

지하수의 CFCs(Chlorofluorocarbons) 조사를 위한 시료 채취 방법의 평가

고동찬* · 이대하

한국지질자원연구원

Evaluation of Ground-Water Sampling Techniques for Analysis of Chlorofluorocarbons

Dong-chan Koh* · Dae-Ha Lee

Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

ABSTRACT

Two types of ground-water sampling techniques for CFCs (chlorofluorocarbons) analysis, the cold-welded copper tube method and flame-sealed borosilicate glass ampule method, were compared and evaluated. CFCs concentrations by the copper tube method showed a poor reproducibility among triplicates whereas those by the glass ampule method showed a good agreement and relative standard deviations of triplicates were less than 5%. The poor reproducibility of the copper tube method appears to be attributed to the incomplete sealing in connection between faucets of wellhead and the sampling apparatus. The copper tube method also showed higher CFCs concentrations than the glass ampule method, which is more pronounced for CFC-11 than for CFC-12. The plastic tubings and rubber gasket of faucets in case of the copper tube method possibly contaminated the samples with CFC-11 and CFC-12. The potential of CFCs contamination for the glass ampule method was eliminated by using stainless steel and Nylon only and by connecting the sampling equipment directly to the main discharge pipe of wellhead. The validity of the glass ampule method were also verified by detecting very low level of CFCs for the ground-water sample which is old enough to have negligible CFCs.

Key words : Chlorofluorocarbons, Ground-water sampling technique, Environmental tracer

요약문

Chlorofluorocarbons(CFCs) 조사자를 위한 지하수 시료 채취 방법 중 cold-welded copper tube method(구리관법)과 flame-sealed borosilicate glass ampule method(유리앰플법)의 두 방법을 비교하고 검토하였다. 구리관법에 의해 채취된 시료의 CFCs 농도는 중복시료간에 재현성이 불량한 반면, 유리앰플법은 상대표준오차가 5% 이내로 좋은 재현성을 보여주었다. 이것은 구리관법을 적용할 때, 관정의 출수구와 구리관의 연결의 밀봉성이 좋지 않았기 때문인 것으로 추정된다. 또한 구리관법에 의한 CFCs 농도는 전체적으로 유리앰플에 의한 값보다 높았으며 이러한 특징은 CFC-11이 CFC-12보다 더 두드러졌다. 구리관법의 경우에 플라스틱 관이나 관정에 설치된 출수구에 포함된 고무 패킹 등이 시료를 CFCs로 오염시켰을 것으로 평가된다. 유리앰플법을 적용했을 때에는 이러한 가능성을 제거하기 위해 stainless steel과 nylon 재질만을 이용하고, 시료채취장비를 관정의 주배수관에 직접 연결하였다. 인위적인 공급원에 의한 CFCs가 없을 것으로 예상되는 시료에서 유리앰플법에 의해 매우 낮은 수준의 CFCs 농도가 측정됨으로써 이 시료채취과정의 유효성이 검증되었다.

주제어 : 염화불화탄소류 (Chlorofluorocarbons), 지하수 시료 채취 기법, 환경추적자

*Corresponding author : dckoh@kigam.re.kr

원고접수일 : 2002. 10. 29 개재승인일 : 2003. 3. 26

질의 및 토의 : 2003. 9. 30 까지

1. 서 론

염화불화탄소류(Chlorofluorocarbons, 이하 CFCs)는 안정한 합성 할로겐화합물로 1930년대 초에 냉매로서 개발되었다. CFCs 중에서 CFC-12(CF_2Cl_2), CFC-11(CCl_3F), 그리고 CFC-113($\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$)이 생산량의 대부분을 차지한다. CFC-11과 CFC-12는 냉매, 추진제 및 용제 등으로 이용되며, CFC-113은 반도체 제조 공정에서 주로 이용된다. CFCs가 자연수의 연령을 추정하는 도구로서 인식되기 시작한 것은 1970년대 중반이다. CFCs에 대한 분석방법은 해양학 분야에서 개발되어 이용되었으며, 지하수 분야에서는 1990년대에 이르러서야 CFCs에 대한 조사가 이루어졌다¹⁾. 이 후 많은 연구자들에 의해 지하수의 연령 측정²⁾, 지하수의 유동 특성 해석³⁾, 지하수와 지표수의 혼합 특성 분석⁴⁾, 질산성 질소에 의한 지하수의 오염⁵⁾, 지하수 유동모델의 구축 및 검증⁶⁾ 등의 다양한 분야에서 이 기법이 적용되었다.

시료채취 및 보존법 또한 시간이 지남에 따라 발전되었다. 1970년대에는 시료를 glass syringe에 채취한 후 현장에서 즉시 분석을 실시하였다. 이 방법은 해양학 분야에서 가장 편리하게 이용되는 방법이 되었다¹⁾. 그러나 미국에서 ECD(electron capture dectector)내의 방사성 원소에 대한 제한 때문에 현장에서의 분석이 어려워지게 되었다. 이러한 점을 극복하고, 일정기간의 시료 보관을 가능하게 하기 위해 Busenberg와 Plummer⁷⁾는 현장에서 시료를 glass ampule에 채취하는 방법을 개발하였다. 이후 해양학분야에서 현장조사 후 실험실에서 CFCs 분석하기 위해 copper tube에 시료를 채취하는 방법이 개발되어 이용되었다⁸⁾.

