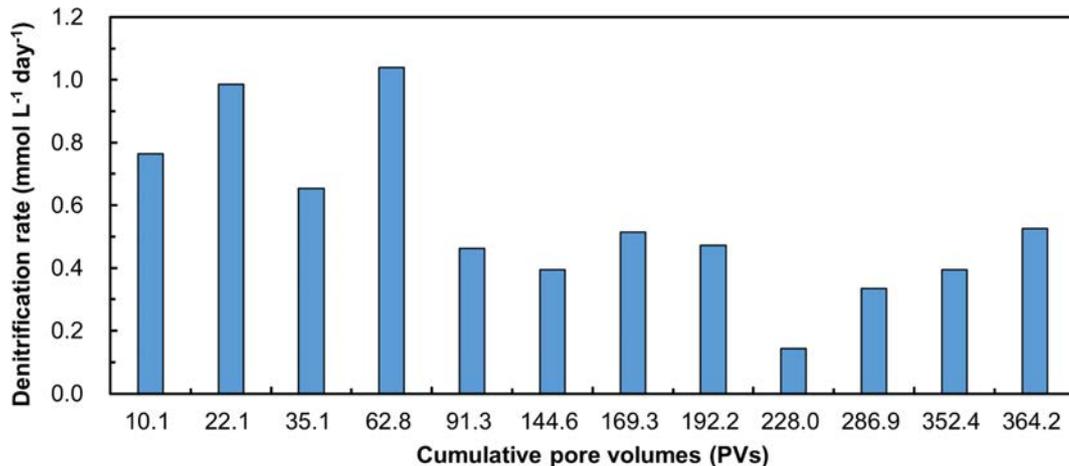


Fig. 4. Denitrification rate calculated for each profile over the experimental period.

거 속도는 칼럼 내 체류시간 대한 질산염의 농도 변화를 영차 반응 속도 모델(zero-order kinetics model)을 적용하여 계산하였으며, 두 변수 사이의 선형 회귀(linear regression)에 대한 R^2 값이 모든 프로파일에 대해 0.90 이상으로 나타나 영차 반응 속도 모델이 적합함을 보여주었다. 계산된 질산염 제거 속도는 10.1 PVs에서 $0.76 \text{ mmol L}^{-1} \text{ day}^{-1}$, 22.1 PVs에서는 $0.99 \text{ mmol L}^{-1} \text{ day}^{-1}$ 의 속도를 보여주었으며, 35.1 PVs에서는 $0.65 \text{ mmol L}^{-1} \text{ day}^{-1}$, 그리고 62.8 PVs는 $1.04 \text{ mmol L}^{-1} \text{ day}^{-1}$ 의 속도를 보여주었다. 칼럼 운용 후 약 6개월간 $0.65 \text{ mmol L}^{-1} \text{ day}^{-1}$ – $1.04 \text{ mmol L}^{-1} \text{ day}^{-1}$ 사이의 범위와 평균 $0.86 \text{ mmol L}^{-1} \text{ day}^{-1}$ (표준편차 $0.18 \text{ mmol L}^{-1} \text{ day}^{-1}$)의 제거 속도를 보여주었다. 이는 칼럼 운용 후 초기 6개월간의 제거 속도가 우드칩이 가질 수 있는 최대 제거 속도임을 지시한다.

91.3 PVs에서는 $0.46 \text{ mmol L}^{-1} \text{ day}^{-1}$ 로 제거 속도가 감소하였으며, 192.2 PVs까지 $0.39 \text{ mmol L}^{-1} \text{ day}^{-1}$ – $0.51 \text{ mmol L}^{-1} \text{ day}^{-1}$ 의 속도를 보여주었다. 상대적으로 질산염이 느리게 제거되었던 228.0 PVs에서의 $0.14 \text{ mmol L}^{-1} \text{ day}^{-1}$ 의 제거 속도를 제외하고는, 364.2 PVs까지 $0.33 \text{ mmol L}^{-1} \text{ day}^{-1}$ – $0.53 \text{ mmol L}^{-1} \text{ day}^{-1}$ 의 속도를 유지하였다. 6개월 이후부터 마지막 샘플링까지의 평균 제거 속도는 $0.41 \text{ mmol L}^{-1} \text{ day}^{-1}$ (표준편차 $0.12 \text{ mmol L}^{-1} \text{ day}^{-1}$)이었다.

