

자연저감(정화)기술(MNA): 그 이론

이진용, 지구환경학박사 (주)지오그린21, 이강근(서울대 지구환경과학부 교수)

1. 자연정화란

- 자연정화 혹은 저감(natural attenuation)이란 환경매체내에서 자연적인 기작에 의해 오염물질의 농도, 질량(mass), 독성(toxicity), 이동성(mobility) 혹은 양(volume)이 감소하는 것을 말하여 이러한 작용을 이용하여 합리적인 시간내에 (within a reasonable time frame) 사람의 건강과 환경에 위해를 가하지 않을 정도까지 정화를 이루어내는 것을 자연정화기술(monitored natural attenuation)이라 한다(USEPA, 1997; Wiedemeier et al., 1999; Cleary et al., 2001).
- 최근 이러한 자연정화기술이 오염 지하수 정화방안으로 관심의 대상이 되는 이유는 한정된 사회적 자원을 효율적으로 배분하려는 까닭이다. 즉 가능한 적은 경제적 비용을 이용하여 합리적 시간내에 인간과 환경에 위해를 가하지 않을 정도의 정화목표(오염도)를 성취한다면 굳이 엄청난 비용을 들여 직접적이고 적극적인 인위적 정화활동(engineered or active remediation)을 하는 것은 비효율적이라는 것이다(한정상, 1999).
- 이러한 개념은 위해성 평가(risk assessment)에 기초한 정화목표의 설정과 직접적인 연관을 가진다. 정화목표를 설정하는 방법에는 여러 가지가 있는데, 예를들어 어떤 오염물질을 완전히 제거(zero)하거나 혹은 환경법 및 환경당국이 정한 수준(MCL)까지, 또 혹은 인간에 위해를 가하는 정도를 기반으로 정화목표를 설정하는 방법 등이 있다(Wiedemeier et al., 1999; Lee, 2000). 그 동안 흔히들 법률적으로 정해진 목표 혹은 최저의 오염도를 정화목표를 삼는 경우가 많았다. 그러나 이러한 정화목표의 설정은 실제적인 기술적 문제와 사회적 비용 극대화라는 문제에 봉착하였다.
- 이 문제를 해결하기 위한 방안으로 생각한 것이 위해성평가 기반 오염정화목표 설정이다. 예를들어 지금 현재 오염물질의 오염도가 여러 경로를 통해 사람에게 도달하여 어떤 위해를 발생하는 순간까지 상당한 자연저감이 일어난다면 우리가 해야 할 일은 현재의 오염도를 평가하고 그 평가를 기초로 사람에게 도달했을 때 위해를 발생하지 않을 정도까지만 적극적인 정화를 하는 것이다. 이를 통해 사회적 비용을 최소화하고 나머지 일은 자연의 정화능력에 의존하는 것이다. 즉 자연이 감당할 수 있을 정도 이상의 정화를 수행하는 것은 오히려 사회적 자원의 비효율적 사용이라는 것이다.
- 만약 오염물질의 오염도가 환경매체내에서 주어진 시간내에 충분히 저감된다고 판단된다면 우리는 오염물질의 변화나 이동을 잘 감시(monitoring)하면서 혹여 있을 또 다

른 변수들에 대해서 대비하면 된다(contingency plan).

- 흔히 자연저감(natural attenuation)을 다르게 intrinsic remediation, intrinsic bioremediation, natural restoration 그리고 passive bioremediation이라고도 한다. 정화방안으로서 자연저감의 이용을 자연정화기술(monitored natural attenuation)이라고 일컫는다(Wiedemeier et al., 1999). 여기서 intrinsic bioremediation은 원래 자연저감 혹은 정화의 한 부분으로서 생분해(biodegradation) 기작을 말하는 다소 정성적인(qualitative) 표현이다. 자연정화는 생분해 기작 단독으로 일어나는 것은 아니며 실제로 앞서 말한바와 같이 오염물질의 농도, 질량, 독성, 이동성, 혹은 부피를 줄이는 모든 기작이 자연저감 혹은 자연정화의 범주에 속한다(Nielson, 2001).
- 많은 전문가들이 주지하다시피 자연저감을 이용한 자연정화기술은 오염된 지역을 아무 것도 하지 않고 그냥 가만히 내버려 두는 것이 아니다 (e.g., USEPA, 1998; 이석영외, 1999; 한정상, 1999). 자연정화기술을 특정오염지역의 정화방안으로 채택하기 위해서는 상당히 치밀한 조사와 오염예측기술 및 장기모니터링이 필요하다. 상황에 따라서는 이러한 정화방법을 채택하는 것이 매우 위험천만한 일이 될 수도 있다. 그러므로 이 정화기술은 모든 정화지역에 해당되는 아주 당연한 혹은 필수적인 선택은 결코 아니다. 잘 계획되고 적절한 평가과정을 거친 후에야 적용이 가능하다. 자연저감을 이용한 자연정화기술은 결코 오염 지하수정화를 위한 만병통치약이 아니며 모든 오염물질에 다 적용가능한 것도 아니다.

2. 오염지하수 · 토양정화기술 이용현황

- 여러 가지 저간의 상황과 이 기술에 대한 현실성에 대한 논란의 여부에도 불구하고 실제로 이 기술은 연구용 지역은 물론 실제 오염지역에 상당히 많이 적용되고 있다. 실제로 정화사업에 대한 많은 기초자료를 보유한 북미의 경우만 보더라도 이를 알 수 있다. 그림 1과 2는 1997년도 미국내 유류오염 지역의 오염지하수와 토양을 정화하는데 적용된 정화방법을 정리하여 비교한 것이다. 오염지하수에 대한 처리방안으로서 는 자연(저감)정화법이 약 45%로 가장 큰 비중을 차지한다. 그리고 토양에 대해서는 매립처리(41%), 토양증기추출법(20%) 그리고 농경작법(11%)에 이어 네 번째(10%)로 많이 적용되고 있다. 물론 자연(저감)정화법을 오염지역을 정화하는 단독(유일)기술로 적용한 예는 많지 않다. 그러나 오염지하수 정화를 위해 전통적으로 가장 많이 사용되고 있는 양수 및 처리기법은 대부분의 경우 자연정화법을 병행함으로써 정화의 효율과 경제성을 향상시키고 있다(Lee, 2001).