Copper tube를 이용하여 지하수 시료를 채취하는 방법은 시료로 채워진 구리관의 양단을 pinch-off clamps나 crimper를 이용하여 밀봉한다. 지하수 분야에서 이 방법은 주로 Noble Gas Lab(University of Utah)에서 이용되고 있다⁹⁾. 이 방법은 비교적 채취과정 및 장비가 간단하지만 금속구리와 CFCs의 반응 가능성 때문에 채취된 시료의 장기 보관이 어렵다(written communication with E. Busenberg). Glass ampule을 이용하는 방법은 관정의 출수구와 시료채료장비를 밀폐형 라인으로 연결하고, CFCs가 제거된 고순도 질소가스를 유동시키는 상태에서, ampule의 목부분을 녹여서 밀봉한다. Borosilicate 재질의 ampule은 시료내의 CFCs와 거의 반응하지 않아 채취된 시료의 장기 보관이 가능하다. 그러나 이 방법은 구리관법에 비해 상대적으로 복잡한 시료채취 시설 및 과정을 필요로 한다.

최근의 CFCs를 이용한 지하수 연구에서는 이 방법이 널리 이용된다^{2,4)}. 이번 연구에서는 glass ampule을 이용하는 시료채취법과 copper tube를 이용하는 방법을 실제 적용 사례를 이용하여 비교하고 두 시료채취법을 평가하고자 한다.

2. 시료채취 및 분석

지하수 조사는 두 차례에 걸쳐 실시되었다. 1차 조사는 2000년 12월부터 2001년 1월에 걸쳐서 수행되었으며, 2차 시료채취는 2002년 4월에 실시되었다(Fig. 1). 시료가 채취된 지하수 관정은 농업용 관정으로서 $1000 \text{ m}^3/\text{일}$ 내외의 비교적 큰 양수 용량을 가진다(Table 1). 시료 채취는 관정에 설치된 기존 펌프를 기동하여 실시하였다. 시료채취는 현장에서 지하수의 온도, pH, EC, DO 등이 안정된 이후에 실시하였다. CFCs 분석용 시료는 1차 조사에서는 cold-welded copper tube 법(구리관법)을 이용하였고 2차 조사에서는 flame-sealed borosilicate glass ampule법(유리앰풀법)을 적용하여 지하수 시료를 채취하였다. 구체적인 시료채취방법은 다음과 같다.

2.1. 구리관법

시료용기는 3/8인치 외경을 가지는 구리관(refrigeration grade)을 69 cm의 길이로 절단하여 이용하였다. 구리관은 잔류 CFCs를 제거하고, 잘 밀봉되도록 muffle furnace 내에서 600°C 로 5~6시간정도 가열하고, 최소한 10시간정도 냉각하여 열처리하였다. 시료를 채취할 때, 구리관내에서 공기 방울이 형성되지 않도록 구리관을 가볍게 두드렸다. 이번 연구에서는 구리관을 밀봉하기 위해 일반적으로 사용되는 pinch-off clamp 대신에, 구리관의 양단을 crimper(MCI38A T1, TEAM)로 절단하여 밀봉하는 방법(cold welding)을 이용하였다⁹⁾. 이 때 구리관의 절단면은

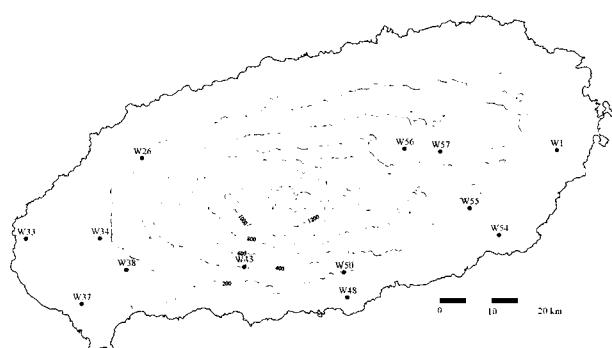


Fig. 1. Location of ground-water sampling sites.

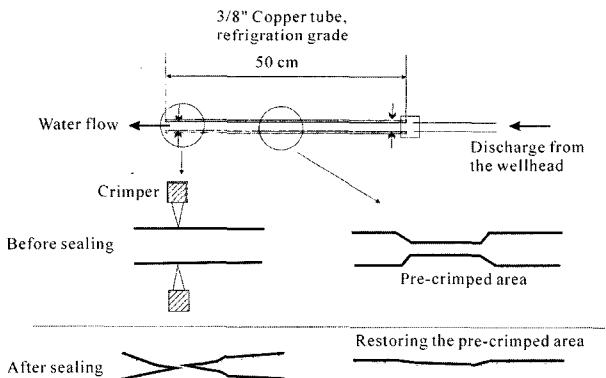


Fig. 2. Schematic diagram of ground-water sampling procedure for CFCs by cold-welded copper tube method.

손상되기 쉬우므로 테이프 등으로 이 부분을 감아서 보호하였다. 구리관이 잘 밀봉된 것을 확인하기 위해서 미리 구리관의 중간 부분을 변형시키고(pre-crimping), 시료를 채우고 밀봉한 후 이 부분을 꺼고 구리관을 흔든다. 이 때 소리가 난다면 밀봉이 잘 이루어져 구리관 내에 진공이 형성되었음을 지시한다(Fig. 2). 시료는 삼중복시료(triplicate)로 채취하였으며, 시료의 분석은 Noble Gas Lab (University of Utah)에서 가스 크로마토그래피(Customized Purge & Trap-Gas Chromatography with Electron Capture Detector)를 이용하여 실시하였다.