종합적으로 보았을 때, 우드칩이 보여줄 수 있는 최대 질산염 제거 속도는 칼럼 운용 시작 후 약 6개월 정도 유지되었다. 이후 제거 속도가 시간이 지남에 따라 감소하기는 하지만, 약 5년이 지난 시점까지도 최대 속도의 약 절반 정도로 감소한 질산염 제거 속도가 유지됨을 알 수 있다. 많은 실험에서 수개월 내의 짧은 기간 동안 측

정된 질산염 제거 속도에 기반하여 수동적 처리 시스템을 디자인하는데, 이러한 평가 방식은 장기간 운용에서의 질산염 제거에 대한 예측에 제한적일 수 있음을 시사한다. 한편 우드칩 기반의 반응물질은 장기간 운용에도 불구하고 반응성이 상당한 수준으로 유지될 수 있음을 보여준다.

Table 2는 선행 연구와 본 연구에서의 탈질 반응 속도를 비교한 것으로, 각기 다른 반응물질을 사용했을 때의 질산염 제거 속도와 운영 기간에 따른 제거 속도 변화를 비교하였다. 우드칩과 비슷한 유기 물질인 연질 목재(softwood)에 대한 질산염 제거 속도를 평가한 Gibert et al.(2008)의 연구에서는 칼럼을 55일간 운용시켜 $0.83 \text{ mmol L}^{-1} \text{ day}^{-1}$ – $1.20 \text{ mmol L}^{-1} \text{ day}^{-1}$ 의 제거 속도를 얻었다. 유속이 0.15 m day^{-1} 일 때 질산염 제거 효율이 96% 이상이며 연질 목재를 투과성 반응체의 반응물질로 사용가능함을 보여 주었다. 본 연구에서의 운용 초반 우드칩의 질산염 제거 속도는 시작 후 약 6개월 간 $0.86 \text{ mmol L}^{-1} \text{ day}^{-1}$ 로 Gibert et al.(2008)의 연구에서의 연질 목재의 제거 속도와 비슷함을 알 수 있다.

숨(cotton)과 영가철(zero-valent iron; ZVI)을 반응물질로 사용하여 121일간의 칼럼 실험을 수행한 Della Rocca et al.(2006)의 연구에서는 숨만을 반응물질로 사용한 경우 $13.6 \text{ mmol L}^{-1} \text{ day}^{-1}$ 의 제거 속도를 보여주었고, 숨과 영가철 모두를 사용한 경우 16.9 – $19.8 \text{ mmol L}^{-1} \text{ day}^{-1}$ 의 속도를 보여주었다. 단순히 제거 속도만 놓고 보았을 때 우드칩에 비해 숨과 영가철을 함께 사용했을 때 훨씬 더 빠르게 질산염이 제거된다고 할 수 있다. 하지만 반응에서 암모니아가 생성되어 박테리아에 독성을 가할 수 있을 뿐만 아니라 암모니아가 다시 산화되어 질산염 농도가 증가할 수 있는 문제가 있을 수 있다.

Table 2. Denitrification rates reported in previous studies

Operational period (day)	Temperature (°C)	Type of study	Denitrification rate (mmol L ⁻¹ day ⁻¹)	Substrate	Reference
135	22	Batch	1.08 ^a	Softwood	Gibert et al. (2008)
55		Column	0.83-1.20 ^a		
121	23	Column	13.6 16.9-19.8	Cotton Cotton + ZVI	Della Rocca et al. (2006)
150	25	Column	2.29-3.79	Wheat straw	Soares and Abeliovich (1998)
125	20-22	Column (15-yr old media)	0.25-0.43	Sawdust	Robertson et al. (2008)
95	22	Column (1-yr old media)	0.73		
365	9-17	Field	1.00-1.29	Woodchip	Burbery et al. (2020)
1759	20-22	Column	0.14-1.04	Woodchip	This study

^aEstimated on the basis of the reported denitrification rate in mmol L⁻¹ day⁻¹ g_{substrate}⁻¹ with the mass of the material used in the experiment.