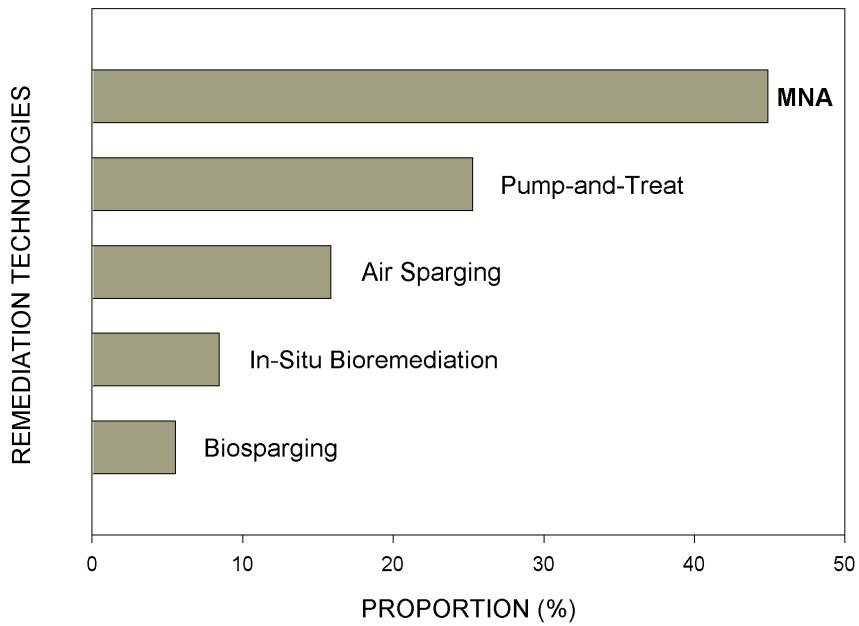


FIG.1 Technologies utilized to remediate groundwater at LUST sites (FY 1997, total=35,144 sites). The figure was modified from Cleary et al. (2001) whose data were obtained from Tulis et al. (1998).

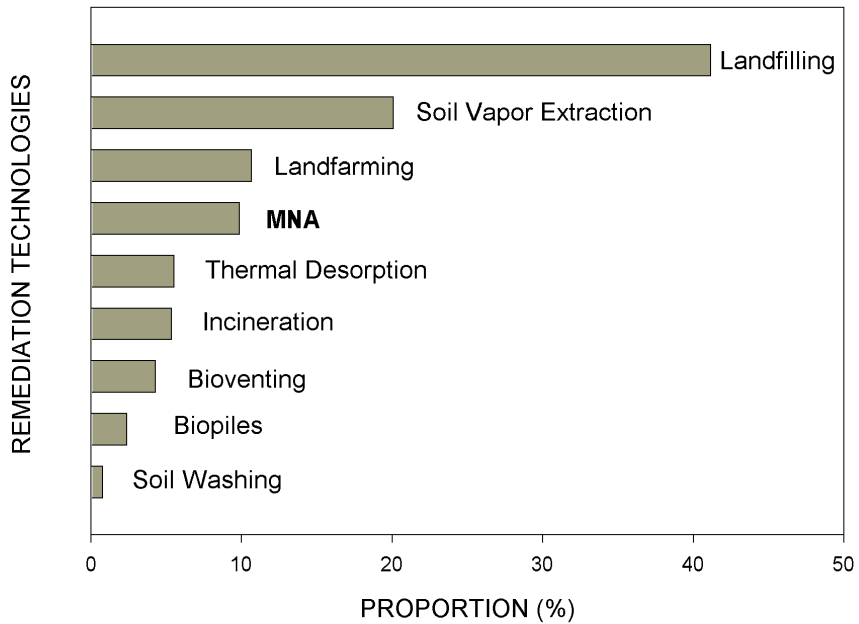


FIG.2 Technologies utilized to remediate soil at LUST sites (FY 1997, total =69,248 sites). The figure was modified from Cleary et al. (2001) whose data were obtained from Tulis et al. (1998).

3. 오염물질의 주요 저감 기작

- 앞서 언급한 바대로 자연정화 혹은 자연저감은 환경매체내에서 오염물질의 농도, 질량, 독성, 이동성 혹은 양을 변화시키는 다양한 자연적 기작에 의존한다. 다음이 이에 해당하는 주 기작에 대한 설명이다.

2.1 이송(advection)

- 이송은 오염물질을 이동시키는 가장 중요한 기작으로 지하수의 흐름과 함께 움직이는 것을 말한다(bulk movement). 지하수 흐름속도(seepage velocity) 또는 이송에 의한 오염물질의 이동속도는 아래와 같이 표현된다.

$$v_x = -\frac{K}{n_e} \frac{dH}{dL}; \quad v_x = \text{이동속도}, \quad K = \text{수리전도도}, \quad n_e = \text{유효공극율}, \quad \frac{dH}{dL} = \text{수두구배} \quad (1)$$

- Newell 등(1990)에 의하면 미국의 400개 지역에서 수집한 흐름속도는 평균적으로 7.3 cm/day 정도라고 한다. 이 흐름속도는 자연정화연구에 있어 매우 중요한 상수인데 왜냐하면 이를 통해 오염물질의 이동시간을 추정할 수 있기 때문이다.

$$t = \frac{x}{v_x}; \quad t = \text{이동시간}, \quad x = \text{이동거리}, \quad v_x = \text{흐름(이동)속도} \quad (2)$$

- 이송에 의해서만 오염물질이 이동한다면 수직적 형태의 전면(sharp front)을 가지며 앞서가는 전면의 후에서도 오염원의 초기농도와 같은 농도를 보인다(그림 3과 4). 그러나 실제로는 확산(diffusion)에 의해 더 퍼져나가며 흡착, 비생물학적 분해 혹은 생분해에 의해 지연된다.
- 이송을 평가하기 위해서는 지하수두면도(potentiometric surface) 혹은 지하수면도(water table elevation), 수두구배, 수리전도도, 유효공극율을 알아야 한다. 지하수위, 수두구배는 지하수위를 측정함으로써, 그리고 수리전도도는 양수 및 순간수위변화시험을 통해, 그리고 유효공극율은 추적자시험을 통해 추정할 수 있다.

2.2 확산(diffusion)

- 수리동력학적 확산(hydrodynamic dispersion)은 오염운(contaminant plume)이 지하수의 주된 흐름방향을 따라 퍼져나가는 현상을 말한다. 확산은 오염물질의 농도를 낮추지만 오염이 안된 지하수에 오염물을 더하는 역할을 한다. 수리동력학적 확산은 두가지 매우 다른 과정을 거쳐 일어나는데 즉 물리적/기계적 확산(mechanical dispersion)과 분자확산(molecular diffusion)이 그것이다. 일반적인 수리지질학적

조건에서는 물리적 확산이 지배적이다. 매우 느린 지하수속도에서는 분자확산이 클 수도 있으나 대부분의 지하수연구에서 분자확산은 무시한다.