2.2. 유리앰플법

2차 조사에서는 1차 조사와 동일한 지하수 관정에 대해 유리앰플법을 이용하여 지하수 시료를 채취하였다. 지하수 시료가 대기와 접촉하는 것을 차단하기 위해 USGS (United States Geological Survey)의 CFC lab에서 이용하는 장비와 유사한 장비를 제작하여 Busenberg와 Plummer (1992)의 방법을 이용하였다. 시료채취장비의 구성은 다음과 같다. 주 벨브로는 5-way multiport ball valve (Whitey, SS-43ZF2), N₂ 기체용으로 bellows valve(Nupro, SS-2H) 와 metering valve(Nupro, SS-SS2-BV)을 이용하였고, 배관은 ferrule을 이용한 tube fitting(Swagelok)을 사용하였으며, 재질은 모두 스텐레스 (stainless steel)^o이다. 시료는 삼중복시료로 50 mL borosilicate glass ampule(Wheaton)에 채취하였으며, CFC 분석은 CSIRO(Commonwealth Scientific & Industrial Research Organisation, 호주) Land and Water의 Isotope Lab에서 GC-ECD로 실시하였다. N₂ 기체는 99.999% 이상의 순도를 가지는 초고순도급을 이용하며, 시료채취장비에 연결하기 전에 분자체(molecular sieve, MS13X)로 채워진 CFC 트랩(trap)으로

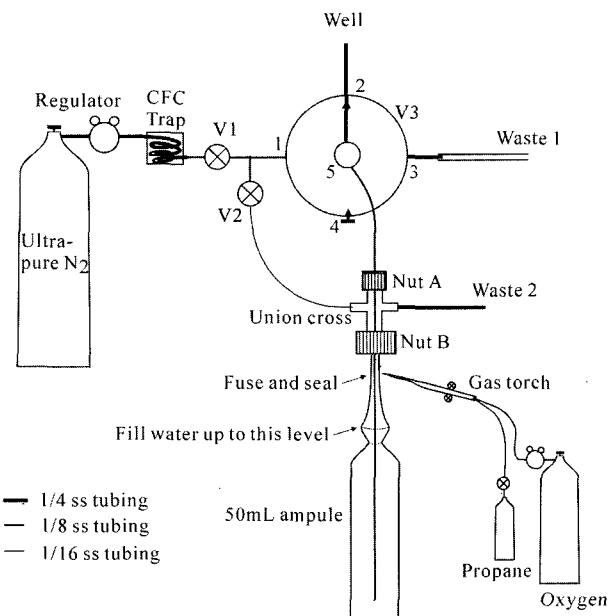


Fig. 3. Schematic diagram of ground-water sampling procedure for CFCs by flame-sealed borosilicate glass ampule method.

통과시켜 미량으로 존재할 수 있는 CFCs를 제거하였다. 이 트랩은 사용하기 전에 N₂ 기체가 흐르는 상태로 300°C에서 3시간 정도를 유지하여 트랩내의 잔류 CFC를 제거하였다. N₂ 기체용 조절기는 다이아프램(diaphragm)의 재질이 스텐레스(stainless steel)인 High Purity N₂ Regulator(Alltech)를 이용하였다. 유리앰풀의 목부분을 녹여서 밀봉하기 위해 프로판-산소(propane-oxygen) 토오치를 이용하였다. 토오치의 불꽃은 전체 길이가 10~15 cm가 되도록 연료가스를 맞춘 후에, 청색의 속불꽃이 약 0.6 cm가 되도록 산소를 조절한다. 가스 토오치의 연료로는 안전을 위해 용기내에서 기체상태로 존재하는 MAPP(methyl acetylene propadiene stabilized fuel)을 이용하는 것이 좋다¹⁰⁾. 프로판은 용기 내에서 액체상태로 존재하기 때문에 이것을 연료로 이용할 경우, 가스 토오치 사용 중에 프로판 용기가 넘어지지 않도록 주의해야 한다. 이번 조사에서는 MAPP의 구입이 원활하지 않아 부득이 프로판을 이용하였다. CFCs를 위한 지하수 시료채취과정의 모식도는 Fig. 3과 같다. V1 벨브는 N₂ 기체를 공급 또는 차단하며, V2 벨브는 미터링 벨브로서 일정량의 N₂ 기체를 유리앰풀로 계속해서 흘려주는 역할을 한다. V3 벨브는 시료채취장비의 주 벨브로서 5개의 포트를 가지고 있으며, 1~4번 포트와 앰풀내에 설치된 stainless steel tubing이 연결된 5번 포트가 각각 연결될 수 있다. 1번 포트가 연결되면 N₂ 기체가, 2번 포트로는 관정으로부터의 지하수가 앰풀로 주입되게 된다. 3번 포트로는 앰풀의 head

space부분의 시료가 Waste 1로 배출되게 되며, 4번 포트는 막혀 있다. 앰풀을 채취하고자 하는 지하수로 flushing 할 때, 지하수 시료가 앰풀을 채우게 되면 여분의 시료는 Waste 2로 배출되게 된다. 너트 A는 union cross를 고정시키는 역할을 하며 너트 B는 union cross에 부착되는 앰풀을 고정시킨다. 시료채취과정에서 채질에 의한 CFC 오염을 방지하기 위해 2001년 조사와 달리 관정의 기준 출수구를 이용하지 않고, 주 배수관의 압력 계이지 포트를 수연결기(male connector, Swagelok)와 나일론관을 이용하여 시료채취장비와 연결하여 지하수 시료를 채취하였다.