밀짚(wheat straw)을 반응조(reactor)의 반응물질로 사용하여 약 150일간 질산염 제거를 평가한 Soares and Abeliovich(1998)의 연구에서는 칼럼 유속에 따라 2.29 mmol L⁻¹ day⁻¹–3.79 mmol L⁻¹ day⁻¹의 제거 속도를 보여주었다. 초기 제거 속도만 놓고 보면 우드칩보다 몇 배 더 빠른 제거 속도를 보여주었으나, 약 50일 이후부터 급격하게 제거 속도가 저하되어 새 밀짚을 주기적으로 보충해 주어야 함을 보여주었다. 또한 밀짚의 경우 견고함이 떨어져 투과성 반응벽체에서의 반응물질로서는 적합하지 않은 것으로 판단된다.

Robertson et al.(2008)의 연구에서는 현장조건에서 15년 지난 톱밥을 대상으로 한 칼럼 실험에서 0.25 mmol L⁻¹ day⁻¹–0.43 mmol L⁻¹ day⁻¹의 질산염 제거 속도를 보였다. 이는 현장에서의 초기 1년간의 평균 제거 속도인 0.73 mmol L⁻¹ day⁻¹의 약 50%에 해당되는 수준으로 유기탄소를 이용한 투과성 반응벽체가 15년간의 운용 후에도 상당한 제거 효율을 유지할 수 있음을 보여준다. Robertson et al.(2008)의 연구의 초기 1년간 톱밥의 제거 속도를 본 연구에서의 우드칩의 1년간 제거 속도와 비교해 보았을 때, 우드칩의 경우 평균 0.78 mmol L⁻¹ day⁻¹로 톱밥을 사용하였을 때와 비슷한 제거 속도를 보였다. 한편, 2018년에 뉴질랜드 Canterbury Plains에 설치된 우드칩 기반의 투과성 반응벽체의 1년 후 현장에서의 질산염 제거 속도는 1.00 mmol L⁻¹ day⁻¹–1.29 mmol L⁻¹ day⁻¹로 평가되었다(Burbery et al., 2020). 이 제거 속도는 본 칼럼 실험의 초기 최고 제거 속도인 1.04 mmol L⁻¹ day⁻¹와 유사하다. 이를 통해 볼 때 우드칩을 포함한 목재류를 기반으로 하는 유기물질의 질산염 제거 속도는 대체로 비슷한 것으로 보인다.

3.4. 질소 물질수지(nitrogen mass balance)

탈질 과정에 의해서 질산염이 분해될 때 질산염과 분해산물 사이의 질소 물질수지가 일치하는지를 평가하기 위해 질산염, 아질산염, 암모니아를 함께 분석하였다. Fig. 5는 364.2 PVs에서 측정된 질산성 질소, 아질산성 질소 및 암모니아성 질소의 칼럼 내 체류 시간에 따른 농도 변화를 보여주며, 질산성 질소의 농도가 아질산성 질소 및 암모니아성 질소의 농도보다 훨씬 높음을 알 수 있다. 아질산성 질소는 질산성 질소의 분해로 인해 생성된 것으로 보이며, 체류 시간 0.19일에서 0.04 mg L⁻¹로 검출되어 점점 증가하다가 0.61일에 0.45 mg L⁻¹로 최대치로 검출된 후, 서서히 줄어들어 약 1.8일에 완전히 제거된다. 암모니아성 질소의 경우는 칼럼 내에 0.34 mg L⁻¹ 이하의 매우 적은 양으로 검출되었다. 이는 질산염이 탈질과정인 아닌 질산 환원 이화 작용(dissimilatory nitrate reduction to ammonium; DNRA)으로는 거의 제거되지 않았음을 지시한다(Chen et al., 2020; Lindemann et al., 2016). DNRA는 질산염 대비 유기탄소의 비율이 매우 높을 때 선호되는 것으로 알려져 있으며(Gibert et al. 2008; Robertson et al., 2008), 본 실험에서의 우드칩의 분해에 의한 유기탄소 배출 비율이 상대적으로 낮음을 의미한다. 유출구에서 측정된 암모니아성 질소 농도는 0.32 mg L⁻¹로 먹는 물 수질 기준인 0.5 mg L⁻¹ 보다 낮은 수치이다.