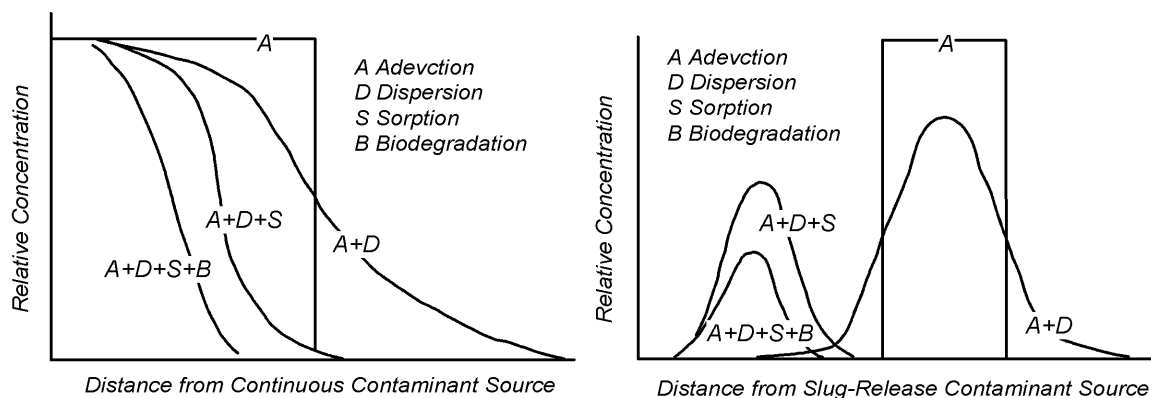


FIG. 3. Influence of natural processes on levels of contaminants downgradient from continuous and slug-release sources. The figure was modified from USEPA (1991) and Keely et al. (1986).

- Domenico and Schwartz(1990)는 물리적 확산을 지하수 흐름속도의 차이에 의한 혼합(mixing)으로 규정하고 있다. 이동속도 및 방향 변화의 주된 이유는 대수층 매질의 불균질성이다. 이러한 불균질성은 규모에 따라 공극(micro-scale)에서 대수층 크기(mega-scale)까지 다양하다. 수리동력학적 확산에 기여하는 물리적 확산은 다음과 같이 기술된다.

$$\text{물리적 확산(mechanical dispersion)} = \alpha_x v_x; \alpha_x = \text{확산계수}, v_x = \text{평균흐름속도} \quad (3)$$

- 확산계수는 오염물질이 통과하는 매질의 특성을 나타내며 주어진 흐름장에서 오염물질이 퍼지는 정도를 나타낸다. 경험적으로 오염운의 크기가 클수록 혹은 연구대상 대수층의 규모가 커질수록 확산계수도 커지는 경향이 있다(Gelhar et al., 1992).
- 확산계수를 추정하는 방법은 여러 가지가 있다. 가장 신뢰성있는 방법은 현장에서 추적자시험을 수행하는 것이다. 다른 방법은 경험적으로 오염운의 길이의 1/10을 확산계수로 보는 것이다(Pickens and Grisak, 1981; Spitz and Moreno, 1996; 이진용외, 2001). 종확산계수외에도 횡확산계수 및 수직확산계수의 추정이 필요한데 경험적으로 횡확산계수(α_T)는 종확산계수의 0.11배, 수직확산계수(α_z)는 횡확산계수의 0.1배를 쓰기도 한다(Gelhar et al., 1992; Newell et al., 1996).

2.3 흡착(sorption)

- 흡착은 용존 오염물질이 지하수로부터 대수층 물질로 분배되는 현상을 말한다. 이런

흡착은 지하수의 흐름에 비해 오염물질의 이동속도를 지연시키며 또한 지하수내 오염물질의 농도를 낮추는 역할을 한다. 흡착은 가역적인 반응으로 일부분은 지하수에서 대수층물질로 흡착되고 또 일부는 대수층물질에서 다시 지하수로 들어간다. 어떤 오염물질은 탈착되는 속도가 매우 느려 흡착에 의한 지하수내 오염물질 농도 감소가 관심 시간내에서 영구적인 것 같지만 실제적으로는 지하수에서 오염물질 제거가 영구적이지 않으며 단지 이동을 지연시킨 것뿐이다(Widemeier et al., 1999).

- 용존오염물질의 흡착은 다양한 기작에 의해 일어나는 복잡한 현상이다. 이런 기작에는 van der Waals force, Coulomb force, hydrogen bonding, ligand exchange, chemisorption, dipole-dipole force, dipole-induced dipole force, hydrophobic force 등이 있다. 흡착에 영향을 미치는 가장 중요한 대수층 인자는 유기물과 점토광물이다. 대부분의 대수층에서는 유기물 비율(organic fraction)이 유기오염물질의 흡착을 지배한다.
- 흡착이 일어나는 기작에 상관없이 지하수에 어떤 농도의 오염물질이 주어진다면 대수층 물질과 반응하여 얼마나 흡착이 일어날 것인지를 예측할 수 있다. 이런 예측모델에는 Langmuir 모델, Freundlich 모델, 및 선형모델이 있다. Langmuir 모델에서는 지하수내 오염물질이 저농도일때는 흡착되는 농도가 선형적으로 증가하다가 고농도일때는 어느 일정값에 수렴한다. 또 Freundlich 모델은 오염물 분자의 수보다 흡착사이트의 수가 클 때, 즉 지하수내 오염물질의 농도가 매우 작을 때 적용한다. 흡착모델 중 가장 간단한 것이 선형모델인데 지하수내 오염물질 농도가 용해도의 절반이하 일때 적용하는 것이 타당하며 이 모델은 흡착과 자연저감 연구에 가장 흔히 이용된다(Widemeier et al., 1999).
- 흡착은 지하수내 오염물질의 이동을 지연시킨다. 지하수의 흐름속도와 오염물질의 이동속도의 비를 지연계수라 하고 다음과 같이 나타낸다.

$$R = \frac{v_x}{v_c}; R = \text{지연계수}, v_x = \text{지하수흐름 평균속도}, v_c = \text{오염물질 평균이동속도} \quad (4)$$

이때 선형 흡착모델을 가정하면 지연계수는 다음과 같다.

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{n}; \rho_b = \text{대수층의 전체밀도}, K_d = \text{분배계수}, n = \text{공극율} \quad (5)$$

2.4 희석(dilution by recharge)

- 새로운 물이 포화대내로 들어가는 것을 지하수함양(recharge)이라 한다(Freeze and Cherry, 1979). 그러므로 물이 강우에 의해 불포화대를 통해 들어가는 것뿐만 아니라 주변 지표수체에서 물이 지하수시스템(대수층)으로 들어가는 것도 이에 속한

다. 자유면대수층에서 지하수함양은 용존오염물질의 자연저감에 두가지 주요한 영향을 미친다. 강우나 주변지표수체로부터 더해지는 물은 오염운을 희석시키는 역할을 하고 또 상대적으로 새롭고 깨끗한 물은 전자수용체를 공급하여 지하수내 지구화학반응을 변화시키고 때로는 추가적인 생분해를 촉진시킨다(Vroblesky and Chapelle, 1994; Lee et al., 2001a, b).