3. 조사 결과

3.1 CFCs 분석 결과

구리관법에 의해 1차 조사에서 얻어진 CFC-11(Table 1) 및 CFC-12(Table 2)의 분석 결과는 삼중복시료

(triplicate)간에 일치성이 불량하였다. 그러나 유리앰풀법을 적용한 2차 조사에서는 CFC분석결과가 삼중복시료간의 일치성이 매우 우수하여 상대표준편차(relative standard deviation)가 5%이내였다. 또한, 1차 조사에서의 CFCs 농도값이 2차조사의 결과보다 상당히 높다.

동일한 관정에 대해 조사를 실시하였고, 지하수의 수질 특성 및 산소안정동위원소 조성이 조사 시기에 따라 별다른 차이를 보이지 않는다. 즉, 지하수 조사에서 얻어진 수질특성분석 결과(Table 4와 Table 5)를 비교해 보면, 대부분의 항목에서 조사시기에 따른 차이는 크지 않다. 성분의 농도가 상대적으로 작은 K 및 NO₃을 제외하고는 대체로 1차와 2차의 결과의 차이는 20%를 넘지 않는다. 산소 및 수소 안정동위원소 조성의 경우에도 두 조사시기에 따른 차이는 분석오차를 크게 벗어나지 않는다. 따라서 1년여간의 시간 간격이나 계절적인 차이 등은 지하수 수질 특성에서 큰 차이를 유발하지 않는 것으로 볼 수 있다. 이와 같이 조사 시기에 따른 수리지구화학적인 특성의 변

Table 1. Location and depth of wells used in this study

Well	Latitude	Longitude	Elevation (m asl.)	Total depth (m)	Local name
W1	33°24'56"	126°52'15"	84	95	F-335
W26	33°24'22"	126°19'56"	151	170	F-254
W34	33°19' 2"	126°16'42"	144	220	D-305
W37	33°14'42"	126°15'18"	42	119	F-294
W38	33°16'58"	126°18'45"	184	214	F-297
W43	33°17'13"	126°27'55"	417	410	Tamra Univ.
W48	33°15'11"	126°35'57"	56	72	F-221
W50	33°33'51"	126°35'40"	176	188	F-227
W54	33°19'18"	126°47'46"	59	80	F-338
W55	33°21' 5"	126°45'28"	144	170	F-339
W56	33°25' 2"	126°40'22"	430	420	Samdasu(3)
W57	33°24'49"	126°43'10"	338	325	KAL

Table 2. Analytical Results of CFC-11(CCl₃F) in pg/kg for the two sampling campaigns

Triplet	W1	W26	W34	W37	W38	W43	W48	W50	W54	W55	W56	W57
First period (Dec. 2000 to Jan. 2001)												
R1	>385	289	>385	96	329	352	>385	>385	>385	>385	>385	>385
R2	>385	363	>385	54	>385	364	>385	>385	>385	>385	>385	>385
R3	>385	>385	>385	190	>385	271	>385	>385	>385	>385	>385	>385
Second period (Apr. 2002)												
R1	367	151	358	2.4	331	75	807	1040	416	328	288	398
R2	371	149	358	-	338	74	843	1028	418	328	293	379
R3	380	150	353	23	339	77	794	1081	392	321	277	374
Mean	373	150	356	12.6	336	75	815	1050	409	326	286	384
RSD*(%)	1.9	0.7	0.9	114.8	1.2	1.9	3.1	2.7	3.5	1.2	2.9	3.3

*Relative Standard Deviation

Table 3. Analytical results of CFC-12(CF_2Cl_2) in pg/kg for the two sampling campaigns

TriPLICATE	W1	W26	W34	W37	W38	W43	W48	W50	W54	W55	W56	W57
First period (Dec. 2000 to Jan. 2001)												
R1	400	224	299	40	229	127	—	465	371	161	194	191
R2	256	223	303	21	283	105	427	415	194	273	216	604
R3	216	592	694	45	509	89	470	344	402	329	-	456
Second period (Apr. 2002)												
R1	196	84	200	4.7	195	53	278	268	197	143	133	194
R2	190	83	200	—	202	54	294	265	201	135	134	189
R3	184	81	194	5.8	193	51	265	280	183	136	131	190
Mean	190	82	198	5.3	197	53	279	271	194	138	132	191
RSD*(%)	3.3	1.7	1.8	14.9	2.3	3.6	5.2	2.9	4.8	3.0	1.1	1.2

*Relative Standard Deviation

Table 4. Hydrogeochemical results of ground-water samples collected in the first period (Dec. 2000 to Jan. 2001)