아질산염과 암모니아 모두 질산염의 농도와 비교하면 매우 낮은 농도를 보여주고 있기 때문에 총 질소 농도는 질산염의 농도와 거의 일치한다고 볼 수 있다. 칼럼 내부로 들어가는 유입수에서의 질산염 내 질소량은 다른 물질로 변환되더라도 질량 보존법칙에 의해 총량은 일정하게 유지가 되어야 한다. 따라서 질소 수지가 거의 질산염에 의해 좌우되고 있다고 하는 것은 탈질 과정에 의해 생성된

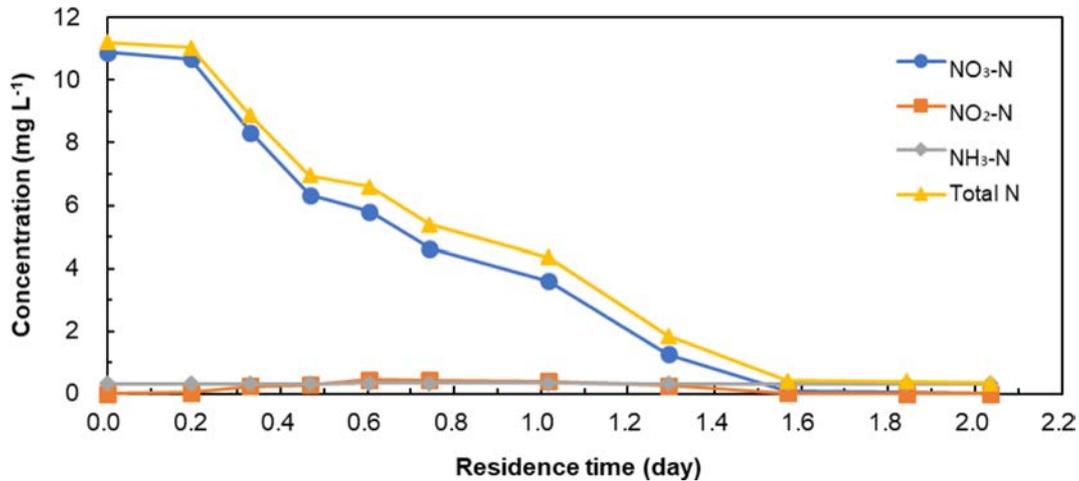


Fig. 5. Concentrations of $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NH}_3\text{-N}$, and total nitrogen with respect to the residence time within the column at 364.2 PVs.

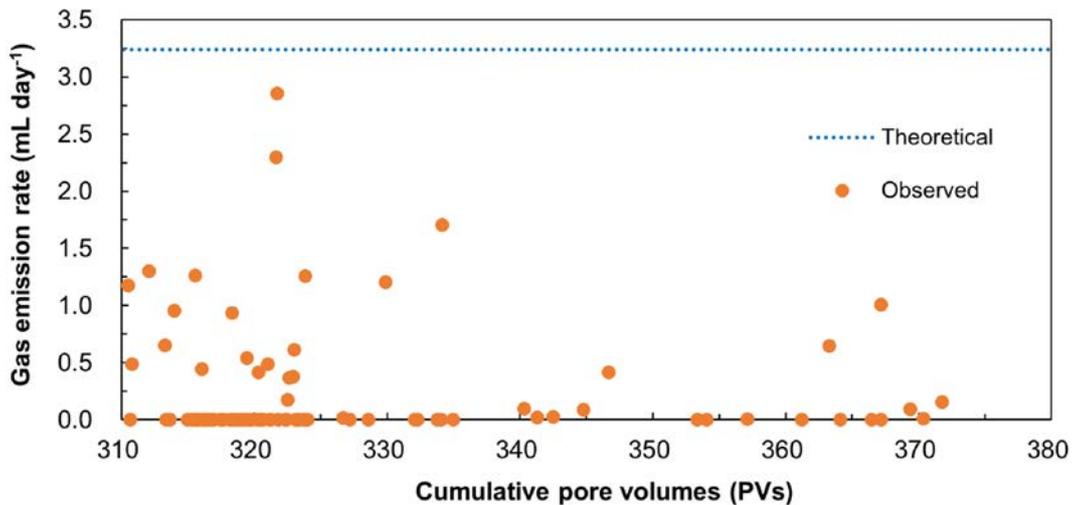


Fig. 6. Gas emission rate measured over the experimental period.