- 오염지역의 지하수내 용존이가철(ferrous)은 다량의 산소를 함유한 새로운 지하수가 함양되면 철3가(ferric)로 산화되어 대수층 광물표면으로 재침전 된다. 이 경우 지하수 redox 상태가 메탄생성단계(methanogenesis)에서 철환원상태(iron reduction)가 되어 유류오염물질의 생분해에는 유리하지만 염화화합물의 분해에는 불리한 상태가 된다.
- 지하수함양의 영향을 정량적으로 평가하는 것은 매우 어렵다. 만약 대상 시스템의 물수지에 대한 세부적인 정보가 있다면 희석의 영향을 평가할 수 있다. 그러나 확산, 흡착, 그리고 생분해의 영향 또한 정량적으로 평가하는 것이 매우 어려우므로 오염운의 농도가 희석에 의해 어느 정도 저감되었는지를 분리하기는 쉽지 않다.

2.5 기화(volatilization)

- 기화는 파괴적인(destructive) 저감작용은 아니지만 지하수에서 오염물질을 제거하는 역할을 한다. 지하수에서 토양가스로의 기화에 영향을 주는 인자로는 오염물 농도, 농도의 깊이별 변화, 헨리상수, 오염물질의 확산계수, 흡착, 지하수의 온도 등이다(Larson and Weber, 1994).
- 헨리상수는 어떤 화학종(오염물질)이 지하수에서 토양가스로 기화하려는 경향을 나타낸다. 헨리의 법칙에 의하면 가스상의 오염물질의 농도는 액상의 농도에 비례한다.

$$C_a = HC_l; \quad C_a = \text{가스상의 농도}, H = \text{헨리상수}, C_l = \text{액상의 농도} \quad (6)$$

- 염화용제 및 BTEX가 지하수에서 토양으로 기화하는 과정은 상대적으로 매우 느려 일반적으로 생분해를 모의할 때 이의 영향은 무시한다. Chiang 등(1989)에 의하면 지하수내 용존하는 BTEX 오염물중에 기화로 없어지는 양은 약 5% 이하라고 한다.

2.6 화학적 변형(chemical transformation)

- 비생물학적(abiotic) 자연저감 기작으로는 가수분해(hydrolysis), 탈수소할로겐화(dehydrohalogenation), hydrogenolysis, dihaloelimination 등이 있다. 그러나 이런 반응들은 일반적인 지하수 온도하에서는 매우 느리게 일어난다. 그러므로 이런 기작들이 일정 시간내에 자연저감에 상당한 기여를 할 것으로 보이지는 않는다.

2.7 생분해(biodegradation)

- 흔히 자연저감을 intrinsic bioremediation이라고 부르기도 하는데 원래 자연저감의 한 부분으로서 생분해 기작을 말하는 다소 정성적인 표현이다. 최근에 대부분의 연구가 이 생분해에 집중되어 있는 것이 사실이다. 이유는 자연저감의 다른 기작들, 즉 이송(이동성을 증가시킨다는 측면에서는 자연저감과 반대되는 개념이지만), 확산, 흡착 등과 달리 생분해는 오염물질의 질량자체를 줄이는 파괴적(destructive) 기작이라는데 있다. 다른 기작은 오염물질의 총량은 변화시키지 않으면서 위치를 이동시키거나 농도를 낮출 뿐이다. 생분해에 대한 관심은 매우 높아 세계최고의 과학학술지라고 하는 nature에도 최근 이런 내용이 게재되었다(Coates et al., 2001).
- 토양과 천층 대수층에는 다양한 종류의 미생물들, 즉 원시핵 박테리아, 시안박테리아, 조류, 균류, 원생동물 등이 존재한다. 지난 20여 년간 많은 시험실 혹은 현장연구를 통해 이런 미생물들이 가솔린, 케로진, 디젤, 제트유, 염화에텐, 염화에탄, 염화메탄, 클로로벤젠 및 다른 여러 화합물들을 분해시키는 것을 알았다.일반적으로 사람에 의해 만들어진 염화용제와 같은 것이 생분해 되기 힘들고 특히 약 15년전 산화제로 만들어진 MTBE는 가장 분해가 잘 안되는 물질로 알려져 있다.
- 생분해 속도론(kinetics)을 기술하는 모델로는 1차분해(1st order decay)모델, 순간반응(instantaneous reaction)모델, Monod kinetic 모델이 있다. 1차 분해모델은 유기오염물질의 생분해를 지수적으로 표현한 것이다. 즉,

$$C = C_0 e^{-kt}; \quad C = \text{현재농도}, C_0 = \text{초기농도}, k = 1\text{차 분해상수} \quad (7)$$

이를 반감기의 형태로 표현하면 $t_{1/2} = 0.693/k$ 이다. 이 모델은 그 단순성 때문에 생분해율을 정량화하는데 가장 많이 이용되고 그 결과 일차분해상수에 대한 자료가 많이 축적되었다. 순간반응모델(전자수용체 제한모델)은 유류오염물질의 호기성 생분해를 기술하는데 주로 이용한다. 미생물에 의한 생분해 속도가 산소의 이동속도보다 빨라 결국 생분해는 즉각적으로 일어나며 그 정도는 바로 전자수용체(산소)의 공급속도에 지배를 받는다는 모델이다. 이 경우 생분해는 다음과 같다.

$$\Delta C_R = -\frac{O}{F}; \quad \Delta C_R = \text{생분해에 의한 농도변화}, O = \text{용존산소농도}, F = \text{이용인자(산소와 소비된 오염물의 질량비)} \quad (8)$$

위 모델은 속도자료(kinetic data)가 필요 없다는 장점이 있으나 생분해의 속도가 지하수유동속도보다 빠른 경우에만 한정된다. Monod kinetic 모델도 생분해를 표현하는데 가장 많이 이용되는 모델중의 하나인데 다음과 같다.

$$\mu = \mu_{\max} \frac{C}{K_c + C}; \quad \mu = \text{성장속도}, \mu_{\max} = \text{최대성장속도}, C = \text{성장제한기질의 농도}, K_c = \text{반포화상수(half-saturation constant)} \quad (9)$$

Monod kinetic 모델 적용의 가장 난점은 생분해를 기술하는데 필요한 상수(최대성장속도, 반포화상수)들을 얻기가 어렵다는 것이다. 이러한 상수들은 몇몇 화합물(오염물질)에 대해서만 알려져 있다.

- 사실 위 셋중 Monod kinetic 모델이 생분해를 기술하는데는 가장 강력하기는 하지만 필요 상수추정의 어려움으로 현장에 적용되지 못하는 사례가 적지않다. 또 순간반응모델은 생분해를 지나치게 과대평가할 우려가 있고 마찬가지로 일차반응모델도 전자수용체의 공급조건을 고려하지 못함으로써 생분해 과대평가의 가능성이 있다.
- 여러 오염물질중 유류에 대한 생분해 연구가 가장 활발하고 많이 되어있다. 유류오염중 대부분을 차지하는 것이 가솔린의 주성분인 BTEX에 의한 것인데 벤젠은 발암성 물질이며 다른 오염물질도 인간의 건강에 치명적 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 이들 BTEX는 호기성환경에서 가장 잘 생분해가 일어나며 산소가 고갈된 조건하에서는 전자수용체로 질산성질소, 3가철, 황산이온, 그리고 이산화탄소를 차례로 이용한다(그림 4).