Sample	T (°C)	pH	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	DO	Ca	Mg	Na	K	HCO_3	Cl	SO_4	NO_3	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	δD (‰)
W1	15.9	7.8	208	9.7	6.7	7.2	17.0	2.7	41.3	28.0	4.4	4.1	-6.5	-40
W26	15.4	7.5	122	9.8	5.6	5.4	8.3	3.1	34.5	9.9	2.8	13.3	-7.3	-46
W34	13.6	7.5	159	10.7	5.0	5.3	12.6	2.6	28.1	13.9	5.1	18.0	-6.9	-45
W37	15.0	9.0	140	9.2	9.8	3.0	9.7	2.6	47.9	8.8	3.0	2.0	-7.1	-41
W38	14.7	8.0	102	9.8	3.9	3.4	7.2	2.7	26.1	7.6	2.3	7.1	-7.2	-44
W43	14.5	8.2	61	9.7	3.0	2.0	4.4	1.8	19.8	4.4	1.9	0.5	-7.4	-44
W48	15.5	7.1	106	9.7	5.0	3.5	6.1	1.7	18.7	7.0	2.0	16.9	-7.3	-45
W50	15.2	6.8	98	10.4	4.4	3.2	6.1	1.7	17.7	8.8	2.2	10.7	-7.3	-44
W54	15.9	7.6	145	10	7.2	5.7	8.2	2.2	41.6	9.5	2.0	12.1	-6.7	-39
W55	15.1	7.8	107	11.3	4.8	4.2	7.0	2.3	39.1	6.5	2.0	N.D.	-6.8	-41
W56	14.1	8.1	74	10.8	2.9	2.6	5.4	2.1	25.1	5.5	1.9	N.D.	-7.4	-43
W57	15.7	7.4	149	9.6	6.7	7.1	7.7	2.5	55.5	8.9	2.1	3.2	-6.9	-41

*For the unspecified, units are mg/L

Table 5. Hydrogeochemical results of ground-water samples collected in the second period (Apr. 2002)

Sample	T (°C)	pH	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	DO	Ca	Mg	Na	K	HCO_3	Cl	SO_4	NO_3	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	δD (‰)
W1	16.1	8.0	185	9.1	6.9	6.9	18.5	3.9	43.4	24.8	3.9	5.0	-6.6	-40
W26	16.7	8.2	114	9.0	5.3	4.7	10.1	4.2	45.7	7.2	2.1	4.5	-7.4	-48
W34	14.0	8.0	136	9.2	5.1	4.9	13.7	3.8	37.1	11.8	4.2	12.0	-7.1	-45
W37	15.0	9.2	124	7.4	10.0	2.9	10.6	3.3	46.4	8.1	2.9	2.3	-7.2	-45
W38	14.9	8.3	87	9.2	3.9	3.1	7.0	2.9	28.5	6.7	2.0	5.6	-7.4	-45
W43	14.6	8.9	57	8.4	3.1	1.9	4.0	1.9	21.5	4.0	1.3	0.6	-7.6	-47
W48	15.6	7.1	86	9.1	4.7	3.1	5.7	2.0	20.0	6.2	1.8	13.1	-7.5	-46
W50	15.3	7.1	86	9.7	4.4	3.1	5.9	2.0	19.3	8.2	1.9	9.2	-7.4	-46
W54	15.9	7.8	135	9.2	7.8	5.9	9.8	3.1	40.6	9.6	2.0	15.0	-6.7	-40
W55	15.2	8.1	94	9.1	5.0	4.0	7.4	2.8	39.7	6.0	1.7	1.4	-6.9	-41
W56	14.0	8.4	67	9.0	3.0	2.4	5.3	2.3	25.4	5.1	1.7	0.8	-7.4	-45
W57	16.0	7.5	131	8.3	6.7	7.0	9.2	3.3	55.4	8.4	2.0	3.8	-6.8	-42

*For the unspecified, units are mg/L

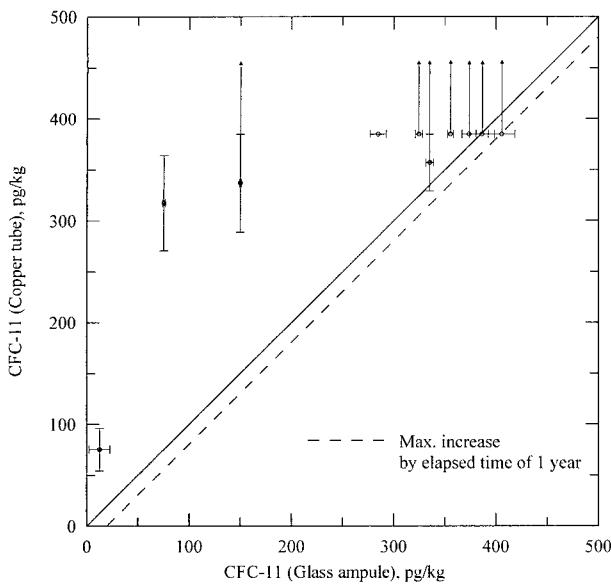


Fig. 4. Comparison of CFC-11 concentrations in ground-water samples by cold-welded copper tube method in 2001 and flame-sealed borosilicate glass ampule method in 2002. The error bars represent the concentration ranges of triplicates.

화가 거의 없으므로, 두 시기에서 지하수의 수리지구화학적 변화는 크지 않았다고 할 수 있다.

위와 같은 특성을 고려한다면, 1차 조사와 2차 조사에서의 CFCs 농도의 중복시료 특성과 농도값의 차이는 각 조사에서 다르게 이용된 시료채취방법의 차이에서 기인한다고 할 수 있다.