중간산물들 또한 지속적인 탈질 과정에 의해 분해되어 최종산물인 질소 기체로 모두 변환되었음을 시사한다. 아질산염 이후의 중간산물인 질소 산화물(NO , N_2O)도 기체이지만 이들의 변환 속도는 매우 빨라서 NO 와 N_2O 의 농도는 매우 낮을 것으로 예상된다(Betlach and Tiedje, 1981).

탈질 과정에서의 최종 산물인 질소 기체가 생성되는지를 간접적으로 확인하기 위해 칼럼 유출구에서 기체 발생 속도를 측정하였다. Fig. 6은 칼럼을 가동한지 1089일(약 310 PVs)이후부터 약 2년 동안의 칼럼 유출구에서 측정된 기체 발생 속도를 보여주며, 유입수의 질산염이 모두 질소 기체로 변환되었을 때 발생할 수 있는 이론적인 기체 발생 속도와 비교하였다. 측정기간 내 칼럼 내부로 주입한 용액은 질산성 질소(N) 기준으로 10 mg L^{-1} 의 농도를 가지며 모든 질산염이 질소 기체로 변환되었다고 가정하

고 이상기체 방정식을 이용하여 계산하면 이론상 3.24 mL day^{-1} 의 질소 기체가 발생해야 한다. 실제 측정된 기체 발생속도는 일부 값들을 제외하고는 대부분 이론적인 값보다는 낮은 값을 보여준다. 이러한 결과는 칼럼 안에서 탈질과정에 의해 발생하는 질소 기체가 공극의 모세관압을 극복하고 공극을 빠져나오기 위해서는 그 보다 더 높은 압력이 쌓일 때까지 축적과정이 필요하고(Amos and Mayer, 2006; Jeon et al., 2012), 질소 기체가 순간적으로 빠져 나오는 시점이 기체 발생량 측정 시점 사이에 불규칙적으로 발생하기 때문인 것으로 생각된다. 즉, 계산된 이론적인 질소 기체 발생속도는 연속적인 질소 기체의 발생을 가정하는 반면, 실제 측정되는 기체 발생 속도는 측정 간격 사이에 순간적으로 빠져 나오는 질소 기체를 포집하는 시간 간격에 좌우되기 때문인 것으로 판단된다.

또한 칼럼의 유출구와 기체발생량 측정 장치 사이의 연결 라인의 막힘 현상 등이 일부 원인일 수 있으며, 향후 측정 장치의 개선에 대한 노력이 필요할 것으로 판단된다. 하지만, 일부 값들(예를 들면 320 PVs-330 PVs 사이)의 경우는 이론값과 상당히 부합하는 값을 보여주며, 이는 질산염의 분해가 질소 기체로의 변환으로까지 이어졌음을 뒷받침한다.

3.5. 현장적용에 대한 시사점

투과성 반응벽체를 포함한 수동적 처리 시스템의 운용에 있어서 가장 중요한 요소 중의 하나는 시스템이 얼마나 오랫동안 제거 효율을 가질 수 있는냐는 것이며 시스템의 수명에 따라 그 경제적 효율성이 좌우된다. 따라서 실제 지하수 적용 상황에 부합되는 제거 효율 유지 여부를 평가하는 것이 중요하다. 본 실험에서는 지하수의 다른 성분들을 고려하지는 않았지만 칼럼 유속에 따른 제거 속도 평가와 함께 장기간 지속적으로 운용하였을 때 시간에 따른 제거 속도 변화를 평가하였다.