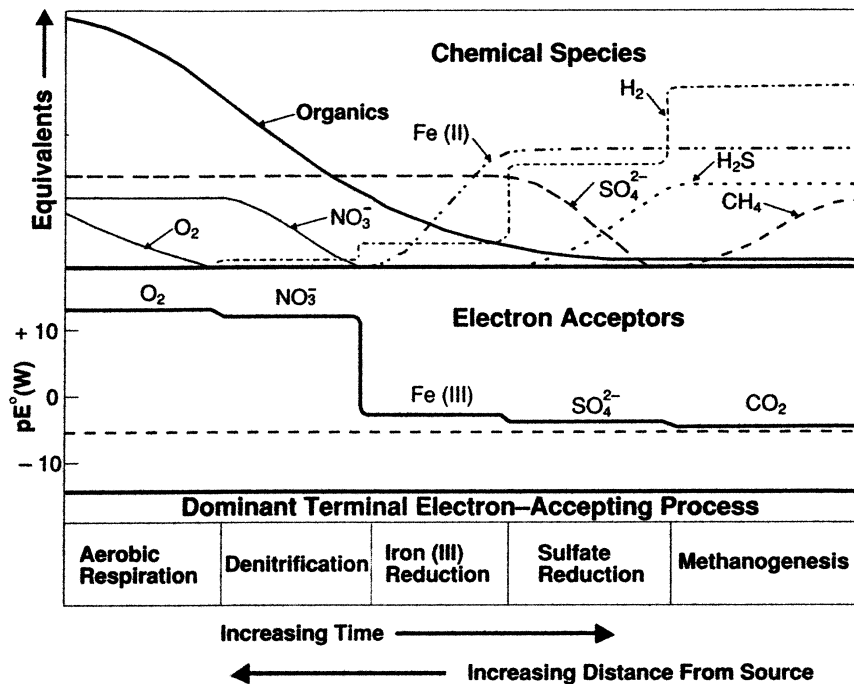


FIG. 4. Conceptual model of the geochemical evolution of groundwater contaminated with petroleum hydrocarbons. Figure was from Wiedemeier et al. (1999).

- 위의 각 과정(반응)에 따라 생분해될 수 있는 유류(예 BTEX)의 양은 다음과 같이 EBC(expressed biodegradation capacity)로 나타낼 수 있다.

$$EBC_x = \frac{|C_B - C_P|}{F}; \quad EBC_x = \text{각 과정의 EBC}, C_B = \text{전자수용체 배경농도}, C_P = \text{관측된 전자수용체 최저농도}, F = \text{이용인자(Wiedemeier et al.(1999) 참조)} \quad (10)$$

어떤 과정(반응)이 생분해에 가장 많은 기여를 하는지는 오염지역마다 다르다. 아래는 한 예이다(Lee et al., 2001).

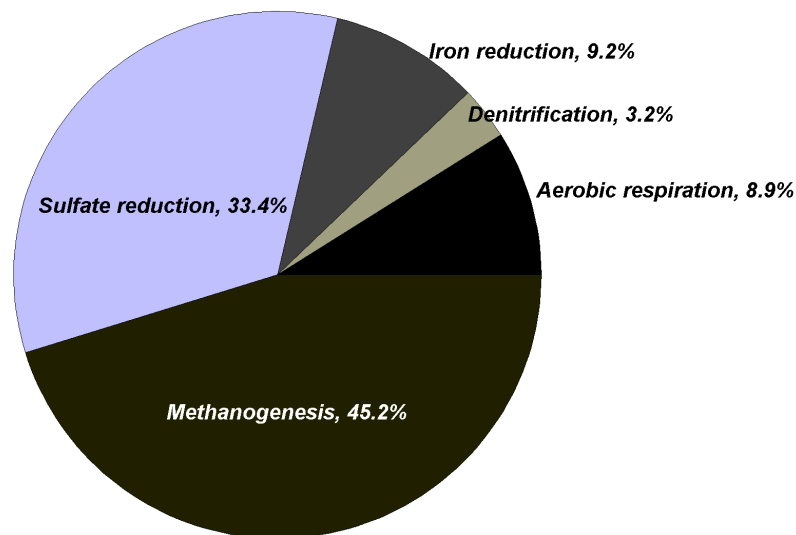


FIG. 5. Relative importance of BTEX biodegradation mechanisms as determined from expressed biodegradation capacity (Lee et al., 2001).

4. 자연저감의 증거(Lines of evidence)

- 최근 자연저감을 평가하는 여러 가지 증거들을 제시하는 문헌들이 많이 발간되었다 (e.g., NRC, 1993; Wiedemeier et al., 1995, 1996a, 1998; USEPA, 1997, ASTM, 1998; Wiedemeier and Chapelle, 1998). 지하수내 유기오염물질의 자연저감의 가장 일반적이고 공통적인 증거들은 다음과 같다.
 - 과거의 자료: 오염원이 안정되거나 오염물질량이 줄어듦(historical trend)
 - 화학분석자료: ① 전자공여체 및 전자수용체의 감소

- ② 생분해 반응 부산물의 농도 증가
 - ③ 오염물질의 농도 감소
 - ④ 2차 화합물(daughter product)의 농도증가
- 미생물학적 자료
 - 모델링 자료(자연저감의 직접증거는 아니나 자연저감을 평가하는 도구)

표 1. 생분해시 일어나는 오염물질, 전자수용체, 2차 산물의 변화.