각 방법에 의한 분석 결과를 삼중복시료의 농도 범위로 나타낸 Fig. 4(CFC-11) 및 Fig. 5(CFC-12)를 보면 이러한 경향을 뚜렷하게 볼 수 있다. 조사 시기가 다름에 따라 대기 중의 CFCs 농도가 지하수의 CFCs 농도에 미치는 영향은 달라질 수 있다. 대기 중의 CFC 농도 증가율은 1970년대부터 1990년대까지 비교적 일정하였다. 1978년부터 1988년 사이의 세계 여러 관측지점에서의 대기중의 CFCs 농도 증가율은 CFC-11 및 CFC-12 각각에 대해 9.2 및 17.3 ppt/yr이다^[11]. 지하수가 해발 200 m, 15°C에서 험양된다면 piston flow인 경우 지하수내에서의 CFCs 농도 증가율은 CFC-11 및 CFC-12 각각에 대해 19.7 및 8.7 pg/kg/yr에 해당된다. 대기중의 CFCs의 농도는 계속해서 증가하여 왔으므로 서로 다른 시기에 험양된 지하수의 혼합이 일어나는 경우의 증가율은 piston flow인 경우보다 작아질 것이다. 두 조사 시기의 CFCs 농도 값이 이 범위 내에 있다면 시료채취방법의 차이에 의한 영향보다 대기중의 CFCs 농도의 영향이 더 크다고 할 수 있다. 대기중의 CFCs 농도는 1990년대 중반까지 계속해서 증가하

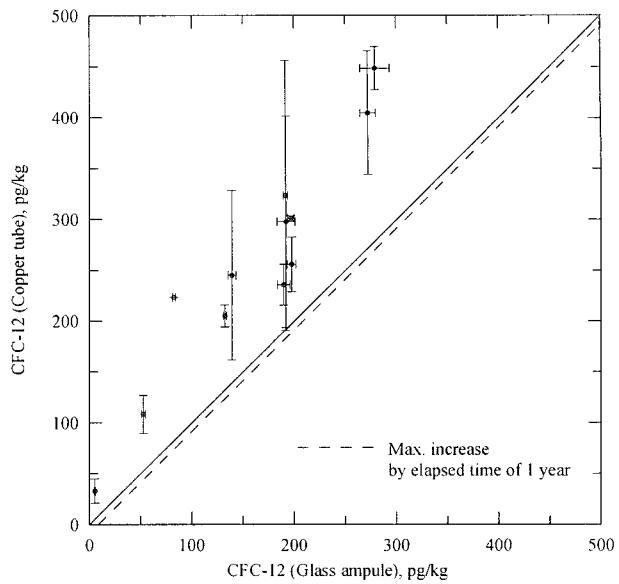


Fig. 5. Comparison of CFC-12 concentrations in ground-water samples by cold-welded copper tube method in 2001 and flame-sealed borosilicate glass ampule method in 2002. The error bars represent the concentration ranges of triplicates.

여 왔으므로 동일한 지점에서의 지하수의 CFCs 농도도 이러한 대기의 추세를 반영하여 증가할 것이다. 따라서, 2차 조사에서 상대적으로 1차 조사보다 농도가 더 높게 나올 것으로 예상할 수 있다. 그러나 예상과 달리 오히려 조사 결과에서는 2차 조사에서의 지하수의 CFCs 농도가 1차 조사보다 월등히 낮았다. 따라서 1차와 2차 조사에서의 지하수의 CFCs 농도 수준 차이는 대기에 의한 영향보다는 시료채취방법의 차이에 주로 기인한다고 할 수 있다.

3.2. CFCs 시료채취방법의 영향

1차 조사와 2차 조사에서의 CFCs 농도 차이는 시료채취과정에서 시료가 시료채취장비로부터 오염에 의해 발생하였을 가능성이 크다. Szabo 등^[12]은 지하수 연령이 오래된 시료의 경우에 Tygon tubing이나 고무 O링 등에 의해서 지하수 시료내의 CFC-11 및 CFC-12의 오염이 발생하며 CFC-11이 CFC-12보다 상대적으로 오염이 더 크게 일어난다는 것을 보고하였다. CFCs는 나일론을 제외한 대부분의 플라스틱 재질 및 고무 재질로부터 방출될 수 있다. 특히 실리콘 고무(silicone rubber)는 다양한 CFCs를 방출할 수 있다. 이러한 오염 가능성은 CFC-12보다는 CFC-11 및 CFC-11^[3]이 월등히 더 크다. 유리, 스텐리스(stainless steel), 알루미늄, 구리 등의 재질은 CFCs의 오염을 일으키지 않는다^[10]. 1차 조사에서는 관정에 출수구로 설치된 수도꼭지와 구리관을 플라스틱 재질

의 관을 이용하여 연결하였다. 따라서 플라스틱 관 및 수도꼭지내의 고무 패킹 등의 재질에서 CFCs의 방출이 일어나 지하수 시료를 오염시켰을 가능성이 크다. 2차 조사에서는 이러한 오염 가능성을 배제하기 위하여 관정의 주 금속 배수관에 직접 시료채취장비를 연결하였으며, 시료 채취장비의 재질은 나일론 또는 스텐레스만을 이용하였다. 1차 조사에서 CFC-12는 삼중복시료 중 가장 낮은 시료의 농도가 2차 조사에 근접하나 CFC-11에서는 이러한 농도 값도 2차조사의 결과보다 상당히 높은 경우가 많았다. 이와 같이 CFC-11이 더 크게 영향을 받은 것은 플라스틱류나 고무재질로부터의 오염 가능성이 CFC-11이 CFC-12 보다 상대적으로 크다는 특성과도 일치한다¹²⁾.