지하수의 유속은 다양한 수리지질학적 요인에 따라 매우 큰 편차를 가진다. 흐름이 원활하지 않은 지역은 $0.003 \text{ m year}^{-1}$ 이하로 떨어지기도 하고, 반면에 매우 빠른 지하수 흐름을 가진 지역에서는 100 m year^{-1} 이상의 유속을 나타내기도 한다(Alley et al., 1999; Freeze and Cherry, 1979). 일반적으로 지하수 유속을 0.1 m day^{-1} (36.5 m year^{-1})로 가정하기도 한다(Devlin, 2020). 본 실험에서의 칼럼 내 유속은 30.2 m year^{-1} - 78.5 m year^{-1} 로서, 평균 65.3 m year^{-1} 의 속도를 가지며 일반적인 지하수 유속보다 다소 빠른 편에 속한다. 본 연구의 실험 조건에서 질산염의 제거는 반응물질 교체 없이 약 5년간 상당한 수준으로 유지 되었다. 이는 반응벽체가 설치될 현장 지하수 유속이 본 연구의 칼럼 내부 유속에 비해 느릴 경우 질산염 제거 효율은 5년 이상 유지 될 수 있음을 시사한다. 일례로 Robertson et al.(2008)의 현장 지하수 유속은 0.06 m day^{-1} (21.9 m year^{-1})로서 본 연구의 평균 유속인 65.3 m year^{-1} 보다 약 3배 느리다. 따라서 본 칼럼실험의 운용 기간인 5년 동안 지속적으로 질산염이 공급되고 제거된 상황을 Robertson et al.(2008)의 현장 조건에 대비시키면 실제 약 15년 동안 운용한 것과 상응하는 조건이 된다. Robertson et al.(2008)에서의 15년이 지난 톱밥이 가지는 제거속도인 $0.25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ day}^{-1}$ - $0.43 \text{ mmol L}^{-1} \text{ day}^{-1}$ 와 본 실험의 마지막 두 번의 프로파일의 제거 속도인 $0.39 \text{ mmol L}^{-1} \text{ day}^{-1}$ - $0.53 \text{ mmol L}^{-1} \text{ day}^{-1}$ 는 그런 면에서 상당히 부합한다.

일반적으로 유기물 기반의 투과성 반응벽체의 평균적인 교체 시기는 4-5년 정도로 평가된다(ITRC, 2011). 따라서 반응벽체의 수명이 5년 이상이면 경제적 효율성이 큰 것으로 평가되는 사실을 감안하면, 본 실험의 결과는 매우 고무적이다. 하지만 여러 가지 상황에서의 제거 효율 평가를 위해서는 다양한 조건에서의 실험과 함께 보다 장기적인 모니터링이 필요하다고 생각된다.

4. 결 론

본 연구의 목적은 우드칩을 반응물질로 하는 수동적 처리시스템에서의 질산염 제거 속도를 장기 칼럼실험을 통해 모니터링 하여, 투과성 반응벽체의 반응물질로서의 우드칩의 효율성을 평가하는 것이다. 약 5년간의 실험 기간 동안 칼럼 내부로 주입된 질산염은 한 번의 샘플링 결과를 제외하고는 칼럼의 유출수로 빠져나오기 전에 모두 제거가 되었다. 이는 칼럼 실험에서 사용된 지하수 유속에서 질산염이 적어도 체류시간 3일 이내에 모두 제거될 수 있음을 의미한다. 칼럼 운영 후 약 6개월까지는 평균 $0.86 \text{ mmol L}^{-1} \text{ day}^{-1}$ 의 속도로 질산염이 제거되었으며, 이후 제거 속도가 절반가량 감소하였으나 이 제거속도가 이후 약 4년 이상 유지되었다. 이전 연구에서의 다른 유기물질과 비교하였을 때, 톱밥, 연질 목재 등의 목재류의 질산염 제거 속도와 본 실험에서의 우드칩의 초기 제거 속도는 큰 차이를 보이지 않았으며 우드칩은 장기간 안정적인 운영이 가능함을 보여주었다. 솜이나 밀집의 경우 우드칩과 비교하였을 때 초기 제거 속도는 매우 빠를 수 있다. 하지만 장기간 활용 시 초반에 보여주었던 제거 효율을 유지하기가 어려우며 견고함이 떨어져 수동적 처리 시스템의 반응물질로는 적합하지 않을 수 있다. 따라서 본 연구 결과는 비교적 저렴하고 쉽게 구할 수 있는 우드칩이 질산염 제거를 위한 수동적 처리 시스템에 장기간 효과적으로 사용될 수 있음을 보여 준다.