물질종류	변화	변화를 일으키는 반응
유류	감소	aerobic respiration, denitrification, manganese reduction, iron reduction, sulfate reduction, methanogenesis
염화용제 및 2차산물	염화용제 감소, 초기 2차산물 증가/후기 감소	reductive dechlorination, cometabolic oxidation
용존산소(DO)	감소	aerobic respiration
질산성질소(nitrate)	감소	denitrification
2가망간(manganese)	증가	manganese reduction
2가철(ferrous iron)	증가	iron reduction
황산이온(sulfate)	감소	sulfate reduction
메탄(methane)	증가	methanogenesis
염소이온(chloride)	증가	reductive dechlorination, cometabolic oxidation
산화환원전위(oxidation-reduction potential)	감소	aerobic respiration, denitrification, manganese reduction, iron reduction, sulfate reduction, methanogenesis and halorespiration
알칼리도(alkalinity)	증가	aerobic respiration, denitrification, iron reduction, and sulfate reduction

- 자연저감 주요기작중의 하나의 생분해의 속도(정도)를 정량적으로 평가하는 방법에는 생분해를 표현하는 세가지 모델과 같다. 첫째, Monod 모델의 파라미터를 구하기 위해서는 잘 고안된 실내실험의 자료가 필요하다. 그런데 앞서 말한바와 같이 이런 것에 대한 정보는 매우 제한적이다. 둘째, 순간반응모델을 위해서는 EBC(expressed biodegradation capacity or expressed assimilative capacity) 자료가 필요한데 이는 현장자료 및 적절한 계산이 요구된다. 자연저감평가 프로그램인 BIOPLUME II, III에 쓰이는 모델이다. 그런데 1차 분해모델이 사실은 가장 많이 사용되는데 그것은 간단하여 적용성이 뛰어나기 때문이다. 1차 분해상수를 추정하는 방법에는 세가지가 있는데 보존성 추적자를 이용하는 방법(Wiedemeier et al.,

1996b), 오염원의 정상상태를 가정하는 방법(Buscheck and Alcantar, 1995; Wiedemeier et al., 1999), 그리고 mass flux 방법(Rifai et al., 1988; Chiang et al., 1989)이다.

5. 자연저감 평가 10단계(Steps to Natural attenuation)

- 지하수 오염의 자연저감을 평가하기 위해서 꼭 거쳐야 하는 몇가지 단계와 필요한 자료가 있다. 물론 여기에서 제시한 내용들은 하나의 길잡이로 활용해야지 맹목적으로 따를 필요는 없다(Nyer and Boettcher, 2001). 조사지역에 따라 또 관련법규에 따라 내용이 더 첨가되거나 혹은 어떤 것은 무시할 수도 있다.
- 유류(석유류탄화수소 및 염화탄화수소)의 자연저감을 평가하기 위해서는 일반적으로 10단계를 거친다. 물론 이런 과정을 통해 다른 유기성물질과 비유기성화합물질도 평가할 수 있다. 표 2는 미국환경청에서 제시한 자연저감 평가에 필요한 자료이다.
- **제 1단계: 지하수가 수평적으로 그리고 수직적으로 얼마나 오염되었는지를 추정하고 해당지역의 수리지질을 파악한다.**
 - 이를 위해서는 충분한 수의 지하수관측정을 설치해야 한다. 기본적으로 관측정을 설치할 곳은 오염이 안된 배경위치, 오염운내, 오염운의 측면, 오염운의 아래이다. 관측정 설치할 때 지질 및 수리지질자료를 꼭 획득해야 한다.
- **제 2단계: 오염지역의 지하수위분포(등수위도)를 결정하고, 과거 지하수위의 변화양상을 평가하고 그리고 수두구배 및 수리전도도를 결정한다.**
 - 지하수위를 반드시 측정하고 수리지질학적 상수들을 추정한다. 이는 지하수 흐름방향과 속도를 결정하는데 필수적이다.
- **제 3단계: 주요 지시 파라미터(indicator parameters)의 농도를 측정한다.**
 - 현장조사에서 이 부분이 가장 중요하고 사실 익숙치 않은 단계이다. 지시인자들이 있느냐 없느냐를 보고 현장조사자나 정화계획 엔지니어는 수리지질환경조건과 지하수에서 일어나는 분해 기작을 추정하게 된다. 이런 지시인자는 다음과 같은 세 가지로 구분한다.
 - 일반적인 지하수 화학
 - 전자 수용체/전자공여체
 - 2차 분해산물
- **제 4단계: 산화-환원과정(redox process)의 분포를 결정한다.**
 - 지하수화학을 각각 비교하고 그 분포를 평가한다. 이때 등농도선도 혹은 3차원 그래

픽으로 보여주는 전문프로그램을 이용할 수도 있다. 이를 통해 오염물질, 전자공여체, 전자수용체, 분해산물, 그리고 지하수흐름 사이의 관계를 파악한다.

- **제 5단계: 오염물질의 분해 혹은 변형과정을 이해하고 생분해 속도를 추정한다.**
 - 유류오염물질의 생분해 과정에 대한 정보는 여러가지 많은 학술지, 시험, 지침서 등에서 얻을 수 있다. 현장조사자나 복원엔지니어는 이런 과정에 대한 기본적 이해가 있어야 한다. 일단 이런 이해가 있고나면 이젠 생분해 혹은 변형속도를 알아낸다. 이 속도 추정은 현장자료를 통하거나, 실내실험 혹은 문헌등을 통해 결정할 수 있다.
- **제 6단계: 대수층의 생분해/동화능력(biodegradation or assimilative capacity)과 오염부하량(mass flux)을 결정한다.**
 - 대수층의 동화능력은 전자공여체로서의 오염물질의 분해에 대해 추정한다. 분해과정에서 전자는 전자공여체에서 최종 전자수용체로 이동한다. 이때 전자수용체는 환원이 된다. 한 대수층의 동화능력이란 생화학적 반응이 일어날 수 있도록 필수적인 최종 전자수용체를 공급하는 이론적 능력이다. 이것을 통해 분해시킬 수 있는 오염물질의 양을 추정할 수 있고 최종전자수용체의 농도가 생분해 과정을 완성시킬 만큼 높은지를 결정할 수 있다.
- **제 7단계: 생분해 속도와 오염물질 이동속도를 비교한다.**
 - 만약 지하수내 오염물질이 안정적이지 않고 이동중이라면 제 1,2,5,6 단계의 결과를 이용하여 생분해 속도와 이동속도를 비교한다.
- **제 8단계: 잠재적 수용체의 위해도를 평가한다.**
 - 잠재적 위해 노출경로를 결정하기 위해 수용체 조사를 완벽히 해야 한다. 노출평가에는 잠재적 수용체(사람과 생태환경) 모두가 포함되어야 한다. 여기서 현재의 지하수 환경상태를 평가하고 자연저감을 통해 오염물질이 잠재적 수용체까지 닿지 않도록 예방할 수 있는지를 결정한다.
- **제 9단계: 자연저감의 실행가능성과 효율을 결정한다.**
 - 자연저감은 효과적인 지하수정화방안의 하나이다. 이 기술은 단독으로 혹은 다른 기술과 연계하여 사용할 수 있다. 다음과 같은 방법으로 실행가능하다.
 - 1) 생분해가 잘 일어나고, 정화목표가 합리적 시간내 달성가능하며, 현재 및 미래의 수용체에 대한 노출위험이 없을 경우 단독적인 정화방안으로 사용할 수 있다.
 - 2) 생분해가 어느 정도 일어나고 있으며 정화목표가 합리적 시간내 달성가능하며, 현재 및 미래의 수용체에 대한 노출위험이 없을 경우 단독적인 정화방안으로 사용할 수 있다.