그러나 이러한 오염에 의한 영향은 1차 조사 결과에서 나타난 중복시료간의 불일치성을 설명하기는 어렵다. 조사된 관정에는 대용량의 수중펌프가 설치되어 있어 purging은 단시간에 실시할 수 있으며, 시료를 채취하기 전에 온도, pH, EC, DO등의 현장 수질 특성을 관측하여 이 값들이 안정하게 유지되는 것을 확인하였으므로 관정 내에 정체된 지하수의 불충분한 purging으로 인한 영향은 적을 것이다. 1차 조사에서 구리관의 밀봉은 미리 변형한 (pre-crimping) 부분의 복원에 의해 진공이 형성되는 것을 확인함으로써 검증하였으므로 시료채취 직후 밀봉성이 불량한 것으로는 보기 어렵다. 또 하나의 가능성은 출수구와 플라스틱관을 단순한 클램프로 조여서 연결하였으므로 연결부위에서 대기가 지하수로 유입되었을 가능성이 있다. 이러한 영향은 삼중복시료에 각각 다르게 나타나서 중복 시료 농도값의 불일치성을 유발했을 것으로 추정된다. 2차 조사에서는 관정의 주 배수관에 나사 방식으로 연결하여 연결부위에서의 대기의 침입을 차단하였다.

4. 토 론

CFCs 분석을 위한 지하수 시료 채취 방법에서 가장 중요한 부분은 시료채취장비로부터의 오염을 최소화하고, 대기중의 높은 CFCs 농도의 영향을 차단하는 것이다¹⁰⁾. 전자를 위해서는 시료채취장비 구성에서 CFCs를 방출할 수 있는 재질을 배제해야 한다. 시료채취장비는 가급적 금속 재질을 이용하고 플라스틱류 중에서는 나일론 재질을 이용하도록 한다. 연동 펌프(peristaltic pump)를 이용하여 지하수를 채취할 경우에는 Viton tube를 펌프 구동부에 최소한의 길이로 이용하면 CFCs의 오염을 최소화 할 수 있다¹³⁾.

대기와의 접촉을 차단하기 위해서는 시료가 흐르는 배

관이 대기와 차단될 수 있는 방식이어야 한다. 배관의 연결부위는 대기의 침입을 차단할 수 있도록 해야 한다. 이 중 ferrule(Swagelok)을 이용하면 연결부위에서 좋은 밀봉성을 기대할 수 있다. 관정의 출수구와 시료채취장비를 연결하는 것도 중요한 부분 중의 하나이다. 관정의 특성에 따라 출수구가 다양할 수 있기 때문이다. 가능한 한 주 배수관에 직접 연결하는 것을 시도해야 한다. 출수구에 CFCs 오염을 유발하는 재질이 있을 수 있고, 출수구의 형태에 따라 대기와 지하수 시료의 접촉이 있을 수 있기 때문이다. 대부분의 관정에는 수중펌프를 보호하기 위한 압력 게이지가 설치되어 있으므로 이 포트를 이용하는 것도 좋은 방법의 하나이다. 대기와의 접촉을 막기 위해 유리앰풀법에서는 미량의 CFCs를 제거한 고순도 질소를 대기압보다 높은 상태로 시료 채취 장비로 계속해서 유동시킨다⁷⁾. 이 방법은 단순히 배관의 밀봉을 완전히 해 대기를 차단하는 것보다 우수한 밀봉성을 제공할 수 있다.

좀 더 적극적인 방법으로, CFCs 조사를 위한 본격적인 시료 채취를 시작하기 전에 미리 조사지역내에서 CFCs가 검출되지 않을 것으로 예상되는 심부관정에 대해 사용하고자 하는 시료채취법을 적용하여 시료채취장비로부터의 CFCs 오염이나 대기와의 접촉으로 인한 영향 등을 최소화하는 것을 검증하는 것이 좋다¹⁰⁾. 2차 조사에서 W37시료가 매우 낮은 수준의 CFCs를 보여주고 있다. 이 시료는 ³H값은 0.5TU 이하로서¹⁴⁾ 50년 이상의 연령을 가진다고 정성적으로 평가할 수 있다¹⁵⁾. 이러한 특징은 이 시료의 배경 농도 수준의 CFCs와 잘 일치하고 있다. 따라서, 유리앰풀법에 의해 지하수의 CFCs를 오염 없이 채취되었음이 검증되었다고 할 수 있다.

5. 결 론

두 차례에 걸쳐 동일한 지점에 대해 측정된 지하수의 CFCs 농도를 비교하여 적용된 시료채취방법을 검증하였다. 1차 조사에서는 구리관법을 적용하였고 2차 조사에서는 고순도 질소를 이용하는 유리앰풀법을 이용하였다. CFCs의 조사결과는 1차 조사에서 중복시료간의 일치성이 불량하고 2차 조사의 결과에 비해 상당히 높은 농도를 보여주었다. 반면 2차 조사에서는 중복시료간의 일치성이 우수하였다. 이러한 1차 조사에서의 CFCs 농도 분포 특성은 1차 조사에서 CFCs를 방출할 수 있는 재질에 지하수가 접촉하고, 배관의 연결부위가 완전하지 않은 점 등에 기인한 것으로 평가되었다. 2차 조사의 경우는 1차 조사에서의 불완전한 점을 제거하여 장비 재질 및 대기로부터의 CFCs

오염을 최소화하였다. 이것은 2차 조사에서 CFCs의 농도가 매우 낮은 시료가 존재함으로써 뒷받침된다.