본 연구의 장기 칼럼 운용 결과를 지하수 유속이 상대적으로 느린 지역에 적용한다면 질산염 제거 효율이 본 칼럼의 운용 기간인 5년 이상 유지 될 수 있음을 유추해 볼 수 있다. 이는 우드칩을 이용한 수동적 처리 시스템의 경제 효율성이 매우 클 수 있음을 시사한다. 하지만 대상 지역의 수리지질학적 특성에 따라 지하수 유속뿐만 아니라 다른 지화학적 요인이 다양하게 처리 시스템의 효율에 영향을 미칠 수 있다. 따라서 우드칩 기반의 수동적 처리 시스템에서의 질산염 제거에 대한 장기적인 효율 평가를 위해서는 다양한 조건에서의 실험과 함께 장기적인 모니

터링이 지속적으로 이루어져야 할 것으로 생각된다.

사 사

이 연구는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행되었습니다(NRF-2019R1A2C1086667).

References

Alley, W.M., Reilly, T.E., and Franke, O.L., 1999, Sustainability of Ground-Water Resources, USGS, Denver, CO.

Amos, R.T. and Mayer, K.U., 2006, Investigating the role of gas bubble formation and entrapment in contaminated aquifers: Reactive transport modelling, *J. Contam. Hydrol.*, **87**(1-2), 123-154.

Aslan, S. and Cakici, H., 2007, Biological denitrification of drinking water in a slow sand filter, *J. Hazard. Mater.*, **148**(1-2), 253-258.

Azubuikwe, C.C., Chikere, C.B., and Okpokwasili, G.C., 2016, Bioremediation techniques-classification based on site of application: principles, advantages, limitations and prospects, *World J. Microbiol. Biotechnol.*, **32**(11), 1-18.

Baird, R.B., Eaton, A.D., and Rice, E.W., 2017, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd edition, American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF), U.S.

Betlach, M.R. and Tiedje, J.M., 1981, Kinetic explanation for accumulation of nitrite, nitric oxide, and nitrous oxide during bacterial denitrification, *Appl. Environ. Microbiol.*, **42**(6), 1074-1084.

Burbery, L., Sarris, T., Mellis, R., Abraham, P., Sutton, R., Finnemore, M., and Close, M., 2020, Woodchip denitrification wall technology trialled in a shallow alluvial gravel aquifer, *Ecol. Eng.*, **157**, 105996.

Chapman, D. and Kimstach, V., 1996, Selection of water quality variables, In: D. Chapman (ed.), *Water Quality Assessments - A Guide to Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring - Second Edition*, E& FN Spon, London, p.59-126.

Chen, J.J., Erler, D.V., Wells, N.S., Huang, J., Welsh, D., and Eyre, B.D., 2020, Denitrification, anammox, and dissimilatory nitrate reduction to ammonium across a mosaic of estuarine benthic habitats, *Limnol. Oceanogr.*, 1-17.

Dahab, M.H., 1987, Treatment alternatives for nitrate contaminated groundwater supplies, *J. Environ. Syst.*, **17**(1), 65-75.

De Pourcq, K., Ayora, C., Garcia-Gutierrez, M., Missana, T., and Carrera, J., 2015, A clay permeable reactive barrier to remove Cs-137 from groundwater: column experiments, *J. Environ. Radioact.*, **149**, 36-42.

Della Rocca, C., Belgiorno, V., and Meric, S., 2006, An Heterotrophic/autotrophic denitrification approach for nitrate removal from drinking water, *Process Biochem.*, **41**(5), 1022-1028.

Devlin, J.F., 2020, Groundwater Velocity, The Groundwater Project, Guelph, Ontario.

Freeze, R.A., and Cherry, J.A., 1979, Groundwater, Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ.