3) 생분해가 일어나고 있으며 (또는 적극적 정화 동안 혹은 후에 일어날 것으로 기대되며) 정화목표가 합리적 시간내 달성 가능하며, 현재 및 미래의 수용체에 대한 노출위험이 없을 경우 적극적인 정화공법과 병행(연계)하여 사용할 수 있다.

-자연저감을 적용하는 엔지니어들이 자주 하는 실수중의 하나는 이런 자연저감이 엄청나게 많은 오염물질을 처리해 줄 것이라고 믿는 것이다. 두번째의 실수는 자연저감이 원하는 목표를 달성할 수 없다고 판단되며 곧바로 극단적인 다른 정화방안을 선택한다는 것이다. 자연저감에 대해 전부(all) 아니면 아무것도(nothing) 아니라는 생각을 버려야 한다.

· 제 10단계: 모니터링을 비롯한 대상 현장에 적합한 자연저감을 이용한 정화계획을 수립한다.

-제 1단계에서 9단계까지를 통해 자연저감이 현실성 있는 정화방법이라는 결론을 얻었다면 모니터링 및 평가프로그램을 개발한다. 또 상황이 변하거나 자연저감이 더 이상 효과적이지 못한 때에 대비하여 비상대책(contingency plan)을 마련한다. 장기 모니터링계획은 수리지질단위 위치, 지하수 흐름속도 및 방향, 그리고 잠재적 수용체의 위치에 기반하여 수립하여야 한다.

표 2. 미국환경청(USEPA)이 제시하는 자연저감 평가에 필요한 자료.

자료		자료형태
지질학적 자료	지역지질	지형, 토양종류, 지표수, 기후
수리지질학적 자료	지하지질	압상, 층서, 구조
	속도	수리전도도, 고유투수계수
		수두구배
		공극율
	방향	지하수 흐름장
확산, 흡착	유기탄소비율(f_{oc}), 확산계수	
수화학 자료	유기화학	VOCs(휘발성 물질)
		SVOCs(준휘발성물질)
		VFA(휘발성지방산)
		메탄, 에탄, 에텐
		TOC, BOD, COD, TPH
	알칼리도	
	무기화학, 물리화학	암모니아, 염소, 칼슘, 칼륨, 전기전도도, 용존산소(DO), 수소, 철, 망간, 질산성질소, 아질산성질소, pH, 인, 산화환원전위, 나트륨, 황산이온, 황화이온, 수은, 유해금속
미생물학적 자료	Biomass	도양, 지하수내 미생물수
		생분해 속도 및 정도
		특정 미생물종 및 기능그룹

6. 자연정화 평가 전산프로그램

- 지하수내 오염물질의 자연저감을 평가하는 대표적인 전산프로그램으로는 Visual MODFLOW(MT3D, RT3D), BIOSCREEN, 그리고 BIOPLUME II& III 가 있다.

1) Visual MODFLOW

- Visual MODFLOW(MT3D, RT3D): 이 프로그램은 3차원 지하수 유동 및 오염물질 이동을 전산해석·모의하는데 세계적으로 가장 널리 이용되고 있다. 최신 버전의 MODFLOW, MODPATH, Zone Budget 그리고 MT3D (MT3DMS, RT3D 포함) 모듈을 채택하고 있으며 calibration을 손쉽게 수행할 수 있게 WinPEST 모듈을 포함하고 있다. 또한 3차원 디스플레이 기능이 다양하다(3D-explorer).
- 이 프로그램의 활용범위는 다음과 같다.
 - 지하수 정화시스템의 평가
 - Well capture zones 추정
 - 오염지하수의 자연저감 분산분석/모의
 - 지하수내 TCE, PCE 및 DCE의 환원적 탈염과정(reductive dechlorination) 평가
 - 양수 및 처리기법(pump and treat)을 위한 양수정의 최적 갯수 및 위치 선정
 - 위해성 평가를 위한 오염물질의 운명(fate)과 노출경로 평가
- 같은 코드를 사용하면서 전후처리기(pre- and post-processors)가 다른 GMS MODFLOW도 있다.

2) BIOSCREEN

- 이 프로그램은 유류오염지역에서 지하수내 오염물질의 자연저감을 통한 정화를 분산분석한다. 또 이 프로그램은 MS 엑셀 프로그램 환경하에서 작동하며 이송, 확산, 흡착, 그리고 대부분 오염지역의 주 생분해 반응인 호기성분해 및 혐기성 반응을 구현해주는 Domenico(1987)의 해석해를 이용한다. BIOSCREEN은 다음과 같은 3가지 종류의 모델을 포함한다.
 - 분해가 없는 용질이동
 - 생분해(1차 분해모델)을 고려한 용질이동
 - BIOPLUME 모델과 같이 순간반응의 생분해를 고려한 용질이동

3) BIOPLUME II/III

- BIOPLUME III (Rifai et al., 1997)은 이송, 확산, 흡착, 이온교환과 생분해를 고려한 지하수내 유기오염물질의 자연저감을 모의하는 2차원 유한차분 모델이며 또 다양한 호기성 및 혐기성 전자수용체(산소, 질산성질소, 3가철, 황산이온, 이산화탄소)를 이용한 생분해를 모의한다. 이 프로그램은 미국지질조사소(USGS)의 MOC(method of characteristics)를 기반으로 한다. 호기성 및 혐기성 생분해를 모의하기 위해 세 가지 다른 속도(kinetics) 모델을 채택하였는데 1차 분해, 순간반응, 그리고 Monod 모델이다. 탄화수소 오염원(hydrocarbon plume)과 전자수용체운(electron acceptor plume)을 결합하기 위해 중첩의 원리를 이용한다.

7. 정리 및 토론

우리는 위에서 자연저감(자연정화)에 관한 여러 가지들을 살펴보았다. 실제로 미국에서는 이런 자연저감법을 오염지하수의 정화방안으로 활용하고 있다. 그런데 최근 와서 이러한 정화방안의 유용성이 확대되면서 무분별하게 혹은 맹목적으로 이를 정화방안으로 우선 생각하는 경향을 적지 않게 발견할 수 있다. 그러나 우리가 앞에서 살펴본 바와 같이 자연저감을 정화방안으로 채택하기 위해서는 대상지역의 수리지질학적 조건 평가, 자연저감 효율성 평가 모델링, 장기모니터링 계획 및 비상대책 등이 필수적으로 수반되어야 한다. 이러한 일들을 수행하기 위해서는 지질, 수리지질, 지하수 환경화학 등에 대한 현장경험 및 이론을 겸비한 전문가가 요구된다.