감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어연구개발사업인 수자원의 지속적 확보기술개발사업단의 연구비지원(과제번호 3-2-1)에 의해 수행되었다. 제주도에서의 지하수 시료채취에 많은 도움을 준 한국지질자원연구원의 강철희, 성현정군, 고경석 박사 및 제주발전연구원의 박원배 박사, 김승권, 현승규, 문덕철군에게 감사드린다.

참 고 문 헌

1. Plummer, L.N., and Busenberg, E. Chlorofluorocarbons. In: Cook, P. and Herczeg, A. L. (Eds.), Environmental Tracers in Subsurface Hydrology. Kluwer Academic Publishers, Boston, pp. 441-478 (1999).
2. Dunkle, S. A., Plummer, L. N., Busenberg, E., Phillips, P. J., Denver, J. M., Hamilton, P. A., Michel, R. L., and Coplen, T. B. "Chlorofluorocarbons (CCl_3F and CCl_2F_2) as dating tools and hydrologic tracers in shallow groundwater of the Delmarva Peninsula, Atlantic Coastal Plain, United States" *Water Resour. Res.* **29**, pp. 3837-3860 (1993).
3. Cook, P. G. Solomon, D. K., Plummer, L. N., Busenberg, E., and Schiff, S. L. "Chlorofluorocarbons as tracers of groundwater transport processes in a shallow, silty sand aquifer", *Water Resour. Res.* **31**, pp. 425-434 (1995).
4. Plummer, L. N., Busenberg, E., Drenkard, S., Schlosser, P., Ekwurzel, B., Weppernig, R., McConnell, J. B., and Michel, R. L. "Flow of river water into a Karstic limestone aquifer. 2. Dating the young fraction in groundwater mixtures in the Upper Floridan Aquifer near Valdosta, Georgia" *Appl. Geochem.* **13**, pp. 1017-1043 (1998).
5. Bohlke, J. K. and Denver, J. M. "Combined use of groundwater dating, chemical, and isotopic analyses to resolve the history and fate of nitrate contamination in two agricultural watersheds, Atlantic coastal plain, Maryland" *Water Resour. Res.* **31**, pp. 2319-2339 (1995).
6. Reilly, T.E., Plummer, L.N., Phillips, P.J., and Busenberg, E. "The use of simulation and multiple environmental tracers to quantify groundwater flow in a shallow aquifer" *Water Resour. Res.* **30**, pp. 421-433 (1994).
7. Busenberg, E., and Plummer, L. N. "Use of chlorofluorocarbons (CCl_3F and CCl_2F_2) as hydrologic tracers and age-dating tools: the alluvium and terrace system of central Oklahoma" *Water Resour. Res.* **28**, pp. 2257-2283 (1992).
8. Jean-Baptiste, P., Messias, M. J., Alba, C., Charlou, J. L., and Bougault, H. "A simple copper tube sampler for collecting and storing seawater for post-cruise CFC measurements" *Deep-Sea Res.* **41**, pp. 1361-1372 (1994).
9. Nativ, R., Gunay, G., Hotzl, H., Reichert, B., Solomon, D. K., and Tezcan, L. "Separation of groundwater-flow components in a karstified aquifer using environmental tracers" *Appl. Geochem.* **14**, pp. 1001-1014 (1999).
10. Bohlke, J. K., Busenberg, E., and Plummer, L. N. Principles and Applications of Dating Young Ground Water: Primary Emphasis on CFCs and $^3\text{H}/^3\text{He}$ Dating. U. S. Geological Survey Western Region Workshop, November 16-18, Sacramento, CA, p790 (1999).
11. Cunnold, D. M., Fraser, P. J., Weiss, R. F., Prinn, R. G., Simmonds, P. G., Miller, B. R., Alyea, F. N., and Crawford, A. J. "Global trends and annual releases of CCl_3F and CCl_2F_2 estimated from ALE/GAGE and other measurements from July 1978 to June 1991" *J. Geophys. Res.* **99**, pp. 1107-1126 (1994).
12. Szabo Z., Rice, D. E., Plummer, L. N., Busenberg, E. Drenkard, S., and Schlosser, P. "Age dating of shallow groundwater with chlorofluorocarbons, tritium/helium3 and flow path analysis, southern New Jersey coastal plain" *Water Resour. Res.* **32**, pp. 1023-1038 (1996).
13. Plummer, L. N., Busenberg, E., Bohlke, J. K., Carmody, R.W., Casile, G. C., Coplen, T. B., Doughten, M. W., Hannan, J.E., Kirkland, W., Michel, R.L., Nelms, D.L., Norton, B. C., Plummer, K. E., Qi, H., Revesz, K., Schlosser, P., Spitzer, S., Wayland, J. E., and Widman, P. K. Chemical and isotopic composition of water from springs, wells, and streams in parts of Shenandoah National Park, Virginia, and vicinity, 1995-1999. U.S. Geological Survey Water Resources Investigations Report 00-373, 70p (2000).
14. 고동찬, 이대하, 박기화 "제주도지역 대수층들의 수직적 분포와 수리적 연결성" 한국지하수토양환경학회 추계학술대회, 9월 13-14일, 부산대학교(2002).
15. Plummer, L. N., Michel, R. L., Thurman, E. M., and Glynn, P. D. Environmental tracers for age dating young ground water. In: Alley, W.M. (ed.) Regional Ground-Water Quality. Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 255-294 (1993).