Gibert, O., Assal, A., Devlin, H., Elliot, T., and Kalin, R.M., 2019, Performance of a field-scale biological permeable reactive barrier for in-situ remediation of nitrate-contaminated groundwater, *Sci. Total Environ.*, **659**, 211-220.

Gibert, O., Pomierny, S., Rowe, I., and Kalin, R.M., 2008, Selection of organic substrates as potential reactive materials for use in a denitrification permeable reactive barrier (PRB), *Biore-sour. Technol.*, **99**(16), 7587-7596.

Hanrahan, G., 2012, Key Concepts in Environmental Chemistry, Academic Press, Cambridge, MA.

ITRC, Interstate Technology & Regulatory Council, 2011. Permeable Reactive Barrier: Technology Update, PRB: Technology Update Team, Washington, D.C.

Jeen, S.-W., Amos, R.T., and Blowes, D.W., 2012, Modeling gas formation and mineral precipitation in a granular iron column, *Environ. Sci. Technol.*, **46**(12), 6742-6749.

Jeen, S.-W., 2017, Design of passive treatment systems for mine drainage waters, *J. Soil Groundwater Environ.*, **22**(2), 1-9.

Kurt, N., Dunn, I.J., and Bourne, J.R., 1987, Biological denitrification of drinking water using autotrophic organisms with H₂ in a fluidized-bed biofilm reactor, *Biotechnol. Bioeng.*, **29**(4), 493-501.

Lindemann, S., Zarnoch, C.B., Castignetti, D., and Hoellein, T.J., 2016, Effect of eastern oysters (*Crassostrea virginica*) and seasonality on nitrite reductase gene abundance (*nirS*, *nirK*, *nrfA*) in an urban estuary, *Estuaries Coasts*, **39**(1), 218-232.

Majumdar, D. and Gupta, N., 2000, Nitrate pollution of groundwater and associated human health disorders, *Indian J. Environ. Health*, **42**(1), 28-39.

Obiri-Nyarko, F., Grajales-Mesa, S.J., and Malina, G., 2014, An overview of permeable reactive barriers for in situ sustainable ground water remediation, *Chemosphere*, **111**(Supplement C), 243-259.

Robertson, W.D. and Cherry, J.A., 1995. In situ denitrification of septic-system nitrate using reactive porous media barriers: field trials, *Ground Water*, **33**(1), 99-111.

- Robertson, W.D., Vogan, J.L., and Lombardo, P.S., 2008, Nitrate removal rates in a 15-year-old permeable reactive barrier treating septic system nitrate, *Ground Water Monit. Remed.*, **28**(3), 65-72.
- Schipper, L.A., Robertson, W.D., Gold, A.J., Jaynes, D.B., and Cameron, S.C., 2010, Denitrifying bioreactors-An approach for reducing nitrate loads to receiving waters, *Ecol. Eng.*, **36**(11), 1532-1543.
- Soares, M.I.M. and Abeliobich, A., 1998, Wheat straw as substrate for water denitrification, *Water Res.*, **32**(12), 3790-3794.
- Spalding, R.F. and Exner, M.E., 1993, Occurrence of nitrate in groundwater-A review, *J. Environ. Qual.*, **22**(3), 392-402.
- Thompson, T.S., 2001, Nitrate concentrations in private rural drinking water supplies in saskatchewan, Canada, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **66**(1), 64-70.
- Vogan, J.L., 1993, The use of emplaced denitrifying layers to promote nitrate removal from septic effluent, University of Waterloo, Canada.
- Watanabe, I. and Furusaka, C., 1980, Microbial ecology of flooded rice soils, In: M. Alexander (ed.), *Advances in Microbial Ecology*, Springer US, Boston, p.125-168.
- Xue, D., Yu, H., Fang, Y., Shan, J., Xi, D., Wang, Y., Kuzyakov, Y., and Wang, Z.-L., 2020, ¹⁵N-tracer approach to assess nitrogen cycling processes: Nitrate reduction, anammox and denitrification in different pH cropland soils, *Catena*, **193**, 104611.
- Zumft, W.G., 1997, Cell biology and molecular basis of denitrification, *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, **61**(4), 533-616.