8. 참고문헌

- 이석영, 이민효, 윤정기, 박종환, 이문순, 강진규. 1999. 오염부지의 자연정화법 적용 전망, '99 세계 환경의 날 기념 국제세미나: 21세기 토양환경관리를 위한 발전 방향, 국립환경연구원, p.131-146.
- 이진용, 천정용, 이강근, 이민효, 윤정기. 2001. 다공질 천층 대수층에서의 추적자 이동 연구. 지질학회지 37(2): 153-168.
- 한정상. 1999. 자연저감(자연정화)에 관한 소고(1). 지하수환경학회지 6(1): 48-51.
- Buscheck, T.E., and Alcantar, C.M. 1995. Regression techniques and analytical solutions to demonstrate intrinsic bioremediation. Intrinsic Bioremediation, Battelle Press, Columbus, OH., 109-116.
- Cleary, R.W., Rorech, G.J., and McCreadie, H. 2001. Introduction to monitored natural attenuation [MoNA], Natural Attenuation, Risk

Assessment, and Risk-Based Corrective Action: NGWA's Short Course Material, Westerville, Ohio.

- Coates, J.D., Chakraborty, R., Lack, J.G., O'connor, S.M., Cole, K.A., Bender, K.S., and Achenbach, L.A.** 2001. Anaerobic benzene oxidation coupled to nitrate reduction in pure culture by two strains of *Dechloromonas*. *Nature* 411: 1039-1043.
- Domenico, P.A.** 1987. An analytical model for multidimensional transport of a decaying contaminant species. *Journal of Hydrology* 91: 49-58.
- Domenico, P.A. and Schwartz, F.W.** 1990. *Physical and Chemical Hydrogeology*, Wiley Inc., New York, 824 pp.
- Freeze, R.A., and Cherry, J.A.** 1979. *Groundwater*, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 604 pp.
- Gelhar, L.W., Welty, L., and Rehfeldt, K.R.** 1992. A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers. *Water Resources Research* 28(7): 1955-1974.
- Keely, J.F., Piwoni., M.D., and Wilson, J.T.** 1986. Evolving concepts of subsurface contaminant transport. *Journal of Water Pollution Control Federation* 58(5): 349-367.
- Larson, R.A., and Weber, E.J.** 1994. *Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry*, Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 433 pp.
- Lee, C.H.** 2000. Site assessment and in-situ remediation technology application for contaminated sites. Ph.D. dissertation. Seoul National University, Seoul, Korea.
- Lee, C.H., Lee, J.Y., Cheon, J.Y., and Lee, K.K.** 2001. Attenuation of petroleum hydrocarbons in smear zones: a case study. *Journal of Environmental Engineering, ASCE* 127(7): 639-647.
- Lee, J.Y.** 2001. Hydrogeological investigation and attenuation characteristics for a petroleum contaminated site. Ph.D. dissertation. Seoul National University.
- Lee, J.Y., Cheon, J.Y., Lee, K.K., Lee, S.Y., and Lee, M.H.** 2001a. Factors affecting the distribution of hydrocarbon contaminants and hydrogeochemical parameters in a shallow sand aquifer. *Journal of Contaminant Hydrology* 50(1-2): 139-158.

- Lee, J.Y., Cheon, J.Y., Lee, K.K., Lee, S.Y., and Lee, M.H.** 2001b. Statistical evaluation of geochemical parameters distribution in a ground water system contaminated with petroleum hydrocarbons. *Journal of Environmental Quality* (in press).
- Newell, C.J., Hopkins, L.P., and Bedient, P.B.** 1990. A hydrogeologic database for groundwater modeling. *Ground Water* 28(5): 703-714.
- Newell, C.J., McLeod, R.K., and Gonzales, J.R.** 1996. BIOSCREEN Natural attenuation decision support system user's manual, EPA/600/R-96/087, Robert S. Kerr Environmental Research Center, Ada, OK.
- NRC (National Research Council).** 1993. *In Situ Bioremediation, When Does It Work?* National Academic Press, Washington, D.C., 207 pp.
- Nyer, E.K., and Boettcher, G.** 2001. Seven easy steps and three difficult steps to natural attenuation. *Ground Water Monitoring and Remediation* 21(1): 42-47.
- Pickens, J.F., and Grisak, G.E.** 1981. Scale-dependent dispersion in a stratified granular aquifer. *Water Resources Research* 17(4): 1191-1211.
- Rifai, H.S., Newell, C.J., Gonzales, J.R., Dendrou, S., Kennedy, L., and Wilson, J.T.** 1997. BIOPLUME III natural attenuation decision support system version 1.0 user's manual, USAFCEE, Brooks Air Force Base, San Antonio, TX.
- Spitz, K. and Moreno, J.** 1996. *A Practical Guide to Groundwater and Solute Transport Modeling*, Wiley, Inc., New York, 461 pp.
- USEPA.** 1991. *Site characterization for subsurface remediation*, ORD EPA/625/4-91/026, USEPA, Washington, DC.
- USEPA.** 1997. *Use of monitored natural attenuation at Superfund, RCRA corrective action, and underground storage tank sites*, Draft interim final, OSWER Directive 9200.4-17, USEPA, Washington, DC.
- USEPA.** 1998. *Seminars: monitored natural attenuation for ground water*, ORD EPA/625/K-98/001, USEPA, Washington, DC.
- Vroblesky, D.A., and Chapelle, F.H.** 1994. Temporal and spatial changes of terminal electron-accepting processes in a petroleum hydrocarbon-contaminated aquifer and the significance for contaminant biodegradation. *Water Resources Research* 30(5): 1561-1570.

- Wiedemeier, T.H., Wilson, J.T., Kampbell, D.H., Miller, R.N., and Hansen, J.E.** 1995. Technical protocol for implementing intrinsic remediation with long-term monitoring for natural attenuation of fuel contamination dissolved in groundwater, USAFCEE, San Antonio, TX.
- Wiedemeier, T.H., Swanson, M.A., Moutoux, D.E., Wilson, J.T., Kampbell, D.H., Hansen, J.E., and Haas, P.** 1996a. Overview of the technical protocol for natural attenuation of chlorinated aliphatic hydrocarbons under development for the USAFCEE, EPA/540/R-96/509, USEPA, Washington, DC.
- Wiedemeier, T.H., Swanson, M.A., Wilson, J.T., Kampbell, D.H., Miller, R.N., and Hansen, J.E.** 1996b. Approximation of biodegradation rate constants for monoaromatic hydrocarbons (BTEX) in groundwater. *Ground Water Monitoring and Remediation* 16(3): 186-194.
- Wiedemeier, T.H., Swanson, M.A., Montoux, D.E., Gordon, E.K., Wilson, J.T., Wilson, B.H., Kampbell, D.H., Haas, P.E., Miller, R.N., Hansen, J.E., and Chapelle, F.H.** 1998. Technical protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in groundwater, EPA/600/R-98/128, USEPA, Washington, DC.
- Wiedemeier, T.H., Rifai, H.S., Newell, C.J., and Wilson, J.T.** 1999. *Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 617 pp.

NOTICE: Mention of trade names or commercial products does not constitute endorsement or recommendation to use.